

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel

Faculté des Sciences Exactes et Informatique



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme

Master en chimie

Option : Chimie des Matériaux

Intitulé :

**Elaboration, caractérisation et étude des propriétés
électrochimiques de matériaux composites Spinelle-Nickelâtes de
lanthane.**

Le : 06/07/2022

Présente par :

Kaoula Ahlem

Bouchekirou Nada

Devant le jury :

M^{me}. S. KOURAS

M.C.A université de Jijel

Président

M^{me}. N. BOUTAL

M.C.B université de Jijel

Examinatrice

Mr. A. KHALED

M.C.A université de Jijel

Encadreur

Mr. M. FERKHI

Professeur université de Jijel

Co-encadreur

Année universitaire : 2021/2022



Remerciements

*Tout d'abord, nous tenons à remercier **ALLAH** qui nous a donné la force et la patience pour effectuer 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 beaucoup de nous avoir guidés, conseillés et critiqués en cas de besoin, mais surtout ils sont toujours disponibles et toujours là pour nous écouter et nous redonner confiance.

Nos remerciements vont également aux membres du jury :

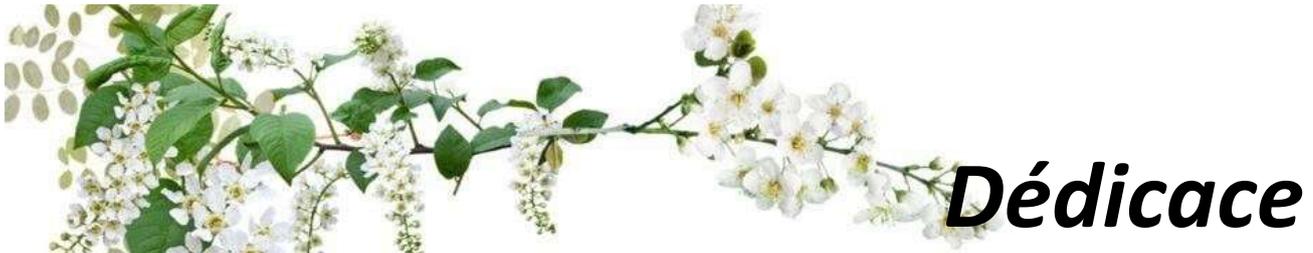
*✚ **S. Kouras** docteur à l'université Jijel d'avoir accepté de présider ce jury.*

*✚ **N. Boutal** docteur à l'université Jijel d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Sans oublier doctorante **Boulanacer Asma** à l'université Jijel pour son soutien et aide.*

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

Nos derniers remerciements, et ce, ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près et de loin pour l'aboutissement de ce travail.



Dédicace

Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donnée la santé la patience, la puissance et la volonté pour, réaliser ce mémoire.

A mes chers parents **ma mère** et **mon père**, source de vie et d'amour pour leur patience, leur soutien et leurs encouragements.

A mes belles sœurs : **Chahira, Madiha** et leurs enfants **Siradjeddine, yahya** et **Siwar**, source de joie et de bonheur.

A mes chers frères : **Chouaib** et **sa femme, Redouane, Rida** et **Mohammed**, source d'espoir et de motivation

A toute **ma famille**

A tous **mes amis** sans exception

A Toute ma promotion 2022 chimie des matériaux

A ma binôme **Ahlem** merci de votre patience et d'avoir pris la peine de compléter ce mémoire.





Dédicace

À l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, J'ai pu réaliser ce travail que je dédie

À ma très chère mère, honorable, aimable : tu présentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie ce travail en témoignages de mon profond amour.

À mon très cher père, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À mes sœurs : Amina et Roufia, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

Et leur enfant : Dima et Lydia.

Mes frères : Mohamed et Moussa.

À mes meilleurs amis : Chaïma, Hanane.

Enfin, je remercie mon binôme Nada qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

A toute les étudiants de ma promotion de chimie des matériaux (2022).



Sommaire

Sommaire :

Introduction générale	1
Référence :.....	4
Chapitre 1: Etude bibliographiques	
I.1. Introduction	6
I.2. Les structures des oxydes mixtes	6
I.3. Classification des oxydes mixtes	7
I.3.1. Classification structural.....	7
I.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	9
I.4.1. Méthode solide.....	10
I.4.2. Synthèses par voie humide	10
I.4.2.1. La méthode hydrothermale	10
I.4.2.2. La méthode Co-précipitation	11
I.4.2.3. Méthode sol gel	11
A. Terminologie et définitions	11
B. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel	12
C. Avantages et les inconvénients du procédé sol- gel	14
I.5. Pile à combustible.....	16
I.5.1. Compartiment d'une pile à combustible	16
I.5.2. Les différents types de piles à combustible	16
I.5.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	18
I.5.3.1. Principe de fonctionnement	18
I.5.4. Les compartiments de la pile SOFC	20
I.5.5. Différents matériaux utilisés comme matériaux de cathode	21
I.6. Les technique et caractérisation	21
I.6.1. Méthode de B.E.T pour le calcul des aires spécifiques	21

Sommaire

I.6.2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	22
I.6.3. Spectroscopie infrarouge (IR).....	23
I.6.4. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrique (ATG).....	23
I.6.5. Diffraction de rayon X.....	24
I.6.5.1. Principe.....	24
I.6.5.2. Détermination des paramètres de maille et de la taille des cristallites.....	25
I.7. Propriétés Electrochimiques	26
Références :	28

Chapitre 2: Partie expérimentale

II.1. Elaboration des matériaux	33
II.1.1. Les réactifs utilisés	33
II.1.2. Matériel utilisés.....	33
II.1.3. Mode opératoire.....	34
II.2. Préparation des composites.....	36
II.3. Techniques de Caractérisation	36
II.3.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	36
II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
II.4. Matériel électrochimique	38
II.4.1. Conditions de mesures électrochimiques	39
II.5. Techniques électrochimiques utilisées.....	39
II.5.1. Voltampérométrie cyclique	39
Références :	41

Chapitre 3: Résultats et discussion

III.1. Etude structurale.....	43
III.1.1. Etude des matériaux CFO et MNO	43
III.1.2 : Etude morphologique	45
III.1.3. Etude des matériaux LNPNO, LPNO, LNNO.....	46

Sommaire

III.2. Propriétés électrochimiques	48
Références	50
conclusion générale.....	52

Listes des figures

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure pyrochlore	7
Figure I.2 : Modèle de la structure spinelle CFC	8
Figure I.3 : Structure pérovskite ABX ₃	8
Figure I.4 : Structure de La ₂ NiO ₄	9
Figure I.5 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel	12
Figure I.6 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel	14
Figure I.7 : Schéma d'une pile élémentaire SOFC	19
Figure I.8 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)	23
Figure I.9 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker	25
Figure I.10 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X	26
Figure I.11 : Représentation schématique d'un ensemble de cristallites	26
Figure I.12 : Allure générale d'un voltampérogramme	27

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme résumant les étapes d'élaboration des poudre d'oxyde CoFe ₂ O ₄ ...	35
Figure II.2 : Diffractomètre XPERT-PRO utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes..	37
Figure II.3 : microscopie électronique à balayage ESEM Quattro	38
Figure II.4 : les électrodes dans un bain électrolytique	39
Figure II.5 : Montage global de l'installation	39
Figure II.6 : allure générale d'un voltampérogramme	40

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogrammes et Affinement des matériaux CoFe ₂ O ₄ et MnNi ₂ O ₄	44
Figure III.2 : Images MEB des matériaux CFO et MNO	46
Figure III.3 : Diffractogrammes et Affinement des matériaux LNPNO, LPNO, LNNO	47
Figure III.4 : Les propriétés électrochimiques des électrodes (CFO, MNO, LNPNO, LPNO et LNNO) et les composites (CFO/LNPNO, CFO/LPNO, CFO/LNNO, MNO/LNPNO, MNO/LPNO et MNO/LNNO).	49

Listes des tableaux

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Rayon ionique des quelques ions	6
Tableau I.2 : Relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation	7
Tableau I.3 : Caractéristiques des différents types de pile à combustible	17
Tableau I.4 : Caractéristique des différents types de pile à combustible (anode, cathode, électrolyte)	21

Chapitre II

Tableau II.1 : caractéristiques des réactifs utilisés	33
Tableau II.2 : quelques outils utilisés dans la synthèse	34
Tableau II.3 : abréviations des matériaux élaborés.	36
Tableau II.4 : Différents composites préparés et ses abréviations.....	36

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des deux matériaux ; CFO et MNO	44
Tableau III.2 : rayons ioniques des cations constituant les spinelles CFO et MNO	45
Tableau III.3 : Paramètres cristallographiques des matériaux ; LNPNO, LPNO et LNNO	45
Tableau III.4 : rayons ioniques des cations constituant les spinelles de nickelâtes	48
Tableau III.5 : les valeurs des courants des pics pour chaque matériau.....	50

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Les oxydes mixtes des métaux de transition suscitent un grand intérêt technologique et industriel. Leurs études occupent une place importante parmi les domaines investis par les chimistes de l'état solide. En effet, souvent on peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes possédant des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui explique l'intérêt dont ils ont fait l'objet. On peut notamment remarquer, dans la plupart des cas, la possibilité pour les métaux, constituant les oxydes mixtes, d'avoir des degrés d'oxydation multiples conduisant ainsi à de nombreuses propriétés [1].

Il existe plusieurs familles d'oxydes mixtes, mais probablement les plus utilisés est les plus importants sont : les pérovskites et les spinelles.

Un matériau pérovskite, d'oxyde mixte peut être décrit par la formule stœchiométrique générale ABO_3 , où A souvent un lanthanide ou un ion alcalinoterreux et B, en général, un ion de métal de transition trivalent. Dans cette structure, les propriétés sont déterminées principalement par le taux d'occupation des sites B, qui sont en général partiellement substitué.

Les spinelles de formule générale AB_2O_4 possèdent une structure cristallographique des cations qui occupent des sites tétraédriques A et octaédriques B. Ils existent environ 300 composés à structure spinelles possédant des ions de métal de transition et ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes [2]. Les matériaux à structure spinelle les plus intéressants dans le magnétisme et l'électrique comprennent généralement le fer, le manganèse et le cobalt, car ces éléments peuvent être à l'origine de multiplicité de propriétés.

La ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ en poudre de taille nanométrique a rempli les principales applications en raison de ses propriétés inhabituelles telles que l'anisotropie magnétocristalline élevée, une bonne coercivité et une magnétisation améliorée. Séparément, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de fer sont également attirés beaucoup d'attention pour leurs propriétés uniques et leur faible coût. Ces propriétés remarquables que possède la ferrite de cobalt sont liées à la présence de multiples états de valence des éléments de Co et Fe dans le composé [3].

Le $MnNi_2O_4$ ou il a été largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que le magnétisme, la catalyse, les thermistances à coefficient de température négatif, les capteurs, etc. En particulier dans le stockage d'énergie électrochimique associé, y compris les batteries lithium-ions (LIB) et les super condensateurs (SC) [4].

Introduction générale

Les nickelâtes de lanthane ($\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$) sont des matériaux ternaires de forme générale La_2NiO_4 de structure cristalline identique à celle de K_2NiF_4 et sont constitués d'intercroissance de couches octaèdres de NiO_6 de type pérovskite avec des couches "LaO" de type NaCl [5]. Ces 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 le ce domaine [6-7].

Plusieurs méthodes ont été utilisées jusqu'à présent pour la préparation de ces matériaux, tels que la lyophilisation (freeze-drying), le séchage par atomisation (spray-drying), la Co-précipitation, sol-gel, synthèse hydrothermale et la combustion des précurseurs organiques métalloplastiques.

La méthode de chimie douce, semble être une bonne voie pour la préparation de ces matériaux. Dans ces dernières années, différentes techniques de cette méthode ont été développées pour la synthèse des poudres à l'échelle nanométriques avec de bonnes caractéristiques physicochimiques. La méthode sol-gel peut répondre aux caractéristiques souhaitées pour les matériaux inorganiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse, par la méthode sol-gel, de deux séries de matériaux ; une série de spinelle de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et de nickelâtes de manganèse (MnNi_2O_4), puis une autre série de nickelâtes de lanthane en faisant une substitution partielle dans le site de lanthane par le praseodymium (Pr) et neodymium (Nd) dont la formule générale devient $\text{La}_{2-x-y}\text{Pr}_x\text{Nd}_y\text{NiO}_4$ ($x = 0,2; 0,5$ et $y = 0,3; 0,5$). En conséquence, la série de nickelâtes concernée dans cette étude est $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$. Ces derniers matériaux ont attiré une bonne attention dans les dernières années dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide (SOFC), pour cela nous voudrions préparer et caractérisé une autre série de composite spinelles-nickelâtes.

Pour la caractérisation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases en présence, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour voir la micrographie des matériaux spinelles et en fin, une étude par la voltamétrie cyclique est menée pour déterminer quelques propriétés électrochimiques.

