

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



**Université Mohamed Seddik BENYAHIA- Jijel**

**Faculté de science Exactes et Informatique**

**Département de chimie**

**Thèse Présentée**

**Pour l'obtention du diplôme de Doctorat**

**Option : Electrochimie**

**Thème**

**Déposition des couches minces, étude de la réaction de réduction d'oxygène sur  
des matériaux utilisés comme cathode et comme biocapteurs**

Présentée par :

**ZINE Amal**

Soutenue le 09 /05/2023, devant le jury composé de :

<b>Mr. Nourredine BENALI-CHERIF</b>	<b>Pr. U. Mohammed Seddik Benyahia-Jijel</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. Kamel OUARI</b>	<b>Pr. U. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Amor AZIZI</b>	<b>Pr. U. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Laid MAKHLOUFI</b>	<b>Pr. U. Abdrrahmane Mira - Bejaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Mustapha BOUROUINA</b>	<b>Pr. U. Abdrrahmane Mira - Bejaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Mosbah FERKHI</b>	<b>Pr. U. Mohammed Seddik Benyahia-Jijel</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr. Fabrice MAUVY</b>	<b>Pr. ICMCB-Bordeaux- France</b>	<b>Co- Directeur</b>
<b>Mr. Ammar KHALED</b>	<b>MCA. U. Mohammed Seddik Benyahia-Jijel</b>	<b>Invité</b>

**Année universitaire 2022/2023**

## ***Remerciements***

Mes remerciements vont tout d'abord à Allah, le tout puissant pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Ce mémoire présente mes travaux de recherche au sein du Laboratoire d'Etudes des interactions matière-environnements (LIME), Université de Mohammed Seddik Benyahia Jijel en collaboration avec l'institut de chimie de la matière condensée Bordeaux (ICMCB) sous la direction du professeur monsieur ***FERKHI Mosbah*** et ***Fabrice MAUVY***.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de monsieur le Professeur ***FERKHI Mosbah***, à l'Université de Mohammed Seddik Benyahia. Je voudrais lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je le remercie pour leur disponibilité et leur patience, pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigué et pour le temps consacré à mon encadrement et ma formation, ainsi qu'à la correction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier également monsieur ***Fabrice MAUVY***, professeur de l'Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de l'ICMCB et permis d'effectuer les mesures par spectroscopie d'impédances à haute température.

Je tiens à remercier Monsieur **Nouredine BENALI-CHERIF** Professeur de l'université de Jijel pour avoir accepté de présider ce jury de soutenance.

Je tiens à remercier également messieurs :

**OUARI Kamel** Professeur à l'Université de Ferhat Abbas Sétif 1, **AZIZI Amor** Professeur à l'Université de Ferhat Abbas Sétif 1, **MAKHOULFI Laid** Professeur à l'Université Abderrahmane Mira - Bejaia et **BOUROUNA Mustapha** Professeur à l'Université Abderrahmane Mira - Bejaia qu'ils m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les examinateurs de cette thèse.

Je remercie également, **KHALED Ammar**, Maître de Conférence A à l'université de Mohammed Seddik Benyahia Jijel, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie vivement tous les ingénieurs de laboratoires pédagogiques de physique, de chimie sans oublier l'ingénieur de laboratoire LIME, qui ont m'aider à faire les différents manipes de cette thèse.

Je tiens particulièrement à remercier mes collègues qui m'ont accompagnée au cours de ces années, aussi bien dans le travail *F. Nafa, T.Himeur, Y. Boughouas, L. Bouchenka et A. Saoudel.*

Je remercie très sincèrement mes deux chers amies *AMIRA Sabah* et *MEHIDI Imene* pour leurs encouragements et leurs présence dans les moments difficile, et grâce à eux que j'ai passé des excellents moments.

Enfin je remercie mes deux frères pour leurs encouragements, confiance et leurs soutien tous le long de cette thèse,

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mes parents mes parents pour leur soutien, encouragements que sans vous le chemin aurait été beaucoup plus ardu.

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à ma famille. À mon marie pour ses encouragements et sa patience au cours de ma thèse. À ma belle famille pour son soutien durant ces années.

# Sommaire

---

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Sommaire</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>Vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>X</b>
<b>Abréviation et Symboles</b>	<b>Xi</b>
Introduction générale	1
<b>Références</b>	<b>4</b>
<b>Chapitre I : Recherche Bibliographique</b>	
I. Les Batteries Métal-Air	5
I.1. Définition des Batteries Métal-Air	5
I.2.Principe de Fonctionnement des Batteries Zinc-Air	5
I.3. Performances des Batteries Zinc-Air	7
I.4. Paramètres Influençant les Batteries Zinc-Air	7
I.4.1 Carbonatation de l'Electrolyte	8
I.4.2.Oxydation Directe	8
I.4.3. Effet du Transfert de Vapeur d'Eau sur la Durée de Vie	8
I.5. La Réaction de Réduction d'Oxygène (ORR)	9
I.6. Mécanisme de Réduction d'Oxygène en Milieu Alcalin	10
I.6.1 Structure de la Molécule d'Oxygène	10
I.6.2.La Réaction de Réduction d'Oxygène	10
I.6.3.a. La Réduction d'Oxygène en Milieu Acide	11
I.6.3.b. La Réduction d'Oxygène en Milieu Alcalin	11
I.6.4. Les Mécanismes Proposés pour la Réaction de Réduction d'Oxygène	12
I.6.4.a. Le Mécanisme de Yeager	12
I.6.4.b. Le Mécanisme d'Appleby et Savy	13
I.6.5. Les Différents Matériaux Utilisé dans la Réaction de Réduction d'Oxygène	13
I.6.5.a. Les Matériaux à base de Nanoparticule de Platine (Pt)	13
I.6.5.b. Les Matériaux à base du Carbone	14
I.6.5.c. La Réduction d'Oxygène sur les Pérovskites	15
I.6.5.d. Les Nickelâtes	16
II.1. Définition d'une Pile à Combustible	17
II.2. Les Piles à Combustibles à Oxydes Solide (SOFC)	19
II.3. Les Différents Empilements d'une Pile à Combustible	20

# Sommaire

---

II.3.1. La Cathode	21
II.3.2.L'Anode	22
II.3.3. L'Electrolyte	22
II.4. les Différents Matériaux d'Electrolytes pour les SOFC	23
II.4. 1. L'oxyde de Zirconium	23
II.4.2.La Cérine	25
II.4.3. Les Gallates de Lanthane ( $\text{LaGaO}_3$ )	26
II.4.4. Les BIMEVOX	27
II.4.5. Les LAMOX	28
II. 4.6. Les apatites	29
II.5.Les Avantages des Piles à Combustibles à Oxydes Solide (SOFC)	29
II.6.Problèmes liés à la Température de Fonctionnement des SOFCs	30
III.1.Définition des capteurs	31
III.2. Structure d'un capteur chimique	31
III.3. Les Type des Transduteurs	31
III.3.a. Capteurs Electrochimiques	32
III.3.b. Capteurs Optiques	32
III.3.c. Capteurs Mécaniques	32
III.4. Propriétés des capteurs	33
III.5.Propriétés du Paracétamol	33
III.6. Propriétés du Diclofinac	35
IV. Méthodes de Caractérisations	36
IV.1.La Diffraction des Rayons X	36
IV.2.Le Microscope Electronique à Balayage	37
IV.3.La Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)	38
IV.4.Les Méthodes d'Analyses Electrochimiques	40
IV.4.1.La Voltammétrie Cycliques	40
IV.4.2.La Voltammétrie sur Disk Tournant	42
IV.4.3.Voltamétrie à Onde Carrée (SWV)	43
IV.4.4.Les Impédances Electrochimiques	44
<b>Références</b>	<b>46</b>

<b>Chapitre II : Elaborations et Caractérisations physico-chimiques des matériaux de cathode et des couches interfaciales</b>	
II.1.Elaboration des Nickelâtes	59
II.1.a. Matériaux et leurs abréviations	59
II.1.b. Préparation des matériaux	60
II.2.Caractérisation physico-chimique des nickelâtes	61
II.2.a.1.Diffraction des rayons X des matériaux de nickelâtes	62
II.2.a.2.Elaboration des couches interfaciales	64
II.2.a.2.1.Matériaux et leurs abréviations	64
II.2.b. Caractérisation par MEB	67
II.2.c. Analyse par XPS	69
II.2.d. Etude des régions des éléments O1s, La3d, Ni2p et Pr3d	72
<b>Références</b>	76
<b>Chapitre III: Caractérisation électrochimique à basse et haute température</b>	
III.1. Etude de la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin	79
III.1.1.Préparation de l'encre	79
III.1.2. Etude de la réaction de réduction d'oxygène	79
III.1.3. Etude Electrochimique	80
III.1.3.a. Mesures Potentiodynamiques	80
III.1.3.b. Tracé de koutekey –Levich	84
III.1.3.c. Analyse par Spectroscopie d'Impédances Electrochimique	89
III.1.4. Evaluation de l'Activité Catalytique des Electrocatalyseurs	94
Conclusion	96
III.2. Caractérisation Electrochimiques des couches interfaciales à Haute Température	97
III.2.1.Test des Cellules Complètes (ICMCB)	97
III.2.2.a. Caractérisation de l'Electrolyte CGO	98
III.2.2 .b. Mesure de la Conductivité Ionique de CGO	101
III.2.3.Caractérisation des Couches Interfaciales	103
III.2.3.a. Mesure d'Epaisseur des Couches Interfaciales par MEB	103
III.2.3.b. Etude de la Réactivité par DRX	105
III.2.3.c. Caractérisation Electrochimiques des Couches Interfaciales	107

# Sommaire

---

III.2.4. Propriétés du Matériaux de Cathode en Présence des Couches Interfaciales	110
III.2.4.a. Mesure d'Épaisseur des Couches Interfaciales par le MEB	110
III.2.4.b. Etude de la Réactivité Chimique par DRX	111
III.2.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique du Matériau de Cathode	113
III.2.4.d. Calcul de la résistance Spécifique (ASR)	116
Conclusion	119
<b>Référence</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre IV: Caractérisation électrochimique des Biocapteurs</b>	
IV.1. Préparation des Electrodes	125
IV.2. Mesures Electrochimiques	125
IV.2.a. Voltammétrie Cyclique (CV)	126
IV.2.b. Voltamétrie à Onde Carrée (SWV)	135
IV.2.c. Caractérisation par Spectroscopie d'Impédances Electrochimique	140
Conclusion	143
<b>Références</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>147</b>
<b>Annexe1</b>	<b>150</b>
<b>Annexe2</b>	<b>159</b>
<b>Productions Scientifique.</b>	<b>166</b>
<b>Résumé</b>	<b>167</b>

