

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Mohamed Seddik Ben Yahya-Jijel Faculté des Sciences Exactes et Informatique



**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de**

**Master en chimie**

**Option : Chimie des Matériaux Intitulé**

Elaboration, caractérisation et étude de quelques propriétés des oxydes mixtes ; cuprate de lanthane substituée et cobaltite de lanthane doublement substituée.

**Présente Par :**

**Medjitna Amel**

**Sadoudi Nada**

**Devant le jury :**

<b>Mme. H. BOUCHLOUKH</b>	<b>M. C. Univ. Mohamed Seddik Ben Yehya Jijel</b>	<b>Présidente</b>
<b>Mr. A. KHALED</b>	<b>M. C. Univ. Mohamed Seddik Ben Yehya Jijel</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mr. M. FERKHI</b>	<b>Prof. Univ. Mohamed Seddik Ben Yehya Jijel</b>	<b>Co-encadreur</b>
<b>Mr. B. MEZHOUD</b>	<b>M. C. Univ. Mohamed Seddik Ben Yehya Jijel</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire 2020/2021**



## ***REMERCIEMENT***

*Nous rendons grâce à Dieu qui nous a donné la volonté, l'aide, la patience et le courage pour accomplir ce modeste travail.*

*Nous voudrions remercier avant tout, notre encadreur  
Khaled Ammar. Docteur à l'université de Jijel.*

*Notre co-encadreur  
Ferkhi mosbah professeur à l'université de Jijel*

*Merci infiniment de nous avoir orientés, conseillé et critiqués quand le besoin se faisait sentir, mais surtout pour sa disponibilité et d'avoir été tout simplement présent toujours là pour nous écouter et nous redonner confiance.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury Dr:*

*Bouchloukh hadjira et Dr: Mazhoud Bilel pour avoir accepté de participer et D'évaluer ce travail, sans oublier doctorante mouna mekersi à université MSB-Jijel pour son soutien et aide.*

*Nous remercions aussi tous les ingénieurs du laboratoire de chimie pour leur aide et leur gentillesse.*

*Nous avons l'honneur de remercier les professeurs du département de chimie.*

*Et enfin, un grand merci à tous ceux et celles qui nous ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*A tous, un grand merci*



# DÉDICACE



« Ce n'est pas grave de tomber. Ce qui est important, c'est la vitesse à laquelle tu te relèves »

C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde

A mes **parents**, ma première maîtresse, ma chère maman paix à son âme, mon cher papa que dieu lui procure bonne santé et longue vie, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

A mes très chères sœurs **Soumia, Amina, Halima, khadidja, Chaima**

Mes frères **Yahia, Billel** (et ses enfants Céline & Anes & Adem).

A ma binôme **nada**, mon ange **Nouzha**

Mes chères, **roumaissa, Roukaya, hanane et rihame**

Celles qui m'aident à réaliser ce modeste travail avec patience et amour, je remercie beaucoup.

A mon encadreur **khaled ammar** et mon co-encadreur **ferkhi mosbah**

En espérant qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de ma profonde gratitude.

Doctorante **Mouna** Qu'elle est travaillée dur avec nous

A qui m'a le plus soutenu **chimou**

A Mes collègues

Et mes proches : **insef, houda, samah, saousen**

Mon beau **chat**

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis **merci**.





# DÉDICACE



Je dédie ce fruit de mes années d'études aux plus chers au mondes, qu'Allah les garde et le protège pour leur soutien, à :

A la personne la plus chère pour moi dans ce monde, **ma mère** qui est la fleur de ma vie, le symbole de l'amour et la tendresse qui s'est sacrifier pour mon bonheur et ma réussite.

A **mon très cher père** qui a fait de moi, ce que je suis aujourd'hui.

Aucun mot ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

A mes chers frères **Badis** et **Karim**.

A ma chère sœur **Yousra**.

A notre encadreur, **Mr. KHALED Ammar** et notre co- encadreur, **Mr. FERKHI Mosbah**, j'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de leur connaissances et compétences, de leur précieux conseils et de leur encadrement de qualité, leur motivation professionnelle, leur correction. Leur sens élevé du devoir, le fait d'être toujours montrés à l'écoute ainsi que leur rigueur scientifique impose l'estime et le respect, leur gentillesse et leur patience ainsi pour le temps qu'ils ont consacrés à la réalisation de ce travail. Je vous remercie infiniment.

A toutes mes chères amies, à mon binôme **Amel**, tous les étudiants de chimie des matériaux et à toute la promotion 2016-2021.

A tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui m'aiment.

هنينا له من كان مرأة لجهود والديه

ندى سعد وردكي.



Introduction Générale.....	1
Références.....	4

## Chapitre I : Etude Bibliographique

### Partie 1: Généralités sur les oxydes mixtes méthodes de préparation et de caractérisation

I.1.1. Introduction.....	6
I.1.2. Classification des oxydes mixtes.....	6
I.1.2.1. Classification structurel.....	6
I.1.3. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	9
I.1.3.1. Synthèses par voie sèche.....	10
I.1.3.2. Synthèses par voie humide.....	10
I.1.3.2.1. Méthode par hydrothermale.....	11
I.1.3.2.2. Méthode par Co-précipitation.....	11
I.1.3.2.3. Méthode sol-gel.....	11
I.1.3.2.3.1. Définitions et historique.....	12
I.1.3.2.3.2 les principaux facteurs qui contrôlent processus.....	13
I.1.3.2.3.3 Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit..	14
I.1.3.2.3.4. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	15
I.1.3.2.4. Méthode Pechini.....	16
I.I.4. Les capteurs .....	17
I.I.4.1 Introduction.....	17
I.I.4.2. Types des capteurs.....	18
I.I.4.2.1 Capteurs électrochimiques.....	18
I.I.4.2.1.1 Définition et principe.....	18
I.I.4.2.1.2 Différents types des capteurs électrochimiques.....	19
I.I.4.2.1.2.1 Capteurs potentiométriques.....	19
I.I.4.2.1.2.2 Capteurs ampériométriques.....	19
I.I.4.2.1.2.3 Capteurs conductimétrique.....	19
I.I.4.2.1.2.4 Capteurs impédimétriques.....	20
I.I.4.3. Qualités d'un capteur.....	20

---

I.I.4.3 Les nitrates.....	21
I.I.4.3.1 Origine, utilité et nuisance.....	21
I.I.4.3.2 Méthodes électrochimiques pour l'analyse des ions nitrates et nitrites...	21
I.I.5 Techniques de Caractérisation.....	22
I.I.5.1 Diffraction des rayons X.....	22
I.I.5.1.1 Introduction.....	22
I.I.5.1.2 Principe de la DRX.....	23
I.I.5.1.3 Les méthodes d'analyses par diffraction X.....	24
I.I.5.1.3.1 diffraction X sur monocristal.....	24
I.I.5.1.3.2 Diffraction X sur poudre.....	25
I.I.5.1.4 Taille des cristallites et paramètres de maille.....	25
I.I.5.1.4.1 Tailles des cristallites.....	25
I.I.5.1.4.2 Paramètres de maille.....	26
I.I.5.2 Spectroscopie UV-visible.....	27
I.I.5.3. La Méthode de 4 point .....	28
I.II.1.2.1 Calcule de résistivité.....	23
I.II.1.2.2 Le principe.....	23
<b>Partie 2 : Les méthodes d'application sur les oxydes mixtes.</b>	
I.II. Les méthodes d'application sur les oxydes mixtes.....	29
I.II.1.2.Voltampérometrie cyclique.....	29
I.II.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
I.II.3.1.1. Equation mathématique.....	30
I.II.3.1.2. Analyse graphique de l'impédance électrochimique.....	31
I.II.3.1.3. Système complexe.....	32
I.II.3.1.4. Description du Logiciel ZView.....	32
I.II.5.4 La conductivité.....	32
Références.....	33

---

---

**Chapitre II : Partie Expérimentale**

II.1. Elaboration des matériaux.....	40
II.1.1. Les réactifs utilisés.....	40
II.1.2. Matériels utilisé.....	40
II.1.3. Mode opératoire.....	42
II.1.3.1. Synthèse des nanoparticules pures.....	42
II.2. Techniques de Caractérisation.....	43
II.2.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres .....	43
II.2.1. Taille moyenne de cristallites.....	44
II.2.2. Spectroscopie UV-visible.....	45
II.2.2.1 Préparation de solution.....	45
II.2.2.2 le montage.....	45
II.2.3 Méthode des 4 points.....	46
II.2.3.1 Préparation de solution.....	46
II.2.3.2 Calcule de résistivité.....	46
II.3. Conditions de mesures électrochimiques.....	47
II.3.2. Electrodes.....	47
II.3.2.1. Electrode de travail.....	47
II.3.2.2. Electrode de référence.....	48
II.3.2.3. Contre électrode.....	48
II.3.3. Préparation des solutions.....	48
II.3.3.1. Préparation de PBS.....	49
II.3.3.2. Préparation de solution mère de NaNO <sub>3</sub> .....	49
II.3.3.3. Préparation des solutions filles.....	49
II.3.4. Montage.....	50

---

---

**chapitre III : résultats et discussions**

III.1. Analyse par Diffraction des rayons X.....	52
III.1.1 l'analyse par DRX.....	52
III.1.2 paramètres de la maille et taille moyenne des cristallites.....	54
III.2. Spectroscopie UV-visible.....	55
III.3. méthode des quatres points.....	59
III.3.1 Calculer la conductivité.....	59
III.4. La détection de nitrate par voltampérométrie cyclique.....	60
III.5 les mesures d'impédances.....	64
Référence.....	70
Conclusion générale.....	71

---

# Listes des figures et des tableaux

---

## Listes des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.I.1 :</b>	Structure de pérovskite ABX <sub>3</sub> .....	7
<b>Figure I.I. 2 :</b>	Modèle de la structure spinelle.....	8
<b>Figure I.I.3</b>	Structure de Ruddlesden-Popper phase .....	9
<b>Figure I.I. 4 :</b>	Les deux formes de gel.....	13
<b>Figure I.I.5</b>	Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut-être réalisé de deux manières Différentes .....	15
<b>Figure I.I.6 :</b>	Schéma des réactions de la méthode Pechini .....	17
<b>Figure I.I.7 :</b>	Classification des transducteurs dans le contexte des capteur.....	18
<b>Figure I.I.8</b>	Principe de diffraction des rayons X par un cristal .....	23
<b>Figure I.I.9 :</b>	Représentation schématique d'un ensemble de cristallites.....	26
<b>Figure I.I.10 :</b>	Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 points..	28
<b>Figure I.I.11.</b>	Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b).....	32

### Chapitre II

<b>Figure II.1 :</b>	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde LSCF.....	43
<b>Figure II. 2 :</b>	Le diffractomètre XPERT-PRO utilisé pour l'enregistrement de diffractogrammes.....	45
<b>Figure II.3 :</b>	L'appareil d'UV-visible utilisé pour les mesures de l'absorbance et Transmittance.....	45
<b>Figure II.4 :</b>	Le mélange dans un verre de 1cm <sup>2</sup> .....	46
<b>Figure II.5:</b>	Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la résistivité des spécimens Par la méthode de quatre points.....	47
<b>Figure II.6 :</b>	Solution préparée.....	48
<b>Figure II.7 :</b>	Ultrason .....	48
<b>Figure II. 8 :</b>	Cellule contient la solution du carbone vitreux.....	48
<b>Figure II.9 :</b>	L'électrode du carbone vitreux .....	48

## Listes des figures et des tableaux

---

<b>Figure II.10 :</b>	Les électrodes dans un bain électrolytique .....	50
<b>Figure II.11:</b>	Montage global de l'installation .....	50

### Chapitre III

<b>Figure III.1.1 :</b>	Diffractogramme de matériau $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ .....	53
<b>Figure III.1.2 :</b>	Diffractogramme de matériau $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ .....	53
<b>Figure III.1.3:</b>	Exemple typique de la façon par laquelle le largeur à mi-hauteur et la Position $2\theta$ ont été prises à partir de la raie (200) du matériau LSCF.....	55
<b>Figure III. 2. 1 :</b>	Variation de $\ln(\alpha/S)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ et détermination de la Valeur du gap d'énergie des deux matériaux LSCF et LSCUO.....	56
<b>Figure III.2.2 :</b>	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (en eV). des matériaux LSCUO et LSCF et vérification de la valeur du $E_g$ .....	57
<b>Figure III.4.1 :</b>	Voltammogrammes cyclique a des différentes vitesses de (a)= LSCUO et (b)=LSCF à une concentration $C=10^{-8}$ .....	61
<b>Figure III.4.2 :</b>	Evolution de potentiel de pic en fonction de Logarithme de la vitesse de Matériaux LSCF et LSCuO a des concentrations : (a)= $10^{-2}$ , (b) = $10^{-6}$ , (c) = $10^{-8}$ .....	61
<b>Figure III.4.3 :</b>	Evolution du courant du pic en fonction de Racine carrée de la vitesse de Matériaux LSCF et LSCuO a des concentrations : (a) concentration Maximale, (b) concentration intermédiaire, (c) concentration minimale..	62
<b>Figure III.4.4 :</b>	Tracés d'alibration du courant cathodique à partir de la réduction du nitrate en fonction de moins Logarithme concentration de matériaux LSCF et LSCuO a des vitesses (a) $v=5$ , (b) $v=10$ , (c) $v=50\text{mv}$ .....	63
<b>Figure III.5.1 :</b>	Les diagrammes de Nyquist relatifs à la solution nitratent à concentration (a= $10^{-2}$ ), (b= $10^{-6}$ ) et (c= $10^{-8}$ ) M de matériau LSCF.....	65
<b>Figure III.5.2 :</b>	Les diagrammes de Nyquist relatifs à la solution nitratent à Concentration (a= $10^{-2}$ ), (b= $10^{-6}$ ) et (c= $10^{-8}$ ) M de matériau LSCuO.....	66
<b>Figure III.5.3 :</b>	Diagrammes de Nyquist pour les trois concentrations regroupées pour les Deux matériaux (a= LSCF) et (b=LSCuO).....	67
<b>Figure III.5.4 :</b>	Représente le diagramme de Nyquiste pour les deux matériaux LSCF et	

## Listes des figures et des tableaux

---

LSCuO en présence nitrate à une concentration fixe ( $10^{-2}$ ) .....68

### Listes des tableaux

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des réactifs utilisés .....40

**Tableau II.2 :** Quelques outils utilisés dans la synthèse.....41

**Tableau III.1 :** Les résultats .....55

**Tableau III.2.1 :** Valeurs de gap d'énergie des matériaux.....58

**Tableau III.3.1 :** Résultats du méthodes quatres points.....59

**Tableau III.3.2 :** Valeurs de la conductivité mesuré.....59

**Tableau III.5.1 :** Illustre les valeurs de résistance de polarisation des deux matériaux LSCF  
Et LSCuO.....68

# Introduction générale

---

## Introduction générale

En raison de leurs propriétés électriques uniques, la famille des composés chimiques avec une structure de type pérovskite comprend une large gamme de matériaux électrotechniques, diélectriques par semi-conducteurs, conducteurs super-ioniques, conducteurs avec conductivité ionique et électronique combinée à des supraconducteurs à haute température. Ces composés dans certaines gammes de température ont des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques, anti-ferroélectriques, para-électriques, ferromagnétiques ou paramagnétiques [1,2,3]. La simplicité de leur structure cristalline, de leur composition chimique et de la synthèse de ces composés de forme monocristalline ou polycristalline sont également importantes. Il est facile de modifier la structure et donc les propriétés des pérovskites. Même un léger changement de leur structure cristalline idéale et de leur composition chimique peut entraîner l'apparition, non seulement, de nouvelles propriétés électriques mais également autres, telles que catalytique ou mécanique.

Les oxydes de type pérovskites simple, de formule générale  $ABO_3$ , ont été aussi étudiés de manière approfondie en tant que catalyseurs pour plusieurs procédés, y compris les solutions solides pour les piles à combustibles [1], la dissociation de l'eau [2], l'hydrogénation et l'hydrogénolyse [3], l'oxydation de l'ammoniac [4] et la réduction des molécules  $NO_x$  [5]. En conséquent, il est très important de choisir la méthode de leur préparation. Par exemple, la synthèse de la pérovskite des titanes polycristallins, du fait que ces composés sont à peine fusibles, est effectuée à des températures élevées par réaction en phase solide. Cependant, une telle température provoque l'apparition des dépôts et d'agglomérats qui empêchent la formation de produits cristallins fins. Ceci est extrêmement important car la morphologie et la taille des grains en électrocéramique affectent directement sur leurs propriétés [4-6]. Ce problème peut être résolu en utilisant une méthode de préparation adéquate tel que la méthode sol-gel, qui est une technique de choix grâce au mélange minutieux des matériaux précurseurs en solution et à la température de cristallisation relativement plus basse ( $\sim 900$  °C) permet d'obtenir un matériau homogène avec de petits cristaux fins et une excellente stœchiométrie chimique. Mais, il faut noter ici que la méthode sol-gel organométallique est un peu différente de la méthode sol-gel minérale. La première est complexe et nécessite par fois, un équipement avancé et très propre, ainsi que des réactifs organométalliques non seulement coûteux mais également dangereux pour l'environnement. La deuxième peut être considérée comme est une méthode sol-gel adaptée, plus simple et plus avantageuse. On connaît également d'autres techniques de synthèse telles que la co-précipitation ou la méthode hydrothermale. Cependant,

## Introduction générale

---

plusieurs de ces méthodes permettent de synthétiser des céramiques de type pérovskite avec des cristaux fins ; ils sont impopulaires parce que leurs complexités et leurs coûts empêchent leur utilisation dans une fabrication industrielle à grande échelle.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de deux pérovskites; le cobaltite de lanthane dopé par le strontium à la place de lanthane et par le fer à la place de cobalt ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ) et la cuprate de lanthane dopé par le strontium à la place de lanthane ( $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ ). Ces deux matériaux sont bien connus par leurs utilisations comme matériaux de cathodes dans les piles à combustible, *SOFC* (*Solid Oxide Fuel Cells*,) et ils ont fait l'objet de plusieurs études dans ce domaine [7-12]. C'est une tendance générale dans ces deux derniers décennies de la majorité des pays à développer et multiplier les recherches vers des sources d'énergie propres et non polluantes pour l'environnement. Puisque les conséquences environnementales dues à la consommation d'énergie en constante augmentation et le consensus mondial sur les changements climatiques ont incité la plupart des gouvernements de mettre en place des réglementations environnementales et consacrer davantage d'efforts au développement de nouvelles technologies respectueuses de l'environnement.

Notre objectif de cette étude est d'utiliser ces deux matériaux,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ , dans la protection de l'environnement à travers la détection des nitrates dans les milieux aqueux, en utilisant un processus électrochimique adapté. Le choix de ces deux matériaux repose sur la conviction que la composition multi-éléments peut les qualifier pour remplir cette fonction, parce que la présence de différents éléments dans la composition d'un matériau peut lui conférer de propriétés intrinsèques intéressantes.

Le travail est reparti en trois chapitres

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux nanomatériaux, aux oxydes mixtes, aux différentes techniques d'élaboration et en particulier à la synthèse par le procédé chimie douce (la méthode sol-gel), nous faisons aussi une description des différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixtes.

Le deuxième chapitre présente les différentes étapes de synthèse et de caractérisation par diffraction des rayons X, DRX, spectrophotométrie UV-visible et méthode des quatre points. Il décrit aussi l'aspect électrochimique des matériaux élaborés dans la détection de nitrates suivit par la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance.

## Introduction générale

---

Le troisième chapitre, rapporte sur la présentation et la discussion des résultats de caractérisation et d'application obtenus, en mettant l'accent surtout sur l'étude structurale (identification des phase, paramètres de maille et taille moyenne des cristallites) et électrochimique.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats, portant sur les travaux effectués et par une présentation des perspectives de recherche pouvant être envisagée.