Notre travail se divise en trois chapitres :

➤ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative aux généralités sur les oxydes mixtes ; méthodes de préparation particulièrement la méthode sol-gel qui est une

Introduction générale

méthode de choix vue leur multiple avantages et quelques techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons-X qui reste la technique la plus utile pour l'étude structurale des matériaux.

➤ Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthode de synthèse de spinelles, de nickelâtes et les composites spinelles-nickelâtes ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques.

➤ Le troisième chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus ; étude structurale de DRX et la morphologie des poudres des spinelles. Une étude des propriétés électrochimique est menée sur les spinelles et nickelâtes à titre individuelle, puis sur une série des composites spinelles-nickelâtes.

Introduction générale

Référence :

- [1] Abdellah, mr bahmani. Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O. 2012. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'Oran.
- [2] A. Benaouad, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite), Mémoire De Fin d'Etude, Université de Mostaganem, 2018.
- [3] Caldeira, LE, Erhardt, CS, Mariosi, FR, Venturini, J., Zampiva, RYS, Montedo, ORK, ... & Bragança, SR (2022). Corrélation des paramètres de synthèse aux propriétés structurales et magnétiques des ferrites spinelles de cobalt (CoFe_2O_4)—une étude expérimentale et statistique. *Journal du magnétisme et des matériaux magnétiques*.
- [4] Kang, W., Tang, Y., Li, W., Yang, X., Xue, H., Yang, Q., & Lee, C. S. (2015). High interfacial storage capability of porous $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ hierarchical tremella-like nanostructures as the lithium ion battery anode. *Nanoscale*, 7(1), 225-231.
- [5] D. BALZ, K. PLIETH Z. (1955). *Electrochem.* 5__99, 545.
- [6] 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.
- [7] 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, 207213.

Chapitre

1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I : étude bibliographique

I.1. Introduction

Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes contenant des cations métalliques dans des états d'oxydation multiple. Les cations se combinent avec les ions O^{2-} oxyde pour former une structure cristalline bien définie. La méthode de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes influent sur les propriétés globales.

Les cations déférents éléments provoquent des changements dans certaines propriétés, telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique, entraînant des changements importants dans le comportement électro-catalytique.

Bien qu'il existe plusieurs types d'oxydes suivant le nombre de métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires... etc. Dans la plupart des cas plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau [1].

I.2. Les structures des oxydes mixtes

Certaines structures "parfaites", appelées prototypes, sont fréquemment rencontrées dans les oxydes métalliques. Pour toutes les structures d'oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui du cation (**tableau I.1**). De là, on peut voir que les cations restent toujours dans les sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

Tableau I.1. Rayon ionique des quelques ions [2].

Ion	O^{2-}	Ti^{4+}	Ti^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}
Rayon (nm)	0,14	0,061	0,086	0,053	0,064	0,078	0,11

Le rayon de O^{2-} est plus grand que les rayons des cations métalliques comme par exemple, dans le cas des oxydes simples de TiO , VO , CrO , MnO , FeO , CoO , et NiO dont la structure est du type $NaCl$ [3]. Dans ces structures, les ions oxydes forment un réseau cubique à face centrée, en particulier quatre sites octaédriques sont définis par maille unitaire. Les ions métalliques occupent chacune de ces positions. Dans le cas de TiO , le rapport du rayon du cation au rayon de l'anion est de 0,61, ce qui est une valeur acceptable pour un environnement octaédrique (**tableau I.2**).

Chapitre I : étude bibliographique

Tableau I.2: Relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [4].

Coordinance	Géométrie	La valeur limite du rapport r^+/r^-	s structures possible
4	Tétraédrique	0,414-0,225	Wurtzite, zinc blende
6	octaédrique	0,732-0,414	NaCl, rutile
8	cubique	1-0,732	CsCl, fluorite
12	dodécaédrique	> 1	/

I.3. Classification des oxydes mixtes

I.3.1. Classification structural

Il existe plusieurs familles d'oxydes mixtes de métaux qui ont des caractéristiques différentes mais sont fondus dans d'autres familles. De la famille des oxydes mixtes, les plus utilisés et probablement les plus importants sont :

a. Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3 est B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [5].

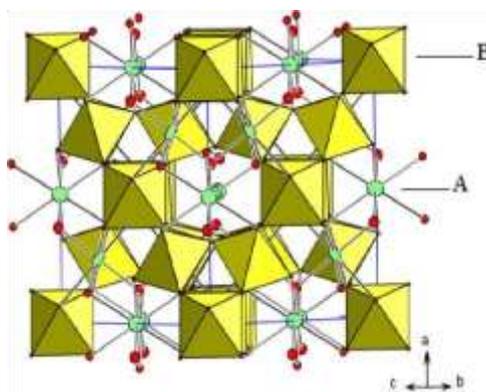


Figure I.1: Structure pyrochlore [5].

b. Les spinelles : Des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} comme le cas de $MgAl_2O_4$ et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} comme le composé $MnCo_2O_4$. La **figure I.2** est une illustration de la structure spinelle dans un système cubique à face centrée (CFC).

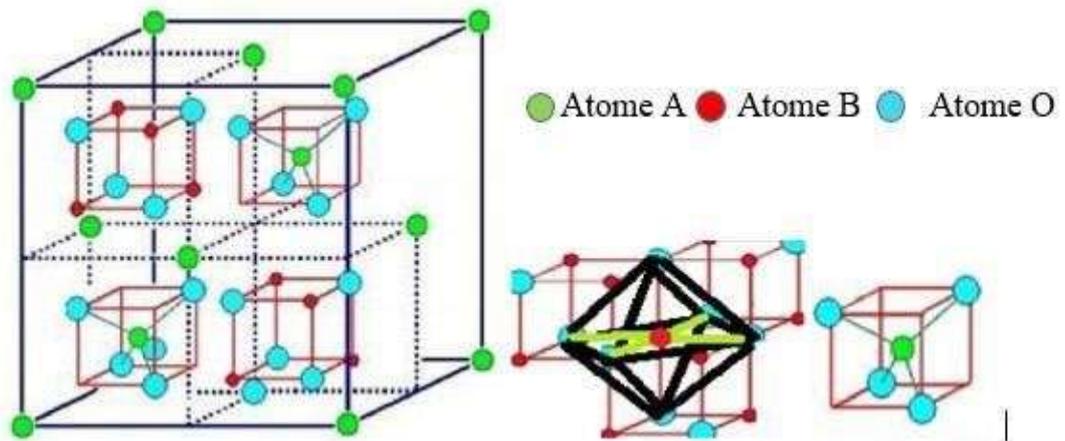


Figure I.2 : Modèle de la structure spinelle CFC [6].

Dans cette structure les atomes A occupent des sites tétraédriques alors que les atomes B occupent des sites octaédriques. Donc il est concevable que les atomes dans le site A possèdent une coordinance 4 et les atomes dans le site B possèdent une coordinance 6.

c. Les pérovskites : des oxydes de formules ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.

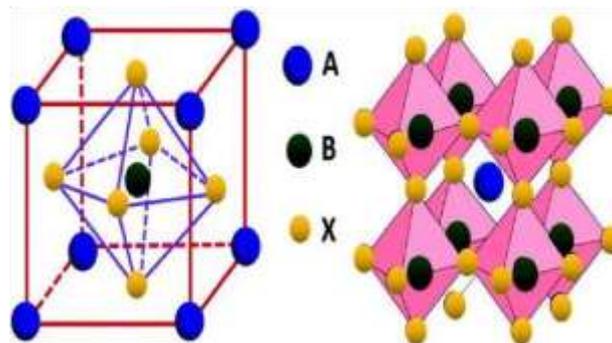


Figure I.3 : Structure pérovskite ABX_3 [7].

- **Nickelâtes de lanthane La_2NiO_4**

Le nickelâtes de lanthane, $La_2NiO_{4+\delta}$ avec une structure de type K_2NiF_4 présente une conductivité élevée des ions oxydes mixtes et des trous d'électrons en combinaison avec une cinétique d'échange de surface relativement rapide. Ainsi, c'est un matériau candidat intéressant pour les cathodes utilisées dans les piles à combustible à température intermédiaire (IT-SOFC) et pour les membranes de séparation de l'oxygène gazeux. En général, les oxydes de type K_2NiF_4 sont structurellement apparentés aux oxydes de pérovskite et consistent en des couches ABO_3 (pérovskite) et AO (sel-gemme : rock-salt) alternant dans la direction c. Dans ces matériaux, en particulier dans $La_2NiO_{4+\delta}$, la structure cristalline est constituée d'une alternance de couches de

Chapitre I : étude bibliographique

sel-gemme La_2O_3 et de pérovskite NiO_2 et peut accueillir un excès d'oxygène important. Les anions supplémentaires O^{2-} sont compensés en charge par les porteurs de charge électroniques de type p et occupent des positions interstitielles dans les bicouches de La-O, tandis que la concentration de lacunes d'oxygène dans les feuillets de pérovskite est très faible [8].

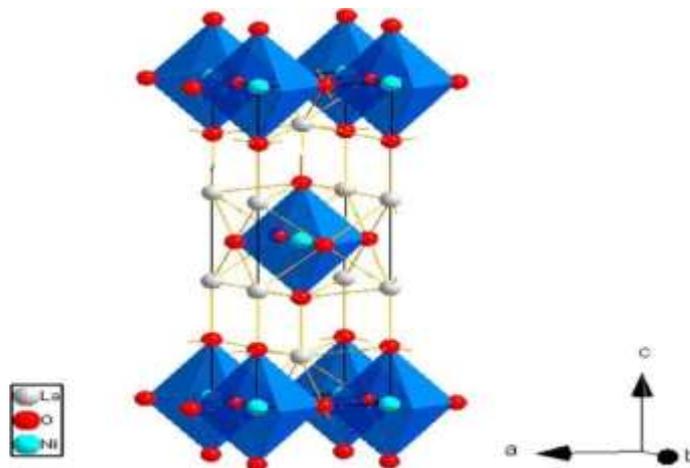


Figure I.4 : structure de La_2NiO_4 [8].

Les cations du site A ont entourés de neuf anions d'oxygène et se situant à la frontière entre les deux types de couches, tandis que les cations du site B sont positionnés au centre d'un octaèdre formé de six anions oxygène [9].

I.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, Co précipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme, ...etc. On propose ici ces célèbres méthodes [10] :

I.4.1. Méthode solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes [11] :

- La voie solide par calcination.

- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

I.4.2. Synthèses par voie humide

Les procédés par voie humide permettent l'obtention des poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les méthodes de la voie liquide on cite la méthode de précipitation, la méthode de complexes polymérisables (Pechini modifié), le citrate et la méthode sol-gel [12].

Les procédés les plus courants sont :

- ✓ La synthèse hydrothermale.
- ✓ La synthèse par Co-précipitation.
- ✓ La synthèse sol-gel.

I.4.2.1. La méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions [13]. Cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux.

La croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est sa capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination [14], la méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [15].

Chapitre I : étude bibliographique

I.4.2.2. La méthode Co-précipitation

La synthèse par la méthode de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Généralement, après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis, le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains des poudres. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase désirée [16].

I.4.2.3. Méthode sol gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années. Elle consiste à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés.

Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques [17].

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité à plus haute température.

A. Terminologie et définitions

1. Le sol :

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvation de ces particules permet la formation un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol

Chapitre I : étude bibliographique

vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [18].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [19-20].

2. Le gel :

Un gel est un ensemble de solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [20,21]. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

3. Le xérogel et l'aérogel [22] :

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées pour la transition gel poudre amorphe (**Figure I.4**).

Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).

Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est l'aérogel.

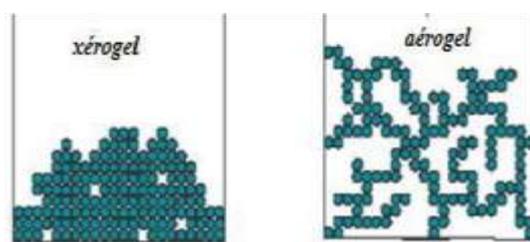


Figure I.5 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel [22].

B. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel [23]

- 1) **Hydrolyse** : Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou basiques sont ajoutés pour accélérer la

Chapitre I : étude bibliographique

réaction de polymérisation. Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où H_2O et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).

- 2) **Gélification** : Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel.

Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.

- 3) **Séchage** : Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à $200\text{ }^\circ\text{C}$), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

- 4) **Déshydratation** : Cette étape est effectuée entre 400 et $800\text{ }^\circ\text{C}$ pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20-30 % de microporosité.