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>Fig. I.1.</b> Mécanisme proposé par Yeager d'adsorption du peroxyde	12
<b>Fig. I.2.</b> Mécanisme de réduction d'oxygène selon par Appleby et Savy	13
<b>Fig. I.3.</b> La structure cristalline des Pérovskites $ABO_3$ .	15
<b>Fig. I.4.</b> La structure cristalline des Nickelâtes $A_2BO_4$	16
<b>Fig. I.5.</b> Schéma une pile à combustible ainsi que son fonctionnement.	19
<b>Fig. I.6:</b> La structure cristalline des Oxydes de Zircon.	24
<b>Fig. I.7.</b> La structure cristalline d'oxyde de Cérium.	25
<b>Fig. I.8.</b> La structure cristalline des Gallate de Lanthane.	26
<b>Fig. I.9.</b> La structure cristalline des BIMEVOX.	27
<b>Fig. I.10.</b> La structure cristalline des LAMOX.	28
<b>Fig. I.11.</b> La structure cristalline des Apatites.	29
<b>Fig. I.12.</b> La structure de la molécule du Paracétamol.	34
<b>Fig. I.13.</b> La structure de la molécule du Diclofinac.	35
<b>Fig. I.14.</b> Schéma de fonctionnement d'un appareil XPS.	40
<b>Fig. I.15.</b> L'allure d'un voltammogramme cyclique.	41
<b>Fig. I.16.</b> a) électrode tournante, b) embout de l'électrode tournante.	43
<b>Fig. I.17.</b> a) Signaux sinusoïdaux pour un déphasage, b) l'allure d'un diagramme de Nyquist.	45
<b>Fig. II.1.</b> Organigramme d'élaboration de nickelâtes.	61
<b>Fig. II.2.</b> Diffractogrammes des matériaux de Nickelâtes à base de Lanthane dont a) L2NO, b) LSNC001, c) LSNC005 et d) P2NO.	62
<b>Fig. II.3.</b> Diffractogrammes des matériaux d'Oxyde de Cérium élaborés par la voie citrate.	65
<b>Fig. II.4.</b> Images MEB des matériaux de cathode et la distribution des particules estimés pour les matériaux : a) L2NO, b) P2NO, c) LSNC001 et d) LSNC005.	68
<b>Fig. II.5.</b> Spectres généraux XPS des matériaux : a) $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ , b) $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ .	69
<b>Fig. II.6.</b> Déconvolution du pic : a) O 1s des matériaux $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ , b) La 3d et Ni 2p des matériaux $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ .	72
<b>Fig. II.7.</b> Déconvolution du pic : a) O 1s de la série $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ , b) Ni 2p de la série	

# Liste des figures

Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4±δ</sub> et c) Pr 3d de la série Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4±δ</sub> .	73
<b>Fig. III.1.</b> Montage utilisé lors de l'étude de la réaction de réduction d'oxygène sur les matériaux de synthétisés.	80
<b>Fig. III.2.</b> Voltampérogrammes correspondants aux électrocatalyseurs: a) La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> /C, b) La <sub>1,98</sub> Sr <sub>0,02</sub> Ni <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> O <sub>4</sub> /C, c) La <sub>1,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> Ni <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O <sub>4</sub> /C, et d) Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> /C	81
<b>Fig. III.3.</b> Voltampérogrammes des matériaux : a) carbone vitreux, b) Noir de Carbone et c) Platine	82
<b>Fig. III.4.</b> Courbes de Koutekey-Levich des matériaux: a) La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> /NC, b) La <sub>1,98</sub> Sr <sub>0,02</sub> Ni <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> O <sub>4</sub> /NC, c) La <sub>1,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> Ni <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O <sub>4</sub> /NC et d) Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> /NC	85
<b>Fig. III.5.</b> Courbes de KoutekeyLevich des électrocatalyseurs: a) Noir de Carbone, b) Carbone Vitreux, c) Platine	86
<b>Fig. III.6.</b> Voltampérogrammes relative aux matériaux étudiés à la vitesse de rotation de 2500 rpm	89
<b>Fig. III.7.</b> Diagrammes de Nyquist Platine pour différentes vitesse de rotation...	90
<b>Fig. III.8.</b> Diagrammes de Nyquist des matériaux : a) P2NO/NC, b) Noir de Carbone et c) Carbone Vitreux en fonction de la vitesse de rotation	91
<b>Fig. III.9.</b> Diagrammes de Nyquist des matériaux : a) P2NO/C, b) Noir de Carbone et c) Carbone Vitreux en fonction de la vitesse de rotation	92
<b>Fig. III.10.</b> a) Pastille pour la mesure d'impédance électrochimique, b) Appareil de mesure d'impédance	98
<b>Fig. III.11.</b> Diagrammes de Nyquist de CGO à 300,400 et 500°C de la cellule Pt/CGO/Pt.	99
<b>Fig. III.12.</b> Diagrammes de Nyquist de CGO à 600,700 et 750°C de la cellule Pt/CGO/Pt	100
<b>Fig. III.13.</b> Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte CGO	102
<b>Fig. III.14.</b> Image MEB en tranche des pastilles des matériaux des couches interfaciales avec : a) CGO86, b) CGYI4, c) CGYI5, d) CI1 et e) CGYI3	104
<b>Fig. III.15.</b> Diffractogrammes des Rayons X des mélanges de l'électrolyte CGO et les couches interfaciales : a) CGO86, b) CGYI4, c) CGYI3, d) CI1, e) CGYI3	106
<b>Fig. III.16.</b> Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGO86/CGO pour les températures	

# Liste des figures

400 et 750 °C	107
<b>Fig.III.17.</b> Diagrammes de Nyquist sous air des cellules des couches interfaciales Pt/Ci/CGO pour la température 750 °C	108
<b>Fig. III. 18.</b> Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches interfaciales.	109
<b>Fig. III.19.</b> Images MEB en tranche des pastilles en présence des couches interfaciales en présence du matériau de cathode : a) CGO86, b) CGYI5, c) CI1 et d) CGYI3	110
<b>Fig. III.20.</b> Diffractogrammes des Rayons X des mélanges de LSNC001 et les couches interfaciales dont : a) CGO86, b) CGYI5, c) CI1 et d) CGYI3	112
<b>Fig. III.21.</b> Diagrammes de Nyquist de la cellule LSNC001/CGO86/CGO pour les températures 400,700 et 750°C	114
<b>Fig. III.22.</b> Diagrammes de Nyquist de la cellule LSNC001/CGO86/CGO pour les températures 750°C	115
<b>Fig. III.23.</b> Diagrammes d'Arrhenius correspondant aux ASR du matériau de cathode en présence des couches interfaciales sur l'électrolyte CGO	116
<b>Fig. III.24.</b> Diagrammes d'Arrhenius relatifs à la conductivité ionique de CGO en présence des couches interfaciales et LSNC001	117
<b>Fig.IV.1.</b> Voltammogrammes cycliques de : a) L2NO, b) P2NO dans du PBS 0,1 M (pH 7,0), c,d) L2NO+NC dans du PBS 0,1 M (pH 7,0) à différentes concentrations de paracétamol et de diclofinac à 25 mV/s. ,e,f) P2NO+NC dans du PBS 0,1 M (pH 7,0) à différentes concentrations de paracétamol et de diclofinac à 25 mV/s	128
<b>Fig. IV.2.</b> Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/L2NO+NC, b) DIC/L2NO+NC ; c) PCM/P2NO+NC et d) DIC/P2NO+NC Variation du courant de pic en fonction du potentiel à concentration de 0.1mM et solution PBS	129
<b>Fig. IV.3.</b> Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/L2NO, b) DIC/L2NO; c) PCM/P2NO et d) DIC/P2NO Variation du courant de pic en fonction du potentiel à concentration de 0.1mM et solution PBS	130
<b>Fig. IV.4.</b> Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/Pt, b) DIC/Pt ; c) PCM/NC et d) DIC/NC Variation du courant de pic en fonction du potentiel à différents vitesses de Balayage à concentration de 0.1mM et solution PBS	131

## Liste des figures

---

- Fig. IV.5.** Variation du potentiel en fonction du logarithme de la vitesse de balayage de PCM et DIC sur d : a) L2NO+NC, b) P2NO+NC ; c)L2NO, d) P2NO et e) NC et Pt. **133**
- Fig. IV.6.** Variation du courant de pic en fonction de racine carré de la vitesse de balayage de PCM et DIC sur d : a) L2NO+NC, b) P2NO+NC ; c)L2NO d) P2NO et e) NC et Pt **134**
- Fig. IV.7.** Voltamétries à onde carrée de différentes concentrations de PCM et de DIC, variation du courant en fonction des concentrations de : a) variation de PCM sur L2NO + NC, b) variation de DIC sur L2NO + NC, c) variation de PCM sur P2NO +NC, d) variation de DIC sur L2NO +NC, variation de PCM sur Pt et e) variation de PCM sur CN **137**
- Fig. IV.8.** Voltamétries à onde carrée de différentes concentrations de PCM et DIC, variation du courant en fonction des concentrations de : a)variation de PCM sur L2NO, b) variation de DIC sur L2NO, c) variation de PCM sur P2NO, d) variation de DIC sur P2NO, variation de DIC sur Pt and e) variation de DIC sur NC **138**
- Fig. IV.9.** Diagrammes de Nyquist pour le PCM sur les biocapteurs L2NO et P2NO **140**
- Fig. IV.10.** Diagrammes de Nyquist pour le DIC sur les biocapteurs L2NO et P2NO **141**
- Fig. IV.11.** Circuit équivalent proposé pour les spectres d'impédances **142**

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1.</b> Les différents mécanismes proposés pour la réduction d'oxygène sur les matériaux à base de Carbone	<b>14</b>
<b>Tableau. I.2:</b> Les différents types de piles à combustibles	<b>18</b>
<b>Tableau II. 1.</b> Matériaux de nickelâtes élaborés et leurs abréviations	<b>59</b>
<b>Tableau. II. 2.</b> Les paramètres de la maille des matériaux élaborés	<b>63</b>
<b>Tableau II. 3.</b> Matériaux de couches interfaciales élaborés et leurs abréviations	<b>64</b>
<b>Tableau II.4 .</b> Les paramètres de maille, système cristallin, groupe d'espace et la taille des cristallites de la série des matériaux de d'oxyde de Cérium	<b>66</b>
<b>Tableau II.5.</b> Les énergies des liaisons (en eV) des éléments à la surface des matériaux élaborés	<b>70</b>
<b>Tableau II.6.</b> Les pourcentages atomiques expérimentaux des éléments des matériaux	<b>70</b>
<b>Tableau II.7.</b> Les rapports atomiques expérimentaux entre les éléments	<b>71</b>
<b>Tableau II. 8,</b> Les énergies de liaisons des pics de haute résolution d'oxygène O1s, La 3d, Ni 2p et Pr 3d ainsi que le rapport entre Ni <sup>2+</sup> et Ni <sup>3+</sup>	<b>74</b>
<b>Tableau III. 1.</b> Résistances d'électrolyte et de transfert de charge pour différents matériaux à une vitesse de rotation de 2500 rpm	<b>94</b>
<b>Tableau III.2.</b> Le courant limite pour différents matériaux à une vitesse de rotation de 2500 rpm, (** ce travail)	<b>95</b>
<b>Tableau III.3.</b> Valeurs des ASR et les énergies d'activations des matériaux de cathode sur CGO de ce travail et celle de la littérature/ (** ce travail)	<b>118</b>
<b>Tableau IV.1.</b> Courant du pic et la limite de détection (LOD) relie aux réactions d'oxydation du Paracétamol et Diclofinac sur les matériaux synthétisé et les autres électrocatalyseurs (** ce travail)	<b>139</b>

# Abréviation et Symboles

---

## Abréviations et Symboles

### Abréviations

<b>RRO</b>	Réaction de Réduction d'Oxygène
<b>SHE</b>	Electrode Standard à Hydrogène
<b>SOFC</b>	Solid Oxid Fuel Cell
<b>PAC</b>	Pile à combustible
<b>AFC</b>	Alcaline Fuel Cell
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>PCFC</b>	Proton Ceramic Fuel Cell
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>IT-SOFC</b>	Intermediate Temperature Solid Oxid Fuel Cell
<b>YSZ</b>	Zircone Stabilisée à l'Yttrium
<b>CGO</b>	Cérium dope au Gadolinium
<b>LaGaO<sub>3</sub></b>	Gallate de Lanthane
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	BIMEVOX
<b>La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>	LAMOX
<b>A<sub>10-x</sub>(BO<sub>4</sub>)O<sub>2+δ</sub></b>	Apatite
<b>PVD</b>	Physical Vapor deposition
<b>PLD</b>	Pulsed Laser Deposition
<b>CVD</b>	Le dépôt chimique en phase vapeur
<b>CME</b>	électrode chimiquement modifiée
<b>PCM</b>	Paracétamol
<b>DIC</b>	Diclofénac sodique
<b>ASR</b>	Area specific resistivity (résistance normalisée à la cellule)
<b>JCPDS</b>	Joint Committe for Powder Diffraction Standard
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>SWV</b>	Voltamétrie à Onde Carrée