## Les références

- [1] Cohen, R. E. (1992). Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382), 136-138.
- [2] Eerestein W, Mathur ND, Scott JF. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 2006;442(7104):759–65.
- [3] Nuraje N, Su K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. *Nanoscale* 2013;5(19):8752–80.
- [4] Li S, Eastman JA, Li Z, Foster CM, Newnham RE, Cross LE. Size effects in nanostructured ferroelectrics. *PhysLett A: Gen Atom Solid State Phys* 1996;212(6):341–6.
- [5] Liu J, Chen W, Wang B, Zheng Y. Theoretical methods of domain structures in ultrathin ferroelectric films: a review. *Materials* 2014;6(9):6502–68.
- [6] Haertling GH. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J Am Ceramic Soc* 1999;82(4):797–818.
- [7] Mater, A., Othmani, A., Boukhachem, A., &Madani, A. (2020). Cathode Performance Study of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  with Various Electrolyte-Doped Ceria  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.17}\text{Ln}_{0.03}\text{O}_{1.9}$  for IT-Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Electronic Materials*, 49, 4123-4133.
- [8]Zhang, X., Zhang, W., Zhang, L., Meng, J., Meng, F., Liu, X., &Meng, J. (2017). Enhanced electrochemical property of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  as cathode for solid oxide fuel cell by efficient in situ polarization-exsolution treatment.*ElectrochimicaActa*, 258, 1096-1105.
- [9]Wang, H., Zhang, X., Zhang, W., Wei, Z., Guan, K., Meng, J., ...& Liu, X. (2019). Enhancing catalysis activity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode for solid oxide fuel cell by a facile and efficient impregnation process.*International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26), 13757-13767.
- [10]Oka, K., Shirota, K., Sato, Y., & Oh-ishi, K. (2018). Incorporation of sulfur ions into  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  superconducting cuprate.*Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(3), 284-288.
- [11]Huang, X., Shin, T. H., Zhou, J., & Irvine, J. T. (2015). Hierarchically nanoporous  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_{4-\delta}$  and  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4-\delta}$  ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) as potential cathode materials for IT-SOFCs. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(25), 13468-13475.
- [12]Kozhukharov, S., Machkova, M., Kozhukharov, V., &Simeonov, S. P. (2013). Evaluation of the potential application of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  and  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  as alternative cathode materials for solid oxide fuel cells.*Bul. Chem. Commun*, 45, 207-213.

# CHAPITRE I

## Partie I : généralité sur les oxydes mixtes : méthodes de préparation et de caractérisation

### I.1.1. Introduction

Le terme oxyde mixte en chimie, est le nom donné informellement à un oxyde qui contient des cations de plus d'un élément ou des cations d'un seul élément dans plusieurs états d'oxydation. Les oxydes mixtes sont des composés ioniques solides qui contiennent l'anion oxyde  $O^{2-}$  et au moins deux cations de deux éléments chimiques. Ce sont très nombreux et très différents, plusieurs exemples peuvent être cités mais nous allons donner uniquement quatre exemples :

-L'ilménite  $FeTiO_3$  : c'est un oxyde mixte de fer ( $Fe^{2+}$ ) et de titane ( $Ti^{4+}$ ) [1].

-La magnétite  $Fe_3O_4$  : qui contient les cations  $Fe^{2+}$ (fer ferreux) et  $Fe^{3+}$  (fer ferrique) dans un rapport 1 :2 [2].

-La pérovskite  $FeSiO_3$  : oxyde de fer ( $Fe^{3+}$ ) et de silicium [3].

-l'oxyde  $K_2NiF_4$  [4].

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

La variation des propriétés physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, avec des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux sont due à la nature de ces cations. [5]

### I.1.2. Classification des oxydes mixtes

#### I.1.2.1 Classification structurale des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles, selon leurs structures cristallographiques et dans certains cas selon leurs domaines d'utilisation. Dans cette partie, nous allons citer les familles les plus connues et plus utilisées dans différents domaines d'application comme les pérovskites, les spinelles, Les pyrochlores

#### a- Les pérovskites :

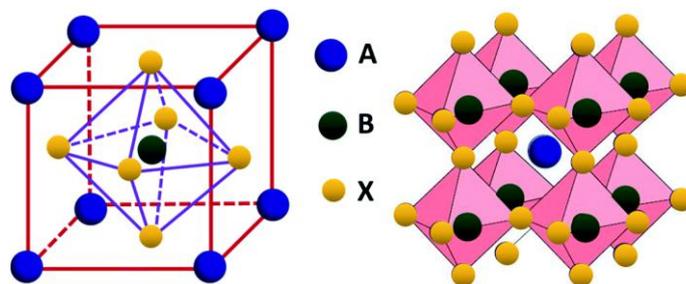
## Chapitre I : étude bibliographique

---

Le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique avec des propriétés électriques très variées, on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques conductrices de type métallique et supraconductrices. Leur potentiel industriel est immense et fascinant

Les pérovskites, du nom du minéralogiste russe L.A. Perovski en 1830 initialement elle était un minéral précis, titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , a une structure cristalline spécifique avec la formule  $\text{ABX}_3$  (X = oxygène, halogène). Le cation A plus grand occupe la position du cube octaédrique partagée avec douze anions X tandis que le cation B plus petit cation d'un métal de transition conserve la position octaédrique avec six anions X. Les pérovskites les plus étudiées sont des oxydes en raison de leurs propriétés électriques telles que la ferroélectricité ou la supraconductivité. L'halogénure de pérovskite a reçu peu d'attention jusqu'à ce qu'un halogénure de métal organique avec des couches de pérovskite montre une transition d'un semi-conducteur à un métal de dimensions croissantes [6].

La structure d'un oxyde mixte de type pérovskite possède une symétrie idéale cubique. La maille élémentaire peut être représentée en localisant soit le cation A soit le cation B au centre selon la **figure I.1**.



**Figure I.1** : Structure de pérovskites  $\text{ABX}_3$  [7]

Exemple de quelque pérovskite :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$

**b- Les spinelles** : des oxydes de formules  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles de même type d'élément de transition qui forment des cations  $\text{A}^{+2}$  et  $\text{B}^{+3}$  comme le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et des spinelles de différents types de métal de transition formés des cations  $\text{A}^{+4}$  et  $\text{B}^{+2}$  comme le cas de spinelle  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{+4}$  et  $\text{Co}^{+2}$ ).

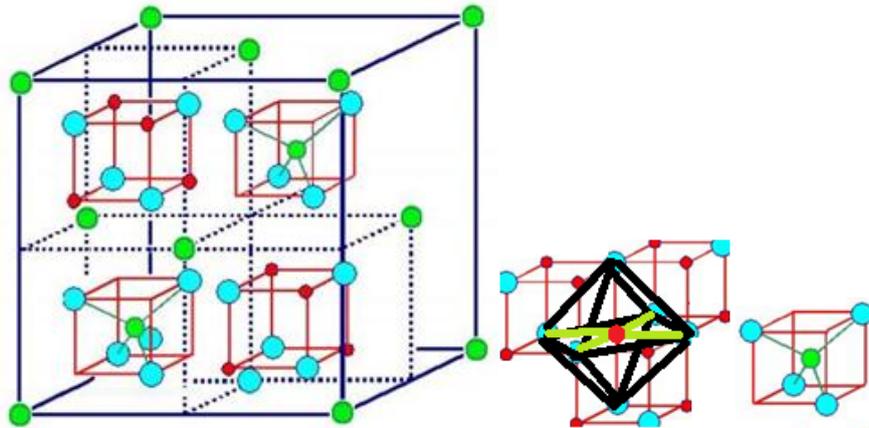
## Chapitre I : étude bibliographique

Les spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  sont connus pour être des matériaux technologiquement importants en raison de leurs propriétés adaptables pour répondre aux exigences strictes dans diverses applications [8].

En particulier, les ferrites appartenant à cette classe de matériaux gagnent en importance en raison de leur propriété intéressante telles que la stabilité thermodynamique élevée, une conductivité électrique élevée et une résistance à la corrosion, ce qui les rend appropriés dans le domaine métallurgique et d'autres utilisation à haute températures [9].

Dans les oxydes de structure spinelle, La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ , les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, A est un cation en sites tétraédriques (entouré de 4 oxygènes) et B, un cation en sites octaédriques (entouré de 6 oxygènes).

Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles.



(• Atome A de site tétraédrique) (• Atome B site octaédrique) et (• Atome Oxygène)

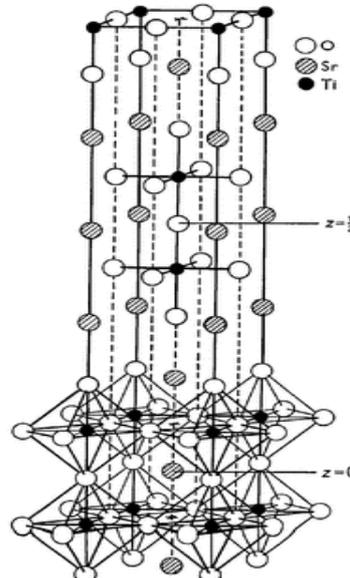
**Figure I. 2:** Modèle de la structure spinelle [10]

### C -Ruddlesden-Popper phase

Un autre intéressant du point de vue du matériau de la cathode les phases liées à la structure pérovskite sont les phases Ruddlesden-Popper. C'est un type de pérovskite qui se compose de plaques de type pérovskite bidimensionnelles entrelacées avec des cations. Cette famille contient des composés de formule  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  où A et sont des cations, X c'est un anion comme l'oxygène [11].

## Chapitre I : étude bibliographique

Le membre le plus simple de la série,  $A_2BO_4$  ( $n=1$ ) adopte la structure  $K_2NiF_4$ , Augmenter l'épaisseur des couches de pérovskite tout en conservant la structure inter-couches génère les phases  $A_3B_2O_7$  ( $n=2$ ) et  $A_4B_3O_{10}$  ( $n=3$ ) [12].



**Figure I.4** structure de Ruddlesden-Popper phase [11]

### I.I.3. Méthodes de préparation des oxydes mixtes :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux des oxydes mixtes (pérovskite, spinelle, pyrophore,) La méthode de préparation des oxydes mixtes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (Co-précipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale. La méthode physique peut être utilisée comme : L'Atomic Layer Deposition (ALD) [13], Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD) [14], La méthode de protection cathodique [15].

En général, les oxydes mixtes sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. Le procédé sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées à cause de la bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des matériaux obtenus [16].

Le choix de l'une des méthodes dépend de l'utilisation de l'oxyde mixte par ce que cette dernière est relative directement avec la morphologie et les propriétés du solide obtenu. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du

## Chapitre I : étude bibliographique

---

point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [17]

Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes compartimentent en deux grandes parties : les synthèses par voie solide (voie sèche) et les synthèses par voie humide (liquide) mais chaque méthode renferme des méthodes secondaires.

### I.I.3.1. Synthèse par voie sèche :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie car il est la méthode la plus directe pour la préparation des céramiques. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux) ce mélange est porté par deux étapes :

- La germination ou la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase.

On considère deux méthodes de synthèse par voie solide :

- **la calcination** à des températures très élevées pendant des durées relativement longues pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène ; les particules formées sont de grande taille et l'air spécifique est très faible activité électrocatalytique

- **Activation mécanique ou broyage à sec** (sans présence d'un liquide) : Un broyage énergétique par des bulles métalliques dans des réacteurs en acier de parois épais.

Le produit final est un oxyde mixte des cations mélange

### I.I.3.2. Synthèse par voie humide

La méthode humide est très développée ces dernières années elle permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs pour obtenir des oxydes mixtes très homogènes.

Dans un milieu aqueux à haute température (200 à 300 °C) et haute pression (20-150 bar) Nous mélangeons de précurseur de départ en présence d'un composé oxydant et parfois d'un catalyseur puis on élimine le solvant et on fait la calcination

Parmi les procédés les courants citent la synthèse par hydrothermale, la Co précipitation et synthèse sol gel.

# Chapitre I : étude bibliographique

---

## I.I.3.2.1 Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale soit bien établie dans l'industrie des céramiques, son utilisation dans la croissance des nanostructures à 1D. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des chlorures, des alcoolates ou des hydroxydes.

Le principe de base est la nucléation homogène de petits cristaux qui vont croître lorsqu'ils sont soumis à de fortes températures et pressions dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Cette méthode est caractérisée par deux étapes différentes [18] :

- Les réactifs de départ sont mis en solution sous pression de 30MPa et environ 400 c° pour obtenir le précipité (qui est le produit).
- Elimination de solvant par le séchage et avoir le produit final.

## I.I.3.2.2 Méthode Co-précipitation

La méthode par co-précipitation met en jeu des cations métalliques qui précipités sous l'effet d'une base à la forme hydroxylée et un agent précipitant. L'utilisation d'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées. Tout processus de cette méthode est, en général, très sensible au pH.

La co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et a des tailles de grain nanométriques [19]. Cette méthode peut être réalisée :

- Par voie directe : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- Par voie inverse : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant

En raison de sa facilité de mise en œuvre, la méthode par co-précipitation a été retenue au détriment de la thermohydrolyse

## I.I.3.2.3 Méthode sol gel

### I.I.3.2.3.1 définition et historique

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [20]. Il fit former par interaction de  $\text{SiCl}_4$  avec l'éthanol le tétraéthyle ortho silicate (TEOS) qui est un des précurseurs toujours utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol gel [21]. Cependant Le

## Chapitre I : étude bibliographique

---

procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour le procédé soit reprise par l'industrie verrière et ouvre la porte à la préparation de pratiquement toutes sortes d'oxydes complexes

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines technologiques similaires à l'optique, l'électrique, et la catalyse. On peut élaborer une grande variété de matériaux à différentes formes s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse

Le principe de base de cette méthode repose sur le processus solution gélifications, désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires et d'initie des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside La solution de départ qu'est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Qui représente le composé central de la solution.

**Un sol :** Un sol est une suspension stable et homogène des particules colloïdales à l'intérieur de solvant, le sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel un sel inorganique chélaté ou un alcoxyde métallique, La taille des particules solides doit être convenablement petite (entre 1 et 1000 nm) et plus denses que le liquide pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation, Si le solvant utilisé est de l'eau, nous les appelons (aqua-sol) et (alco-sol) si le solvant d'un alcool.

**Un gel :** c'est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau rigide ou semi rigide et réticulé dans lequel les pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle.

Ce solide contenant une partie du liquide, Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal (gel physique). S'il s'agit d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel sera polymérique (gel chimique), La viscosité du sol qui augmente avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.

Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel)

## Chapitre I : étude bibliographique

---

L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel, Si le solvant utilisé est de l'eau. Nous les appelons (aquagel) et (alcogel), si le solvant d'un alcool.

La transition de l'état sol a l'état gel appelé la gélification. [22]



Figure I. 6 : les deux formes de gel [23]

### I.I.3.2.3.2 les principaux facteurs qui contrôlent le processus sol-gel

On peut citer :

**La nature du métal** (coordenance, charge)

**La température** il faut augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation

Le terme sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

**La concentration** : elle est importante pour retarder les réactions lors de la condensation dans le sol : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres.

**Le solvant** : Le choix du solvant dépend de la toxicité potentielle ou des limites Environnement ne sont en général peu et pas miscibles dans l'eau et facilitée de séchage.

**La catalyse** : Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final.

**Le pH du sol** : Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

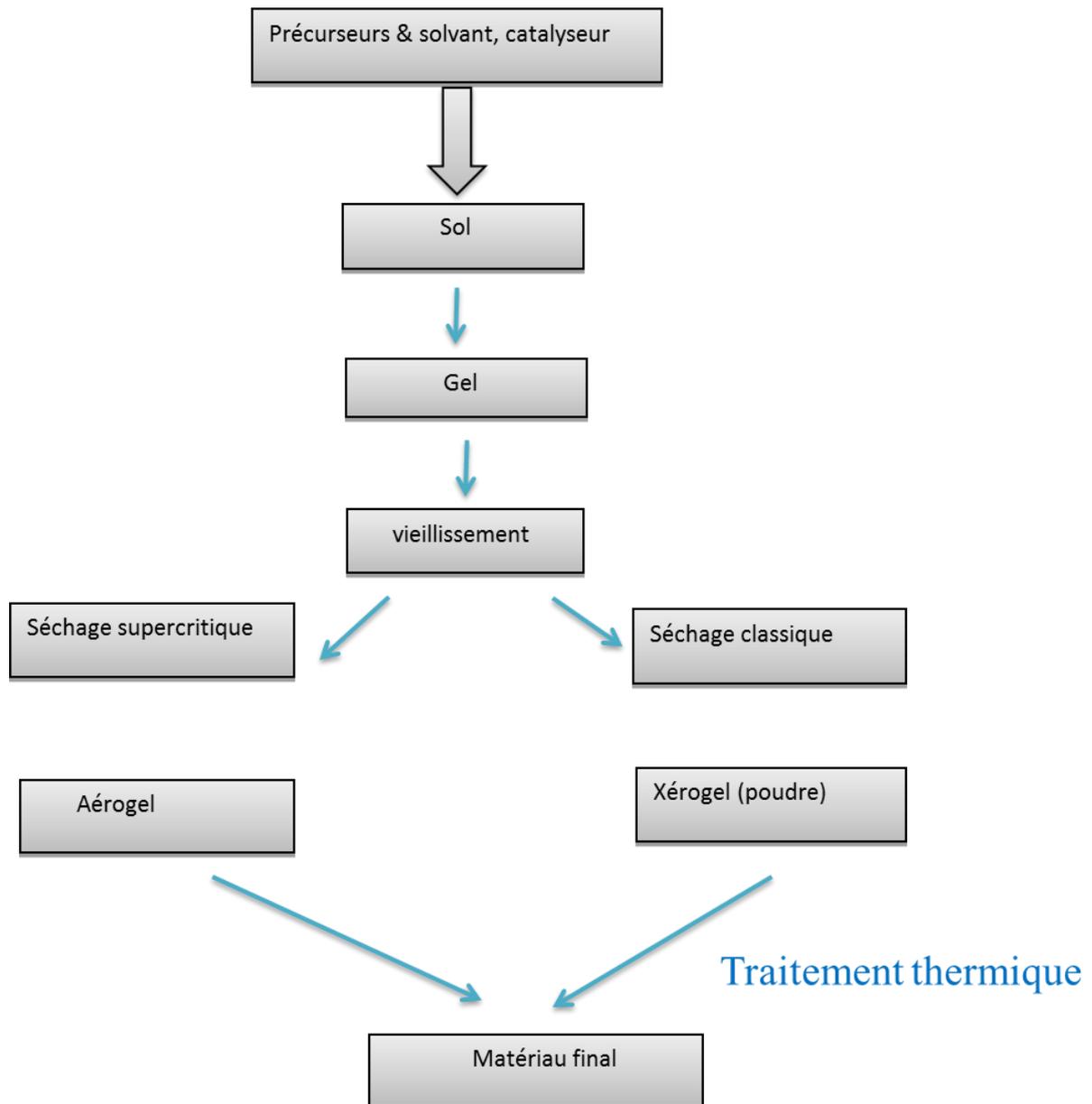
Un **taux fort** d'hydrolyse (pH acide - catalyse acide) favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. La voie de synthèse la plus rapide, et formé un gel polymérique, on obtient une structure ouverte et un matériau plus dense

Un **taux faible** d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale

### **I.I.3.2.3.3 Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit :**

1. **L'étape physico-chimique** : (préparation de la solution de dépôt)
2. **Hydrolyse** : peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant, Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
3. **Polymérisation** : éliminés  $H_2O$  et  $ROH$  et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés
4. **Gélification** : les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide Le solvant reste à l'intérieur des pores du gel
5. **L'étape de séchage** : où la température joue un rôle fondamental, le solvant est éliminé de façon supercritique
6. **L'étape de déshydratation** : pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.
7. **L'étape de densification** par traitements thermiques (se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales)

Le procédé sol gel peut être schématisé selon la **figureI.7** :



**Figure I.7 :** Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes

### I.1.3.2.3.4 Avantages du procédé sol- gel

Le procédé sol gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [24]

-La méthode consiste à la simplicité, la facilité, la rapidité et le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches.

-Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- Elle permet d'obtenir des matériaux purs, homogènes et performants et permet un meilleur contrôle de la cinétique de la réaction
- Elle permet la formation de cristallites très petites à cause d'une courte durée de pyrolyse et d'une température plus basse (20C° à 150 C°).
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique
- La réaction de cette méthode se déroule à l'échelle moléculaire, et permet d'obtenir des produits selon la stœchiométrie de départ.
- Elle permet une formation plus facile des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Le procédé est très simple en pratique, facile à réaliser dans le laboratoire et permet d'élaborer des matériaux sous divers formes (massif, fibre, poudre ou films).

### **I.I.3.2.4 Méthode de Pechini**

Cette méthode a été brevetée par P. Pechini en 1967 pour la préparation des titanates de plomb et alcalino-terreux et niobates, matériaux qui n'ont pas d'équilibres d'hydrolyse favorables, peuvent être utilisés. Différents sels cationiques, tels que les chlorures, les carbonates, les hydroxydes, les isopropoxydes et les nitrates de but, permettent de répartir les cations de manière atomique dans toute la structure du polymère. Sous chauffage à (500-900)°C pour obtenir le polyester visqueux, et un gel vitreux, transparent et rigide par évaporation d'eau en présence d'un alcool polyfonctionnel (EG). Ce procédé utilise l'aptitude de l'acide citrique à former des chélates entre leurs ligands C = O et les ions métalliques tels que le titane et le zirconium. Le chélate subit une réaction d'estérification entre les fonctions non liées de l'acide hydroxycarboxylique et le polyhydroxyalcool (éthylène glycol)  $n$  [26]. Ce liquide visqueux est ensuite séché, par application de chaleur ou de vide, pour former un précurseur gélifique de poudres (ou films) céramiques. À la fin pour donner des poudres d'oxydes la calcination finale enlève toutes les substances organiques [25].

## Chapitre I : étude bibliographique

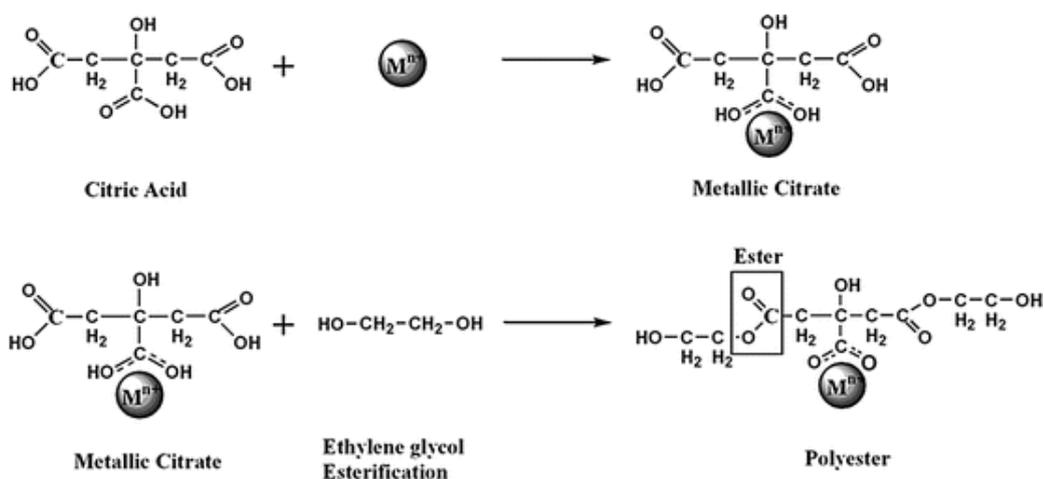


Figure I.8 : Schéma des réactions de la méthode Pechini [26]

Les mélanges des différents ions métalliques deviennent immobilisés à un stade précoce de la formation de ce réseau rigide. Ceci réduit considérablement le risque de ségrégation dans des différentes compositions d'oxyde lors de la calcination ultérieure. Cette méthode a la capacité de préparer des compositions à plusieurs éléments avec une bonne homogénéité et un excellent contrôle de la stœchiométrie

### I.I.4. Les capteurs

#### I.I.4.1 Introduction

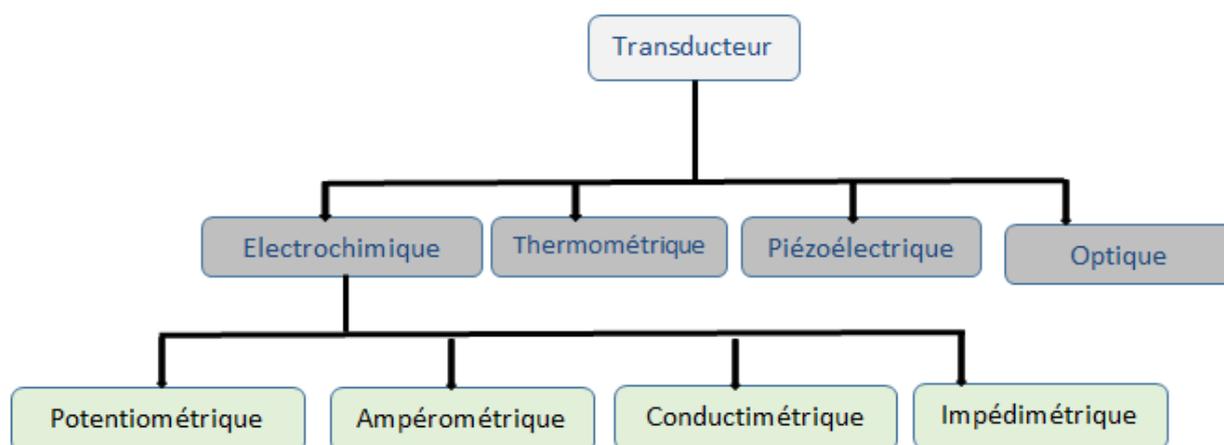
Les récents progrès en nanosciences et nanotechnologies ont ouvert de nouvelles perspectives, notamment dans le développement de nouveaux capteurs de haute sensibilité, avec différentes spécificités, un temps de détection réduit et un coût raisonnable. En outre, les capteurs ont été utilisés dans de nombreux domaines comme la surveillance environnementale, le diagnostic médical et les soins de santé, la fabrication automobile et industrielle, mais aussi la défense et la sécurité. L'ingénierie de surface du transducteur à l'aide de nanomatériaux apporte de nouvelles propriétés, parfois uniques, qui ont été largement exploitées au cours de ces dernières années et ont été abordées dans plusieurs revues récentes [27]. Différents types de nanostructures ont été utilisées dans la construction des capteurs, ils se différencient par la taille (de 1 à 100 nm dans au moins une de leurs dimensions), la forme (nano-particules, nanotubes, nano-fibres, nano-feuilles...), la nature chimique (matériaux à base de carbone, métaux, oxydes métalliques, polymères...) et selon les propriétés physico-chimiques (électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques, thermiques...). Ce type de matériau est caractérisé par leur petite taille, une stabilité envers les conditions de fonctionnement, une grande surface, leur haute réactivité, leur morphologie et leur structure contrôlées, leur biocompatibilité et dans certains cas de leurs

propriétés électrocatalytiques et optiques. La structuration de la couche sensible des capteurs à l'échelle nanométrique a stimulé de nombreux efforts pour développer de nouveaux capteurs miniaturisés, peu coûteux, hautement efficaces et pour de nombreuses applications [28].

Les techniques électrochimiques utilisant des électrodes modifiées en tant que capteurs se sont révélées une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles pour l'analyse qualitative et quantitative de métaux lourds et d'une variété de molécules organiques. En effet, les systèmes de détection électrochimique offrent de nombreux avantages tels qu'une instrumentation simple, une haute sensibilité et sélectivité, une facilité d'utilisation, une miniaturisation possible de l'instrumentation, un prétraitement minimal de l'échantillon, un temps d'analyse court, une portabilité et une possibilité d'analyse sur terrain [29].

### I.1.4.2. Types des capteurs

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la **Figure I.9**



**Figure I.8** : classification des transducteurs dans le contexte des capteurs

Dans notre travail après avoir défini les capteurs électrochimiques, leur principe de fonctionnement nous décrivons ensuite les différentes classes qui peuvent être distinguées.

#### I.1.4.2.1 Capteurs électrochimiques

##### I.1.4.2.1.1 Définition et principe

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension

ou un courant [30]. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles incluent une couche de reconnaissance (polymères, CNTs, enzym...) et d'une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (quartz, électrodes,...). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et les transformations résultantes de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux exploitables avant d'être transmis à un système informatique pour subir un traitement algorithmique adéquat. Dans le cas d'un capteur électrochimique le signal produit (courbe potentiel-courant) est proportionnel à la concentration de l'analyte [31].

### **I.I.4.2.1.2 Différents types des capteurs électrochimiques**

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement :

#### **I.I.4.2.1.2.1 Capteurs potentiométriques**

Dans le cas des capteurs potentiométriques, une membrane ou une surface sensible à une espèce est à l'origine d'une différence de potentiel proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce active. Les dispositifs potentiométriques permettent notamment de mesurer les variations de pH ou la concentration d'autres ions. Pour de tels capteurs, il est possible d'utiliser des transistors comme amplificateurs de signaux électriques couplés aux électrodes sélectives d'ions, appelés transistors à effet de champ [32].

#### **I.I.4.2.1.2.2 Capteurs ampérométriques**

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant produit par la réaction chimique d'une espèce électroactive à un potentiel imposé. L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice. Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [32].

#### **I.I.4.2.1.2.3 Capteurs condumétriques**

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique  $G$  d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface en leur appliquant une tension ou un courant alternatif [33].

### **I.I.4.2.1.2.4 Capteurs impédimétriques**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode puissante pour analyser la résistance électrique complexe d'un système. Elle est sensible aux phénomènes de surface et aux changements de propriétés globales d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. Grâce à ces propriétés remarquables, cette technique a été également utilisée comme méthode de transduction particulièrement dans les applications de biocapteurs électrochimiques. Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur le contrôle des interactions biomoléculaires qui se produisent à l'interface du transducteur électronique. En effet, pendant la formation d'un complexe de reconnaissance entre la biomolécule de détection et l'analyte, une modification directe ou indirecte des propriétés électriques se produit à la surface de reconnaissance. La modification des propriétés électriques est contrôlée en surveillant les changements d'impédance qui en résultent dans une gamme de fréquences [34].

### **I.I.4.3. Qualités d'un capteur**

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur mesurée et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité :

- Résolution Plus petit incrément de la valeur mesurée qui puisse être significativement mesuré par le capteur.
- Reproductibilité Ce paramètre est probablement le plus important. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.
- Sensibilité Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer.
- Sélectivité C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé.
- Limite de détection C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée [35].

### I.I.4.3 Les nitrates

Le nitrate de sodium est un composé inorganique ionique incolore et anhydre composé d'anion de nitrate. Le symbole chimique est  $\text{NaNO}_3$  contient un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O) et le cation c'est le sodium Na. Le nitrate n'est normalement pas dangereux pour la santé. Il correspond au minéral naturel de maille rhomboédrique et trigonale

#### I.I.4.3.1 Origine, utilité et nuisance

Les nitrates et les nitrites sont des produits de l'oxydation de l'azote, ils présents dans les sols, les eaux, les aliments. Ce sont des contaminants des eaux souterraines communes dans l'irrigation et les zones fortement peuplées. Les engrais azotés, les déchets animaux, et les fosses septiques représentent la plus grande contamination par les nitrates des eaux souterraines [36]. Ces composés sont utilisés comme additifs alimentaires. Le régime alimentaire est la voie principale d'exposition aux nitrates et aux nitrites. Les légumes, les viandes et l'eau potable sont des sources des nitrates et des nitrites pour les êtres humains [36].

Ils sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de 'syndrome du bébé bleu (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe (III)) [37]. Comme ils peuvent se combiner sous certaines conditions avec des amines pour produire des composés N-nitroso, qui sont toxiques eux-mêmes, mutagène, tératogène et cancérigène [37].

Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal, recommandé, de nitrates dans l'eau potable a été fixé à  $50 \text{ mg. L}^{-1}$  (soit  $8.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [38]. Les nitrates posent également un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet, leur présence dans ces déchets, conduit à l'émission de gaz toxiques ( $\text{NO}_x$ ) [39, 40].

#### I.I.4.3.2 Méthodes électrochimiques pour l'analyse des ions nitrates et nitrites

Les techniques électrochimiques utilisées pour la détection des nitrates, sont basées généralement sur son réduction

## Chapitre I : étude bibliographique

---

La réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptibles d'être formés. Ces produits dépendent non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le pH du milieu ou le potentiel de l'électrode.

De nombreuses études sont menées sur la réduction électrochimique de l'ion nitrate conduisant à leur élimination par leur conversion en  $\text{N}_2$  ou en produits tels que  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{OH}$  utiles pour des applications en industrie. Parmi les travaux réalisés dans ce domaine, on peut citer le travail du groupe de T. Oznuher [41] qui a étudié l'électro-réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée avec du graphène en milieu alcalin. L'autre travail est celui de M. Dortsiou et ses collaborateurs [42] qui ont étudié la réduction électrochimique des nitrates sur une cathode de bismuth.

### I.1.5 Techniques de Caractérisation

Il existe plusieurs techniques de caractérisation des matériaux, certains d'entre eux sont liés à la structure comme la diffraction des rayons X, et certains sont liés à la nature des liaisons entre les éléments constitutifs du matériau comme les méthodes spectroscopique en générale à savoir l'infra-rouge et le Raman.

#### I.1.5.1 Diffraction des rayons X

##### I.1.5.1.1 Introduction:

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline de couches minces déposées et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former sur le substrat. Elle est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux.

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [43].

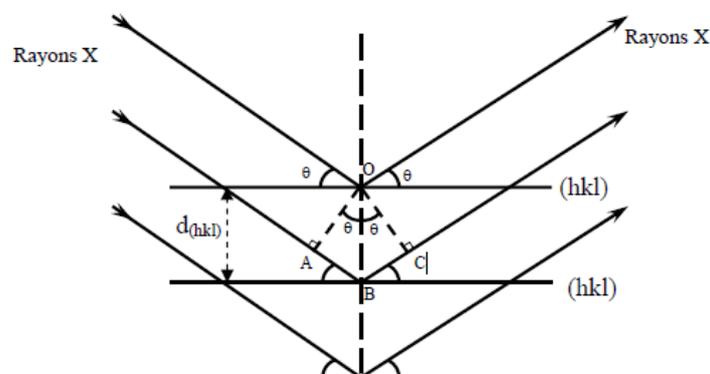
### I.1.5.1.2 Principe de la DRX

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé ou en poudre (dont l'organisation atomique présente un ordre à long distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, à réfléchir le rayonnement X. C'est le phénomène de diffraction. Ainsi en orientant judicieusement un faisceau de rayon X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon.

La diffraction des rayons X sur monocristal X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés et pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde[44].

L'état cristallin est caractérisé par une répartition tridimensionnelle constituée des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h,k,l\}$  dans l'espace d'un motif atomique. Les distances interréticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayon X monochromatique incident est diffracté par les plans atomiques de l'échantillon à certains angles spécifiques, Tel que **Figure II.11** suivant montré la loi de Bragg présente:



**Figure I.11** Principe de diffraction des rayons X par un cristal [45]

## Chapitre I : étude bibliographique

---

La loi de Bragg donne la condition de diffraction pour une série de plans parallèles, et s'exprime par

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{I.1}$$

d'où

**n**: ordre de diffraction (c'est un nombre entier) ;

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement diffracté ;

**d**: distance interréticulaire séparant deux plans cristallographiques de même famille (hkl).

Pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau diffracte

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique à cause que les positions des raies dépendent de l'organisation des atomes dans le cristal c'est -à- dire chaque phase peut être identifiée par son diffractogramme .

Dans le cas d'une seule phase à caractériser, l'identification des phases est proportionnellement facile, désigne celle est plus compliqué en présence de plusieurs phases.

### **I.1.5.1.3 Les méthodes d'analyses par diffraction X**

#### **I.1.5.1.3.1 diffraction X sur monocristal**

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique.

La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calculs

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. [46]

### I.1.5.1.3.2 Diffraction X sur poudre

La technique s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.

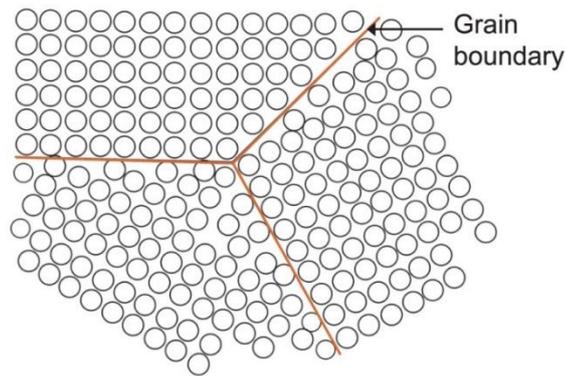
Lorsque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable d'utiliser la méthode de Bragg-Brentano. En faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, cette méthode produit plus facilement des raies de diffractions fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant le matériau [47].

### I.1.5.1.4 Taille des cristallites et paramètres de maille

#### I.1.5.1.4.1 Tailles des cristallites :

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Un milieu cristallin parfait est déterminé par son réseau (réseau direct ou objet) et par sa structure. Le réseau cristallin définit la périodicité tridimensionnelle.

Une cristallite est un domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal. **Figure II.12**



**Figure I.12** : représentation schématique d'un ensemble de cristallites [48]

Pour calculer la taille moyenne des cristallites en utilisant la relation de Debye-scherrer [49].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1,38654}{\beta \cos \theta} \quad \text{I.2}$$

D : est la taille de cristallite,

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur de la réflexion et,

$\theta$  : est l'angle de Bragg.

### I.1.5.1.4.2 Paramètres de maille:

Les paramètres cristallins (aussi appelés paramètres de maille) sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un Cristal. Ces paramètres qui déterminent entièrement la maille (élémentaire ou multiple) sont de nombre du trois longueurs (a,b,c) qui sont mesurés en angströms ,en nanomètres et parfois en picomètres et du trois angles ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) en degrés. Ces paramètres sont utilisés pour définir le réseau cristallin, et le réseau cristallin définit la périodicité tridimensionnelle.

Les cristaux sont caractérisés par leur forme géométrique et par la variation de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques suivant la direction considérée. L'étude des solides cristallisés se réalise à l'aide des rayons X. lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit en particulier le phénomène de diffraction. La diffraction des rayons X permet de déduire deux types d'information [50]

### I.I.5.2 Spectroscopie UV-visible

Il peut être approprié de définir le paramètre d'énergie  $E$  (en  $\text{J mol}^{-1}$ ) par Einstein ( $6,022 \times 10^{23}$  photons) avait souvent été utilisé dans les études photochimiques. Ce paramètre est donné par l'Eq. (1.3).