- 5) **La densification** : Des températures supérieures à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Les diverses étapes de la technique sol-gel peuvent être ou non strictement suivies dans la pratique. Ainsi, de nombreux oxydes métalliques complexes sont préparés par une version modifiée de la voie sol-gel sans réellement préparer les alcoolates métalliques. Par exemple, une solution de sel de métal de transition est convertie en un gel par l'addition d'un réactif organique approprié. Dans le cas de cuprate supraconducteurs, une proportion équimolaire d'acide citrique est ajoutée à la solution des nitrates des métaux, suivie de l'éthylène diamine jusqu'à ce que la solution atteigne un pH de 6-6,5. Le sol bleu est concentré pour obtenir le gel. Le xérogel est obtenu par chauffage à environ $150\text{ }^\circ\text{C}$. Le xérogel est décomposé à une température appropriée pour obtenir le cuprate.

Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel peut être schématisé selon la **figure I.5** :

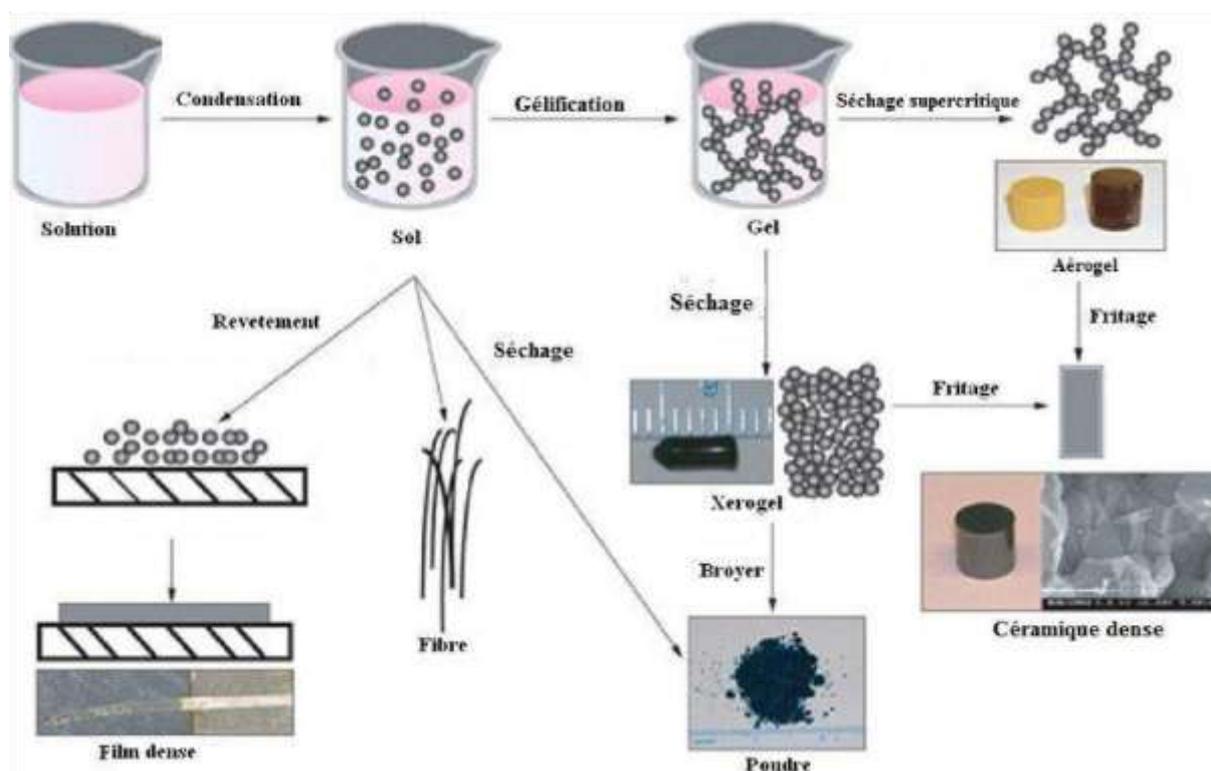


Figure I.6 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [24].

C. Avantages et les inconvénients 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 [25].

- La méthode consiste à la simplicité, la facilité, la rapidité et le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- 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 (20°C 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.

Chapitre I : étude bibliographique

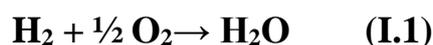
- Le procédé est très simple en pratique, facile à réaliser dans le laboratoire et permet d'élaborer des matériaux sous divers formes (massif, fibre, poudre ou films).

Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

- Séchage délicat.
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- Carbone résiduel.
- Procédés longue.

I.5. Pile à combustible

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) [26] :



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou « *stack* » [26].

I.5.1. Compartiment d'une pile à combustible

- **Anode** : où se passe l'oxydation est alimentée en combustible, par exemple ; H_2 , CH_3OH ,etc.
- **Cathode** : le lieu où se passe la réduction est alimentée en comburant, par exemple : O_2 , air,etc.
- **L'électrolyte** : les électrolytes utilisés dans les PAC sont soit liquide, soit solide. Leur rôle est d'une part de permettre la migration des ions d'une électrode à l'autre sous l'effet du champ électrique créé et d'autre part la séparation physique des deux compartiment anodique et cathodique. Le type d'électrolyte détermine la température de fonctionnement de la pile.

I.5.2. Les différents types de piles à combustible [27]

Sur le même principe fondamental, il existe plusieurs types de piles à combustible.

On peut les classer selon trois critères principaux : la nature chimique de l'électrolyte, la nature des ions échangés lors des processus électrochimiques et la température de fonctionnement.

Le **Tableau I.3**, résume les principaux types de pile à combustible. Actuellement, deux d'entre elles font l'objet de la majeure partie des recherches. Il s'agit des piles basses températures de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) et des piles hautes températures de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les températures de fonctionnement les plus élevées (700-900°C) permettent d'augmenter la conductivité ionique des matériaux d'électrolyte mais aussi de diminuer les phénomènes de surtensions aux électrodes qui sont pénalisants. Cependant, le vieillissement des matériaux est fortement accéléré à ces températures, diminuant considérablement la durée de fonctionnement des

Chapitre I : étude bibliographique

piles SOFC. De plus, des matériaux d'inter connecteurs de types céramiques relativement couteux sont nécessaires à de telles températures.

Les basses températures (50 ; 80 °C) permettent un fonctionnement de la pile PEMFC sans système de chauffe. Cependant, le combustible doit être extrêmement pur (teneur en CO < 10 ppm) afin d'éviter l'empoisonnement des électrodes (alliages très onéreux à base de platine) par formation de couche de passivation de carbone. En effet, celles-ci diminuent sensiblement les performances des électrodes et en particulier leur conductivité électronique qui doit rester supérieure à 100 S.cm^{-1} . Un autre problème lié à ces basses températures est la gestion difficile de l'eau formée durant le fonctionnement, il s'agit en effet de ne pas « assécher » ni « noyer » la membrane. Enfin, ces systèmes ne permettent pas la cogénération ce qui entraîne des rendements globaux relativement faibles même si la densité de puissance est élevée.

Tableau I.3 : Caractéristiques des différents types de pile à combustible [28,29].

Type de pile	T (°C) travail	Electrolyte (Ions mobiles)	Combustible	Applications	Avantages	Désavantages
Alkaline Fuel Cell AFC	~ 80°C	KOH (HO ⁻)	H ₂	Spatial, Transport, Stationnaire	Rendement combustible élevé	Nécessite H ₂ pur Sensible à CO ₂
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEMFC	~ 50 – 80°C	Nafion (H ⁺)	H ₂ pur	Portable, Transport, Stationnaire	Densité de puissance élevée	Coût des matériaux (Pt) Sensible aux impuretés du combustible (CO)
Direct Methanol / Ethanol Fuel Cell DMFC / DEFC	~ 40 – 60°C	Nafion (H ⁺)	Methanol / Ethanol	Portable	Reformage combustible inutile	Combustible traversant de l'anode vers la cathode sans production d'électricité
Phosporic Acid Fuel Cell (PAFC)	~ 200 – 220°C	H ₃ PO ₄ (H ⁺)	H ₂	Stationnaire	Large choix de combustible	Coût des matériaux (Pt) Conductivité de l'électrolyte faible
Protonic Ceramic Fuel Cell PCFC (ou H ⁺ -SOFC)	~ 400 – 600°C	Oxydes Solides (H ⁺)	H ₂	Stationnaire	Avantages des basses et hautes températures à la fois	Coût des matériaux (Électrolyte à base de ZrO ₂)

Chapitre I : étude bibliographique

Molten						
Carbonate Fuel Cell	~ 600–700°C	Sels fondus (CO ₃ ²⁻)	H ₂	Stationnaire	Rendement élevé par cogénération	Gros systèmes stationnaires uniquement
MCFC						
Solid Oxide Fuel Cell	~ 600 – 1000°C	Oxydes Solides (O ²⁻)	H ₂ , CH ₄	Stationnaire	Rendement plus élevé par cogénération	Réactivité chimique et coût des matériaux (interconnecteurs)
SOFC						

Deux voies d'amélioration principales sont actuellement suivies pour les deux types de piles (PEMFC et SOFC). Pour les piles SOFC, les efforts sont concentrés sur l'abaissement de la température de fonctionnement en deçà de 700°C. Ces systèmes sont alors appelés IT-SOFC (Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell). Ceci nécessite à la fois de trouver de nouveaux matériaux présentant de bonnes performances à ces températures mais aussi d'améliorer la mise en forme des matériaux. Au contraire, pour les piles PEMFC, de nouvelles membranes permettant de fonctionner à des températures voisines de 180°C sont actuellement à l'étude. Elles permettraient un gain de performances par l'apport de cogénération et une meilleure tolérance au CO. Cependant, les polymères utilisés comme électrolyte ont une tenue limitée en température.

I.5.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [30]

Ces dernières années, les SOFC ont connu un développement très important, de par leurs rendements élevés et la relative simplicité de leur mise en œuvre.

Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H₂, CO, CH₄) et un comburant (air ; O₂) comme réactifs chimiques.

Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite, la réaction bilan étant une réaction de production de l'eau lorsque l'on utilise de l'hydrogène pur. Les gaz à effet de serre peuvent être très réduits.

La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte conducteur ionique. Les cellules élémentaires sont reliées entre elles par des interconnecteurs assurant le déplacement des électrons (courant ou électricité) et la distribution des gaz.

I.5.3.1. Principe de fonctionnement [30]

La **figure I.6**, représente un modèle de pile à combustible à oxyde solide élémentaire. Elle est constituée de deux électrodes (anode et cathode) siège de deux réactions : l'oxydation du combustible (H₂) et la réduction du comburant (O₂) respectivement.

Chapitre I : étude bibliographique

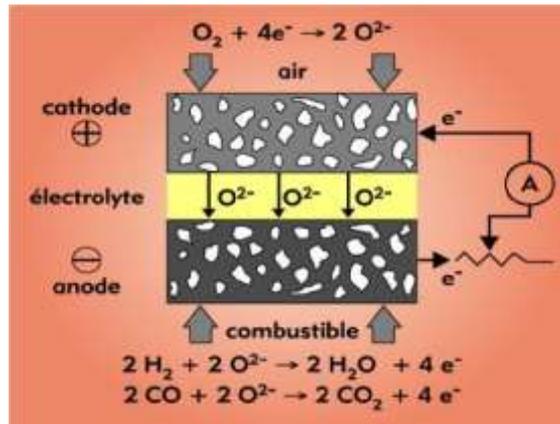
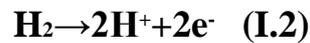
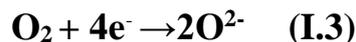


Figure.I.7 : Schéma d'une pile élémentaire SOFC [30].

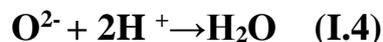
L'hydrogène est introduit dans le compartiment anodique et s'oxyde en donnant des protons et des électrons selon la réaction :



L'oxygène introduit dans le compartiment cathodique capte les électrons venant de l'anode et se réduit en ions oxyde (O^{2-}) selon la réaction de réduction suivante :



Les ions oxyde traversent ensuite l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec les protons en formant de l'eau selon la réaction :



Cette réaction se fait à une température élevée, 800-1000°C ; l'eau formée pouvant être évacuée et/ou alimentant une cellule d'électrolyse en utilisant un circuit fermé.

La durée de vie d'une telle cellule dépend de la durée de vie des composants de la cellule qui doivent répondre à certaines propriétés, à savoir :

- Les coefficients de dilatation thermique doivent être proche l'un par rapport aux autres, afin de préserver une bonne tenue mécanique aux interfaces lors de cyclages en température de la pile.
- Stabilité chimique vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustibles).
- Bonne compatibilité et stabilité chimique entre les composants de la cellule (cathode/électrolyte/anode et matériaux de connexion). Afin d'éviter toute formation de phases indésirables isolantes. La présence de ces phases est à l'origine de l'augmentation de la résistance et provoque des chutes ohmiques aux interfaces et, par conséquent, contribue à la diminution de la tension de la cellule comme le montre l'expression :

$$\mathbf{E = E_{th} - RI - \eta_a - \eta_c \quad (I.5)}$$

Chapitre I : étude bibliographique

Sachant que les surtensions anodique et cathodique dépendent essentiellement de la nature des matériaux de l'anode et de la cathode, la valeur de la chute ohmique (RI) dépend de l'électrolyte. La présence d'une phase bloquante est un phénomène néfaste sur la tension de cellule et diminue sa durée de vie.