# Abréviation et Symboles

<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoelectron des rayons X)
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'Impédance électrochimique
<b>L2NO</b>	$\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$
<b>LSNC001</b>	$\text{La}_{1,98}\text{Sr}_{0,02}\text{Ni}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{4\pm\delta}$
<b>LSNC005</b>	$\text{La}_{1,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{4\pm\delta}$
<b>P2NO</b>	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$
<b>CGO86</b>	$\text{Ce}_{0,86}\text{Gd}_{0,1}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{2\pm\delta}$
<b>CGYI4</b>	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Y}_{0,06}\text{In}_{0,04}\text{O}_{2\pm\delta}$
<b>CGYI5</b>	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Y}_{0,05}\text{In}_{0,05}\text{O}_{2\pm\delta}$
<b>CI1</b>	$\text{Ce}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$
<b>CGYI3</b>	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Y}_{0,07}\text{In}_{0,03}\text{O}_{2\pm\delta}$
<b>Hg-HgO</b>	Electrode de référence au calomel (Hg) ,Oxyde Mercurique
<b>Pt</b>	Platine
<b>NC</b>	Noir de Carbone
<b>CV</b>	Carbone Vitreux
<b>Sb</b>	Ecart type de la valeur moyenne de voltammogrammes du Blanc

## Symboles

<b>O<sub>2</sub></b>	Dioxygène
<b>R</b>	Resistance
<b>R<sub>c</sub></b>	Reésistance cathodique
<b>R<sub>a</sub></b>	Résistance anodique
<b>i</b>	Courant
<b><math>\eta_a</math></b>	Surtections anodique
<b><math>\eta_c</math></b>	Surtections cathodique
<b><math>\delta</math></b>	Exés d'Oxygène
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distance inter-réticulaire

# Abréviation et Symboles

---

$\Theta_{hkl}$	Angle de Diffraction
$h$	Constante de Planck
$\nu$	Fréquence en Hz
$E_c$	Energie cinétique
$E_l$	Energie de liaison
$F$	Constante de Faraday
$CO_2$	Concentration d'Oxygène
$DO_2$	Coefficient de Diffusion d'Oxygène
$\nu$	Viscosité Cinématique

## Introduction générale

Ces dernières décennies la consommation industrielle repose principalement sur l'utilisation d'énergie pétrolière, les réserves de ces énergies s'épuisent et la recherche de nouvelles sources énergétiques propres, renouvelables deviennent indispensable afin de limiter les dangers de cette énergie fossile (comme : l'émission de gaz à effet de serre...).

Les énergies renouvelables sont en développement afin de minimiser et remédier les problèmes produits lors de l'utilisation des énergies fossiles (énergie pétrolière). Diverses sources d'énergie comme l'éolienne, la biomasse sont des énergies dépendent du climat. Une nouvelle génération classés comme source d'énergie propre et renouvelable connu un essor important ; il s'agit des accumulateurs qui sont des cellules électrochimiques et sont de future candidats promoteurs convertissant l'énergie chimique en énergie électrique sans dégagement des produits polluants et sans émissions fossiles. Ces accumulateurs peuvent fonctionner à différentes températures suivant l'application désirée.

L'une de ce type d'accumulateurs, les piles métal-air qui ont des applications larges dans le domaine de la production de l'électricité et considérés une des sources des énergies renouvelables fonctionnant à basses températures [1]. Le problème de ce type d'énergie réside dans les matériaux de cathode couteux tel que le platine [2], de plus la réduction d'oxygène sur la plupart des matériaux de cathode se déroule en deux étapes par échange de deux électrons à chaque étape conduisant, ainsi, à la formation du peroxydes  $\text{HO}_2^-$  produit néfaste pour les piles à basse température [3]. La recherche des matériaux non onéreux avec des performances similaire du platine ainsi que l'amélioration de la réaction de réduction d'oxygène par élimination de la formation des peroxydes sur ces nouveaux matériaux faisait la motivation de la recherche actuelle dans ce domaine.

Une autre application de ces cellules électrochimiques dans le domaine des énergies renouvelables à des températures élevées est connue sous le nom des piles à oxydes solide (SOFC) qui sont des dispositifs fonctionnant à des températures situées entre (800 et 1000 °C) [4]. La haute température de fonctionnement de ces dispositifs fait intervenir la fragilisation des compartiments de ces dispositifs, la dégradation des composantes de la cellule et la forte réactivité entre les matériaux de la pile. Ce qui conduit par la suite, une diminution des performances de ces cellules limitant leurs durées de vie.

L'une des solutions pour palier à ces problèmes est le travail à des températures plus basses et dite intermédiaires IT-SOFC [5]. Néanmoins, la diminution de la température provoque une chute des performances de piles SOFCs par diminution de la cinétique électrochimique au niveau des électrodes en augmentant ses surtensions et par augmentation de la résistance des électrolytes. Pour y remédier, le développement de nouveaux matériaux de cathode, d'électrolyte et / ou la diminution de l'épaisseur d'électrolyte par la déposition de ce dernier sous forme de couche minces et/ ou améliorer les interfaces entre les matériaux d'électrolytes et la cathode par l'ajout des couches interfaciales sont à envisager [6].

Sur cette lumière, que notre étude s'est concentrée. De plus, parmi les applications importante dans le domaine des matériaux celle des capteurs et ou biocapteurs électrochimiques des médicaments dans les milieux fluides. Cet axe de recherche actuelle s'intéresse à la détection des médicaments à des quantités faibles et/ou élevées que possibles par des matériaux dites « biocapteurs ». Il est à noter que les capteurs utilisés pendant ces dernières années sont onéreux et leur pouvoir de détection est limité. Les recherches s'orientent vers la détection de plusieurs médicaments avec un seul capteur.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres :

**Le premier chapitre** est réservé à une étude bibliographique sur les piles zinc-air et les piles à combustibles dont on décrit leurs fonctionnement, et les différents matériaux utilisés dans ces deux technologies, ensuite une description des biocapteurs, leurs domaines d'utilisation dans la détection, et à la fin les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées pour les différentes caractérisations ont été décrites.

**Le deuxième chapitre** est une présentation des matériaux élaborés et une description de la méthode d'élaboration, suivie d'une présentation et de discussions des résultats obtenus lors des caractérisations physico-chimiques réalisé.

**Le troisième chapitre** se divise en deux parties dont la première est une présentation des méthodes électrochimiques de caractérisation des matériaux élaborés et utilisés dans l'étude de la réaction de réduction d'oxygène au niveau de cathode des piles zinc-air.

# Introduction générale

---

La deuxième partie présente, également, la caractérisation électrochimique par la spectroscopie d'impédance à haute température des cellules symétriques préparées.

**Le quatrième chapitre est** une présentation des résultats électrochimiques de deux matériaux choisis et utilisés comme capteurs électrochimiques de deux médicaments largement utilisés par les êtres humains : le Paracétamol et le Diclofinac.

A la fin de ce travail, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

## Références

- [1] H.F. Wang, C. Tang, Q. Zhang, A review of precious-metal-free bifunctional oxygen electrocatalysts: rational design and applications in Zn-air batteries, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1803329.
- [2] T. Odedairo, X. Yan, J. Ma, Y. Jiao, X. Yao, A. Du, Z. Zhu, Nanosheets  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Interleaved with Graphene for Highly Efficient Oxygen Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(2015) 21373–21380.
- [3] E. Yeager, Electrocatalysts for  $\text{O}_2$  reduction, *Electrochim. Acta* 29 (11) (1984) 1527-1537.
- [4] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chemical Society Reviews*, 37 (8) (2008) 1568–1578.
- [5] T. H. Santos, J. P.F. Grilo, F.J.A. Loureiro, D. P. Fagg, F. C. Fonseca, D.l A. Macedo, Structure, densification and electrical properties of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  co-doped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  content, *Ceramics International*, 44(2018) 2745-2751.
- [6] S. C. Singhal, K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, Amsterdam: Elsevier, 2006.

## I. Les Batteries Métal-Air

### I.1. Définition des Batteries Métal-Air

Les batteries zinc-air sont des solutions de stockage d'énergie de nouvelle génération prometteuses pour l'électronique portable appareils, véhicules électriques (VE) et systèmes de stockage d'énergie stationnaires à grande échelle, etc. [1-3]. Leur densité d'énergie spécifique pratique peut atteindre  $470 \text{ Wh.kg}^{-1}$  [4,5], ce qui est environ deux fois plus élevé que celle des batteries lithium-ion (environ  $200 \text{ Wh. kg}^{-1}$ ). L'oxygène, en tant que matière active de cathode, peut être directement prélevé de l'air ambiant, sans système de stockage supplémentaire ni frais de cathode. De plus, l'utilisation du zinc comme anode présente divers avantages tels qu'un faible coût, des ressources abondantes et aucune toxicité, etc [6].

Une pile de type zinc-air électriquement rechargeable est une approche unique pour obtenir plusieurs améliorations des performances par rapport aux batteries actuelles d'un point de vue technique et économique. Les progrès récents des électrocatalyseurs bifonctionnels pour la réaction de réduction de l'oxygène (en anglais : Oxygen Reaction Reduction : ORR) et la réaction de dégagement d'oxygène (REL) fournit un soutien solide pour le développement électrodes bifonctionnels pour piles zinc-air.

### I.2. Principe de Fonctionnement des Batteries Zinc-Air

Les batteries zinc-air utilisent l'oxygène de l'atmosphère ambiante pour produire de l'énergie électrochimique. Lors de l'ouverture de la batterie à l'air, l'oxygène se diffuse dans la cellule et soit utilisé comme le réactif au niveau de la cathode. L'air passe à travers la cathode jusqu'à la surface active de la cathode intérieure en contact avec l'électrolyte de la cellule. Au niveau de la surface active, la cathode à air favorise catalytiquement la réduction de l'oxygène en présence d'un électrolyte alcalin aqueux. L'air catalytique de l'électrode n'est pas consommé ou modifiée dans le processus. Puisqu'une matière active se trouve à l'extérieur de la cellule, la majorité du volume de la cellule contient l'autre composant actif (zinc), donc en volume unitaire, les batteries zinc-air ont une densité d'énergie très élevée [7,8-10].

Ces batteries sont réputées pour leurs densités d'énergie très élevées mais présentent de faible capacité de sortie de puissance. Ils sont utilisés comme sources d'énergie pour les chemins de fer

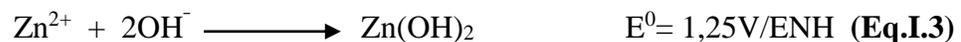
à distance, systèmes de signalisation et d'aide à la navigation. Une application plus large est exclue par la faible capacité de courant et l'encombrement.

Les types les plus connus de systèmes alcalins primaires sont le zinc / dioxyde de manganèse, le zinc / les piles à oxyde mercurique et à oxyde de zinc / argent. Ceux-ci utilisent généralement du potassium ou du sodium hydroxydes, à des concentrations de 25 à 40 % en poids, comme électrolyte, qui fonctionne principalement comme conducteur ionique et n'est pas consommé dans le processus de décharge. En simple forme, la réaction de décharge globale pour ces cellules à oxyde métallique peut être indiquée comme.