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda} \quad \text{I.3}$$

Où  $N_A$  est le nombre de photons d'Avogadro

En fait, la bande gap optique ( $E_g$ ) d'un semi-conducteur solide peut être déterminée plus précisément à partir de l'intersection de la tangente extrapolée du tracé de rémission logarithmique  $\ln(\alpha/S)$  en fonction de l'énergie photonique absorbée ( $h\nu$ )

$\alpha$  et  $S$  représentent le coefficient d'absorption et de diffusion respectivement. Le rapport  $\frac{\alpha}{S}$  peut calculer à partir de la réflectance mesurée expérimentalement par l'équation Kubelka-Munk [51]

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{I.4}$$

Le rapport  $\frac{\alpha}{S}$  est appelé fonction de Kubelka-Munk ou fonction de rémission, Le rapport Kubelka-Munk est une fonction de la réflectance, il est utilisé interchangeable avec  $F(R)$ . En supposant une absorption remarquablement efficace alors  $\alpha = F(R)$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  varie avec l'énergie lumineuse absorbée selon l'équation de Tauc:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad \text{I.5}$$

Ou  $(\alpha h\nu)^{1/n} \propto (h\nu - E_g) \quad \text{I.6}$

où  $n$  est une constante dépend de la transition optique

$$(F(R) h\nu)^{1/n} \propto (h\nu - E_g) \quad \text{I.7}$$

La bande de gap de Tauc obtenue en tant qu'interception du tracé :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu) \quad \text{I.8}$$

Ou  $(F(R) h\nu)^{1/n} = f(h\nu) \quad \text{I.9}$

Les valeurs de  $n$  sont 1/2, 2, 2/3, 3 pour direct permise, indirect permise, transitions directes interdites et indirectes interdites

$n=1/2$  la transition direct permise

$n=2$  la transition indirect permise

$n=2/3$  la transition direct interdite

$n=3$  la transition indirect interdite

Pour vérifier le type de transition, il vaut mieux de déduire  $E_g$  qui est l'intercepte du tracé

$$\ln \frac{\alpha}{S} = f(h\nu) \quad [52] \quad \mathbf{I.10}$$

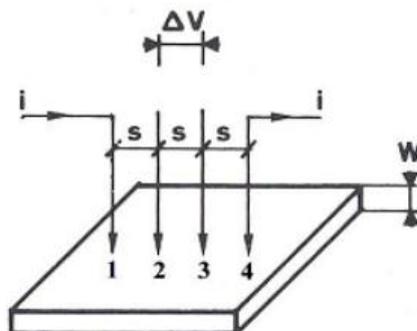
### I.1.5.3. La Méthode de 4 point

#### I.1.5.3.1 Calcule de résistivité

Le principe de la méthode des 4 pointes est expliqué dès 1954 par Valdes [53]. La méthode est utilisée pour une couche mince déposée sur un substrat isolant C'est une technique permet de mesurer la résistivité de tous types de semi-conducteurs

#### I.1.5.3.2 Le principe

Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur la surface du spécimen. Un courant  $I$  est injecté par les deux pointes externes (1 et 4) à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension  $U$  peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre (points 2 et 3). La distance entre les différentes pointes est très petite. Les résistances de contact entre pointes et échantillon sont considérées négligeables



**Figure I.10** : Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 pointes [54]

## Chapitre I : étude bibliographique

---

La conductivité  $\sigma$  est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad \mathbf{I.11}$$

$e$  : est l'épaisseur de la couche conductrice du spécimen.

$R$ : est La résistance

$S$ : la surface de verre

La résistance  $R$  carrée ( $R_c$ ) vaut :

$$R_c = \frac{\rho}{e} \quad \mathbf{I.9} \quad \text{et} \quad R = k R_c \quad \mathbf{I.12}$$

$$R_c = \frac{U}{kI} \quad \mathbf{I.13}$$

ET

K: c'est un coefficient calculer par  $k = \frac{\ln 2}{\pi} \quad \mathbf{I.14}$

donc  $R = \frac{\ln 2}{\pi} \times (R_c) \quad \mathbf{I.15}$

$$R_c = \frac{\pi}{\ln 2} \times (R) \quad \mathbf{I.16}$$

et alors:

Si la distance entre les pointes est la même, un facteur correctif de la résistance apparaîtra lors de l'intégration [55].

$$R_c = 4.53 \frac{U}{I} \quad \mathbf{I.17}$$

Le chiffre 4.53 s'appelle le facteur d'ajustement

### **I.II. Les méthodes d'application sur les oxydes mixtes**

#### **I.II.1. Voltampérométrie cyclique :**

Les techniques de voltammétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode  $E$  et le courant  $i$  qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à

## Chapitre I : étude bibliographique

---

un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En voltammétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. [56]

### I.II.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique « EIS » est une excellente technique pour étudier les propriétés électriques interfaciales de n'importe quel matériau solide ou liquide connecté à un transducteur électrochimique [57]. C'est une technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel. Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique.

L'EIS est de plus en plus utilisée dans le développement de capteurs, comme par exemple pour la mesure de pesticides [58], la détection de molécules odorantes [59].

#### I.II.2.1. Equation mathématique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode voltampérométrique qui se distingue des autres méthodes en deux points.

1. L'impédance consiste à superposer au potentiel de l'électrode une tension sinusoïdale de faible amplitude  $E_t = E_o + |\Delta E| \sin \omega t$  **I.18**

## Chapitre I : étude bibliographique

---

où  $\omega$  représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par  $\omega = 2\pi f$ ) et  $\Delta E$  son amplitude.

2. L'analyse de la réponse du courant ( $I_t$ ) se fait en fonction de la fréquence  $f$ , La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\varphi$ . Sa valeur est donc donnée par :  $I_t = I_o + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$  **I.2 [60]**

Ici,  $\omega$  représente la pulsation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) et  $\varphi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ . Pour une fréquence donnée  $f$ , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant **[61]** :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{I.19}$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

1. forme algébrique  $Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$  **I.20**

2. forme exponentiel  $Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)}$  **I.21**

$|Z(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $Z_r$  et  $Z_j$  sont ses parties réelle et imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

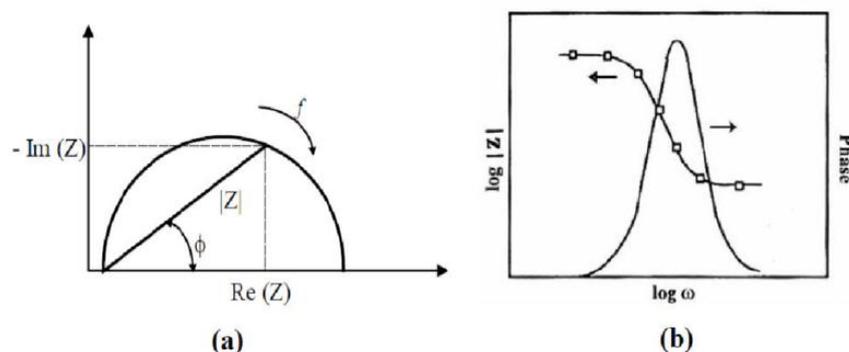
$$Z_r(\omega) = \|Z(\omega)\| \cos(\varphi) \quad \text{I.22}$$

$$Z_j(\omega) = \|Z(\omega)\| \sin(\varphi) \quad \text{I.23}$$

### I.II.2.2. Analyse graphique de l'impédance électrochimique

#### La théorie de nyquist et bode

L'impédance est représentée dans un diagramme de Nyquist et de Bode. La représentation de NYQUIST consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle en faisant varier la fréquence  $\omega$ , La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance et la représentation de Bode complète la vision du domaine de fréquence **[62]**.



**Figure I.9.** Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b). [63]

### I.II.2.3. Système complexe

Pour l'interprétation des courbes d'impédance, l'approche système basée sur la recherche de schémas électriques équivalents est largement utilisée pour ce cas de figure (batteries, piles à combustibles, etc.). Elle est réalisée généralement grâce à des logiciels de simulation numérique

Notre travail qui s'inscrit dans cette perspective vise à utiliser un logiciel appelé ZView pour modéliser les impédances électrochimiques par circuits électriques équivalents.

### I.II.2.4. Description du Logiciel ZView

ZView est un logiciel utilisé pour la représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données impédancemétrie à partir de simulation de circuits électriques équivalents

### I.II.4 La conductivité

La conductivité électrique définit la capacité d'un matériau ou d'une solution d'électrolyte à laisser passer le courant électrique. Il existe un grand nombre de matériaux conducteurs, dont la plupart sont de très bons conducteurs et sont utilisés dans de nombreux domaines.

La conductivité électrique de nombreux spinelles a été mesurée entre 77 et 800 K en utilisant une méthode de quatre points en courant continu [64]. L'absence de monocristaux permet de mesurer cette conductivité sur des barreaux frittés polycristallins. Leur taux de compacité, c'est-à-dire le rapport entre la densité apparente du barreau et la densité théorique de la poudre est toujours supérieur à 90 pour cent, cette valeur élevée, jointe à des conditions d'échantillonnage identiques pour toutes les phases (les poudres sont tamisées par exemple avant d'être comprimées de manière à comporter une granulométrie maximale inférieure à 20 micromètre) [65].

## Chapitre I : étude bibliographique

---

### Références :

- [1] Raghavender, A. T., Hong, N. H., Lee, K. J., Jung, M. H., Skoko, Z., Vasilevskiy, M., ... & Samantilleke, A. P. (2013). Nano-ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and characterization. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 331, 129-132.
- [2] Bataille, A. (2005). Etude des propriétés physiques des films de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- [3] Lindsley, D. H., Davis, B. T. C., & MacGregor, I. D. (1964). Ferrosilite (FeSiO<sub>3</sub>): Synthesis at high pressures and temperatures. *Science*, 144(3614), 73-74.
- [4] Poix, P. (1980). Etude de la structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> par la méthode des invariants, I. Cas des oxydes A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. *Journal of Solid State Chemistry France*, 31(1), 95-102.
- [5] Philipp, J. B., Majewski, P., Alff, L., Erb, A., Gross, R., Graf, T., ... & Sarma, D. D. (2003). Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, and Ca). *Physical Review B*, 68(14), 144431.
- [6] Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A., & Guloy, A. M. (1994). Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 369(6480), 467-469.
- [7] Yi, Z., Ladi, N. H., Shai, X., Li, H., Shen, Y., & Wang, M. (2019). Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?. *Nanoscale Advances*, 1(4), 1276-1289.
- [8] Howard, S. A., Yau, J. K., & Anderson, H. U. (1989). Structural characteristics of Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3+δ</sub> as a function of oxygen partial pressure at 1400° C. *Journal of applied physics*, 65(4), 1492-1498.
- [9] Olsen, E., & Thonstad, J. (1999). Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(3), 293-299.
- [10] Saoutieff, E., Bertrand, G., Zahid, M., & Gautier, L. (2009). APS deposition of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on commercial alloys K41X used as solid oxide fuel cell interconnect: The importance of post heat-treatment for densification of the protective layer. *ECS Transactions*, 25(2), 1397.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [11] Ruddlesden, S. N., & Popper, P. (1958). The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1), 54-55.
- [12] Nikonov, A. V., Kuterbekov, K. A., Bekmyrza, K. Z., & Pavzderin, N. B. (2018). A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, 2(3), 274-292.
- [13] Blanc-Pelissier, D., & Schneider, N. (2016). ALD pour les cellules photovoltaïques. *Les Techniques de l'Ingenieur*
- [14] Khechba, M. (2008). Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier
- [15]. Gastaud, S. (2012). La protection cathodique des canalisations enterrées. *Techniques Sciences Méthodes*, (6), 64-67.
- [16] Liu, C., Tang, X., Mo, C., & Qiang, Z. (2008). Characterization and activity of visible-light-driven  $\text{TiO}_2$  photocatalyst codoped with nitrogen and cerium. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(4), 913-919.
- [17] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). Photoelectrochemical study of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  synthesized using citrate sol gel method—application for hydrogen photo-production. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.
- [18] Lafay, R. (2013). Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinisation expérimentale en condition alcaline (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [19] Adam, A., Ali, Z., Abdeltwab, E., & Abbasa, Y. (2009). Magnetic and structural investigations of nanocrystalline nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Ovonic Research* Vol, 5(5), 157-165.
- [20] Technique, D. (2004). *Le Procédé Sol-Gel*. Rescoll centre technologique, page 2.
- [21] Fixman, E. M., Abello, M. C., Gorrioz, O. F., & Arrúa, L. A. (2007). Preparation of  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalysts with and without tartaric acid as template via a sol-gel process: characterization and evaluation in the methanol partial oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 319, 111-118.
- [22] Pierre, A. C. (2020). *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature.
- [23] Technique, D. (2004). *Le Procédé Sol-Gel*. Rescoll centre technologique.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [24] Höfle, S., Bruns, M., Strässle, S., Feldmann, C., Lemmer, U., & Colsmann, A. (2013).
- [25] Gaudon, M., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Stevens, P., & Rousset, A. (2002). Preparation and characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, 4(1), 125-133.
- [26] Dimesso, L. (2016). Pechini processes: an alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*.
- [27] SAPOUNTZI, Eleni, BRAIEK, Mohamed, CHATEAUX, Jean-François, *et al.* Recent advances in electrospun nanofiber interfaces for biosensing devices. *Sensors*, 2017, vol. 17, no 8, p. 1887.
- [28] Lisdat, F., & Schäfer, D. (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391(5), 1555-1567.
- [29] Kempahanumakkagari, S., Deep, A., Kim, K. H., Kailasa, S. K., & Yoon, H. O. (2017). Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic-A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 95, 106-116
- [30] Ng, S. H., Wang, J., Wexler, D., Konstantinov, K., Guo, Z. P., & Liu, H. K. (2006). Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(41), 6896-6899.
- [31] Seenivasan, R., Chang, W. J., & Gunasekaran, S. (2015). Highly sensitive detection and removal of lead ions in water using cysteine-functionalized graphene oxide/polypyrrole nanocomposite film electrode. *ACS applied materials & interfaces*, 7(29), 15935-15943.
- [32] Mello, L. D., & Kubota, L. T. (2002). Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food chemistry*, 77(2), 237-256.
- [33] Raghu, G. K., Sampath, S., & Pandurangappa, M. (2012). Chemically functionalized glassy carbon spheres: a new covalent bulk modified composite electrode for the simultaneous determination of lead and cadmium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(5), 1953-1963.
- [34] Lisdat, F., & Schäfer, D. (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391(5), 1555-1567.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [35] Fabry, P. (2003). Microcapteurs chimiques et biologiques: applications en milieu liquide. Lavoisier.
- [36] BAYKAN, B., & YILMAZ, T. CHANGES IN NITRATE AND NITRITE COMPOUNDS DURING FOOD PROCESSING AND DIGESTION. In *ACADEMIC STUDIES* (p. 110).
- [37] Alqudami, A., Munassar, S., & Alhemiary, N. (2013). The sorption properties of exploding wire prepared Ag, Fe and ZnO nanoparticles for nitrite removal from water. *Int J Mater Sci (IJMSCI)*, 3(1), 18-25.
- [38] Aouina, N. (2009). Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur électrode de cuivre, en milieu neutre: Apport à la compréhension du mécanisme réactionnel (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [39] Genders, J. D., Hartsough, D., & Hobbs, D. T. (1996). Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline nuclear waste solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 26(1), 1-9.
- [40] Bockris, J. M., & Kim, J. (1997). Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes. *Journal of applied electrochemistry*, 27(6), 623-634
- [41] Ning, Y. F., Chen, Y. P., Shen, Y., Tang, Y., Guo, J. S., Fang, F., & Liu, S. Y. (2013). Directly determining nitrate under wide pH range condition using a Cu-deposited Ti electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(10), H715.
- [42] Dortsiou, M., & Kyriacou, G. (2009). Electrochemical reduction of nitrate on bismuth cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 630(1-2), 69-74.
- [43] Lifa, S. Synthèse, caractérisation et étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2.2 \text{H}_2\text{O}$  et de l'acide oxalique.
- [44] Jadhav, U. U., & Hocheng, H. (2012). A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54(2), 159-167.
- [45] Jeaidi, K., & El, H. (2017). Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX (Doctoral dissertation, Grenoble Alpes).
- [46] Bernard-Granger, G., Guizard, C., & Addad, A. (2007). Sintering of an ultra pure  $\alpha$ -alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path. *Journal of materials science*, 42(15), 6316-632.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [47] Attal, J., Caplain, R., Coelho-Mandes, H., Alami, K., & Saied, A. (1990). Paper XIV (i) A survey of research in acoustic microscopy applied to metallurgy. *Tribology Series*, 17, 315-322.
- [48] Demange, G., Zapolsky, H., Patte, R., & Brunel, M. (2017). A phase field model for snow crystal growth in three dimensions. *npj Computational Materials*, 3(1), 1-7.
- [49] Radhika, D., & Nesaraj, A. S. (2014). Chemical precipitation and characterization of multicomponent Perovskite Oxide nanoparticles—possible cathode materials for low temperature solid Oxide fuel cell. *International Journal of Nano Dimension*, 5(1), 1-10.
- [50] Raveau, B. (1986). Numerous structures of oxides can be built up from the  $\text{ReO}_3$ -type framework. *Proc. Indian Acad. Sci.(Chem. Sci.)*—1986.—52.—P, 67-101.
- [51] Trikalitis, P. N., Rangan, K. K., Bakas, T., & Kanatzidis, M. G. (2001). Varied pore organization in mesostructured semiconductors based on the  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  anion. *Nature*, 410(6829), 671-675.
- [52] Gaya, U. I. (2013). Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Springer Science & Business Media.
- [53] Valdes, L. B. (1954). Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2), 420-427
- [54] Vapaille, A., & Castagné, R. (1987). Dispositifs et circuits integressemiconducteurs. Physique et technologie. Paris:Dunod/Bordas.
- [55] Espiau de Lamaestre, R. (2005). Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres (argent et chalcogénures de plomb (Doctoral dissertation, Paris 11).
- [56] Fotsing, I. (2015). Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques.
- [57] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, 2(482), 580-632
- [58] Ramón-Azcón, J., Valera, E., Rodríguez, Á., Barranco, A., Alfaro, B., Sanchez-Baeza, F., & Marco, M. P. (2008). An impedimetric immunosensor based on interdigitated microelectrodes (ID $\mu$ E) for the determination of atrazine residues in food samples. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(9), 1367-1373.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [59] Xie, J., Xu, C., Kohler, N., Hou, Y., & Sun, S. (2007). Controlled PEGylation of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for reduced non-specific uptake by macrophage cells. *Advanced Materials*, 19(20), 3163-3166.
- [60] Chahi, A., Weber, F., Prévôt, L., & Lucas, J. (1993). L'Utilisation des Resines Echangeuses de Cations (Amberlite IRC-50H) dans la Dispersion et la Purification des Argiles des Roches a Carbonates, Phosphates et Sulfates. *Clay minerals*, 28(4), 585-601
- [61] GABRIELLI, C. (1994). Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P2210), P2210-1.
- [62] NDIAYE, M., BAKO, Z. N., ZERBO, I., DIENG, A., BARRO, F., & SISSOKO, G. DETERMINATION DES PARAMETRES ELECTRIQUES D'UNE PHOTOPILE SOUS ECLAIREMENT MONOCHROMATIQUE EN MODULATION DE FREQUENCE, A PARTIR DES DIAGRAMMES DE BODE ET DE NYQUIST
- [63] Talantikite, M. (2017). Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînée.
- [64] Casalot, A., Claverie, J., & Hagenmuller, P. (1973). Etude De La Conductivite Electrique Des Ferrites Oxyfluores A Structure Spinnelle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2), 347-354.
- [65] Haubenreisser, W. (1961). Zur Theorie der Elektronenleitung im stöchiometrischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kristall (Magnetit) oberhalb des Übergangspunktes  $T_u = 119,4^\circ \text{ K}$ . *physica status solidi (b)*, 1(6), 619-635.

# CHAPITRE II

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

---

### Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales

Dans cette partie nous allons montrer les différentes étapes expérimentales que nous avons réalisées au cours de ce travail. Pour l'élaboration de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode citrate afin de préparer les poudres de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ . L'acide citrique (AC) est utilisé comme agent de complexation. Les poudres ainsi synthétisées ont par la suite caractérisées par DRX, méthode de quatre points et l'UV-visible. Une étude électrochimique a été réalisée pour vérifier l'utilité des matériaux élaborés comme détecteurs de nitrates.

#### II.1. Elaboration des matériaux :

##### II.1.1. Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour la synthèse des solutions solide sont présentées dans le **tableau II.1**. Le tableau indique les formules chimiques, la masse molaire, la pureté et l'origine de différents réactifs utilisés dans la synthèse.

**Tableau II.1** : caractéristiques des réactifs utilisés :

Les réactifs	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	L'origine
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	99%	433.02	Biochem- chemopharma
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	98%	211.63	Biochem- chemopharma
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%	241.60	Biochem- chemopharma
$\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	291.03	Biochem- chemopharma
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	404.00	Sigma aldrich
Acide citrique	99%	195.12	Sigma aldrich
Solution nafion			Sigma aldrich
Nitrate de sodium	99.6%	84.99	VWR Prolabochemicals

##### II.1.2. Matériel utilisés

Dans ce travail nous avons utilisé une verrerie pour la synthèse de nos échantillons comme les béchers, éprouvette graduée, pipette, des petits cristallisoirs pour le séchage à basse température, verre de montre, des thermomètres, une balance, spatule, mortier, creuset en céramique, barreaux magnétiques, une plaque chauffante + agitation et un four a moufle pour le

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

traitement thermique a hautes températures. Le **tableau II.2** montre quelques outilles utilisés dans ce travail.