I.5.4. Les compartiments de la pile SOFC

a) Anode :

Le matériau un animent utilisé pour l'anode est le nickel. Il possède une grande action catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du gaz naturel, et, de plus, il est très stable en atmosphère réductrice et totalement inerte en présence de zircone dopée à l'yttrium. L'absence de conductibilité ionique est l'inconvénient majeure de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircone pour former un cermet Ni/YSZ (cermet), le réseau de nickel offrant la conductibilité électronique et le réseau de zircone la conductibilité ionique [16].

b) Electrolyte :

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O_2^- de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher le court-circuit entre les électrodes. La performance couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant [31] :

- ✓ Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O_2^- de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-2}$ à 900°C .
- ✓ Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < p_{O_2} < 0,2 \text{ atm}$),
- ✓ Etre stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile.
- ✓ Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- ✓ Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

c) Cathode :

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode, siège de la réduction de l'oxygène. Le matériau le plus usité est ABO_3 , oxyde de structure pérovskite, conducteur électronique. Tout comme pour l'anode, la réaction a lieu au point triple, contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz. Cependant, les matériaux de cathode aujourd'hui étudiés sont généralement des conducteurs mixtes (conducteurs des électrons et des ions oxygène) pour lesquels une délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode [31].

Chapitre I : étude bibliographique

I.5.5. Différents matériaux utilisés comme matériaux de cathode [32]

Tableau I.4 : Caractéristique des différents types de pile à combustible (anode, cathode, électrolyte) [32].

	Anode	Electrolyte	Cathode	Application
SOFC, >70% 6000-1000 C°	H ₂ , H ₂ O	Céramique O ²⁻	O ₂ , air	Stationnaire, maritime, ...
MCFC, >50 600-800 C°	H ₂ , H ₂ O	Carbonate fondus CO ₃ ⁻²	O ₂ , air	Stationnaire, maritime
PCFC, >40 400-600 C°	H ₂	Céramique H ⁺	O ₂ , H ₂ O	Stationnaire, transport
PAFC, >40 160-200 C°	H ₂	Acide Ph. (liq) H ⁺	O ₂ , H ₂ O	Stationnaire
PEMFC, > 35 80-110 C°	H ₂	Polymère H ⁺	O ₂ , H ₂ O	Stationnaire, portable, ...
AFC, > 35 60-90 C°	H ₂ , H ₂ O	KOH (liq) OH ⁻	O ₂	Spatial, transport

I.6. Les technique et caractérisation

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

I.6.1. Méthode de B.E.T pour le calcul des aires spécifiques

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) vise à expliquer l'adsorption physique de molécules gazeuses sur les surfaces solides et sert à une technique d'analyse de base importante pour la mesure de la surface spécifique des matériaux. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont publié le premier article sur la théorie de B.E.T dans le Journal of the American Chemical Society (JACS) [33].

La surface spécifique d'une poudre est une propriété importante de caractérisation. Elle est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de B.E.T.

Chapitre I : étude bibliographique

Le concept de la théorie est une extension de la théorie de Langmuir, qui est une théorie traitant de l'adsorption d'une couche mono moléculaire, à plusieurs couches d'adsorption avec les hypothèses suivantes : (a) les molécules de gaz sont physiquement adsorbées sur le solide en couches infimes ; (b) il n'y a pas d'interaction entre les entités des couches adsorbées, et (c) la théorie de Langmuir peut être appliqué à chaque couche.

L'équation de B.E.T qui en résulte est [34] :

$$\frac{P}{(P_0-P)V} = \frac{1}{CV_0} + \frac{(C-1)P}{CP_0 P_0} \quad (\text{I. 6})$$

Où P est la pression du gaz utilisé comme adsorbat, qui le plus souvent l'azote (N_2), où la molécule est considérée avoir une forme sphérique et la section est de $0,162 \text{ nm}^2$, P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote porté à sa température d'ébullition, 77 K , V est le volume total adsorbé et V_0 est le volume du gaz, de la mono couche, en contact avec la surface du matériau. C est une constante de la relation du B.E.T.

I.6.2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [35-36] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc.

Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique.

L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image [16].

La **figure II.8**. Est une coupe d'un microscope électronique à balayage L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiés a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) [16].

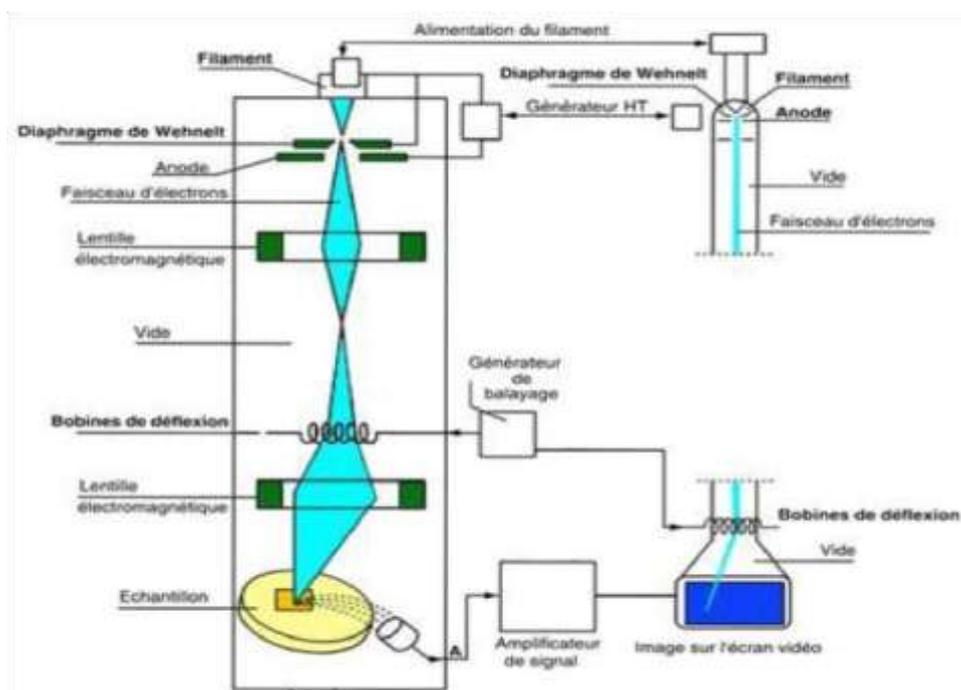


Figure I.8 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [16].

I.6.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [37].

I.6.4. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

C'est l'œuvre de Le Chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction de la température. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [38].

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrie (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement

Chapitre I : étude bibliographique

thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple.

I.6.5. Diffraction de rayon X

La diffractométrie des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains.

I.6.5.1. Principe

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (formule 1) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n [17] :

$$2d\sin \theta = n\lambda \quad (I.7)$$

Avec :

$d(hkl)$: est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h , k , et l).

θ : l'angle d'incidence et donc aussi de réflexion par rapport à ces plans.

n : représente l'ordre de diffraction.

λ : est la longueur d'onde du rayonnement X.

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre.

L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$ [39].



Figure I.9 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker [39].

I.6.5.2. Détermination des paramètres de maille et de la taille des cristallites

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la formule de Bragg. Il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaire qui fait intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [39] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (I.8)$$

avec :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k et l).

a : paramètre de maille du réseau.

La taille des cristallites des différents échantillons a été calculée en utilisant la relation de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (I.9)$$

Où :

D : est la taille des cristallites en nm.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : l'angle de diffraction.

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

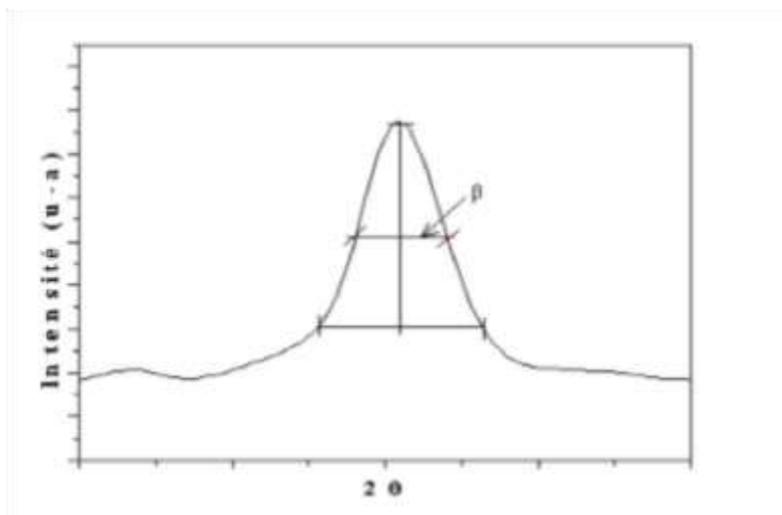


Figure I.10 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X [39].

Les cristallites sont des groupes des motifs orientés selon des directions préférentielles, comme le montre la **figure I.11**. La matière cristalline est rarement présente à l'état de monocristal, mais dans la plupart du temps, elle est polycristalline, c'est-à-dire composée de monocristaux (les cristallites) attachés les uns aux autres par des régions désordonnées. La taille d'une cristallite peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

Signalons qu'il y a une ambiguïté avec les grains d'une poudre et les cristallites ; un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites.

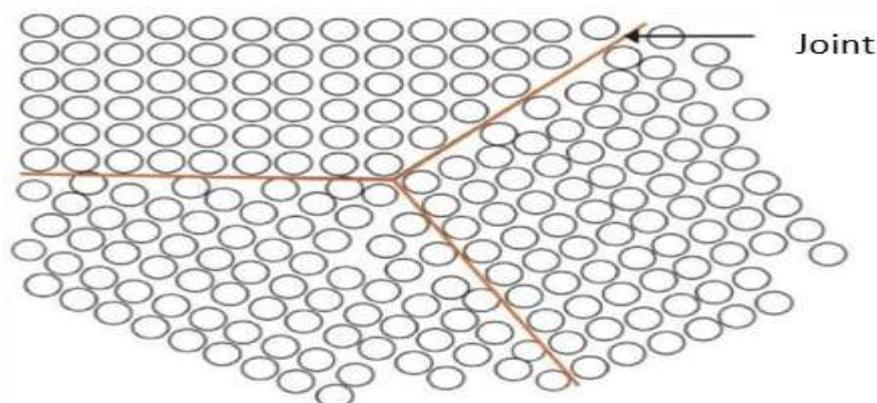


Figure I.11: représentation schématique d'un ensemble de cristallites [40].

I.7. Propriétés Electrochimiques

a) Voltamètre cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_f suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse ν constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_f est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $\nu = dE/dt$ (**Figure I.12**).

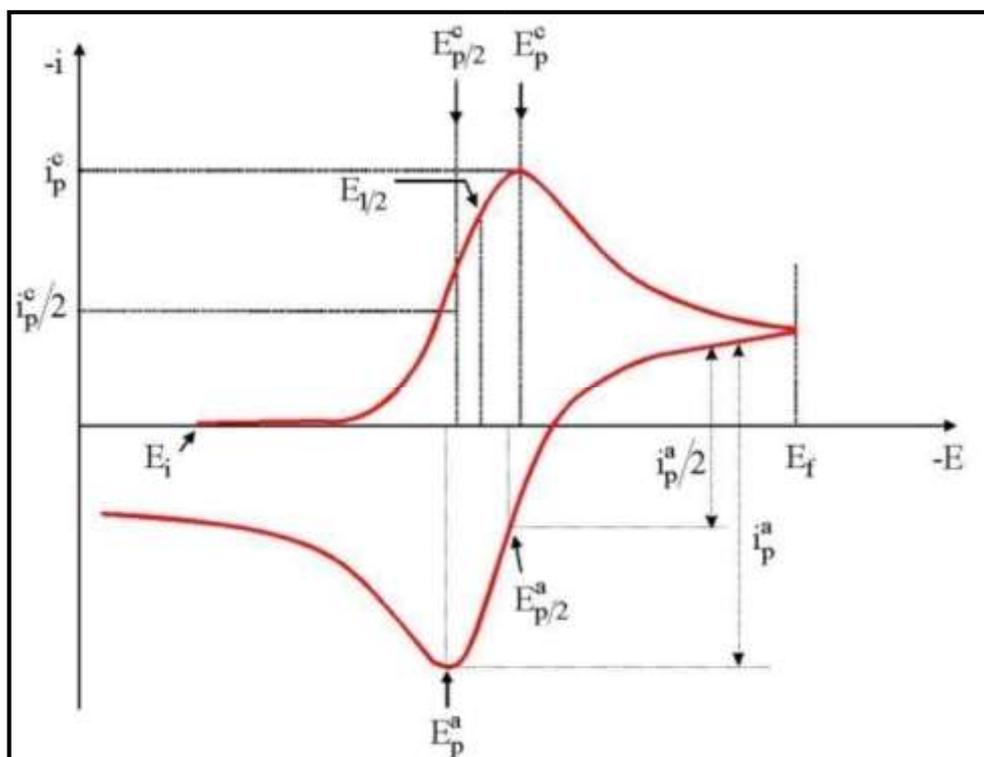


Figure I.12 : allure générale d'un voltampérogramme [41].