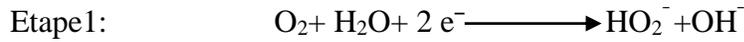
Pendant la décharge, l'oxyde métallique (MO) est réduit, soit en métal comme illustré, soit en une forme inférieure d'un oxyde. Le zinc est oxydé, dans l'électrolyte alcalin, réagit généralement sous forme de ZnO [11]. On voit ainsi qu'à 100 % d'efficacité, des quantités électrochimiquement équivalentes d'oxyde métallique et de zinc doivent être présents. Par conséquent, une augmentation de la capacité de toute cellule doit s'accompagner d'une augmentation équivalente des matériaux cathodiques et anodiques.

Dans le couple zinc / oxygène, il est utilisé également un électrolyte alcalin, ce qui est nécessaire d'augmenter la présence de zinc que pour augmenter la capacité de la batterie. Fournir de l'oxygène, l'air de l'extérieur du système électrochimique se diffuse dans la batterie. La cathode à air ne fonctionne qu'en tant que site de réaction, il n'est pas consommé. En théorie, la cathode à air a une durée de vie illimitée. Ses dimensions physiques et ses propriétés électrochimiques restent inchangées pendant le processus de décharge. La réaction de la cathode à air est compliquée, mais elle peut être simplifiée, pour montrer la réaction de la batterie, comme suit [3]:



La réaction chimique est une étape pouvant limiter la vitesse du processus affectant ainsi la cinétique de réaction globale et, donc, les performances de la cellule. Cette étape concerne le

procédé de réduction de l'oxygène, dans lequel la formation de l'ion peroxyde ( $\text{HO}_2^-$ ) se produit suivant les étapes suivantes:



La décomposition du peroxyde en hydroxyde et oxygène est une étape clé limitant la vitesse de la réaction. Pour accélérer la réaction de réduction des espèces de peroxyde ( $\text{HO}_2^-$ ) et l'ensemble de vitesse des deux réactions, la cathode à air est formulée à l'aide de composés catalytiques qui favorisent la réaction en une seule étape [12,13]. Ces catalyseurs sont généralement des composés métalliques ou des complexes tels que l'argent élémentaire, oxyde de cobalt, métaux nobles et leurs composés, composés métalliques mixtes y compris les métaux des terres rares et les métaux de transitions macrocycliques, les spinelles, le dioxyde de manganèse, ou pérovskites [11].

### I.3. Performances des Batteries Zinc-Air

Plusieurs paramètres peuvent influencer les performances des batteries zinc air tel :

- Taille des Cellules
- La Tension
- Densité d'énergie
- Caractéristiques de Décharge
- Performance Tension-Courant
- Performance de Charge d'Impulsion
- Effet de la Température
- Durée de Conservation

### I.4. Paramètres Influençant les Batteries Zinc-Air

La combinaison des effets de l'autodécharge et de la dégradation par transfert de gaz détermine la durée de vie des performances d'une batterie zinc-air. Pour la plupart des applications, le transfert d'eau est le facteur dominant. Cependant, dans certaines conditions, la

carbonatation de l'électrolyte et les mécanismes d'oxydation directe peuvent nuire aux performances de ces cellules électrochimiques.

## **I.4.1. Carbonatation de l'Electrolyte.**

Le dioxyde de carbone, qui est présent dans l'atmosphère à une concentration d'environ 0,04 %, réagit avec une solution alcaline (électrolyte) pour former un carbonate et bicarbonate de métal alcalin. Les batteries zinc-air peuvent être déchargées de manière satisfaisante utilisant un électrolyte carbonaté, mais la carbonatation extrême présente deux inconvénients :

- \* La pression de vapeur de l'électrolyte est augmentée, ce qui aggrave la perte de vapeur d'eau dans le cas de faibles humidités,
- \* Les cristaux de carbonate formés dans la structure de la cathode peuvent empêcher l'accès de l'air, provoquant, éventuellement des dommages à la cathode avec une détérioration ultérieure des performances de la cathode.

## **I.4.2. Oxydation Directe.**

L'anode en zinc d'une batterie zinc-air peut être oxydée directement par l'oxygène qui pénètre dans la cellule puis se dissout et se diffuse à travers l'électrolyte. L'effet combiné de l'oxydation et de l'autodécharge sur les batteries neuves, ouvertes à l'air ambiant, donne une perte de capacité prévue inférieure à 4 % par an. Cependant, la durée de vie optimale d'une batterie zinc-air est aux alentours de trois mois.

## **I.4.3. Effet du Transfert de Vapeur d'Eau sur la Durée de Vie.**

Le mécanisme de désintégration déterminant la durée de vie utile est le transfert de vapeur d'eau. Cela se produit lorsqu'une différence de pression partielle existe entre la pression de vapeur de l'électrolyte et le milieu environnant. Comme indiqué auparavant, une cellule avec un électrolyte typique, constitué de 30 % de concentration de potassium hydroxyde, perdra de l'eau lorsque l'humidité à température ambiante est inférieure à 60 % et gagner de l'eau à des humidités supérieures à 60 %. Une perte d'eau excessive augmente la concentration d'électrolyte

et peut éventuellement provoquer la défaillance de la cellule en raison d'un électrolyte inadéquat pour maintenir la réaction de décharge. Un gain d'eau excessif dilue l'électrolyte, qui réduit la conductivité. De plus, la couche de catalyseur de la cathode à air inondera sous des conditions de gain d'eau soutenues, réduisant l'activité électrochimique et provoquant éventuellement la défaillance de la cellule.

La conception d'une batterie zinc-air peut être optimisée pour compenser le transfert d'eau pour un ensemble spécifique de conditions de fonctionnement. Des compromis peuvent être faits entre le volume et la composition de l'électrolyte, la quantité de zinc et le degré de régulation de la diffusion de gaz pour maximiser la durée de vie. Pour la plupart des applications et des types de cellules, le contrôle de diffusion est le plus variable importante.

## **I.5. La Réaction de Réduction d'Oxygène (ORR)**

L'oxygène ( $O_2$ ) est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est également la réaction la plus importante dans les processus de la vie ; comme la respiration biologique et dans les systèmes de conversion d'énergie tels que les piles à combustible. L'ORR dans les solutions aqueuses se produit principalement par deux voies : voie à 4 électrons « direct » qui est la voie conduisant la réduction d' $O_2$  à  $H_2O$  directement, et la voie de réduction d' $O_2$  à 2 électrons conduisant à la formation intermédiaire du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). En solvants aprotiques non aqueux et/ou alcalins. Une voie de réduction de l'oxygène à 1 électron conduisant à la formation du superoxyde ( $O_2^-$ ) peut également se produire.

L'ORR est la réaction qui se produit à la cathode. Normalement, la cinétique de l'ORR est très lente. Afin d'accélérer la cinétique ORR pour atteindre un niveau utilisable dans une pile à combustible, un catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène est nécessaire. Au stade actuel de technologie, les matériaux à base de platine (Pt) sont les catalyseurs les plus pratiques. Cependant, ces catalyseurs à base de Pt sont trop chers pour fabriquer des cellules commercialement viables. Des recherches approfondies [14] au cours des dernières décennies se sont concentrées sur le développement de catalyseurs alternatifs, y compris les catalyseurs à base de métaux non nobles. Ces électrocatalyseurs comprennent les métaux et alliages nobles, les matériaux carbonés, la quinone et ses dérivés, composés macrocycliques de métaux de transition, chalcogénures de métaux de transition et carbures de métaux de transition. Dans la partie qui

suit, nous nous concentrons sur la réaction de réduction d'O<sub>2</sub> y compris la cinétique de réaction et les mécanismes catalysés par de différents catalyseurs étudiés jusqu'à maintenant.

## I.6. Mécanisme de Réduction d'Oxygène en Milieu Alcalin

### I.6.1. Structure de la Molécule d'Oxygène

La molécule d'oxygène est considérée comme une molécule stable dont elle possède seize (16) électrons à son état fondamental, ces électrons sont distribués de la façon suivante :

$(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x,y})^2 (\pi^*_{2p_x,y})^2$ . La configuration électronique de ces électrons fait apparaître six orbitales de valence et deux électrons célibataires dans les orbitales anti-liantes.

Les deux électrons célibataires (électrons de spin non appariés) donnent à la molécule d'oxygène des propriétés paramagnétiques. Son état triplet est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui sont à l'état singlet, par conséquent la molécule peut accepter de 1,2 jusqu'à 4 électrons dans ces orbitales antiliantes pour former l'ion peroxyde O<sup>2-</sup> et l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Ces liaisons se trouvent affaiblies avec des distances entre les molécules dans les différentes espèces d'oxygène moléculaires, leur distance dans l'ion superoxyde et l'ion peroxyde sont respectivement : 1,21 - 1,34 Å et 1,49 Å. En comparant les liaisons dans les différentes formes moléculaires, il se trouve que la liaison O-O est une liaison forte (enthalpie de formation de l'ordre -498,7 kJ/mole). Pour cette raison, la liaison dans la molécule dioxygène est difficile à rompre ce qui explique les difficultés quant à la réduction d'oxygène moléculaire [15,16].

### I.6.2. La Réaction de Réduction d'Oxygène

La réaction de réduction d'oxygène (ORR) est considéré comme l'une des réactions les plus importante dans la chimie, cette réaction peut aura lieu dans différents domaines d'applications tel que: les piles à combustibles [17], les piles métal-air...etc [18], électrosynthèse du peroxyde d'hydrogène [19], capteur galvanique à oxygène dissous [20] et électrolyse de Chlore-soude [21].

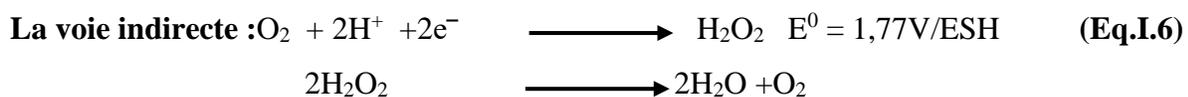
Depuis les années 60, cette réaction a été très intéressante pour les chercheurs à cause de son mécanisme et sa cinétique compliquée.

Plusieurs études ont été faites sur plusieurs électrocatalyseurs, comme les électrocatalyseurs à base de Platine, de Carbone vitreux et du Noir de Carbone.

A nos jours, les recherches sont envisagées vers l'amélioration des propriétés catalytiques des électrodes de cathode et d'essayer de mieux comprendre le mécanisme de réduction d'oxygène sur ces électro-catalyseurs.

La réaction de réduction d'oxygène (ORR) peut s'effectuer soit en milieu acide soit en milieu basique, cette réaction peut suivre une cinétique par voie directe en échangeant 4 électrons à la fois ou par une succession de deux étapes dans chacune d'elle il y' aura un échange de 2 électrons. Les réactions pouvant avoir lieu dans les deux milieux sont :

### I.6.3.a. La Réduction d'Oxygène en Milieu Acide



### I.6.3.b. La Réduction d'Oxygène en Milieu Alcalin



La réduction de la molécule d'oxygène selon un mécanisme en deux étapes qui est le mécanisme le plus probable même sur les électrocatalyseurs à base de Platine peut être effectuée par une succession de deux réactions de réduction (la première : est la réduction d'oxygène et la deuxième est la réduction du peroxyde) ou par le suivi de la réduction d'oxygène par une réaction de décomposition, généralement dans les deux cas les deux réactions se déroulent parallèlement.