**Tableau II.2** : quelques outils utilisés dans la synthèse

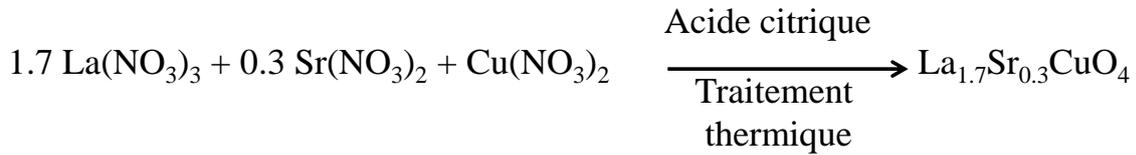
<p><b>Bécher</b> : une forme cylindrique on y met des poudres que nous avons pesées ajoute l'eau distillé et nous l'avons mis sur la plaque Le bécher utilisé lors des dosages ou titrages</p>	
<p><b>Four</b> : Après la combustion les spinelles sont calciner dans un four a moufle sous air de type linntherm</p>	
<p><b>Mortier</b> : c'est une outil permettant de broyer les produits finals avant le calciner</p>	
<p><b>Creuset en céramique</b> : est un pot en matériau réfractaire utiliser pour la fusion ou la calcination, elle est capable de résister mécaniquement à des températures supérieures sans polluer le métal en fusion ce qui le rend incassable, non explosif, ou déformable</p>	

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

---

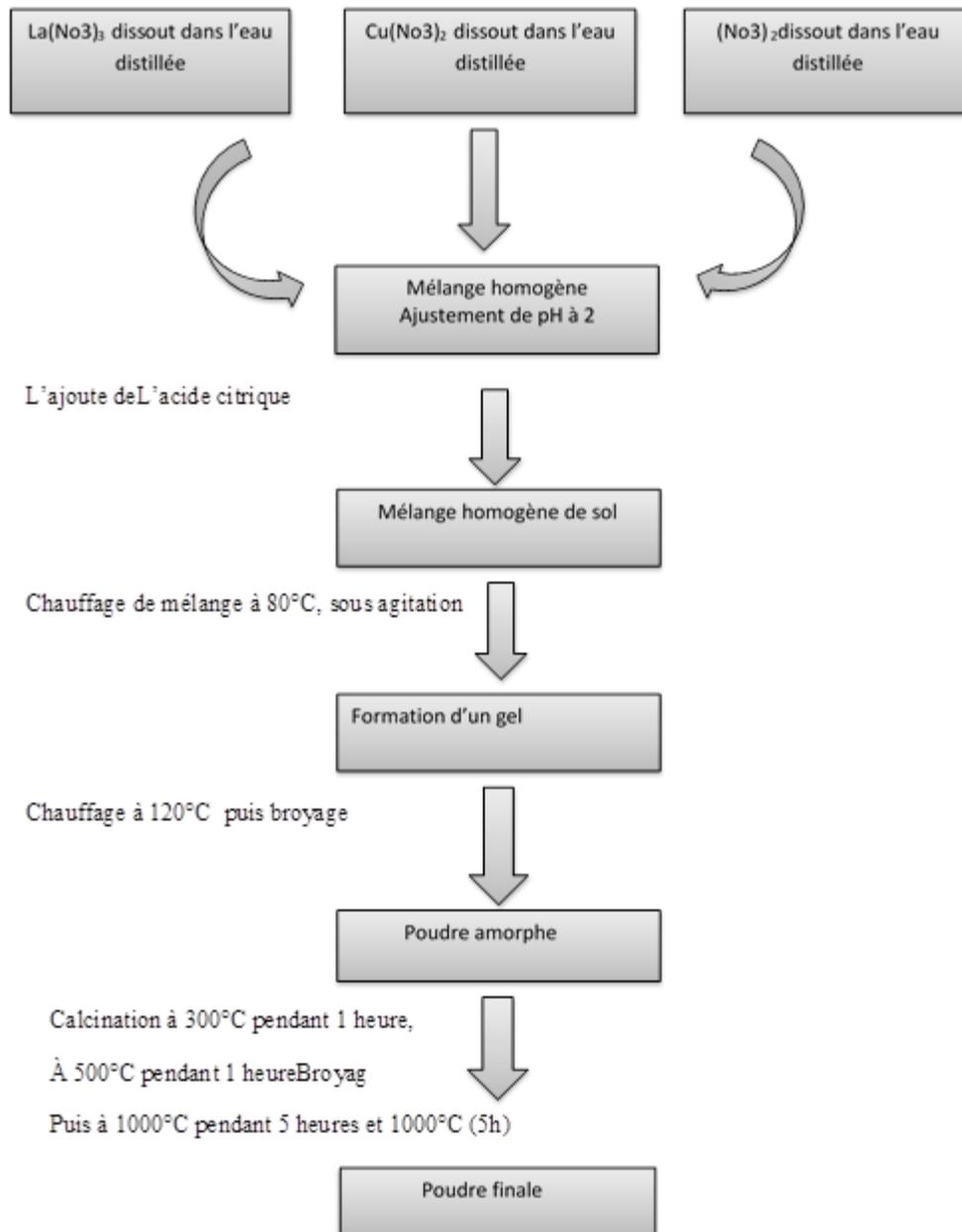
**II.1.3. Mode opératoire** : pour chaque matériau, la quantité désirée est fixé à 2 g.

Un exemple typique est celui de la préparation du cuprate  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$



### II.1.3.1. Synthèse des nanoparticules pures de $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ :

Dans un bécher nous avons dissous dans une moindre quantité d'eau distillée une quantité de nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , le nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et le nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  avec une agitation modérée à température ambiante. Une fois la solution est homogène, on ajoute l'acide citrique avec un rapport molaire de 2/1 par rapport au nombre total de moles des cations. La solution obtenue a ensuite été progressivement chauffée à environ 80 °C sur une plaque chauffante avec une agitation modérée. Après cette étape, le mélange est laissé chauffer à 75-80 °C jusqu'à la formation d'un gel. Pour bruler la partie organique, nous avons augmenté la température à environ de 120 °C. Par la suite, nous avons broyé et calciné le produit à différentes températures ; à 300° C pendant 1 h puis à 500 pour 1 h jusqu'à 1000° C pendant 5 h pour avoir le produit final. Le procédé de préparation peut être schématisé selon l'organigramme de la **figure II. 1**.



**Figure II.1 :** Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde LSCF

### II.2. Techniques de Caractérisation

Pour caractériser les matériaux obtenus sur le carbone vitreux et le cuivre, on a opté pour les méthodes : la diffraction des rayons X (DRX), la Méthode des 4 point et Uv-visible

#### II.2.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :

La diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux.

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

---

La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly-cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. Donc, c'est une technique de choix dans notre cas pour mieux déterminer les phases en présences ainsi que leur paramètre caractéristique.

### II.2.1. Taille moyenne de cristallites

#### Loi de Debye-Scherrer :

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Le choix des réflexions de  $2\theta$  supérieure à  $40^\circ$  est favorisé pour calculer la taille moyenne des cristallites.

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

$D_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å  
K : Constante égale à 0,9  
B : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian  
 $\theta$  : Angle de Bragg  
 $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite, est petite plus le pic de diffraction est large. Cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant que cette dernière comme sphérique.

La caractérisation par des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO (**figure II .2**) d'une anode en Cu de  $K.\alpha = 1,5405980 \text{ \AA}$ . Les paramètres du générateur sont 30 mA et 40 kV. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un intervalle de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $85^\circ$ . Les paramètres de maille de la structure spinelles ont été affinés à l'aide du logiciel Jana 2006



**Figure II. 2 :** Le diffractomètre XPERT-PRO utilisé pour l'enregistrement de diffractogrammes.

### II.2.2. Spectroscopie UV-visible

#### II.2.2.1 Préparation de solution

Dans un bécher nous mettons une quantité 0.1 g de matériau  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  et on ajoute environ 2 ml d'éthanol concentré. Le mélange, par la suite, est homogénéisé dans l'ultrason pendant 1 heure jusqu'à obtenir une solution colloïdale stable.

#### II.2.2.2 le montage

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type JENWAY 7315 montré sur la figure II.12 appartenant au Faculté de science exact département de physique de l'université de jijel.



**Figure II.3:** l'appareil d'UV-visible utilisé pour les mesures de l'absorbance et transmittance

L'appareil utilisé permet d'enregistrer l'absorbance et la transmittance en fonction de la longueur d'onde en nanomètre.

### II.2.3 Méthode des 4 points

#### II.2.3.1 Préparation de solution

Dans un bécher nous mettons une quantité de 0,5 g de matériau  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  et deux gouttes de l'éthylène glycol et le mélange obtenu ensuite homogénéisé dans l'ultrason pendant deux heures

Ensuite on met quelque goutte de mélange sur une surface de  $1\text{cm}^2$  du verre et laissé sécher comme le montre la figure II ; 10.



**Figure II.4** le mélange dans un verre de  $1\text{cm}^2$

#### II.2.3.2 Calcul de résistivité

Nous avons utilisé un résistivimètre de type "EPS-08 Alessi" (il est montré sur la Figure II.11). Il appartenant à la Faculté de science technique de l'université de Jijel. C'est un dispositif équipé de quatre pointes (en alliage de tungstène) alignées et équidistantes de 1 mm (*i.e.*  $S = 1\text{mm}^2$ ). L'échantillon met sur le porte d'échantillon, Le courant qui s'impose entre les pointes externes vaut 0.3 mA, quant aux pointes internes, elles servent à fournir la tension  $\Delta V$ .



**Figure II.5:** Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la résistivité des spécimens par la méthode de quatre pointes

### **II.3. Conditions de mesures électrochimiques :**

Les mesures électrochimiques que nous avons réalisées sont : voltampérométrie cyclique pour vérifier le potentiel de réduction des nitrates et spectroscopie d'impédance

Pour effectuer ces mesures électrochimiques nous avons préparé le montage de 3 électrode :

la solution dite électrolyte et trois électrodes sont ; électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE).

#### **II.3.1 Electrode de travail**

Nous avons préparé la solution de carbone vitreuse par le matériau  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Dans un petite bécher nous mettons une quantité de 8 mg de noir de carbone vitreuse et 3,4 mg de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (30% de la masse totale), puis on ajoute 2 goutte de solution nafion (0.25ml) et 10 gouttes d'eau distillée (environ 1.25 ml) qui a été inclus dans la proportion molaire 5 par rapport à la solution nafion. Le mélange obtenu est représenté dans la **Figure II.2** qui a été ensuite homogénéisé par ultrason pendant 1 heure (**Figure II.3**)



**Figure II.6.** Solution préparée



**Figure II.7.** Ultrason

Après cette étape, nous déposons une goutte du mélange sur la surface inférieure de la (figure II. 4) et laissons sécher pour quelques minutes.



**Figure II. 8 :** Cellule contient la solution du carbone vitreux



**Figure II. 9 :** l'électrode du carbone vitreux

### II.3.2. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est au calomel saturé « ECS » placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Son potentiel à 25°C est de 0,2445V/ENH

### II.3.3. Contre électrode (Electrode auxiliaire).

Nous avons utilisé une contre électrode formée d'une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique, sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très concentrées au voisinage de l'électrode de travail.

### II.3.4. Préparation des solutions :

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

---

### II.3.4.1. Préparation de PBS (solution saline tamponnée au phosphate, en anglais : *Phosphate-Buffered Saline*)

Dans une fiole nous avons dissous dans une moindre quantité d'eau distillée d'une manière successive, les quantités de 8 g de NaCl et 0,2 g de KCl puis les quantités de 1,44 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et 0,24 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Ensuite nous complétons par l'eau distillée jusqu'à 1 litre.

### II.3.4.2. Préparation de solution mère de $\text{NaNO}_3$

Le calculer de la masse de nitrate est :

$$m = C_1 \times V_1 \times M = 10^{-2} \times 250 \times 10^{-3} \times 84.99$$

$$m = 0.2124 \text{ g}$$

Donc dans une fiole, nous avons dissous dans une moindre quantité d'eau une quantité de 0.2124 g de  $\text{NaNO}_3$  et complété par PBS jusqu'au volume de 250 ml.

A partir de 100 ml de la solution mère, nous avons préparé des solutions filles.

### II.3.4.3. Préparation des solutions filles

Pour préparer des solutions de différent concentration à partir de solution mère on calcule les volumes nécessaires pour préparer 100 ml des concentrations :  $10^{-3}$   $10^{-4}$   $10^{-5}$   $10^{-6}$   $10^{-7}$   $10^{-8}$   $10^{-9}$  mol/l pour le matériau LSCF.

Préparation de solution  $C_2 = 10^{-3}$   $C_3 = 10^{-4}$  mol/l à partir de solution mère

$$C_2 = 10^{-3} C_1 V_1 = C_2 V_2 \text{ donc } V_1 = \frac{V_2 C_2}{C_1} = \frac{100 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 10 \text{ ml de solution mère + PBS jusqu'à 100 ml}$$

$$C_3 = 10^{-4} C_1 V_1 = C_3 V_3 \text{ alors } V_1 = \frac{C_3 V_3}{C_1} = \frac{10^{-4} \times 100}{10^{-2}} = 1 \text{ ml de solution mère + PBS jusqu'à 100 ml}$$

A partir de solution de  $C_3 = 10^{-4}$  on prépare les solutions  $C_4$  et  $C_5$  de concentration  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$

$$C_4 = 10^{-5} C_3 V_3 = C_4 V_4 \text{ alors } V_3 = \frac{C_4 V_4}{C_3} = \frac{10^{-5} \times 100}{10^{-4}} = 10 \text{ ml de solution fille de concentration } 10^{-4} + \text{PBS jusqu'à 100 ml}$$

$$C_5 = 10^{-6} C_3 V_3 = C_5 V_5 \text{ alors } V_3 = \frac{C_5 V_5}{C_3} = \frac{10^{-6} \times 100}{10^{-4}} = 1 \text{ ml de solution fille de concentration } 10^{-4} + \text{PBS jusqu'à 100 ml}$$

## Chapitre II : Condition et méthodes expérimentales

---

De cette façon, nous complétons le calcul des concentrations restantes. De cette manière aussi, nous préparons la solution du matériau LSCUO et nous calculons les concentrations de ces solutions.

### II.3.5. Montage

Les électrodes de référence au calomel saturée (ECS), contre-électrode en platine et l'électrode de travail de  $1 \text{ cm}^2$ . Ils sont plongés dans un bain d'électrolyte aqueux contenant  $\text{NaNO}_3$  à des concentrations adéquates (figure II.10). Le tout est gouverné par un micro-ordinateur grâce au logiciel d'application « Volta Master »

Le montage utilisé pour la détection des nitrates ainsi que leurs études électrochimiques sont représenté sur la figure II.11. Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat (Voltalab PGP201) permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.



**Figure II.10 :** les électrodes dans un bain électrolytique



**Figure II.11:** Montage global de l'installation

# CHAPITRE III

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats obtenus par les différentes techniques et méthodes que nous avons utilisées. Comme nous l'avons mentionné dans la partie expérimentale, la diffraction des rayons X, DRX, a été utilisée pour identifier les phases en présence ainsi que pour déterminer les paramètres cristallographiques comme la taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille. La spectroscopie UV-Vis a été aussi utilisée afin de vérifier le caractère semi-conducteur de nos échantillons à travers la détermination de la bande de gap. En réalité, ce paramètre non seulement utilisé pour vérifier le caractère semi-conducteur, mais il peut aussi donner une idée sur caractère des liaisons entre les éléments du matériau. La méthode de 4 points est utilisée pour mesurer la conductivité des échantillons, c'est une méthode complémentaire à la technique d'UV-Vis et la spectroscopie d'impédance. Cette dernière est utilisée pour la caractérisation, électrochimique et détection des nitrates via les mesures de méthode voltampérométrie cycliques.

### III.1.1 L'analyse par DRX.

Les diffractogrammes obtenus des deux matériaux  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$  sont, respectivement, représentés sur **la figure III.1.1** et **figure III.1.2**. On remarque que les phases sont bien cristallisées et les réflexions sont dans leurs positions caractéristiques normales par rapport au diffractogrammes calculés. Les diffractogrammes sont bien résolus et pratiquement aucune réflexion secondaire n'a été remarquée particulièrement pour le matériau  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ , qui se cristallise dans un système tétragonal avec un groupe d'espace (i4/mmm) [4].

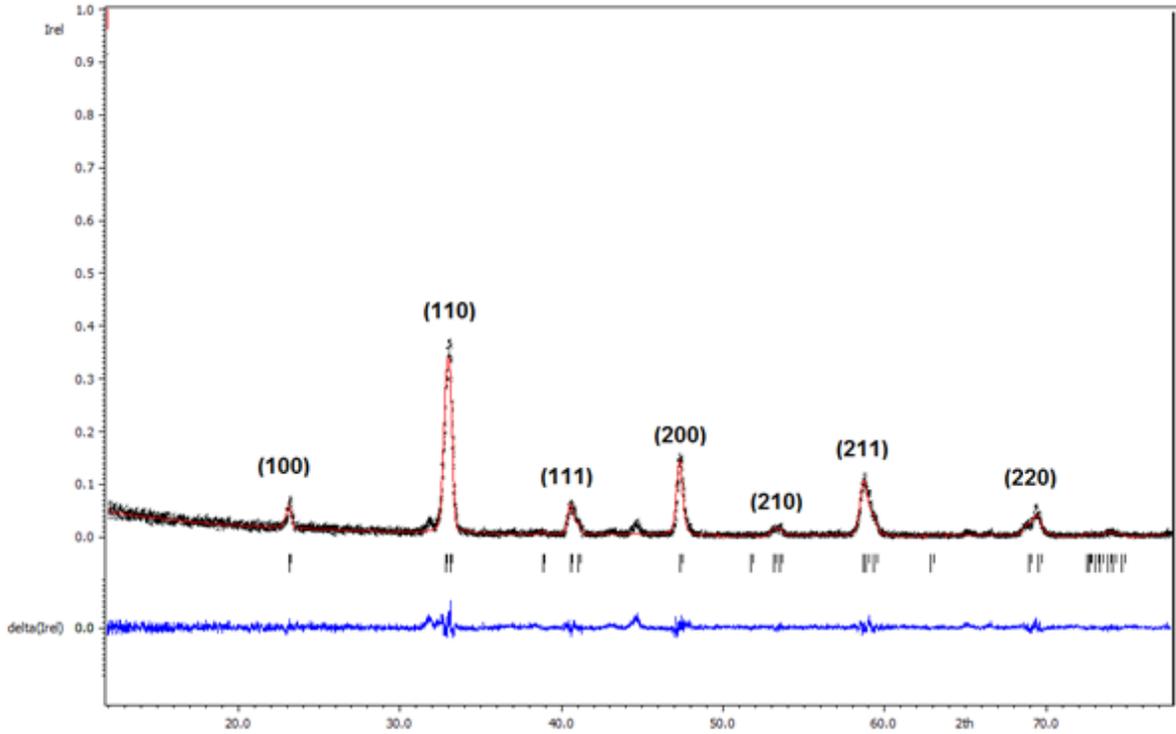


Figure III.1.1: diffractogramme de matériau  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

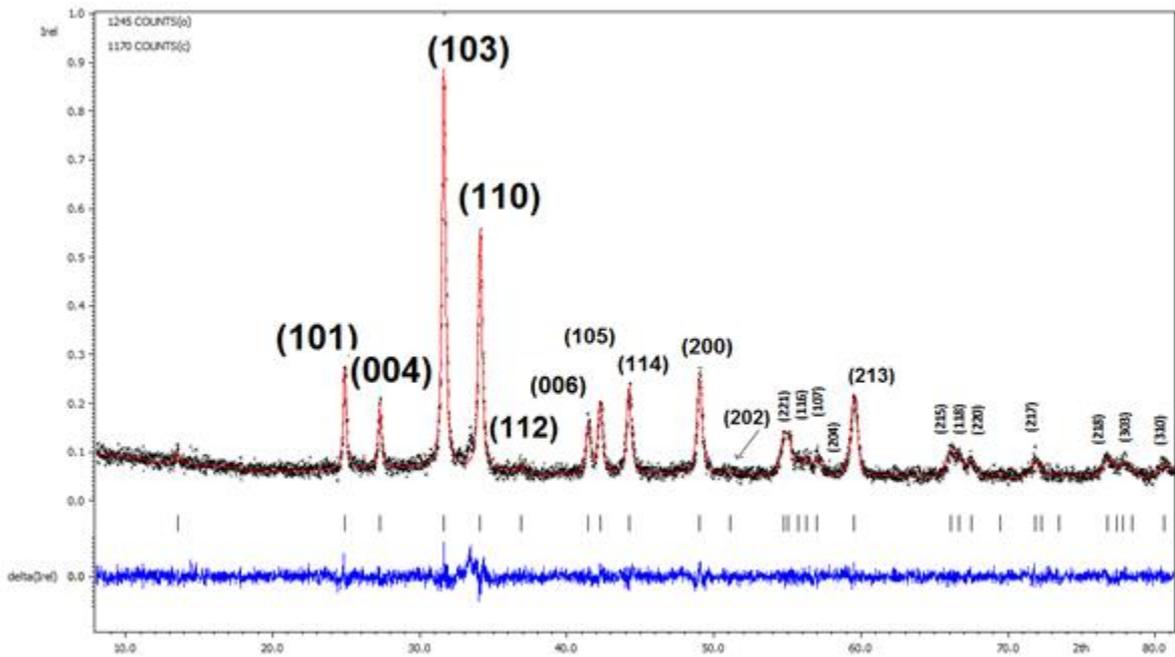


Figure III.1.2 : diffractogramme de matériau  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$

La comparaison des résultats de DRX avec ceux de la théorie [1-4] montrent que ces matériaux sont des pérovskites pures.