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [41].

Chapitre I : étude bibliographique

Références :

- [1] Zhu, J., & Bienaymé, H. (Eds.). (2006). Réactions à plusieurs composants . John Wiley et fils.
- [2] Whitelaw, MA (1999). Stimulation de la croissance des plantes inoculées avec des champignons solubilisant les phosphates. *Avancées en agronomie* , 69 , 99-151.
- [3] N.C.Norman ,periodicity and the P-block Element vol .16 :Oxford University Press, USA , 1994
- [4] J. E. Huheey. E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* (4thEdition) Harper Collins College Publishers 1993,pp. 123.
- [5] Adaika, K. (2015). *SYNTHESE ET CHARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES La Cr_{1-x}Cu_xO₃* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [6] 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.
- [7] Howard, S. A., Yau, J. K., & Anderson, H. U. (1989). Structural characteristics of Sr_{1-x}La_xTi_{3+δ} as a function of oxygen partial pressure at 1400° C. *Journal of applied physics*, 65(4), 1492-1498.
- [8] Zhou, J., Chen, G., Wu, K. et Cheng, Y. (2013). Interaction de la surface de La₂NiO₄ (100) avec la molécule d'oxygène : une étude des premiers principes. *Le Journal of Physical Chemistry C* , 117 (25), 12991-12999.
- [9] Nirala, G., Yadav, D. et Upadhyay, S. (2020). Oxydes de phase A₂BO₄ de RuddlesdenPopper: études récentes sur la structure, les propriétés électriques, diélectriques et optiques. *Journal of Advanced Ceramics* , 9 (2), 129-148.
- [10] A.Benaïcha, (2015). Synthèse et propriété des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃, "thèse de doctorat, science de la matière, université Mohamed Khider, Biskra.
- [11] Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb_{0.95} (La_{1-z}, Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [12] S.Rey. (1986). Thèse doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon, P.240.

Chapitre I : étude bibliographique

- [13] Riman, RE, Suchanek, WL et Lencka, MM (2002, novembre). Cristallisation hydrothermale des céramiques. Dans *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 27, No. 6, pp. 15-36). N'est plus publié par Elsevier.
- [14] Ariga, K. (Ed.). (2012). *Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics*. Royal Society of Chemistry.
- [15] Ouest, AR (2014). *La chimie du solide et ses applications*. John Wiley et fils.
- [16] Madoui, N. (2017). *Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [17] Diafi, M. (2013). *Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [18] C. Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007)24-25.
- [19] Pierre, A. C. (1992). *Introduction aux Procédés Sol-Gel*, Ed. Septima, Paris, 45.
- [20] Dislich, H., & Hinz, P. (1982). History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 11-16.
- [21] N. Cygankiewicz, (1985) . thèse de l'Université Montpellier 2.
- [22] Chadli, I. (2017). *Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [23] Omari, E. (2021). *Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe_{1-x}M_x O₃ (M: Cu, Zn, Co)* (Doctoral dissertation, Université de mohamed kheider biskra).
- [24] Teichert, C. (2002). Auto-organisation de nanostructures en hétéroépitaxie semiconductrice. *Rapports de physique*, 365 (5-6), 335-432.
- [25] Höfle, S., Bruns, M., Strässle, S., Feldmann, C., Lemmer, U., & Colsmann, A. (2013).
- [26] Bénamira, M. (2008). *Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) : élaboration et performances de nouvelles architectures* (Thèse de doctorat, Chimie ParisTech).
- [27] Grimaud, A. (2011). *Propriétés de conduction mixte O²⁻/H⁺/e⁻ dans quelques phases dérivées de la perovskite: application aux cathodes de piles à combustible H⁺-SOFC* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [28] M. Boudellal. *La pile à combustible*. ISBN 978.2.10.050112.0, 2007

Chapitre I : étude bibliographique

- [29] Vasudeva, G. (2009). Comment les institutions nationales influencent les politiques technologiques et les stratégies de développement des connaissances des entreprises : une étude de l'innovation en matière de piles à combustible dans les pays industrialisés. *Politique de recherche* , 38 (8), 1248-1259.
- [30] Ferkhi, M. (2010). *Élaboration caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O (Ln_xMyO_z) et étude électrochimique (Doctoral dissertation).*
- [31] Ivira, B. (2006). *Fiabilité des résonateurs de type BAW pour les applications dans le secteur des télécommunications (Doctoral dissertation, Grenoble INPG).*
- [32] S, Amira, (2021) " Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux de cathode à basse et à haute température," thèse de doctorat, Chimie, Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel.
- [33] Brunauer, S., Emmett, PH et Teller, E. (1938). Adsorption de gaz dans des couches multimoléculaires. *Journal de la société chimique américaine* , 60 (2), 309-319.
- [34] SALEH, K., & GUIGON, P. (2009). *Caractérisation et analyse des poudres: Propriétés physiques des solides divisés. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, (J2251).*
- [35] Barbier, DJ (1992). *JP Eberhart Analyse structurale et chimique des matériaux - Diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons - Spectroscopie des rayons X, des électrons et des ions - Microscopie électronique. (Traduit par JP Eberhart), Chichester et New York (J. Wiley and Sons), 1991 , xxx+ 545 pp. Prix£ 95,00. Revue minéralogique* , 56 (382), 135-135.
- [36] Bouremmad, F. (2010). *Les Manganites de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques.*
- [37] Murillo, A. G. (2002). *Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd₂O₃ et Lu₂O₃ dopés Eu³⁺ (Doctoral dissertation, PhD Thesis, Claude Bernard Lyon I University, Lyon).*
- [38] Ouahès, R. (1984). *Eléments de radiocristallographie.*
- [39] Venkatachalam, S., & Kanno, Y. (2009). *Préparation et caractérisation de couches minces nano et microcristallines de ZnO par PLD. Physique appliquée actuelle* , 9 (6), 1232-1236.
- [40] 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.

Chapitre I : étude bibliographique

[41] K .Grosser, (1993). Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms, VCH Publishers.

Chapitre

2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre II : Partie expérimentale

Dans cette partie nous allons montrer les différentes étapes expérimentales que nous avons réalisé au cours de ce travail. Pour l'élaboration de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode sol-gel afin de préparer les poudres de CoFe_2O_4 , MnNi_2O_4 , $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$. Les poudres ainsi synthétisées ont par la suite caractérisées par DRX et MEB, Une étude électrochimique a été, par la suite, réalisée pour vérifier les propriétés électrochimiques des matériaux élaborés.

II.1. Elaboration des matériaux

II.1.1. Les réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la préparation des solutions des précurseurs sont présentés dans le **tableau II.1**, Ce dernier indique les formules chimiques, la masse molaire et la pureté de différents réactifs utilisés dans la synthèse.

Tableau II.1 : caractéristiques des réactifs utilisés.

Les réactif	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	404
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	291,03
$\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	178,95
$\text{Ni}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	290,79
Acide citrique	99,5-100,5%	210,14
La_2O_3	99,99%	325,8092
Nd_2O_3	99,5%	336,46
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	182,703
Pr_2O_3	99,9%	329,813

II.1.2. Matériel utilisés

Le **tableau II.2** montre quelques matériels utilisés dans ce travail.

Chapitre II : Partie expérimentale

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

Bécher : le bécher a été utilisé pour un séchage préalable à une température autour de 100 °C. Dans certains cas, on arrive au point de combustion de la partie organique ; c'est l'étape de l'obtention du précurseur.



Four : Après la combustion les spinelles sont calcinés dans un four à moufle sous air de type linntherm.



Mortier en agate : c'est un outil permettant de broyer les produits finaux avant le calcination.



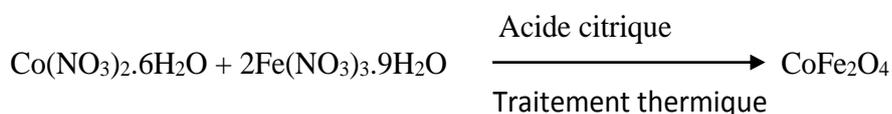
Creuset en porcelaine : est un pot en matériau réfractaire utilisé pour la calcination, elle est capable de résister mécaniquement à des températures élevés sans contaminer la poudre.



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 matériau spinelle CoFe_2O_4 :



Chapitre II : Partie expérimentale

Dans un bécher nous avons dissous, dans un petit volume d'eau distillée, une quantité de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec une agitation modérée à température ambiante. Une fois la solution est homogène, on ajoute l'acide citrique. 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 entre $75\text{-}80^\circ\text{C}$ jusqu'à la formation d'un gel. Pour bruler la partie organique, nous avons augmenté la température à environ 120°C . Par la suite, nous avons broyé et calciné le produit à différentes températures ; à 300°C pendant 1 h puis à 500°C durant 1 h finalement à 800°C pendant 5 h pour avoir le produit final. Le procédé de préparation peut être schématisé selon l'organigramme de la **figure.II.1** :

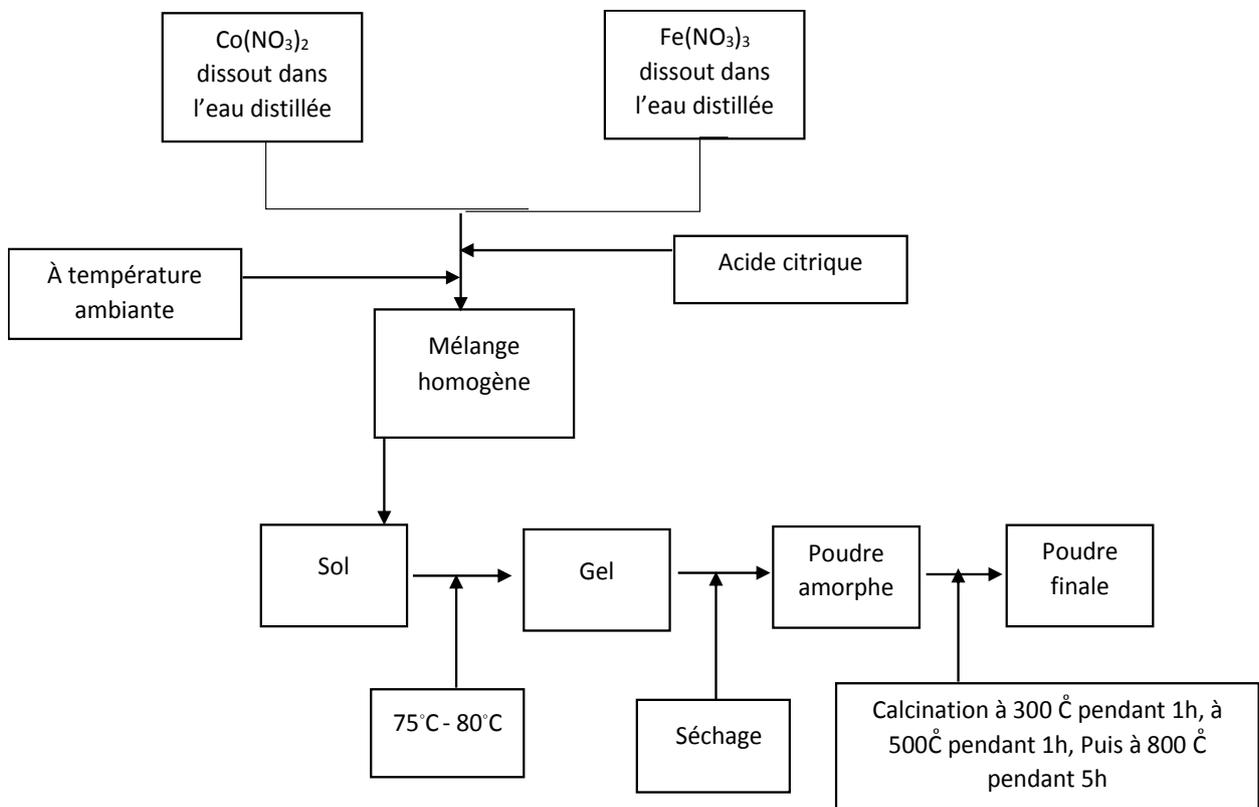


Schéma II.1 : Organigramme résumant les étapes d'élaboration des poudre d'oxyde CoFe_2O_4 .

La même méthode a été utilisée pour la synthèse de : MnNi_2O_4 , $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$.