Le mécanisme de déroulement de la réaction de réduction d'oxygène peut être influencé par la nature, la surface de l'électrocatalyseur et l'activité électrocatalytique de l'électrode.

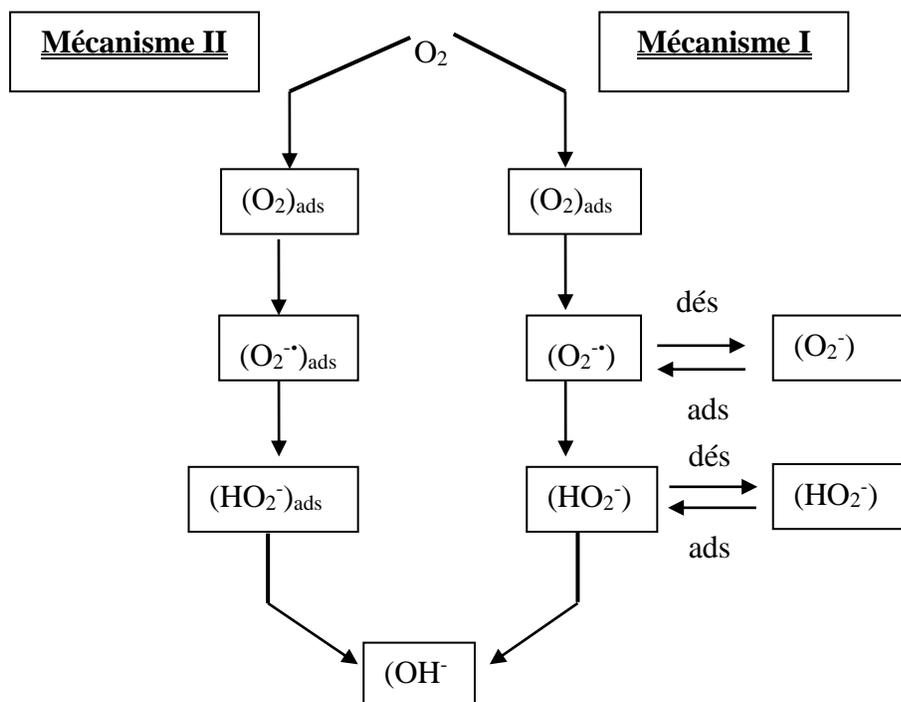
## I.6.4. Les Mécanismes Proposés pour la Réaction de Réduction d'Oxygène

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la réaction de réduction de l'oxygène en vue de sa vitesse très lente et son rôle central dans beaucoup de secteurs, parmi les mécanismes proposés :

### I.6.4.a. Le Mécanisme de Yeager

Le mécanisme de Yeager [21] met en premier lieu la vitesse d'adsorption et de désorption du peroxyde qui impose le processus, suivi par la réaction de réduction d'oxygène (réaction directe à 4 électrons ou indirecte à 2 électrons).

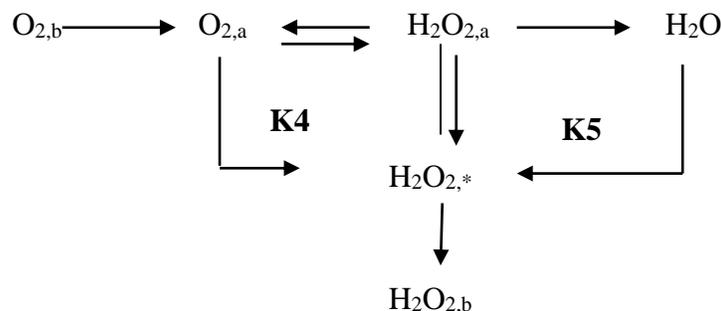
Selon Yeager [22] la réaction de réduction d'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à 2 électrons (succession de deux étapes), si la vitesse de désorption du peroxyde est élevée alors qu'un mécanisme par l'échange de 4 électrons à la fois prédominerait sur les surfaces des électrocatalyseurs ou la vitesse de désorption du peroxyde est faible [22]. Le mécanisme proposé par Yeager est décrit dans la **Figure I.1**



**Fig. I.1.** Mécanisme proposé par Yeager d'adsorption du peroxyde [22].

## I.6.4.b. Le Mécanisme d'Appleby et Savy

Le mécanisme proposé par Appleby et Savy [23] consiste à relier le mécanisme de réaction de réduction d'oxygène à la **K2** de rupture de la liaison d **K3** molécule dioxygène O-O, ainsi, à sa rupture dans la molécule du peroxyde d'hydrogène, et à la forte adsorption du peroxyde  $\text{HO}_2^-$  ou sa faible désorption sur l'électrocatalyseur ou contrairement sa diffusion dans la solution. Ces étapes sont résumées dans la **Figure I.2**.



**Fig. I.2.** Mécanisme de réduction d'oxygène selon par Appleby et Savy [23].

## I.6.5. Les Différents Matériaux Utilisé dans la Réaction de Réduction d'Oxygène

En vue de l'importance de la réaction de réduction d'oxygène dans plusieurs secteurs énergétiques, pour mieux comprendre le mécanisme de réduction d'oxygène en milieu alcalin plusieurs type de matériaux ont été testé dans ce domaine, dont on peut citer quelques matériaux comme : le Platine (Pt), le Carbone vitreux (CV) le Noire de Carbone(NC), les oxydes mixtes comme les Pérovskites  $\text{ABO}_3$ , les spinelles  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ...etc.

### I.6.5.a. Les Matériaux à base de Nanoparticule de Platine (Pt)

Les nanoparticules sont avantageuses que d'autres matériaux à base de Platine dont leurs airs actives sont beaucoup plus élevées par rapport au platine normal, ce qui conduit à l'augmentation de sa surface spécifique, de plus la taille de particules sont plus faibles, la proportion d'atomes de surface actifs électrolytiquement s'accroît et par ailleurs les propriétés catalytiques et physico-chimiques ce sont influencées par le changement de la taille de particules [14,24,25].

## I.6.5.b. Les Matériaux à base du Carbone

Généralement les matériaux à base de Carbone tels le Graphite, Carbone Vitreux, Noire de Carbone permettant la réalisation d'une réduction d'oxygène en deux étapes par le passage de l'étape de formation du peroxyde [26].

La réaction sur ces matériaux est plus lente par rapport aux métaux actifs tels que le Platine (Pt) et l'Or (Or) qui provoquent une réaction de réduction de l'oxygène rapide en une seule étape (échange de 4 électrons à la fois). Malgré que les différents types du Carbone sont connus par leurs grandes surfaces spécifiques alors que la réduction d'oxygène se fera en 2 étapes cela revient au taux des sites actifs du Carbone, et aux groupes fonctionnels présent à la surface du carbone [27-34].

Aussi, la différence principale entre les différents matériaux du carbone réside dans leurs taille des cristallites formant le matériau solide du Carbone et les constituants des sites actifs qui peuvent être des radicaux ou des oxydes, qui seront par la suite participé à la réaction de réduction d'oxygène.

Les différents mécanismes proposés pour la réduction d'oxygène sur les matériaux à base de Carbone sont résumé dans le **Tableau I.1**:

**Tableau I.1.** Les différents mécanismes proposés pour la réduction d'oxygène sur les matériaux à base de Carbone.

<i>Carbone Graphite</i>	$O_2$	$\longrightarrow$	$(O_2)_{ads}$
	$(O_2)_{ads} + e^-$	$\longrightarrow$	$[(O_2)_{ads}]^-$ (rds)
	$2[(O_2)_{ads}]^- + H_2O$	$\longrightarrow$	$O_2 + HO_2^- + OH^-$
<i>Carbone Vitreux</i>	$O_2$	$\longrightarrow$	$(O_2)_{ads}$
	$(O_2)_{ads} + e^-$	$\longrightarrow$	$[(O_2)_{ads}]^-$
	$[(O_2)_{ads}]^- + H_2O$	$\longrightarrow$	$(HO_2)_{ads} + OH^-$
	$(HO_2)_{ads} + e^-$	$\longrightarrow$	$[(HO_2)_{ads}]^-$
	$[(HO_2)_{ads}]^-$	$\longrightarrow$	$HO_2^-$
<i>Noir de Carbone</i>	$O_2 + e^-$	$\longrightarrow$	$O_2^-$
	$O_2^- + H_2O$	$\longrightarrow$	$HO_2^- + OH^-$ (rds)
	$OH + e^-$	$\longrightarrow$	$OH^-$

## I.6.5.c. La Réduction d'Oxygène sur les Pérovskites

Les pérovskites sont des structures de type  $ABX_3$  dont A est le cation le plus grands, B le cation le plus petit et X est l'anion généralement c'est le l'atome d'oxygène.

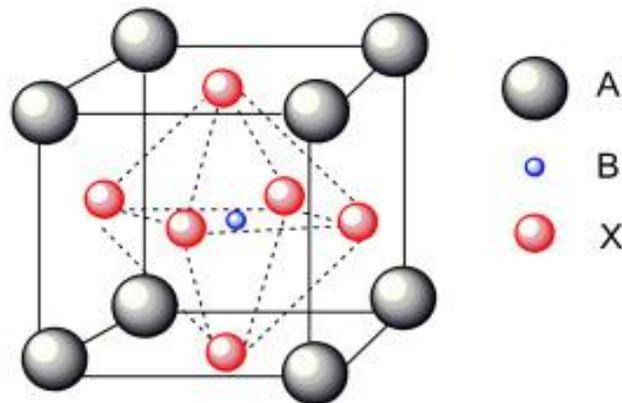
Le nom Pérovskites a été décrit pour la première fois par le géologue Gustave Rose; initialement le pérovskite était un minérale précieux, le titanate de Calcium  $CaTiO_3$ .

Les pérovskites ( $ABO_3$ ) idéales cristallisent sous une forme cubique dont les cations alcalino-terreux occupent les sommets du cube alors que les cations de transition se situent au centre du cube et les anions oxygènes occupent le centre de chaque face de la maille [35].

En vue d'obtenir des conducteurs ionique utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes et les capteurs chimiques.

Des substitutions partielles dans les sites des cations A et B par des cations de valence inférieurs tels dans le cas du composé  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  peut conduire à la création des lacunes d'oxygène et aussi entraine généralement une déformation dans la maille cubique dont on distingue la possibilité de la formation de la maille hexagonale et la maille rhomboédrique.

Les propriétés de cette structure révèle un rôle électrocatalytique important dans la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin et à température ambiante.



**Fig. I.3.** Structure cristalline des Pérovskites  $ABO_3$  [36].

## I.6.5.d. Les Nickelâtes

Les nickelâtes appartenant à la série Ruddlesden-Popper (RP) ont récemment attiré beaucoup d'attention en tant que matériaux cathodiques prometteurs pour la prochaine génération d'IT-SOFC [37-39] ainsi pour les piles fonctionnant à basse température tel les piles métal-air. Ils sont des conducteurs mixtes ioniques et électroniques (MIEC). Les phases RP adoptent la formule générale  $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$  (typiquement  $n = 1, 2$  et  $3$ ,  $A$  = terres rares,  $M$  = métal) [40]. La structure cristalline en couches des phases RP, (AO)  $(AMO_3)_n$  est illustrée dans la Fig. I.4. Il se compose de  $n$  couches de pérovskite consécutives  $(AMO_3)_n$  alternant avec une couche de sel de roche AO le long de l'axe  $c$  cristallographique. La pérovskite bien connue  $(AMO_3)$  et  $K_2NiF_4$ -la structure de type  $K_2NiF_4$  correspond à  $n = \infty$  et  $n = 1$ , respectivement. Les cations des sites A et M sont généralement composé de métaux rares / alcalino-terreux (La, Pr, Nd) et de métaux de transition (Ni, Co, Cu), respectivement. Ces MIECs en couches présentent une chimie des défauts diversifiées, permettant des structures de défauts non stœchiométriques (hypo- et hyper-stœchiométrie d'oxygène, qui peuvent également être défini comme une carence et un excès d'oxygène, respectivement). Cette caractéristique rend ces oxydes très attractifs pour le réglage fin de leurs propriétés électriques et électrochimiques [38, 39, 41-50]. Dans le cas de l'hyper-stœchiométrie d'oxygène, en particulier, l'excès d'oxygène occupe des sites interstitiels au sein des couches de sel de roche AO.