Pour le matériau  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ , il existe une petite réflexion à  $2\theta$  environ  $45^\circ$  qui est très probablement due à une impureté survenue lors de l'analyse. La phase de ce matériau cristallise dans le système rhomboédrique [66] et groupe d'espace (R-3C). [67] il est en accord avec la fiche de la banque des données (JCPDS 34-0394) [68].

### III.1.2 paramètres de la maille et taille moyenne des cristallites D :

Les paramètres de maille de structure tétragonal ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ) de matériau LSCUO et de structure rhomboédrique ( $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ) de matériau LSCF ont été affinés par le programme d'affinement Jana2006 et la taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant la relation de Debye-scherrer [69] par exemple, dans le cas du matériau LSCF les raies de (111), (200), (211) qui correspondent aux  $2\theta$  égale à  $40.626^\circ$ ,  $47.324^\circ$ ,  $58.798^\circ$  ont été prises pour l'estimation de la taille des cristallites. La figure III.1.3 explique la façon par laquelle nous avons déterminé les grandeurs de la relation de Debye-scherrer. A cet effet nous avons utilisé le programme origin6.0 pour déterminer ces grandeurs.

La formule de Debye-scherrer utilisée est la suivante :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1,38654}{\beta \cos \theta} \quad \text{III.1}$$

D : est la taille de cristallite,

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur de la réflexion et,

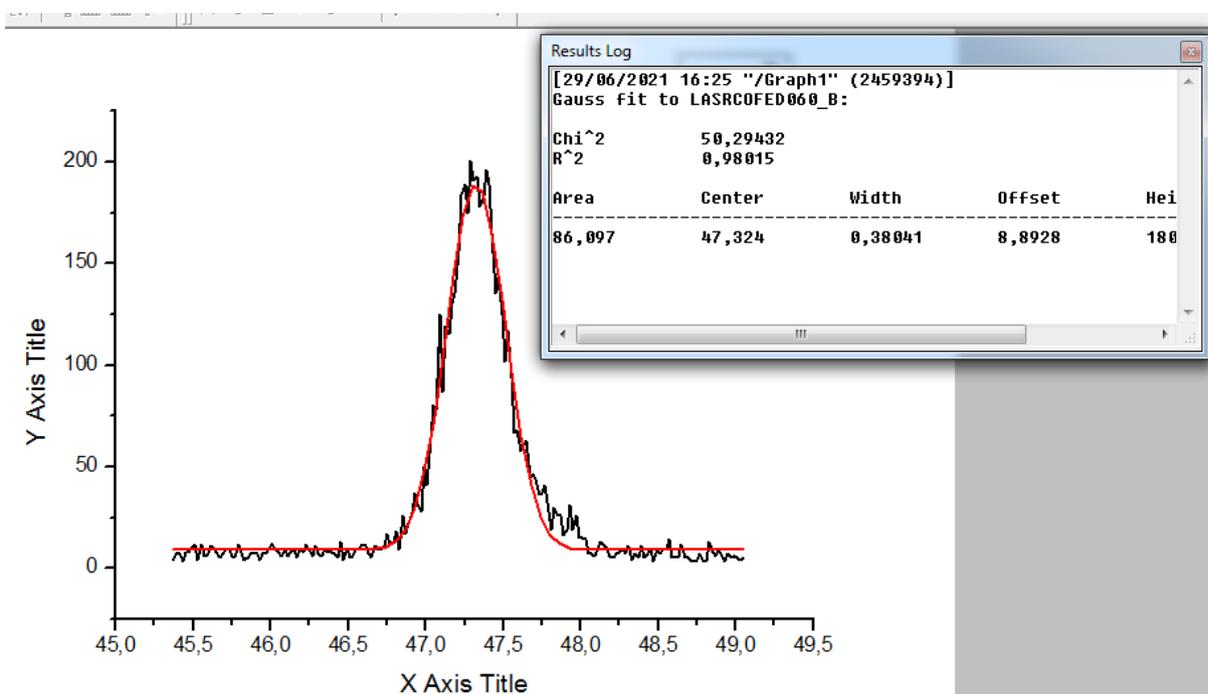
$\theta$  : est l'angle de Bragg.

Les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.1**

**Tableau III.1** : Paramètres cristallographiques des deux matériaux ; LSCF et LSCUO

Le composé	Paramètre de maille $a$ (Å)	Erreurs (Å)	Paramètre de maille $b$ (Å)	Erreurs (Å)	Paramètre de maille $c$ (Å)	Erreurs (Å)	<b>D (nm)</b>
LSCF	5,445927	0,001673	5,445927	0,001673	13,18477	0,00447	21,2
LSCUO	3,713501	0,000741	3,713501	0,000741	13,05933	0,00270	29,00

Les valeurs des paramètres de maille que nous avons trouvée sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [66-68].



**Figure III.1.3:** Exemple typique de la façon par laquelle le largeur à mi-hauteur et la position  $2\theta$  ont été prises à partir de la raie (200) du matériau LSCF.

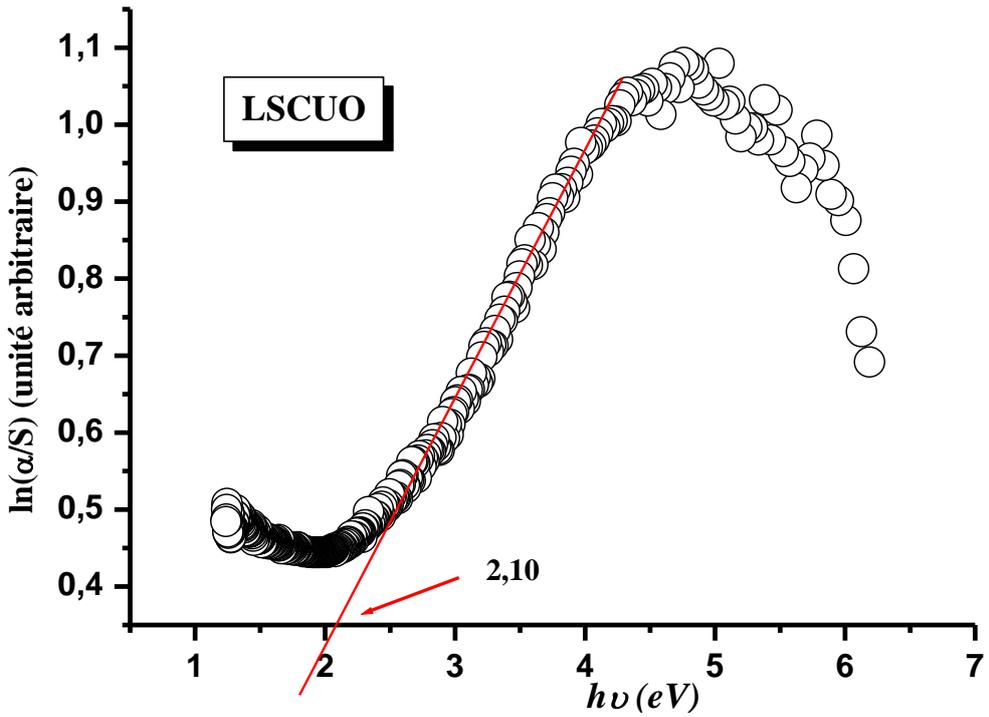
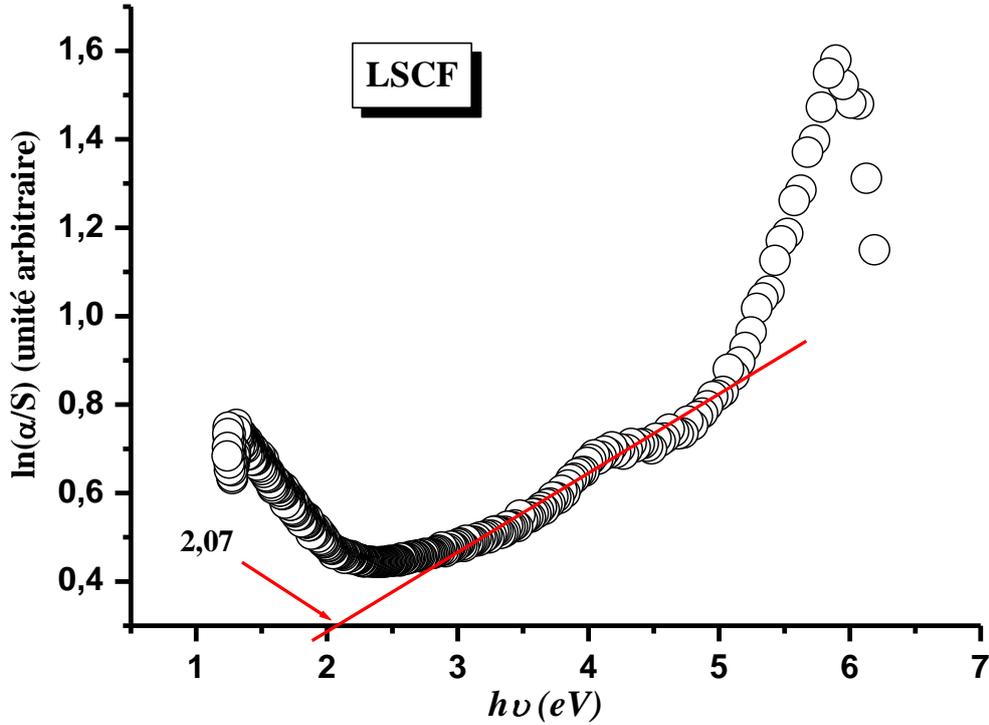
### III.2. Spectroscopie UV-visible :

La mesure de la bande interdite (gap d'énergie) pour les semi-conducteurs est très importante. C'est une caractéristique qui permet de savoir si le matériau pourrait photo-catalyser une réaction sous l'impact de la lumière, elle peut aussi indiquer la covalence des liaisons dans le matériau. À cet effet, nous avons mesuré les gaps d'énergie des matériaux pérovskites que nous avons élaborées dans le cadre de ce travail. . La figure III. 2. 1 donne les tracés de la variation du logarithme du rapport entre le coefficient d'absorbance et le coefficient de diffusion selon la relation de Kubelka-Munk :

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

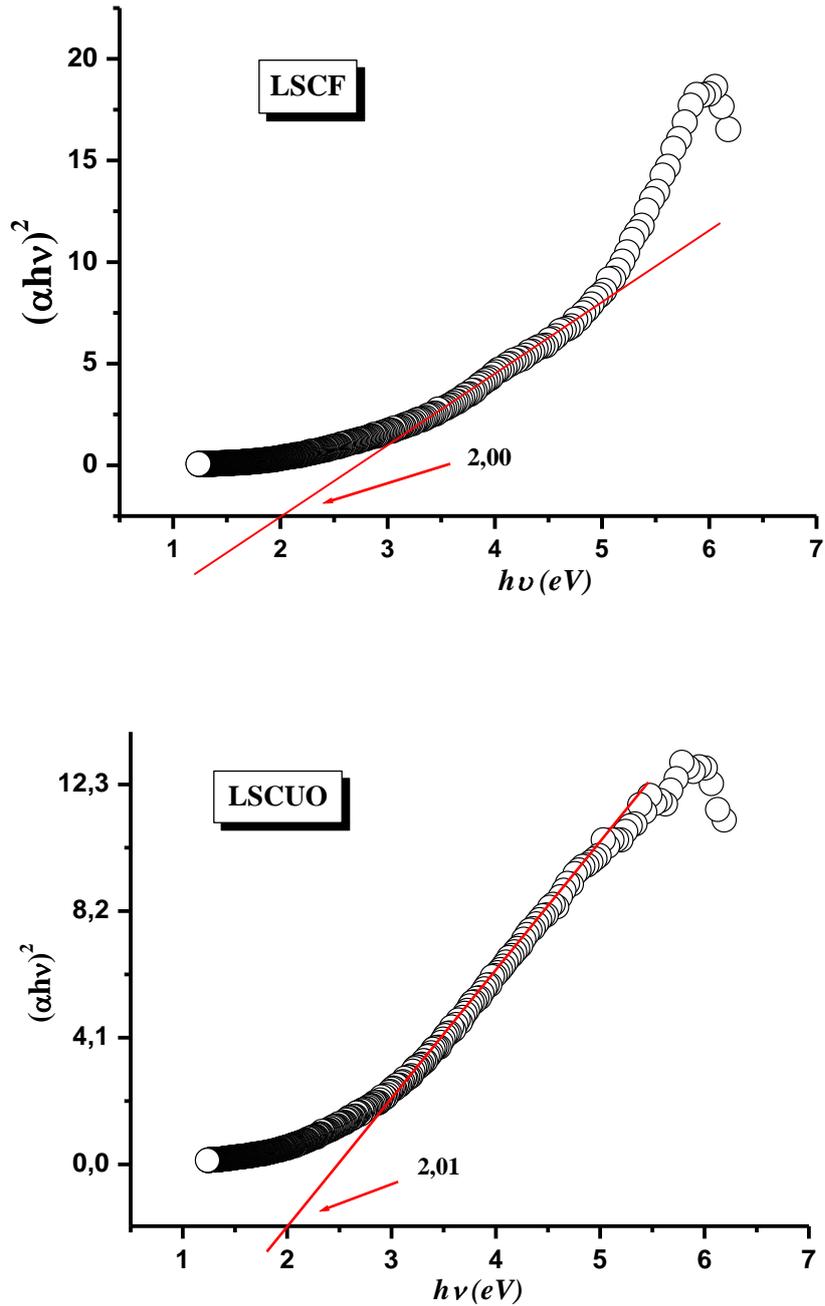
III - 2

Avec :  $\alpha$  est le coefficient d'absorbance,  $S$  est le coefficient de diffusion et  $R$  c'est la réflectance.  
 La réflectance représente la différence entre l'énergie totale incidente ( $h\nu$ ) et la somme de l'absorbance et la transmittance.



**Figure III. 2. 1 :** Variation de  $\ln (\alpha/S)$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  et détermination de la valeur du gap d'énergie des deux matériaux LSCF et LSCUO.

Pour vérifier la nature de la transition dans les deux matériaux, nous avons tracé, dans la **figure III.2.2**, la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ (en eV).du composé LSCUO et LSCF



**Figure III.2.2 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ (en eV).des matériaux LSCUO et LSCF et vérification de la valeur du  $E_g$ .

Il est bien évident que les valeurs de  $E_g$  extraites de la variation de  $\ln(\alpha/S)$  sont cohérentes avec celles de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ . Ceci signifie que la transition dans les deux matériaux est directe et la valeur de  $E_g$  est autour de 2 eV, c'est valeur intermédiaire entre le caractère covalent et le caractère ionique des liaisons entre les anions et les cations.

Les résultats des matériaux sont regroupés dans le **Tableau III.2.1** et **Figure III.2.3**. Il est bien évident que ces matériaux appartiennent à la famille des semi-conducteurs car les valeurs des gaps d'énergie sont faibles 2.12eV et 2.18eV. Donc, ces matériaux peuvent avoir un rôle photo-catalytique dans le visible

**Tableau III.2.1** : valeurs de gap d'énergie des matériaux

Matériau	LSCF	LSCUO
Valeur du gap(eV)	2.07	2.10

Schéma du gap

Les isolants tendent à avoir une prédominance des liaisons ioniques, c'est-à-dire le nuage électronique dans le composé est fortement attiré vers les atomes les plus électro-négatifs comme l'oxygène dans les matériaux oxydes. Dans ce cas il est difficile voire impossible de faire déplacer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les semi-conducteurs tendent à avoir une prédominance en liaisons covalentes ; c'est-à-dire le nuage électronique réparti d'une manière presque équivalente autour des cations et les anions. Dans ce cas le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ne demande pas beaucoup d'énergie. Néanmoins, certains semi-conducteurs ont un caractère commun, ils sont partiellement ioniques et partiellement covalents.

Sur la base de ce qui précède, on peut dire que le cuivre augmente légèrement de caractère ionique des liaisons entre les cations et les anions de l'oxygène dans le matériau  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}$ .

L'introduction de cobalt et de fer à la place du cuivre fait diminuer le gap d'énergie, donc, il confère au matériau un caractère plutôt covalent

### III.3. Méthode des quatre points

Comme nous l'avons mentionné dans la partie théorique, la méthode des quatre points donne la valeur de courant et de tension, qui est très importante pour mesurer la valeur de conductivité. C'est une caractéristique qui permet de savoir si le matériau est conducteur, semi-conducteur ou isolant.