Les matériaux élaborés avec leurs abréviations sont groupés dans le **tableau II.3** :

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.3 : abrégations des matériaux élaborés.

Matériau synthétisé	Abrégation
CoFe_2O_4	CFO
MnNi_2O_4	MNO
$\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$	LPNO
$\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$	LNNO
$\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$	LNPNO

II.2. Préparation des composites

Pour chaque composite, la quantité requise a été fixée à 5 mg. Un exemple typique est celui de la préparation du CFO/LPNO :

Dans un bécher, nous avons dispersé une quantité de $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$ et CoFe_2O_4 (50% et 50%) dans un petit volume d'eau distillée. Le mélange est homogénéisé par ultrasons pendant 2 heures, puis il a été mis à l'étuve jusqu'à ce qu'il soit séché, puis il a été mis au four pendant 1 heure à 200°C. Le **tableau II.4** résume les composite préparés avec leurs abrégations.

Tableau II.4: Différents composites préparés et ses abrégations.

Matériau de nickelâtes	Matériau spinelle	Abrégation de composite
$\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$	CoFe_2O_4 MnNi_2O_4	CFO/LPNO MNO/LPNO
$\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$	CoFe_2O_4 MnNi_2O_4	CFO/LNNO MNO/LNNO
$\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$	CoFe_2O_4 MnNi_2O_4	CFO/LNPNO MNO/LNPNO

II.3. Techniques de Caractérisation

Pour caractériser les matériaux élaborés, les techniques de la diffraction des rayons X (DRX) et Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés.

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

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure des phases cristallisées des matériaux étudiés, la description de cette technique est détaillée dans la partie bibliographique.

Chapitre II : Partie expérimentale

La caractérisation par les rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre illustrée dans la **figure II.2** d'où la longueur d'onde est $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ et les paramètres du générateur sont 40 mA et 40 kV. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un intervalle de 2θ entre 5° et 90° . Pour la présentation, nous avons choisi un intervalle de 10° à 80° . Les paramètres de maille de la structure spinelle ont été affinés à l'aide de logiciel Jana2006 [1].



Figure II.2: Diffractomètre XPERT-PRO utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes [2].

- **Taille moyenne de cristallites**

La loi de Debye – Scherrer a été utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites, elle permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide.

Le choix des réflexions de 2θ supérieure à 40° est favorisé pour calculer la taille moyenne des cristallites.

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

D_{hkl} : Taille moyenne des cristallites dans la direction hkl.

K : Constante égale à 0,9.

B : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement, dans cette étude $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Grâce à l'analyse microstructurale des échantillons, nous pouvons avoir une image sur la forme et la granulométrie des poudres élaborées. Dans la majorité des cas, l'imagerie par microscopie électronique s'accompagne d'une analyse physique élémentaire qui s'appelle spectroscopie des rayons X à dispersons d'énergie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX).

Dans ce travail les images ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique de type Quattro (**Figure II.3**) qui fonction a un voltage d'accélération entre 200 V et 30 kV, et un courant entre 1 pA et 200 nA. La résolution maximale est de 3 nm à 1Kv et 0,8 nm à 30 kV.



Figure II.3 : microscopie électronique à balayage ESEM Quattro
(ESEM : Environmentale Scanning Electron Microscope)

II.4. Matériel électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie cyclique dans le but de vérifier les propriétés électrochimiques des matériaux élaborés.

Pour effectuer ces mesures électrochimiques un montage à 3 électrodes a été utilisé : la solution dite électrolyte et trois électrodes qui sont ; électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE).

- **Electrode de travail ;**

Ce sont les échantillon élaborés (CoFe_2O_4 , MnNi_2O_4 , $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$), et les composites préparés.

Chapitre II : Partie expérimentale

- **Electrode de référence :**

L'électrode de référence utilisée était une calomel saturée "ECS" placée le plus près possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute de tension ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et la référence. Il a un potentiel de 0,2445V/ENH à 25°C

- **Contre électrode :**

On utilise une contre-électrode formée d'une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique, et son emplacement dans la cellule doit tenir compte des lignes de champ électrique, très concentrées à proximité de l'électrode de travail.

- **Electrolyte :**

Est une solution de KOH de 1M.

Pour effectuer les mesures, la cellule est reliée à un potentiostat de marque solartron **SI1287** piloté par un ordinateur muni des logiciels Corrware/Corrview et Zplot/ zview utilisés pour le traitement et l'analyse des données.



Figure II.4 : les électrodes dans un bain électrolytique. **Figure II.5:** Montage global de l'installation.

II.4.1. Conditions de mesures électrochimiques

- ✓ L'électrode de travail soumise un cycle de nettoyage de la surface par la méthode voltampérométrie cyclique dans une gamme de potentiel de -0,8 V à 1,4 V / ECS avec des vitesses de balayage différent.
- ✓ Electrode de référence : ECS.
- ✓ Contre électrode : en platine.

Chapitre II : Partie expérimentale

- ✓ Les courbes de polarisation cathodique $i = f(E)$ ont été tracées dans une gamme de potentiel de -0,8 à 1,4V, en balayant le potentiel d'électrode par rapport à ECS avec une vitesse de balayage 200 mV/s.

II.5. Techniques électrochimiques utilisées

II.5.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode (**Figure II.6**).

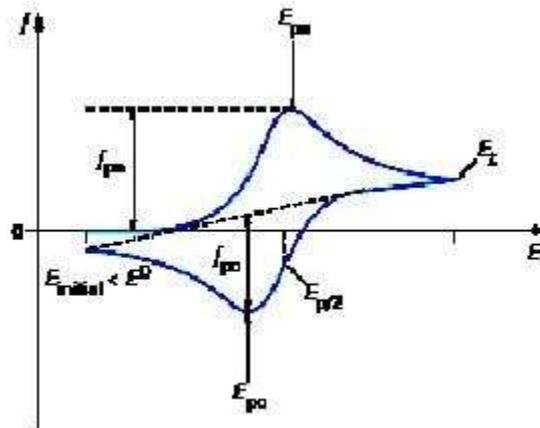


Figure II.6: allure générale d'un voltampérogramme

Chapitre II : Partie expérimentale

Références :

- [1] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, (2006) . Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha.
- [2] H. Zhang, W. Jiang, R. Liu, J. Zhang, D. Zhang, Z. Li, Y. Luan, *ACES Appl. Mater. Inter.* 9 (23) (2017) 19687-19697.

Chapitre



3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

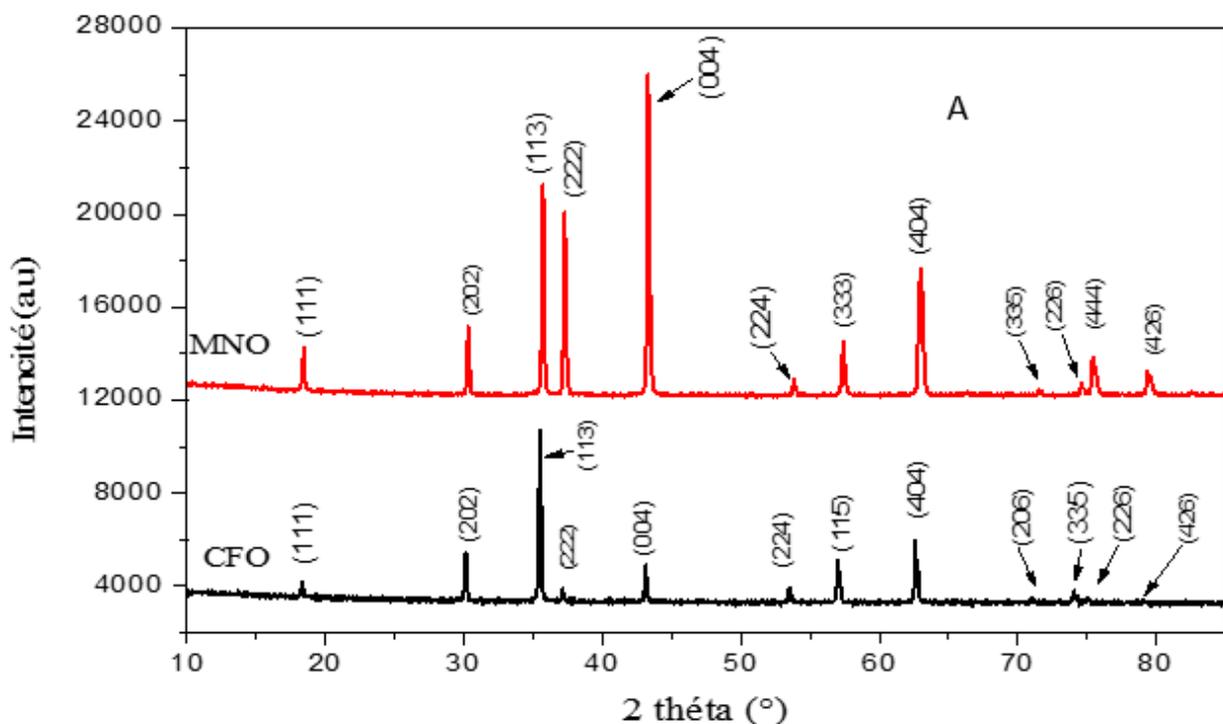
Dans ce chapitre, nous allons discuter des résultats obtenus grâce aux différentes techniques et méthodes que nous avons utilisées. Comme nous l'avons mentionné dans la partie expérimentale, l'analyse a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier les phases présentes et pour déterminer les paramètres cristallographiques tels que la taille moyenne des cristallites. De plus, les propriétés des matériaux élaborés ont été vérifiées par des mesures de voltamétrie cyclique.

III.1. Etude structurale

III.1.1. Etude des matériaux CFO et MNO

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) effectuées sur les poudres recuites à une température de 800 °C sont représentées sur la **figure III.1**.

Dans les diffractogrammes, tous les pics du matériau CoFe_2O_4 sont vérifiés selon le fiche JCPDS 22-1086, et les pics du matériau MnNi_2O_4 sont aussi vérifiés par comparaison avec le fiche JCPDS 36-0083. L'indexation des pics et l'affinement par Jana2006 ont été réalisés avec le system cubique a face centrée dont le groupe d'espace est $Fd-3m$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure III.1** et les paramètres de maille sont groupé dans le **tableau III.1**. Les résultats obtenus sont d'autre part en accord parfait avec des travaux antérieurs [1].



Chapitre III : Résultats et discussion

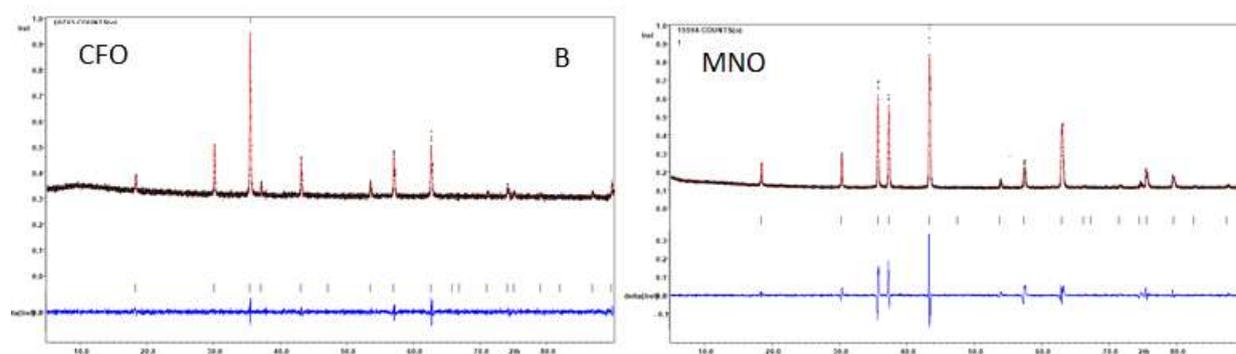


Figure III.1: A : Diffractogrammes des matériaux CoFe_2O_4 et MnNi_2O_4 .

B : Affinement des matériaux CoFe_2O_4 et MnNi_2O_4 .

Les réflexions des deux diffractogrammes sont nettes et sont dans leurs positions normales. Aucune additionnelle réflexion a été observé ce qui veut dire que les phases sont purs.

Nous avons exploité la DRX pour détermine quelques paramètres comme les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites. Le **tableau III.1** résume les résultats obtenus.

Tableau.III.1 : Paramètres cristallographiques des deux matériaux ; CFO et MNO

Matériau	Paramètre de maille (a=b=c) a (Å)	Erreurs (Å)	Volume (Å ³)	Erreurs (Å)	Taille des cristallites D (nm)	Réf.
CFO	8,390121	0,000383	590,6152	0,0269	44 ,58	Ce travail
CFO	8.39				43	[1,2]
CFO	8 .385				11,2	[3]
MNO	8,354194	0,000492	583,0605	0,0344	38,24	Ce travail
MNO	8,3355				20,7	[4]
MNO	8,38	0 ,01				[5]

Pour le matériau CFO et par comparaison avec la littérature, on remarque que les paramètres de maille sont très proches. Une déférence dans les tailles des cristallites est observée particulièrement la référence [3] dont la taille est très petite, peut-être à cause du la méthode de préparations utilisé dans chaque travail. Pour le matériau MNO il y a une déférence dans les valeurs du paramètre de maille ainsi que dans les valeurs de la taille des cristallites probablement à cause de la même raison précédente ; la méthode de préparation est déférente d'un travail à l'autre.