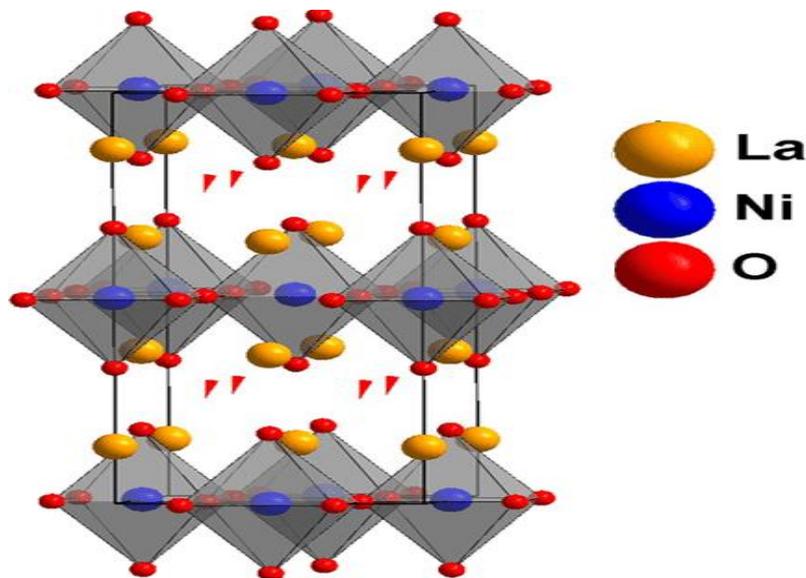


Fig. I.4. Structure cristalline des Nickelâtes  $A_2BO_4$  [51].

La deuxième partie de cette recherche bibliographique est consacrée à définir les différents types de piles à combustibles et spécifiquement à oxyde solide fonctionnant à haute température (SOFC) dont une description de leurs principes de fonctionnement, leurs matériaux utilisés et les différents avantages et inconvénients de ces batteries.

## II.1. Définition d'une Pile à Combustible

Les piles à combustibles sont des systèmes électriques permettant la production d'énergie électrique à partir d'énergie chimique, dont le premier principe de base de fonctionnement de ce type des piles à combustibles été mis par **Christian Frederick Schönbein** en **1839** [52] et leurs premier mis en œuvre a été en **1842** par **Sir William Robert Grove** [53].

Il existe plusieurs types des piles à combustibles dont ils diffèrent par leurs températures de fonctionnement et par leurs matériaux d'électrolytes utilisés. Les six catégories des piles à combustibles sont décrites par la suite et il s'agit de :

les piles à basse alcalines (Alcaline Fuel Cell ,AFC), les piles membranes échangeuse de protons (Protons Exchange Membrane Fuel Cell ; PEMFC), les piles acide phosphorique (PhosphoricAcid Fuel Cell; PAFC), les piles à carbonates fondu (Molten Carbonate Fuel Cell ; MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxid Fuel Cell; SOFC).

- Les différents types de piles à combustible sont décrits dans le **tableau I.2** : Les piles alcalines sont les plus simples de tous les systèmes, elles fonctionnent aux plus faibles températures et n'ont pas besoin de circuit de refroidissement [53-55].
- Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC) sont plutôt conçues pour les applications de transport et notamment dans l'industrie automobile grâce à leur forte densité de puissance, leur rapidité de mise en route, leur faible température d'utilisation et leur facilité de mise en œuvre.
- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) sont les plus utilisées à températures intermédiaires avec de fortes efficacités énergétiques, mais elles ne sont pas forcément adaptées pour des applications domestiques.
- Les piles à sels de carbonates fondus (MCFC) et les piles à oxydes solides (SOFC) sont celles qui fonctionnent aux plus hautes températures, et sont efficaces grâce à des systèmes de cogénération et des cycles combinés.

# Chapitre I: Recherche Bibliographique

➤ Les piles céramiques protoniques (PCFC) sont de plus en plus étudiées et travaillent à des températures comprises entre 400 et 600°C. Ce type de piles n'a pas encore d'application industrielle avérée. Il existe aussi des programmes européens nommés « Ideal Fuel Cell » qui combine les principes des piles SOFC et PCFC ; ainsi que METPROCELL étudiant la réalisation de piles conductrices protoniques à partir de supports métalliques.

Le tableau suivant résume les différents types de piles à combustibles leurs températures de fonctionnement, leurs électrolytes, les porteurs de charge, le domaine d'application et leurs rendements.

**Tableau I.2.** Les différents types de piles à combustibles.

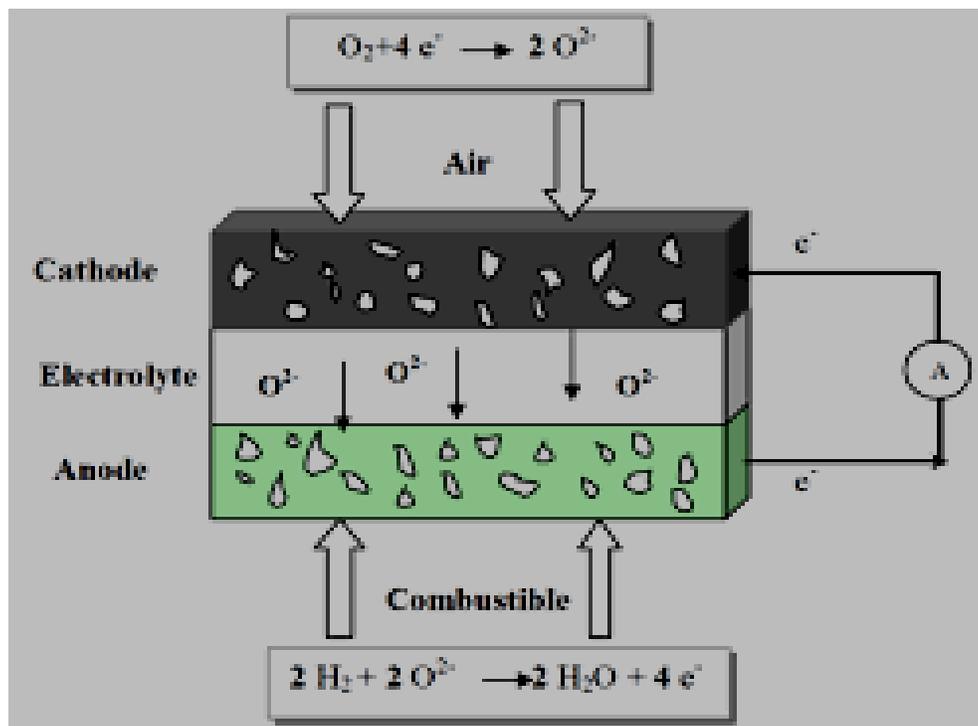
Type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère échangeuse d'ions H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Céramique oxyde solide
Température de fonctionnement	25-90 °C	70-90 °C	200 °C	600-650°C	800-1000 °C
Porteurs de charges	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Domaine d'application	Spatial Transport	Portable Transport Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire Transport
Rendement	35 %	35 %	40 %	50 %	70 % en cogénération

## II.2. Les Piles à Combustibles à Oxydes Solide (SOFC)

Les piles à combustibles à oxydes solide sont une technologie jugée prometteuse pour leur rendement global et leurs aptitudes à fonctionner avec divers combustibles.

Le système (SOFC) est un système de conversion de l'énergie promoteur puisqu'il permet de générer une énergie électrique « **propre** » avec de faibles émissions de polluants et sans émettre de gaz à effet de serre [57-59].

Les piles à combustibles de la famille SOFC fonctionnent selon le principe suivant; l'air est acheminé à la cathode ou l'oxygène  $O_2$  est dissocié pour donner des anions  $O^{2-}$ , ceux-ci migrent à travers la structure cristalline de l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène (offre le meilleur rendement) qui sont amenés à l'anode par le combustible. La **Figure I.5** représente un exemple d'une pile à combustible ainsi que son fonctionnement.



**Fig. I.5.** Schéma une pile à combustible ainsi que son fonctionnement [60].

Les piles à combustibles réagissent selon les réactions suivantes :



La réaction globale électrochimique se résume à :



Le potentiel idéal mesurable aux bornes d'une cellule à l'équilibre thermodynamique est donné par la loi de Nernst pour le couple  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E_{\text{th}} = E_0$ .

Cependant, la résistance de l'électrolyte et les réactions de transfert aux électrodes viennent abaisser ce potentiel. Ainsi, le potentiel aux bornes de la pile est donné par l'équation suivante :

$$E = E_{\text{th}} - R_i - |\eta_{\text{anode}}| - |\eta_{\text{cathode}}| \quad (\text{Eq. I.12})$$

Des phénomènes irréversibles limitent les performances d'une SOFC. En effet, l'électrolyte n'est pas un conducteur idéal, des forces de migration des ions à travers du solide induisent donc de la résistance ohmique sous forme d'effet joule ( $R_i$ ) (Eq I.5). Des surtensions aux électrodes apparaissent du fait des vitesses des réactions électrochimiques impliquées ( $\eta_{\text{anode}}$  et  $\eta_{\text{cathode}}$  représentent respectivement les surtensions à l'anode et à la cathode). Ces surtensions sont de deux types :

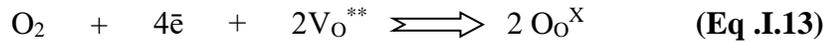
- ❖ les surtensions de concentrations, qui sont liées directement à la diffusion des gaz dans les électrodes,
- ❖ les surtensions d'activation, qui sont liées à des phénomènes de transfert de charge.

### II.3. Les Différents Empilements d'une Pile à Combustible

Les piles à combustibles fonctionnant à haute température se constituent généralement de trois compartiments essentiels représentés par deux matériaux d'électrodes (l'anode et la cathode) ces deux derniers ont séparés par un matériau dense dit l'électrolyte [61].

## II.3.1. La Cathode

La cathode est le compartiment de la pile dont le quelle se déroule une réaction de réduction d'oxygène  $O_2$  en ions oxygène  $O^{2-}$  qui aura lieu au niveau du point triple ou les électrons provenant du métal rencontrent l'oxygène et les lacunes de l'électrolyte [62], elle est exprimé par la relation suivante :



$2V_O^{**}$  : lacune d'oxygène

$O_O^X$  : ion oxyde dans le solide.

La cathode doit répondre à des critères qui sont décrits comme suit :

- Elle doit être un très bon conducteur électronique.
- Être stable en milieu oxydant et compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnecteur.
- Doit être poreuse afin de faciliter l'arrivée de l'oxygène gazeuse jusqu'au point triple.
- Présenter de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène.
- Avoir une conductivité mixte élevée supérieure à  $10 \text{ S.cm}^{-1}$ .
- Posséder des bonnes propriétés électrochimiques.
- Posséder un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, que ce soit la température ambiante ou à température de fonctionnement.

A l'époque les matériaux de cathode utilisés sont des conducteurs électroniques purs dont la réaction de réduction se déroule seulement à sa surface.