Les résultats des matériaux LSCuO et LSCF sont regroupés respectivement dans le **tableau III.3.1**

**Tableau III.3.1** : les résultats de matériau LSCuO et LSCF

Data Sheet LSCuO				Data Sheet LSCF			
Points	Current	Voltage	Resistance	Points	Current	Voltage	Resistance
0	3.000000E-3	493.963146E-3	164.654382E+0	0	3.000000E-3	1.846334E+0	615.444600E+0
1	3.556000E-3	471.863894E-3	132.695133E+0	1	3.556000E-3	1.817377E+0	511.073262E+0
2	4.111000E-3	448.562827E-3	109.112826E+0	2	4.111000E-3	1.788101E+0	434.955359E+0
3	4.667000E-3	424.726667E-3	91.006357E+0	3	4.667000E-3	1.759107E+0	376.924628E+0
4	5.222000E-3	400.801251E-3	76.752442E+0	4	5.222000E-3	1.730125E+0	331.314663E+0
5	5.778000E-3	379.665345E-3	65.708782E+0	5	5.778000E-3	1.701629E+0	294.501379E+0
6	6.333000E-3	356.465255E-3	56.286950E+0	6	6.333000E-3	1.672449E+0	264.084870E+0
7	6.889000E-3	333.055096E-3	48.345928E+0	7	6.889000E-3	1.643611E+0	238.584873E+0
8	7.444000E-3	309.800009E-3	41.617411E+0	8	7.444000E-3	1.614919E+0	216.942421E+0
9	8.000000E-3	286.522834E-3	35.815354E+0	9	8.000000E-3	1.585986E+0	198.248249E+0

### III.3 Calcul de la conductivité :

la conductivité a été calculée selon la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S}$$

$$e = 25 \mu\text{m} = 25 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$S = 1 \text{ cm}^2$$

La conductivité mesurée est dans le **tableau III.3.2** suivant :

Point	Résistance (LSCF)	Résistance (LSCUO)	$\sigma$ (LSCF)	$\sigma$ (LSCUO)
0	615.444600	164.0654382	4.0621 $\times 10^{-6}$	1.52378 $\times 10^{-5}$
1	511.073262	132.695133	4.8916 $\times 10^{-6}$	1.8840 $\times 10^{-5}$
2	434.955359	109.112826	5.74771 $\times 10^{-6}$	2.2912 $\times 10^{-5}$
3	376.924628	91.006357	6.63262 $\times 10^{-6}$	2.7470 $\times 10^{-5}$
4	331.314663	76.752442	7.5456 $\times 10^{-6}$	3.2572 $\times 10^{-5}$
5	294.501379	65.708782	8.4889 $\times 10^{-6}$	3.8804 $\times 10^{-5}$
6	264.084870	56.286950	9.4666 $\times 10^{-6}$	4.4415 $\times 10^{-5}$
7	238.584873	48.345928	1.0478 $\times 10^{-5}$	5.1710 $\times 10^{-5}$
8	216.942421	41.617411	1.1523 $\times 10^{-5}$	6.0071 $\times 10^{-5}$
9	198.24249	35.815354	1.2610 $\times 10^{-5}$	6.9802 $\times 10^{-5}$

$\sigma$  moyenne de LSCF =  $8.1446 \times 10^{-6}$

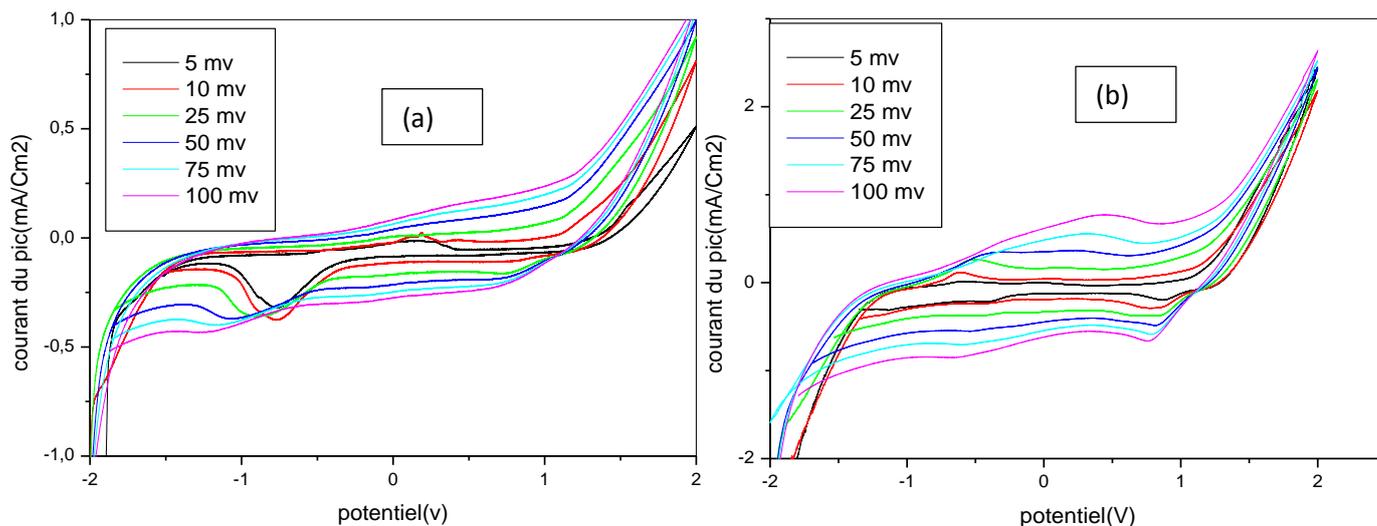
$\sigma$  moyenne de LSCuO =  $38.18338 \times 10^{-5}$

1- On remarque que la conductivité du matériau augmente avec la diminution de la résistance.

2- le matériau LSCUO à une conductivité plus grande que la conductivité de LSCF. Donc le matériau LSCUO est le matériau le plus conducteur à cause de la présence de cuivre qui est un bon conducteur.

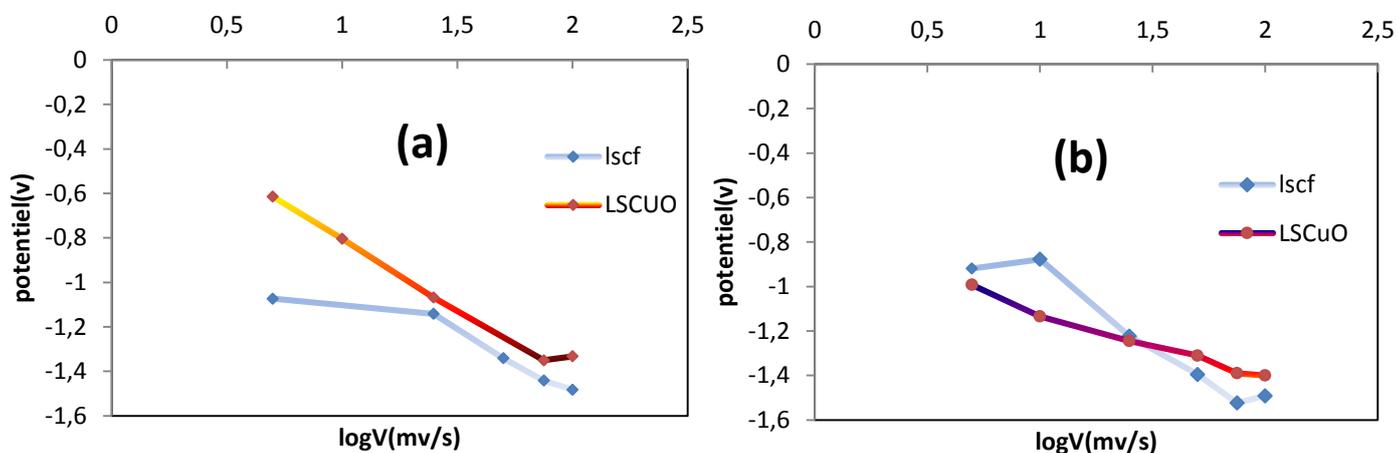
#### III.4. La détection de nitrate par voltampérométrie cyclique

##### III.4.1 On Tracer la courbe de courant en fonction de potentiel a une même concentration de deux matériaux



**Figure III.4.1 :** voltammogrammes cyclique a des différentes vitesses de (a)= LSCuO et (b)=LSCF à une concentration  $C=10^{-8}$ .

**III.4.2 On Tracer la courbe de potentiel en fonction de vitesse a des concentrations fixées.**

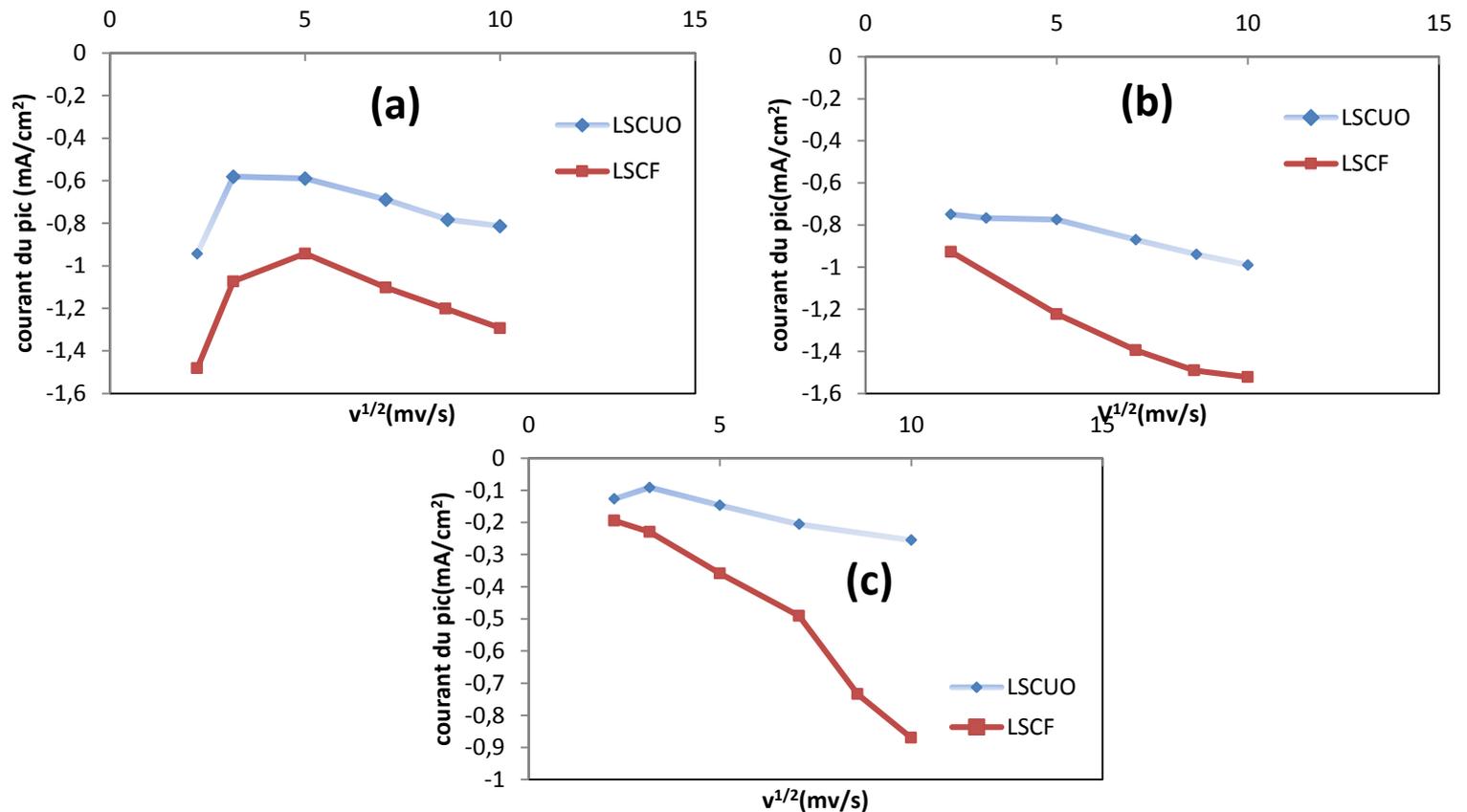


**Figure III.4.2 :** Evolution de potentiel de pic en fonction de Logarithme de la vitesse de matériaux LSCF et LSCuO a des concentrations : (a) $=10^{-2}$ , (b)  $=10^{-6}$ , (c)  $=10^{-8}$

D'après les courbes :

On voit que la variation du potentiel en fonction de  $\log v$  est un droit de pente négatif, ce qui signifie que la réaction est lente et le système est irréversible.

### III.4.3 On Tracer la courbe de courant du pic en fonction de vitesse a des concentrations fixées :

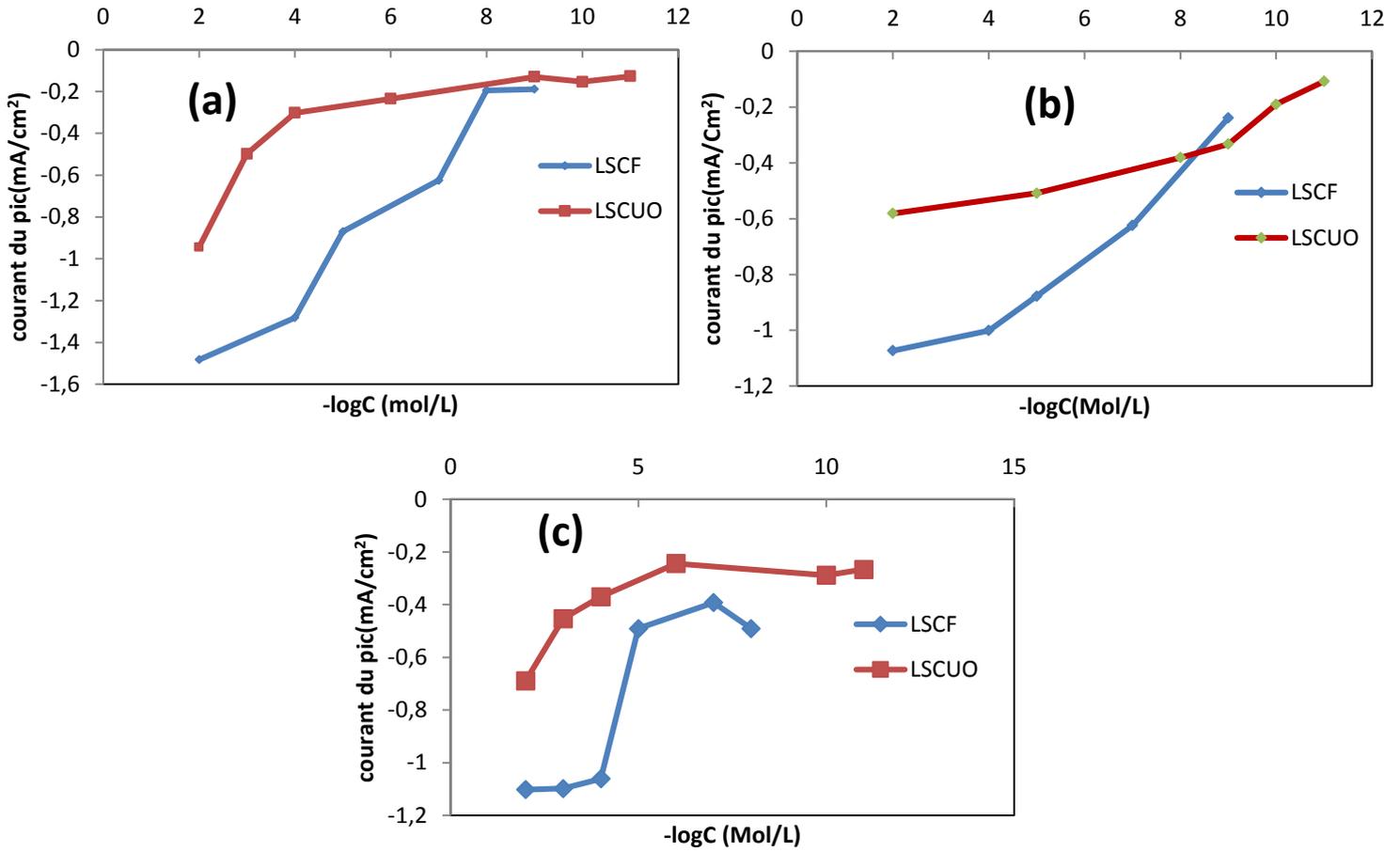


**Figure III.4.3 :** Evolution du courant du pic en fonction de Racine carrée de la vitesse de matériaux LSCF et LSCuOa des concentrations : (a) concentration maximale, (b) concentration intermédiaire, (c) concentration minimale

On remarque que :

Les tracés de courant du pic en fonction en fonction de  $V^{1/2}$  sont pas des droites montrant que la réaction n'est pas contrôlée par diffusion de plus, la variation est de forme gaussian tourné vers l'axe des courant de pic signifiant la présence d'une réaction chimique accompagnée à la réaction électrochimique

### III.3.4 On Tracer la courbe de courant en fonction de concentration a des vitesses fixes.



**Figure III.4.4 :** tracés d'alibration du courant cathodique à partir de la réduction du nitrate en fonction de moins Logarithme concentration de matériaux LSCF et LSCuO a des vitesses (a) v=5, (b) v=10, (c) v=50mv

Le courant du pic augmente avec l'augmentation de la concentration abaissant à la loi de remdlevick décrite comme suit :

$$I_p = K A n^{3/2} D^{1/2} V^{1/2} C$$

K : constant = 269000

A : aire de la surface de l'électrode en cm<sup>2</sup>

n : le nombre d'électron échangés à l'électrode

D : coefficient de diffusion en cm<sup>2</sup>/s

V : vitesse de balayage en V/s

C : concentration en mol/cm<sup>3</sup>

Quelques soit la vitesse de balayage le matériau LSCuO montre les meilleures propriétés électrochimiques, probablement dû à la présence de plusieurs facteurs telle que :

- Structure cristalline : qui est proche à celle de LSCF.
- Morphologie : (ce n'est pas détaillé ici)
- La présence de cuivre : qui est un bon catalyseur

D'après les courbes de voltammogrammes nous remarquons que :

Des niveaux de nitrate ont été détectés dans l'échantillon d'eau qui nous le diluant par la solution PBS. La solution a été enrichie avec le niveau de nitrate accédé via protocole standard.

Les nitrates sont détectés par Le capteur qui contient le matériau LSCUO à [-0.7 -1.5] v et à [-0.5 -1] v pour le matériau LSCF.

La technique de voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour caractériser électrodes GC. Le CV a été enregistré et le graphique d'étalonnage a été construit pour diverses concentrations de nitrate entre  $10^{-2}$  et  $10^{-9}$  mol/l pour LSCF et  $10^{-2}$  et  $10^{-11}$  mol/l pour LSCUO.

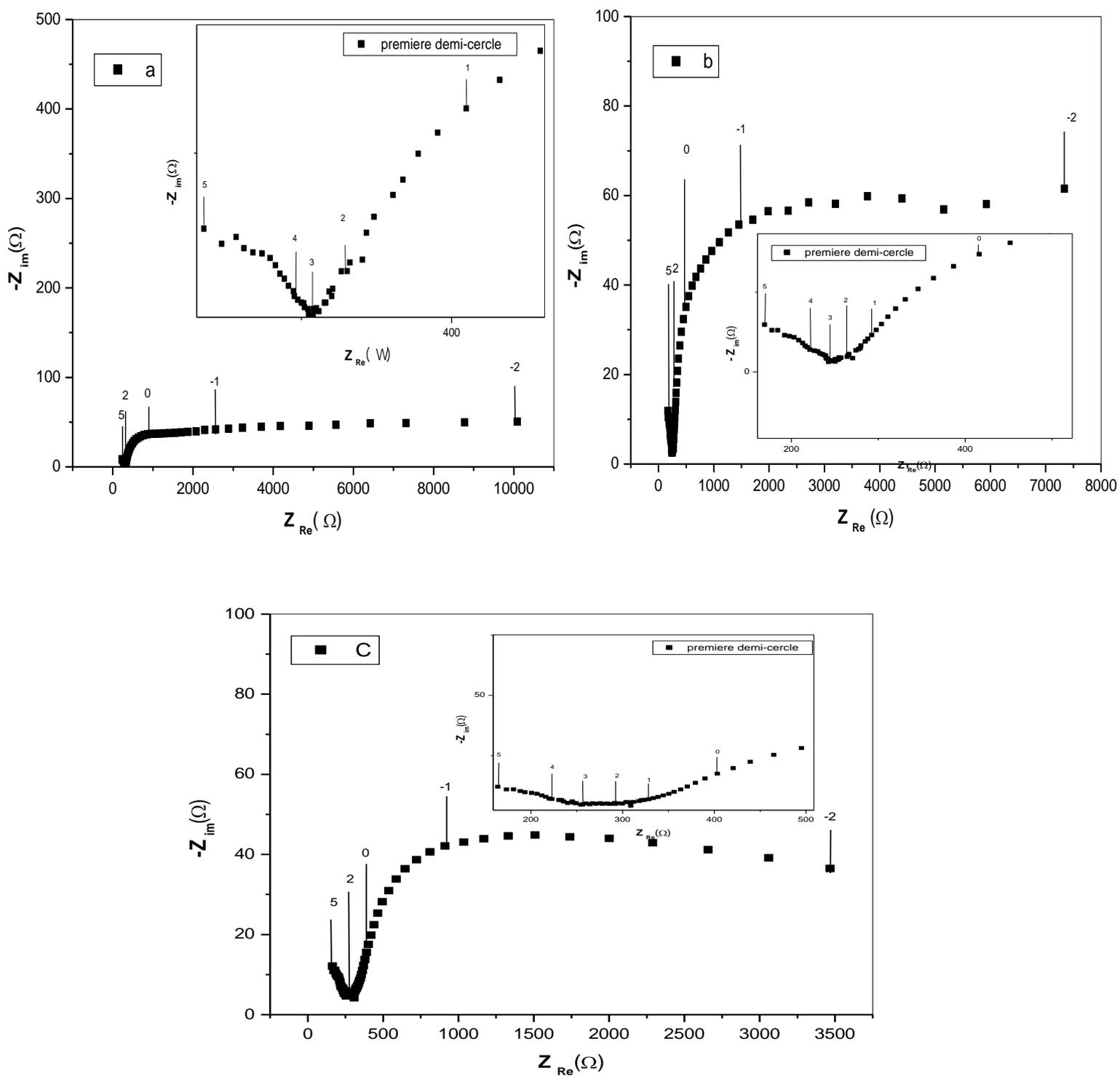
Le capteur de LSCUO était caractérisé par une faible limite de détection  $10^{-11}$  mol/L, haute sensibilité et large plage de détection linéaire. En conséquence, La réponse des capteurs de matériau LSCUO pour le nitrate est mieux que celle de LSCF.