Chapitre III : Résultats et discussion

Selon le **tableau III.2** des rayons ioniques effectifs des atomes pour différents nombres de coordination classifié par Shannon [6], on peut présenter, dans le **tableau III.2**, les rayons ioniques des cations des spinelles CFO et MNO.

Tableau III.2 : rayons ioniques des cations constituant les spinelles CFO et MNO [6].

Le cation	La coordinance	Le rayon ionique (Å)
Co ²⁺	IV	0,58
Fe ³⁺	VI	0,55
Mn ²⁺	IV	0,66
Ni ³⁺	VI	0,56

A partir de **tableau III.2**, nous constatons que le paramètre de maille du spinelle MNO devrait être plus grand que celui du spinelle CFO. Mais les résultats obtenus, du **tableau III.1**, montrent que le paramètre du CFO est plus grand. Ceci, est probablement dû à l'oxydation des cations Mn²⁺ aux Mn³⁺ et Mn⁴⁺ en créant des lacunes en oxygène. Ces derniers sont responsables de contraction du paramètre de maille [7].

III.1.2. Etude morphologique (MEB)

Dans cette petite partie nous allons parler de la morphologie des poudres des matériaux CFO et MNO. Les images ont été obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage afin d'avoir une image sur la granulométrie des poudres élaborées par la méthode sol-gel. La **figure III.2**, montre les images du MEB des matériaux CFO et MNO.

Chapitre III : Résultats et discussion

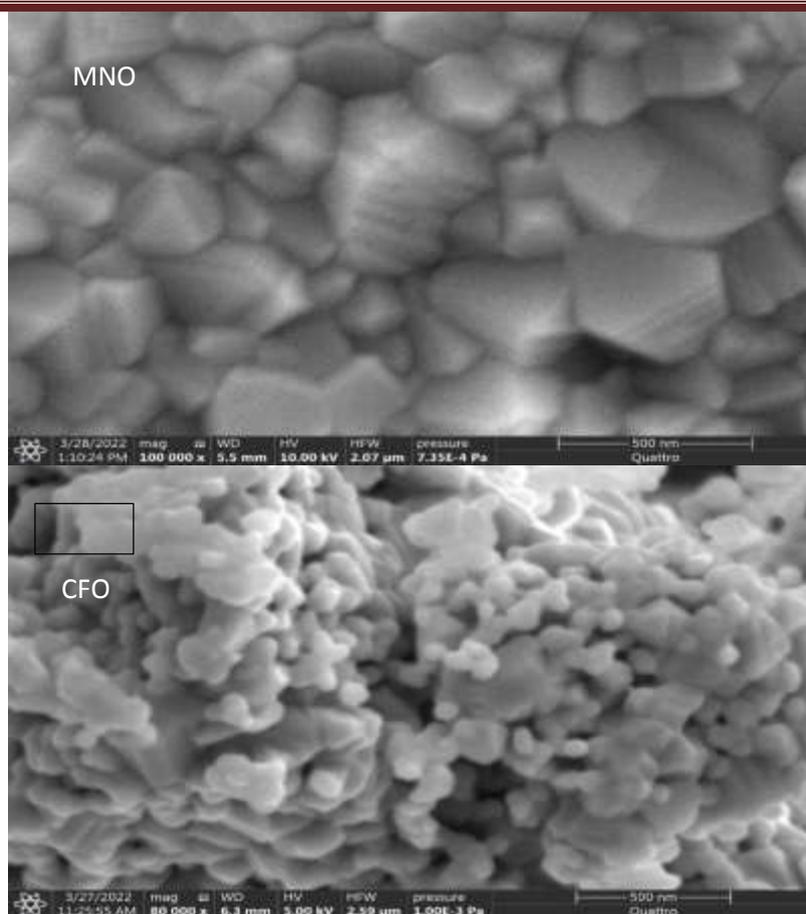


Figure III.3. Images MEB des matériaux CFO et MNO.

Une différence de taille et de forme est bien claire entre les deux matériaux. Pour le matériau MNO il évident que les grains sont plus grands que ceux du matériau CFO, en plus les grains du matériau MNO procèdent une forme géométrique polyèdre : des arrêts et des côtes. Les grains du matériau CFO ont une forme proche de la forme sphérique. Pour le matériau MNO la taille des grains est à peu près entre 100 nm et 500 nm. Tandis que les grains du matériau CFO ont une taille varie entre 50 nm et 250 nm. Donc les matériaux MNO et CFO sont des nanomatériaux. Par comparaisent avec les résultats du DRX les grains sont formés de plusieurs cristallites.

III.1.3. Etude des matériaux LPNO, LNNO, LNPNO

Les résultats de diffraction des rayons X sur les poudres LPNO, LNNO, LNPNO recuits à 800°C sont représentés sur la **figure III.3**.

Chapitre III : Résultats et discussion

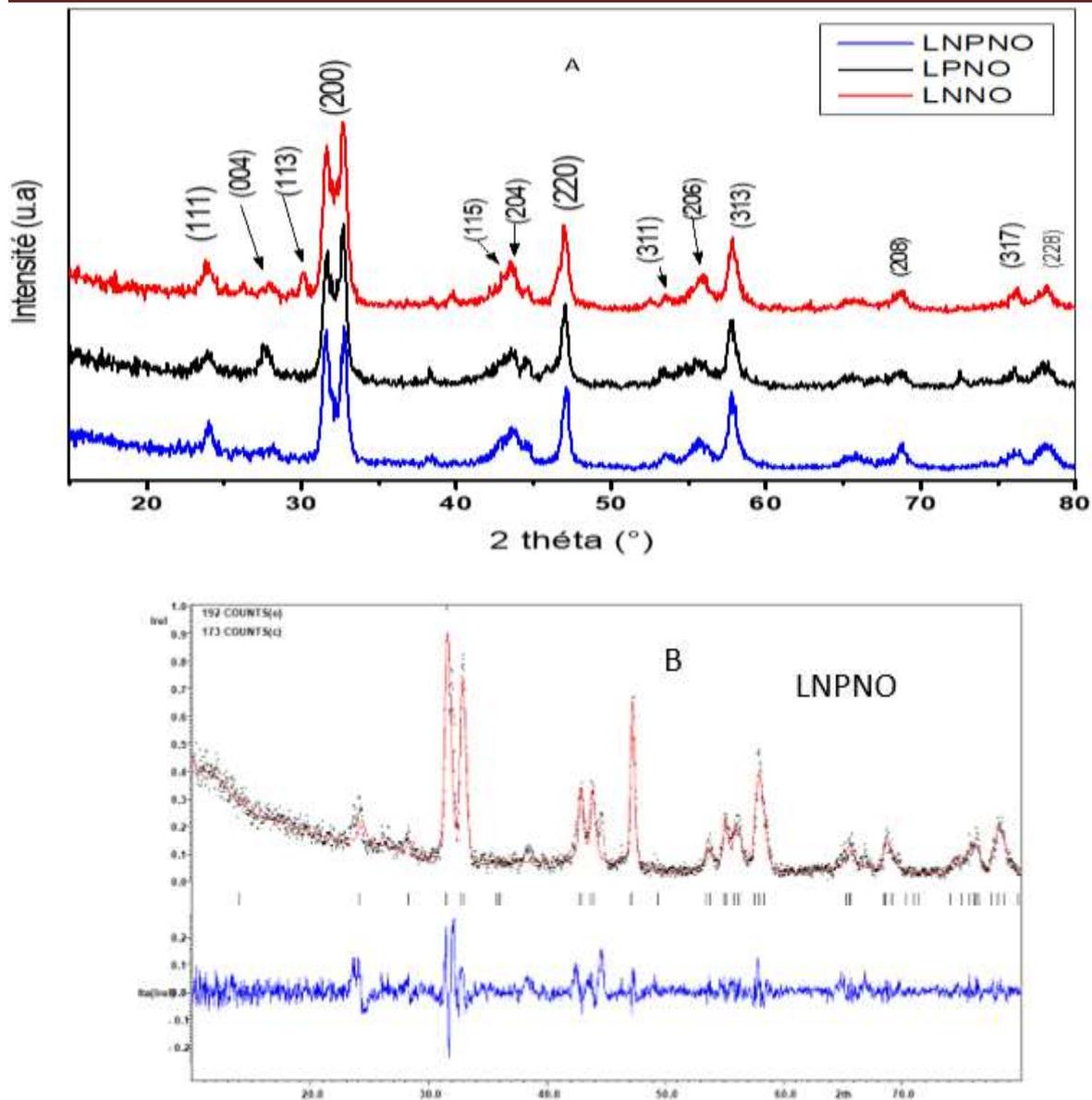


Figure III.3 : A : Diffractogrammes des matériaux LPNO, LNNO, LNPNO.
B : affinement de matériaux LNPNO.

La **figure III.3** montre les diffractogrammes des matériaux LPNO, LNNO, LNPNO. On remarque que les pics de réflexion sont dans leurs positions par rapport à la structure de référence K_2NiO_4 (JCPDS N° 72-1241), donc les poudres sont bien cristallisées. Ces poudres se cristallisent dans le system orthorhombique sous un groupe d'espace Fmmm (69).

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé à l'aide du programme Jana2006. Les résultats d'affinement ainsi que la taille moyenne des cristallites sont regroupés dans le **tableau III.3**.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau.III.1 : Paramètres cristallographiques des matériaux ; LNPNO, LPNO et LNNO.

Le matériau	Paramètre de maille a (Å)	Erreurs (Å)	Paramètre de maille b (Å)	Erreurs (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Erreurs (Å)	Le volume (Å ³)	Taille des cristallites D (nm)	Réf
La ₂ NiO ₄	5,468		5,535		12,547				[8]
La ₂ NiO ₄	5,45985		5,46471		12,6862		378,51		[9]
LNPNO	5,471723	0,002168	5,426918	0,001795	12,64136	0,00507	375,3799	12,24	Ce travail
LPNO	5,431097	0,001662	5,475775	0,001835	12,51199	0,00530	372,0998	10,49	Ce travail
LNNO	5,477911	0,002758	5,435408	0,002867	12,37058	0,00707	368,3301	10,48	Ce travail

D'après le **tableau III.3**, on remarque que les paramètres de maille varient légèrement d'un matériau à l'autre, particulièrement le volume qui diminue avec l'incorporation de Nd et Pr. Cette variation est certainement attribuée à la variation (multiplicité) des cations constituant les matériaux.

Tableau III.4 : rayons ioniques des cations constituant les spinelles de nickelâtes [6]

Le cation	La coordinance	Le rayon ionique (Å)
La ³⁺	IX	1,216
Ni ²⁺	VI	0,690
Nd ³⁺	IX	1,163
Pr ³⁺	VI	1,179

On remarque que les rayons ioniques des dopants Nd³⁺ et Pr³⁺ sont inférieurs à celui de La³⁺. Pour cette raison la substitution partielle par Nd³⁺ et Pr³⁺ à la place de La³⁺ fait diminuer le volume de la maille.

III.2. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des électrodes spinelles (CFO, MNO), nickelâtes (LPNO, LNNO, LNPNO) et les composites (CFO/LPNO, CFO/LNNO, CFO/LNPNO, MNO/LPNO, MNO/LNNO et MNO/LNPNO) sont présentées sur la **Figure.III.4**.