Récemment, les cathodes qui sont en développement ont une conductivité mixte (ionique et électronique) connues sous le nom : **MIEC Mixed Ionic Electronic Conductor** dont la réaction de réduction de l'oxygène se fait à tous points et le point triples électrode / électrolyte.

Les matériaux de cathode les plus utilisés sont de type Pérovskites tel que :  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et les Nickelâtes :  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

## II.3.2.L'Anode

L'anode est le compartiment de la pile où se déroule la réaction d'oxydation d'hydrogène. Cette réaction aura lieu au point triple de rencontre entre l'hydrogène ( $H_2$ ) les ions ( $O^{2-}$ ) de la cathode et les électrons de l'anode, le déroulement de cette réaction conduit à l'obtention comme produit de réaction de l'eau et des électrons [54].

Le matériau anodique doit être un conducteur ionique afin d'éviter une réaction localisée à l'interface mais elle doit être majoritairement conductrice électrique.

L'anode doit être stable non seulement dans des milieux réducteurs mais en présence des vapeurs d'eau. De plus, son fonctionnement doit être éventuellement pouvoir se faire sous différents combustibles comme les hydrocarbures, généralement pour qu'un matériau soit utilisé comme anode il doit répondre aux critères suivants :

- Avoir une conductivité électronique élevée  $10$  à  $100 \text{ S.cm}^{-1}$ .
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de  $H_2$ .
- Être stable chimiquement jusqu'à des basses pressions partielles d'oxygène  $10^{-21} \text{ atm}$ .
- Être poreuse afin d'amener le combustible ( $H_2$ ) et permettre d'évacuer facilement l'eau sous forme de vapeur.
- Avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

Les matériaux utilisés généralement pour les piles SOFCs depuis 1960 est le Cermet (Céramique-métal) Ni-YSZ car il est un excellent catalyseur de dissociation d'hydrogène, mais également parce qu'il est un matériau peu coûteux.

## II.3.3. L'Electrolyte

Le matériau d'électrolyte révèle d'un défi technologique conséquent, il assure la migration des ions oxygène de la cathode vers l'anode et il fait barrière aux électrons pour éviter la mise en court-circuit de l'édifice. Pour cela le matériau d'électrolyte doit être un conducteur purement ionique.

Le matériau d'électrolyte doit répondre à certaines conditions décrites comme suit :

- Doit avoir une haute conductivité ionique,

- La conductivité électronique doit être minimale que possible (voire négligeable),
- Doit avoir de bonnes propriétés mécaniques et thermiques à la température de fonctionnement [63].

Les matériaux les plus connus et largement utilisés comme électrolyte sont la zircone stabilisée à l'Yttrium (YSZ) qu'elle est connue par sa stabilité à la température de fonctionnement des SOFCs.

De plus que l'YSZ, l'oxyde cérium ( $\text{CeO}_2$ ) qui admet une conductivité ionique élevée en comparant par la Zircone Ytterié, de plus le matériau  $\text{CeO}_2$  peut avoir de plus haute conductivité ionique par l'insertion des éléments de dopage de valence trivalent comme  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  ou avec des éléments divalents cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) [64-67].

## II.4. Les Différents Matériaux d'Electrolytes pour les SOFC

Depuis la découverte des piles à combustibles plusieurs matériaux d'électrolytes ont été proposés afin de remplacer le matériau de référence qui est la Zircone Ytterié 8 %, le matériau principal proposé comme un candidat pour remplacer la Zircone stabilisé à l'Yttrium est la Céline dopé au Gadolinium [68,69] dont elle a été envisagé par plusieurs recherche. D'autres matériaux d'électrolytes ont été largement étudiés comme les oxydes de Bismuth allié, les LAMOX et les oxydes de structure apatite [70].

### II.4. 1. L'Oxyde de Zirconium

La Zircone stabilisé à l'Yttrium est le matériau d'électrolyte le plus utilisé pour pile à combustible à haute température [71]. Ce matériau est connu par sa conductivité électronique négligeable et sa grande stabilité chimique dans les deux atmosphères oxydant et réducteur de fonctionnement [72-78].

L'oxyde de Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) possède trois formes allotropiques [76]; la structure monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{C}$  qui est stable de la température ambiante jusqu'à la température 1170 °C [80-82]. A partir de cette phase, il apparaît une structure quadratique avec un groupe d'espace  $\text{P}4_2/\text{nmc}$ , et en fin la phase cubique fluorite qui est la seule forme stable thermodynamiquement, avec un groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$  [83]. Cette structure est formée à partir

d'un réseau cubique à face centrée dont les cations occupent les sites cubiques et les anions occupent les sites tétraédriques de la structure.

L'oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  n'est plus un très bon conducteur ionique pour des applications des piles SOFC qu'à avec l'insertion des éléments de dopage de type  $R^{3+}$ , dont cette substitution dans le site de  $Zr^{4+}$  va entraîner des lacunes d'oxygène qui sont l'origine de la conduction ionique de ces matériaux.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'amélioration de la conductivité de l'oxyde de Zirconium. Il a été montré que l'obtention des matériaux plus conductrices est possible par l'insertion du cation de Scandium et d'Yttrium au sein de la structure d'oxyde  $CeO_2$ . Alors qu'à une température de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (température intermédiaire de fonctionnement de SOFC), la Zirconium dopé avec 8 % en  $Y_2O_3$  possède la meilleure valeur de conductivité ionique qui est de l'ordre de  $0.052\text{ S.cm}^{-1}$ .

La Zirconium stabilisé à l'Yttrium est un matériau de choix comme électrolyte en raison de sa stabilité, sa conductivité ionique élevée et répond, d'une façon acceptable, aux critères d'électrolyte des SOFC.

Malgré les bonnes propriétés de la zirconium, ce dernier possède un inconvénient majeur représenté par sa réactivité chimique avec les matériaux de cathode contenant comme éléments le lanthane et le Strontium tel  $La_{1-x} Sr_x CoO_{3-\delta}$  (LSC) ,  $La_{1-x} Sr_x Co_{1-y} Fe_y O_{3-\delta}$  (LSCF) par la formation de phase isolante de  $SrZrO_3$  et de zirconate de lanthane  $La_2Zr_2O_7$  entre la cathode et l'électrolyte en provoquant une chute brusque des performances de la pile.

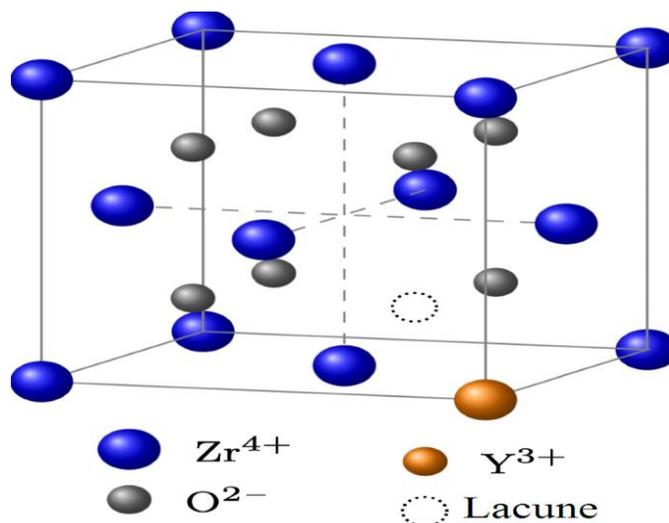


Fig. I.6.S structure cristalline des Oxydes de Zirconium [84].

## II.4.2. La Cérine

La cérine ou autrement dit l'oxyde de cérium, est le matériau de structure cristalline de type fluorine dont elle possède une phase stable par rapport à l'oxyde de Zirconium. Ce matériau présente une faible conductivité ionique [79] pour être capable d'être utilisé comme électrolyte dans les piles SOFCs. Cependant, le dopage de l'oxyde de cérium par des éléments de charge +III ( $R^{3+}$ ) peut accroître sa conductivité par les ions  $O^{2-}$  et, aussi, peut minimiser sa conductivité électrique. Les mieux adaptés comme dopant et sont largement utilisés sont :  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ca_2O_3$  [61,85]. Des études approfondies sur ces oxydes dopés au Gadolinium et au samarium ont montré que  $Ce_{1-x}Gd_xO_2$  et  $Ce_{1-x}Sm_xO_2$  présentent de propriétés électrochimiques intéressantes, ce qui rend la cérine un meilleur choix pour remplacer le matériau YSZ à des températures intermédiaires (IT-SOFC).

Malgré les avantages que présentent la cérine, son inconvénient principal provient de la réduction de  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  dans l'atmosphère réductrice du compartiment anodique en le rendant conducteur électronique en provoquant ainsi des courts circuits [86- 88]. Cette réaction de réduction induit une conductivité électronique de type n à travers le matériau qui peut induire un court-circuit au cœur de la pile et provoque une expansion de la maille et par la suite conduit à des problèmes mécaniques [89]. D'après les travaux de Steele [88], Kharton [89] il a été montré que sous atmosphères réductrices, la conductivité électronique de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  est supérieure à la conductivité ionique à des températures supérieures à 550 °C.

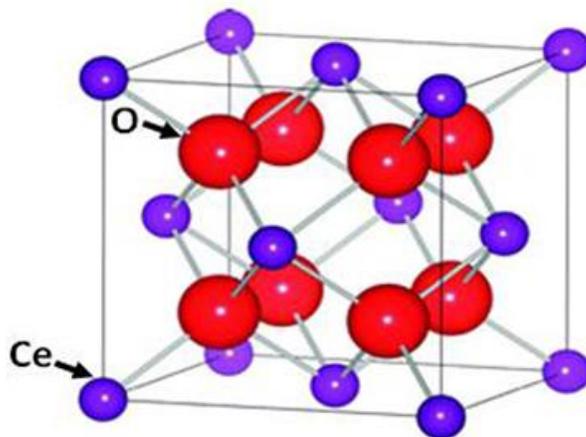


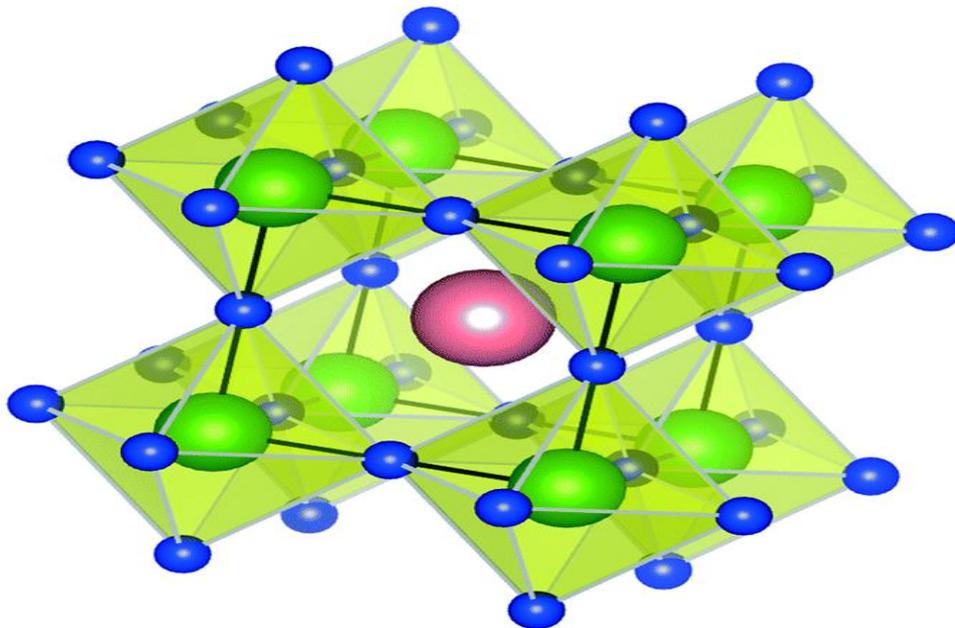
Fig. I.7. Structure cristalline d'oxyde de Cérium [90].