Donc le capteur LSCUO les performances étaient meilleures que celles obtenues Capteur de LSCF.

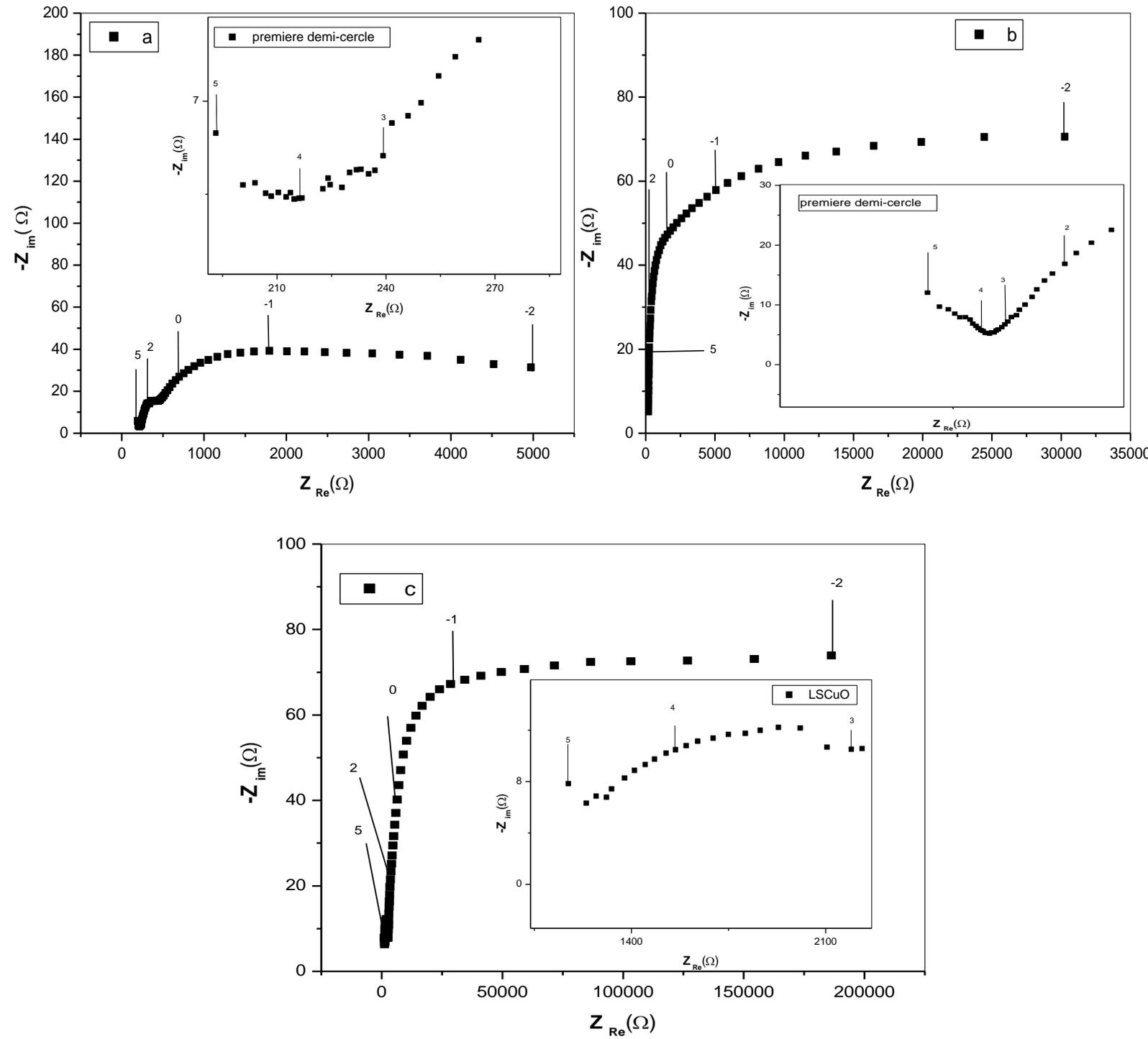
### III.5 les mesures d'impédances

Les mesures d'impédance ont été réalisées en présence de la molécule électroactive a différente concentration pour les deux capteurs LSCF et LSCuO dans la gamme de fréquence située entre  $10^5$  et  $10^{-2}$  Hz et une amplitude de 1000 mv.

Les diagrammes de Nyquist relatifs à la solution nitrant à concentration  $10^{-2}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  M dans le cas des deux matériaux LSCF et LSCuO sont représentés dans **les figures III.5.1** et **III.5.2** respectivement.



**Figure III.5.1 :** Les diagrammes de Nyquist relatifs à la solution nitratent à concentration ( $a=10^{-2}$ ), ( $b=10^{-6}$ ) et ( $c=10^{-8}$ ) M de matériau LSCF

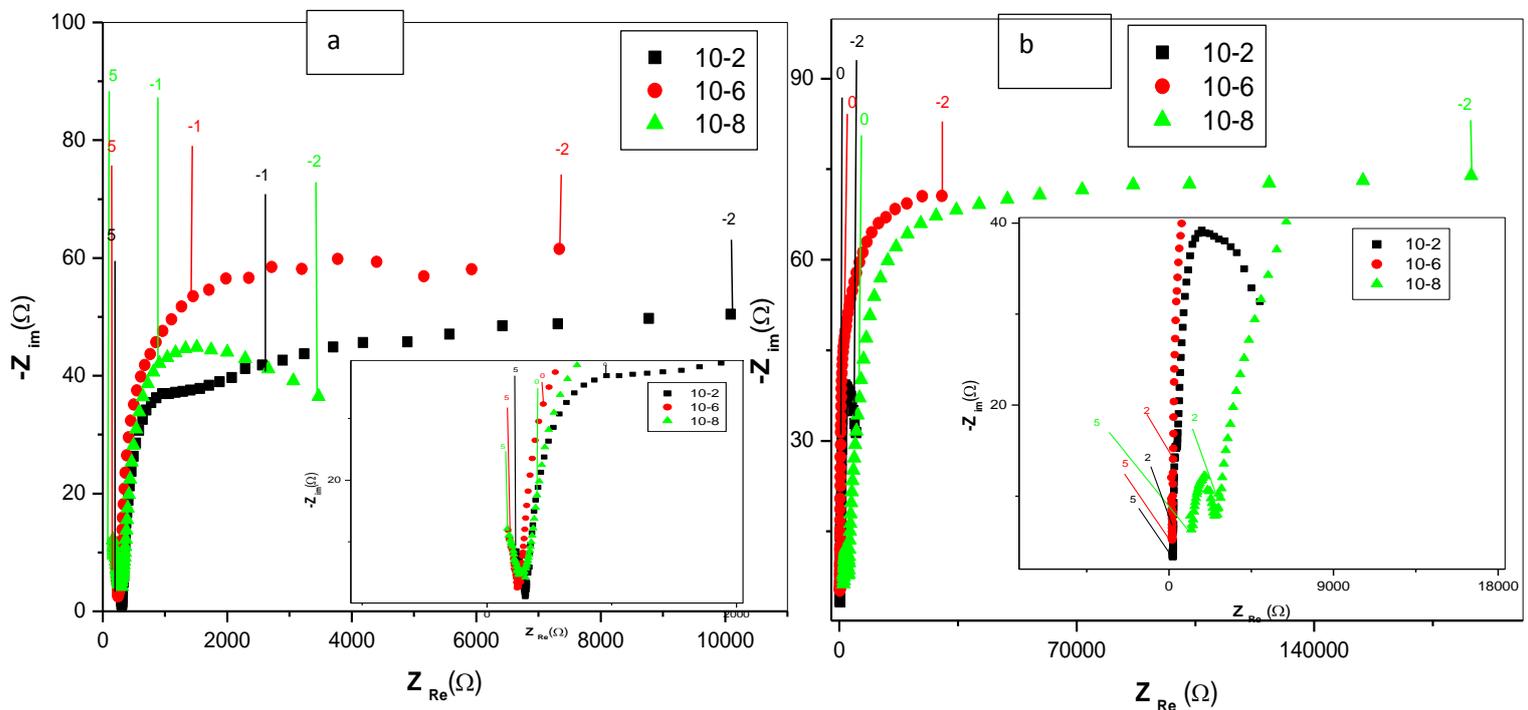


**Figure III.5.2 :** Les diagrammes de Nyquist relatifs à la solution nitraté à concentration ( $a=10^{-2}$ ), ( $b=10^{-6}$ ) et ( $c=10^{-8}$ ) M de matériau LSCuO

On constate que les diagrammes des Nyquist montrent deux demi-cercles situés dans deux zones de fréquence : une à haute fréquence [ $10^5$  -  $10^3$  Hz] et une autre à basse fréquence [ $10^3$  -  $10^{-2}$  Hz]

Les deux demi-cercles représentent la réponse de l'électrode autrement dit la polarisation de l'électrode composé des phénomènes de transfert de charge, adsorption et diffusion ... etc

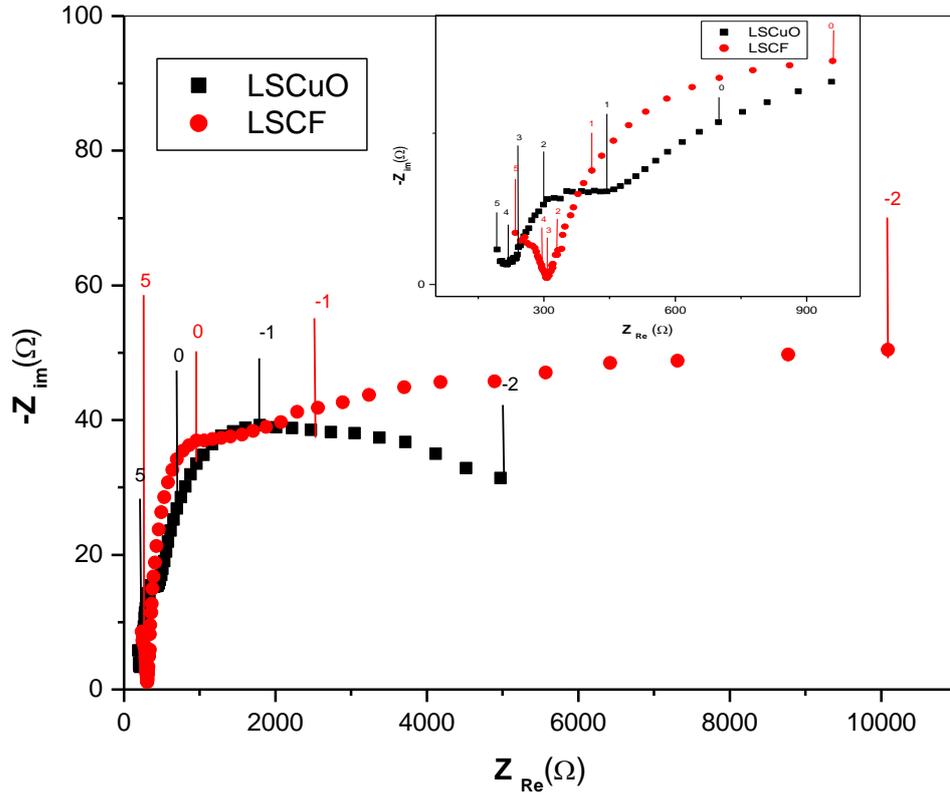
Pour mieux comprendre l'influence de la concentration des espèces étudiées le tracé des diagrammes de Nyquist pour les trois concentrations regroupées pour les deux matériaux LSCF et LSCuO est représentés sur **la figure III.5.3**.



**La figure III.5.3:** diagrammes de Nyquist pour les trois concentrations regroupées pour les deux matériaux (a= LSCF) et (b=LSCuO)

D'après les résultats du diagramme de Nyquist, il est clair de noter que lors de l'augmentation de la concentration du nitrates la résistance signifiant qu'il y a une adsorption d'espace électroactive et non conductrice linéairement. Ainsi la conductivité du matériau.

A la fin de cette étude, une comparaison entre les deux matériaux et leurs réponses, **la figure III.5.4** représente le diagramme de Nyquist correspondant aux matériaux LSCF et LSCuO en présence nitrate à une concentration fixe ( $10^{-2}$ ).



La figure III.5.4 représente le diagramme de Nyquist pour les deux matériaux LSCF et LSCuO en présence nitrate à une concentration fixe ( $10^{-2}$ ).

Le phénomène de transfert de charge à la surface du LSCF est plus favorable que dans le cas du LSCuO, se traduisant par des valeurs des résistances de transfert de charge faible.

Le tableau III.5.1 illustre les valeurs de résistance de polarisation des deux matériaux LSCF et LSCuO

Matériaux concentration	$10^{-2}$			$10^{-6}$			$10^{-8}$		
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>p</sub>
LSCF	306	9782	10088	215.95	4757.05	4973	254.02	3211.98	3466
LSCuO	217	4756	4973	181.35	30066.65	30248	2565	183757	186322

D'après le tableau ci-dessous (Le tableau III.5.1) on constate que les résistances de polarisation relatifs aux matériaux LSCu son plus grandes que celles le matériau LSCF a basses concentration. Cette logique change a des concentration plus élevées.

Les nitrates s'absorbent sur la surface des matériaux diminuant leurs conductivités. Dans le cas du LSCu les nitrates couvrent les sites de conduction électronique en rendant le matériau plus résistif à des concentrations plus élevées ( $10^{-2}M$ )

Les espèces nitrates couvrent les sites de LSCF en le rendant moins conducteur que LSCu

**Les références :**

[66] Dumaisnil, K., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., Roussel, P., Minaud, S., ... & Carru, J. C. (2014). Synthesis and characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  films for solid oxide fuel cell cathodes. *Thin Solid Films*, 553, 89-92

[67] Zhang, X., Zhang, W., Zhang, L., Meng, J., Meng, F., Liu, X., & Meng, J. (2017). Enhanced electrochemical property of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  as cathode for solid oxide fuel cell by efficient in situ polarization-exsolution treatment. *Electrochimica Acta*, 258, 1096-1105.

[68] Mater, A., Othmani, A., Boukhachem, A., & Madani, A. (2020). Cathode Performance Study of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  with Various Electrolyte-Doped Ceria  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.17}\text{Ln}_{0.03}\text{O}_{1.9}$  for IT-Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Electronic Materials*, 49, 4123-4133.

[69] Radhika, D., & Nesaraj, A. S. (2014). Chemical precipitation and characterization of multicomponent Perovskite Oxide nanoparticles—possible cathode materials for low temperature solid Oxide fuel cell. *International Journal of Nano Dimension*, 5(1), 1-10.

## Conclusion générale

---

### CONCLUSION GENERAL :

Dans ce travail nous avons réalisé la synthèse par voie sol-gel des matériaux  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (noté LSCF) et le cuprate de lanthane  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$  (noté LSCUO) et nous l'avons caractérisé par DRX, UV-VIS et la méthode des quatre points. Leurs utilisations comme détecteurs de nitrates ont été suivies par la voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance.

Le manuscrit est réparti en trois grandes parties, le premier chapitre renferme une partie consacrée à la revue bibliographique autour des oxydes mixtes ; leurs méthodes de préparation, caractérisation et quelques domaines d'application. Cette partie contient aussi une brève étude théorique sur les capteurs, qui nous a permis de comprendre les principales méthodes de leurs préparations et le mode de leur fonctionnement. Le deuxième chapitre est consacré aux travaux expérimentaux réalisés ; élaboration des matériaux et caractérisation. Dans le dernier chapitre nous avons donné une détaille sur structure, caractère et comportement électrochimique des matériaux élaborés.

La DRX a montré que les deux matériaux LSCF et LSCUO sont extrêmement purs et se cristallisent dans les systèmes rhomboédrique et tétragonal dont les groupes d'espaces sont  $R\bar{3}c$  (167) et  $I4/mmm$  (139), respectivement. La DRX nous a permis aussi de calculer la taille moyenne des cristallites, qui est de 21,2 nm pour le matériau LSCF et 29 nm pour le matériau LSCUO. Un caractère semi-conducteur a été identifié pour chacun des deux matériaux par la technique d'UV-visible ainsi que le caractère intermédiaire covalent-ionique. La méthode des quatre points a révélé que le matériau LSCUO est plus conducteur que le matériau LSCF, probablement à cause de la présence de cuivre dans la composition du premier. La voltampérométrie cyclique nous a permis de détecter des niveaux de nitrate dans les solutions aqueuses diluées par une solution de tampon phosphate salin symbolisé par PBS (*Phosphate-buffered saline*). En fin, par la spectroscopie d'impédances nous avons constaté que les diagrammes des Nyquist montrent deux demi-cercles et les espèces nitrates couvrent des sites dans le matériau LSCF en le rendant moins conducteur que le matériau LSCUO.

## Résumé

Le but de ce travail était la détection de nitrates par des électro-capteurs à base de pérovskite de cobalt et du cuivre. A cet effet, nous avons préparé deux oxydes mixtes ; la cobaltite de lanthane  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  (symbolisé par LSCF) et la cuprate de lanthane  $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$  (symbolisé par LSCUO). Pour la préparation, nous avons utilisé la méthode sol-gel (méthode citrate). La diffraction des rayons X a montré que le matériau LSCF cristallise dans un système rhomboédrique, alors que le matériau LSCUO cristallise dans un système tétragonal. L'analyse par UV-visible et la méthode des quatre points ont révélé que chacun de ces matériaux a un caractère mixte; c'est-à-dire ionique covalent. L'étude électrochimique via la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance a montré l'efficacité de ces deux matériaux dans la détection des nitrates dans les solutions aqueuses.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو الكشف عن النترات عن طريق الاستشعار بواسطة مواد كهروكيميائية تعتمد على بيروفسكيتات الكوبالت والنحاس مع اللانثان. لهذا الغرض، قمنا بإعداد اثنين من الأكاسيد المختلطة؛ كوبالتيت اللانثان  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  (يرمز له بـ LSCF) و كوبرات اللانثان  $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$  (يرمز له بـ LSCUO). بالنسبة للتحضير، استخدمنا طريقة صول - جل (طريقة السترات). أظهر حيود الأشعة السينية أن المركب LSCF يتبلور في نظام معيني الشكل، بينما يتبلور المركب LSCUO في نظام رباعي الزوايا. كما كشف التحليل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وطريقة النقاط الأربع أن كل مادة من هذه المواد لها طابع مختلط؛ أي تساهمية - أيونية. كما أظهرت كذلك الدراسة الكهروكيميائية باستخدام طريقة قياس الفولت - امبير الدورية والتحليل الطيفي للمقاومة العالية ان هاتين المادتين لهما قدرة عالية في الكشف عن النترات في المحاليل المائية.

## Abstract

The aim of this work was the detection of nitrates by electro-sensors based on cobalt and copper perovskites. For this purpose, we have prepared two mixed oxides; lanthanum cobaltite  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  (symbolized by LSCF) and lanthanum cuprate  $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$  (symbolized by LSCUO). For the preparation, we used the sol-gel method (citrate method). X-ray diffraction showed that the LSCF material crystallizes in a rhombohedral system, while the LSCUO material crystallizes in a tetragonal system. UV-visible analysis and the four-point method revealed that each of these materials has a mixed character; that is, ionic covalent. The electrochemical study using cyclic voltamperometry and impedance spectroscopy has shown the effectiveness of these two materials in the detection of nitrates in aqueous solutions.