Chapitre III : Résultats et discussion

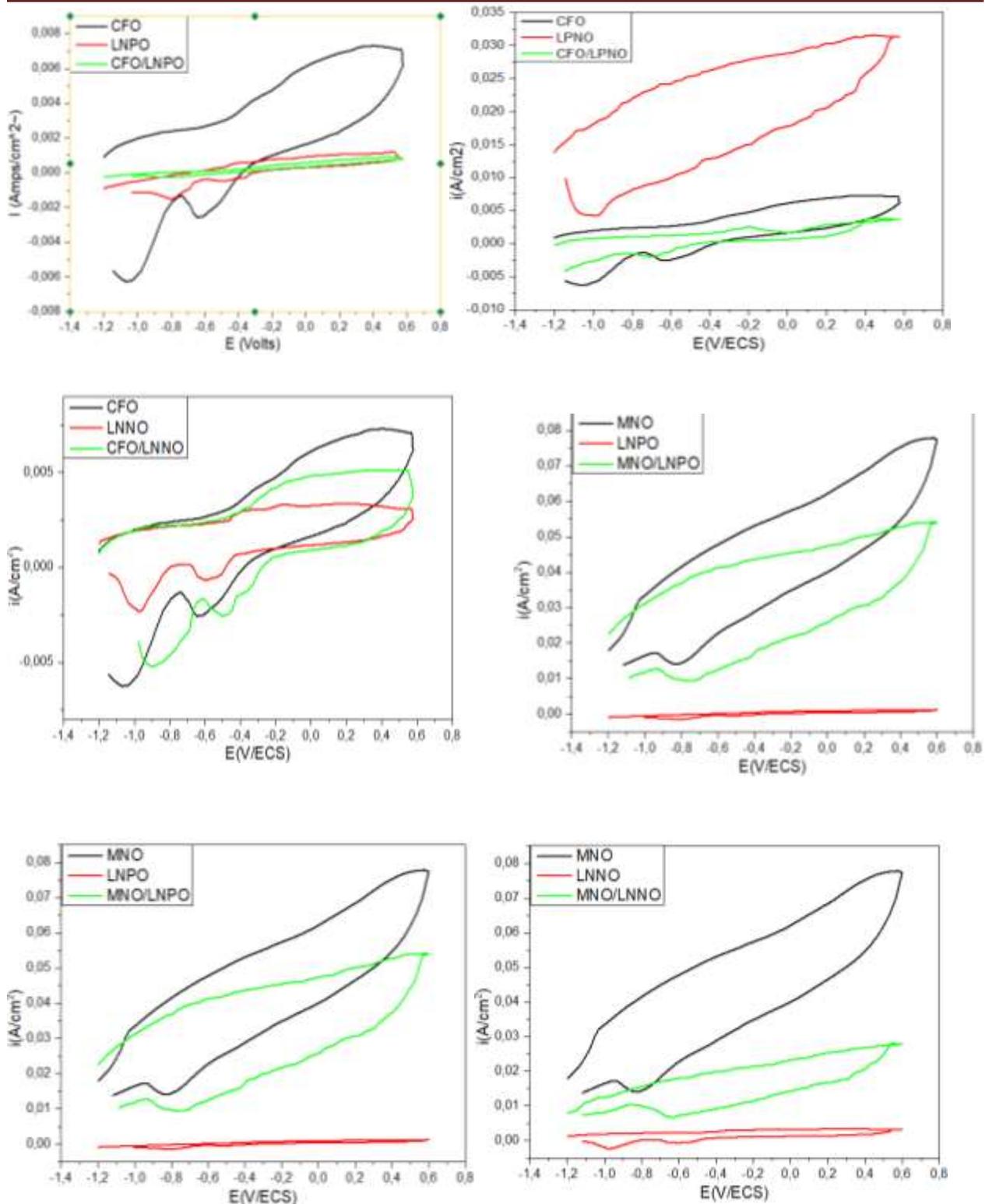


Figure III.4 : Les propriétés électrochimiques des électrodes (CFO, MNO, LNPNPO, LPNO et LNNO) et les composites (CFO/LPNO, CFO/LNNO, CFO/LNPNPO, MNO/LPNO, MNO/LNNO et MNO/LNPNPO).

L'intervalle de potentiel du travail est relativement grand par rapport au potentiel de l'électrolyse de l'eau ($E^0 \text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V}$). Ce qui signifie que les surtensions anodique et cathodique sont relativement fortes indiquant, ainsi, que les matériaux sont stables et que ces électrodes ont

Chapitre III : Résultats et discussion

d'excellentes prospérités pseudocapacitives notamment MNO et LPNO. Le tableau.III.5 représente les valeurs des courants de pics pour chaque matériau étudié.

Tableau.III.5 les valeurs des courants des pics pour chaque matériau.

Matériaux	Pic	E (V/ECS)	I (A/cm ²)
CFO	1	-0,645	-0,00257
	2	-1,066	-0,00627
MNO	1	-0,8367	0,01466
LNPNO	1	-0,9347	-0,00154
	2	0,57905	-4,7905
LPNO	1	0,90967	0,0043
LNNO	1	-0,57821	-6,7245
	2	-0,98033	-0,00232
CFO/LNPNO	1	-0,90246	-2,5726
CFO/LPNO	1	-1,1979	-2,3689
	2	-1,00319	-0,00428
CFO/LNNO	1	-0,5727	-0,00257
	2	-0,96364	-0,00517
MNO/LNPNO	1	-0,79269	0,00935
MNO/LPNO	1	-0,79848	0,01471
MNO/LNNO	1	-0,63799	0,00698

Il est clair de noter que les meilleures propriétés électrochimiques sont réservées aux matériaux LNPNO et LNNO dont les valeurs de courant de pic sont respectivement -4,79 et -6,72 A/cm². De même les propriétés électrochimiques sont améliorées dans le cas de matériau CFO en présence de LNPNO et LNNO en formant les composites. La présence de l'élément Pr et Nd dans la structure cristalline du matériau sont à l'origine de ces changements électro catalytiques.

Chapitre III : discussions et résultats

Références :

- [1] Mitra, S., Veluri, PS, Chakraborty, A. et Petla, RK (2014). Propriétés électrochimiques des nanoparticules de ferrite de cobalt spinelle avec de l'alginate de sodium comme liant interactif. *ChemElectroChem* , 1 (6), 1068-1074.
- [2] Nlebedim, IC, & Jiles, DC (2014). Dépendance des propriétés magnétostrictives de la ferrite de cobalt sur la distribution granulométrique initiale de la poudre. *Tourillon de physique appliquée* , 115 (17), 17A928.
- [3] Vichery, C., Poggi, M., Bonville, P., Gacoin, T., & Maurin, I. (2018). Recuit post-synthèse de nanoparticules de CoFe_2O_4 coprécipitées dans une matrice de silice. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , 465 , 186-192.
- [4] Liu, H., & Zhong, Z. (2022). Realizing stable electrochemical performance using MnNi_2O_4 micro/nano mesospheres prepared by self-template route. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(11), 7379-7387.
- [5] Devale, A. B., & Kulkarni, D. K. (1982). Structural, electrical and X-ray spectroscopic investigations of MnNi_2O_4 spinel. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(5), 899.
- [6] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [7] Li, L., Li, G., Che, Y., & Su, W. (2000). Valence Characteristics and Structural Stabilities of the Electrolyte Solid Solutions $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RE= Eu, Tb) by High Temperature and High Pressure. *Chemistry of materials*, 12(9), 2567-2574.
- [8] Odier, P., Leblanc, M., & Choisnet, J. (1986). Caractérisation structurale d'une forme orthorhombique de La_2NiO_4 . *Bulletin de recherche sur les matériaux* , 21 (7), 787-796.
- [9] Vibhu, V., Suchomel, MR, Penin, N., Weill, F., Grenier, JC, Bassat, JM et Rougier, A. (2019). Transformations structurales du système $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ sondées par synchrotron haute résolution et diffraction de neutrons sur poudre. *Transactions Dalton* , 48 (1), 266-277.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons élaborées par voie sol-gel des oxydes mixtes de type spinelle (CoFe_2O_4 et MnNi_2O_4 symbolisés par CFO MNO respectivement) et trois matériaux de nickelâtes de lanthane ($\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$) sous forme de poudre symbolisés en LPNO, LNNO et LNPNO respectivement. Par la suite, nous avons préparé une série de six composites en combinant les deux spinelles avec les trois nickelâtes de lanthane. Les composites ainsi préparés sont CFO/LPNO, CFO/LNNO et CFO/LNPNO, MNO/LPNO, MNO/LNNO et MNO/LNPNO. Les matériaux spinelles ont été caractérisés par les techniques de la DRX et le MEB alors que les matériaux nickelâtes de lanthane ont été caractérisés par la DRX. L'ensemble des matériaux élaborés et les composites préparés ont été caractérisés par la voltamétrie cyclique.

L'étude par diffraction de rayon X, nous a permis d'identifier des phases pures de spinelles et de nickelâtes. Par cette technique nous avons pu déterminer les paramètres de maille, le groupe d'espace et la taille moyenne des cristallites. Les résultats ainsi obtenus ont montré que les spinelles se cristallisent dans un système cubique à face centrée avec une symétrie de $Fd-3m$ alors que les nickelâtes de lanthane se cristallisent dans un système orthorhombique de symétrie $Fmmm$. Les spinelles de CFO et MNO ont une taille moyenne de cristallite de 44,6 nm et 38,2 nm respectivement et ceux des nickelâtes sont 10,5 nm, 10,5 nm et 12,2 nm respectivement. Le paramètre de maille du matériau CFO était un peu plus grand que celui de MNO malgré que les rayons ioniques de Co et Fe sont plus faibles que les rayons ioniques de Mn et Ni, ceci est probablement à cause de la formation de lacunes en oxygène dans le matériau MNO et l'oxydation des cations Mn^{2+} au Mn^{3+} et Mn^{4+} . Le matériau CFO est sous forme de particules proches de la forme sphérique alors que le matériau MNO possède une morphologie géométrique polyédrique.

Pour les nickelâtes de lanthane, le volume de la maille varie en fonction du rayon ionique des dopants Pr et Nd; $V_{\text{LNNO}} < V_{\text{LPNO}} < V_{\text{LNPNO}}$. L'introduction des dopants Pr et Nd à la place de La, a aussi fait diminuer le volume de la maille par rapport à la valeur théorique du matériau non dopé, La_2NiO_4 .

L'étude par la voltamétrie cyclique révèle que les meilleures propriétés électrochimiques sont réservées aux matériaux LNPNO et LNNO. Les propriétés électrochimiques du matériau CFO ont été améliorées lorsqu'il est combiné avec les deux nickelâtes LNPNO et LNNO. En outre, la présence de Pr et Nd dans la structure cristalline du matériau nickelâtes de lanthane La_2NiO_4 est à l'origine de l'amélioration des propriétés électro-catalytiques.

Conclusion générale

A la lumière de cette étude, nous suggérons de continuer l'étude électrochimique des composites de nickelâtes de lanthane avec d'autres oxydes comme par exemple les pérovskites. Une extension de l'étude électrochimique de ces matériaux par la spectroscopie d'impédance est aussi envisagée.

Résumé

Cette étude a été consacré à l'élaboration des spinelles de CoFe_2O_4 et MnNi_2O_4 symbolisés par CFO MNO respectivement et une série de trois nickelâtes de lanthane de formule $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$ symbolisés en LPNO, LNNO et LNPNO respectivement. La diffraction des rayons X (DRX) a montré que les spinelles ont une structure cubique à face centrée alors que les nickelâtes ont une structure orthorhombique. Les paramètres de maille ont été affectés par la nature et l'état d'oxydation des cations comme dans le cas des nanomatériaux CFO et MNO. La taille moyenne des cristallites dans le cas de nickelâtes est très faible par rapport à celle dans le cas des spinelles. Les meilleures propriétés électrochimiques ont été trouvées pour les matériaux LNPNO et LNNO. Les propriétés électrochimiques du matériau CFO ont été améliorées lorsqu'il est combiné avec les deux matériaux LNPNO et LNNO.

Abstract

This study was devoted to the elaboration of the spinels CoFe_2O_4 and MnNi_2O_4 which they are symbolized by CFO and MNO respectively, and a series of three lanthanum nickelates of a formula $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$ which they are symbolized by LPNO, LNNO and LNPNO respectively. X-ray diffraction (XRD) showed that spinels have a face-centered cubic structure while nickelates have an orthorhombic structure. The lattice parameters were affected by the nature and oxidation state of the cations as in the case of CFO and MNO nanometric materials. The average crystallite size in the case of nickelates is very small compared to that in the case of spinels. The best electrochemical properties were found for LNPNO and LNNO materials. The electrochemical properties of the CFO material were enhanced when combined with both LNPNO and LNNO materials.

ملخص

تم تخصيص هذه الدراسة لتحضير مركبات السبيل من فئة CoFe_2O_4 و MnNi_2O_4 الذين يرمز إليهما بـ CFO و MNO على التوالي وسلسلة من ثلاثة مركبات نيكلات اللانثان ذات الصيغة $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{NiO}_4$ و $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_4$ و $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_4$ التي يرمز لها بـ LPNO ، LNNO و LNPNO على التوالي. أظهر التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) أن السبيلات لها بنية بلورية مكعبة ممرزة الوجوه بينما النيكلات لها بنية معينة قائمة (orthorhombique). تأثرت المعاملات البلورية بطبيعة وحالة أكسدة الكاتيونات المكونة لهذه المركبات كما هو الحال بالنسبة للمواد النانومترية CFO و MNO. وجد كذلك ان متوسط الحجم البلوري (taille des cristallites) في حالة النيكلات صغير جدًا مقارنةً بالحجم في حالة السبيليات. بينت هذه الدراسة ان أفضل الخواص الكهروكيميائية كانت للمواد LNNO و LNPNO. كما بينت كذلك ان الخواص الكهروكيميائية ل مادة CFO قد تحسنت عند دمجها مع كل من المادتين LNNO و LNPNO.