## II.4.3. Les Gallates de Lanthane ( $\text{LaGaO}_3$ )

Les gallates de Lanthane sont des matériaux cristallisent sous une structure de type Pérovskites  $\text{ABO}_3$  [91], dont elles associent le Lanthane avec d'autres atomes tel le Ga, Sr et Mg, les cations petits occupent les sommets du cube octaédrique avec l'oxygène, alors que les gros atomes se placent au centre du cube [91,92].

La conductivité ionique des gallates de Lanthane peut avoir des valeurs élevée par la substitution du cations  $\text{R}^{3+}$  par des cations de valence inférieures [92-94] en favorisant la création des lacunes et par conséquent l'augmentation de la conduction des ions  $\text{O}^{2-}$ . Par exemple la substitution de  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  permet l'obtention d'une conductivité ionique maximale, selon les travaux de K.C.Wincewicz *et al.* [95], le matériau  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  atteint une conductivité ionique de  $16 \text{ S.cm}^{-1}$  à la température de  $800^\circ\text{C}$  il admet une conductivité ionique supérieur à celle de YSZ.

Malgré que ces matériaux soient stables chimiquement dans les deux milieux oxydant et réducteur, ces matériaux possèdent quelques inconvénients à savoir le coût du gallium et sa volatilisation à des faibles pressions partielles d'oxygène [86,96].



**Fig. I.8.** Structure cristalline des Gallate de Lanthane [97].

## II.4.4. Les BIMEVOX

Les BIMEVOX sont une famille de matériaux dérivés de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou ME représente un métal de transition. Les BIMEVOX généralement cristallisent sous trois formes allotropiques en fonction de la température. De la température ambiante à  $430\text{ }^\circ\text{C}$  les BIMEVOX cristallisent sous une structure monoclinique ( $\alpha$ ) avec un groupe  $C2/m$  [98]. Entre  $430$  et  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , il apparaît une structure orthorhombique ( $\beta$ ), et pour le domaine des hautes températures la structure quadratique ( $\gamma$ ) est dominante avec un groupe d'espace  $I4/mmm$ . Cette phase met en évidence une conduction ionique maximale.

Les matériaux des BIMEVOX présentent une conductivité élevée supérieure à celle d'YSZ et CGO [79,99]. Le grand inconvénient de ce type de matériau réside dans le fait qu'ils sont facilement réduits sous faibles pressions partiels d'oxygène [86], en faisant apparaître une conduction électrique, pour éviter cette réduction une solution consiste à protéger chimiquement le matériau en le couvrant d'une couche d'un matériau plus stable en milieu réducteur.

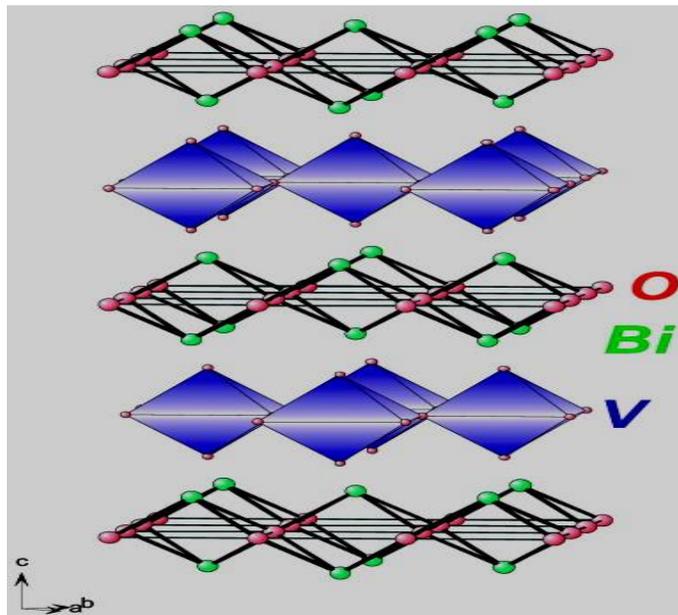
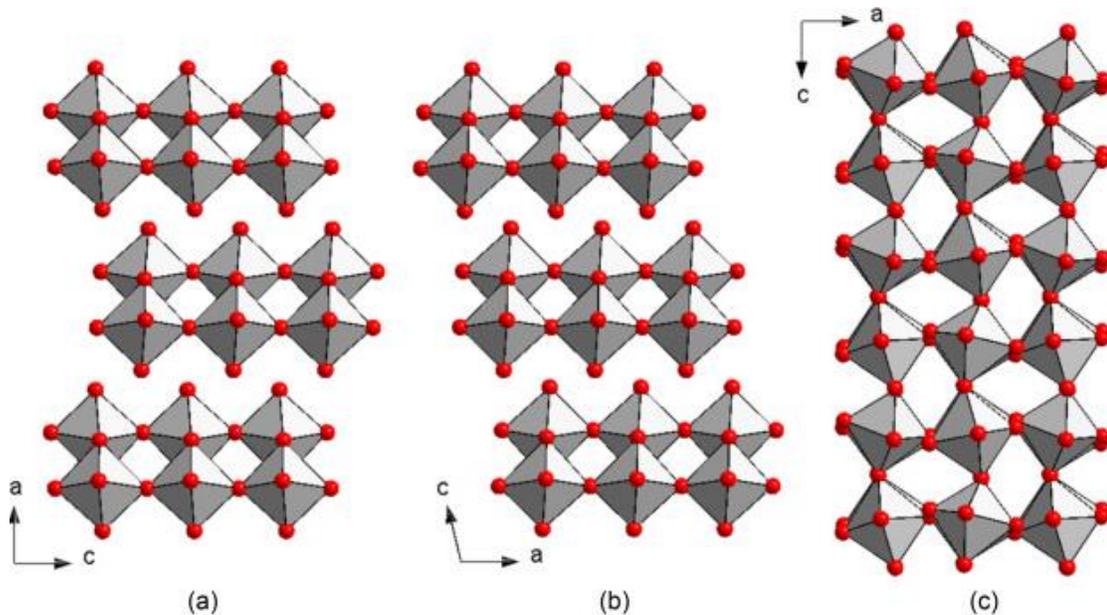


Fig. I.9. Structure cristalline des BIMEVOX [98].

## II.4.5. Les LAMOX

Les LAMOXs représentent la famille des molybdates de Lanthane dite LAMOX, ces composés issus de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  identifiés comme d'excellents conducteurs ionique d'oxygène selon P. LACCORE [100], les LAMOX cristallisent sous deux formes, dont la structure monoclinique ( $\alpha \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) légèrement distordue [70,101] et la structure subit une transformation de la phase cristallographique à la température de  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  et elle devient cubique ( $\beta \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) avec un groupe d'espace  $\text{P}2_13$ . La transformation à la température de  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  s'accompagne d'une augmentation de la conductivité ionique du matériau qui atteint une valeur de la conductivité ionique de  $6 \cdot 10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$  à la température de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [102].

Le problème majeur des LAMOX réside dans l'apparition d'une conductivité électronique à faibles pressions partielles d'oxygène due à l'instabilité du  $\text{MO}^{6+}$  [103]. Pour remédier ces problèmes une partie du molybdène est substitué par le Tungstène W qui permet de conserver une conductivité ionique du même ordre de grandeur [103].



**Fig. I.10.** Structure cristalline des LAMOX [104].

## II. 4.6. Les Apatites

Les composés à structure apatite ont la formule générale  $A_{10-x}(BO_4)O_{2+\delta}$  ou A est un cation d'élément de terre rare, un alcalino-terreux ou un métal de transition et B c'est du Silicium ou du Germanium. Ces matériaux cristallisent sous une structure Hexagonal qui est constituée des polyèdres  $(BO_4)$  formant de larges tunnels à l'intérieur auxquels les ions oxydes sont mobiles [105-108]. Les silicates de Lanthane présentent des propriétés de conduction supérieures à celle de YSZ qui atteint  $10^{-2} S.cm^{-1}$  à  $700\text{ }^\circ C$ .

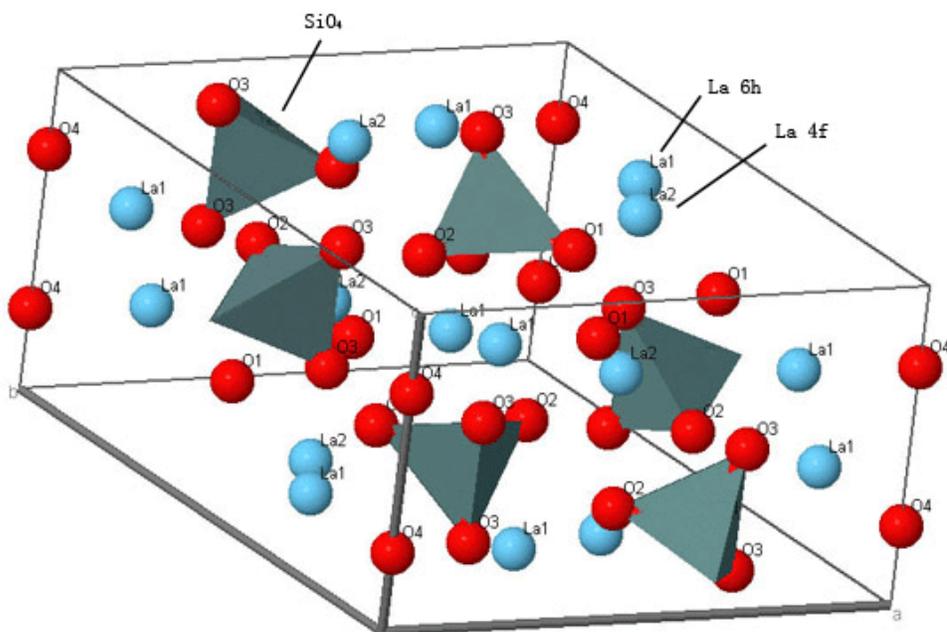


Fig. I.11. Structure cristalline des Apatites [109].

## II.5. Les Avantages des Piles à Combustibles à Oxydes Solide (SOFC)

Les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC) possèdent plusieurs avantages en les comparant avec un autre type de pile [102] :

- Un taux de rendement électrique élevé de 47 % jusqu'au 65 % pour les piles en fonctionnement hybride.

- La température élevée des SOFC (Jusqu'à 1000 °C) permet la récupération d'une partie d'énergie sous forme de chaleur (cogénération) élevant le rendement globale à 80 %.
- La possibilité d'utiliser d'autre gaz que l'hydrogène pur tel que le gaz naturel, le diesel, le charbon gazéifié et les biogaz.
- Pas d'émission de gaz fossiles tel que : NO<sub>x</sub> et CO<sub>2</sub>.
- Une grande puissance de fonctionnement.
- Une large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la configuration tubulaire, planaire et monolithique.

## II.6.Problèmes liés à la Température de Fonctionnement des SOFCs

Le problème majeur des piles à combustibles réside dans leur température de fonctionnement élevée qui est de l'ordre de **800- 1000 °C** même si elle est intéressante pour les systèmes de cogénération.

Une telle température de travail impose des choix limites quant à la nature des matériaux pouvant être utilisé, nécessite l'emploi des matériaux onéreux, tel que les matériaux d'interconnexion (les chromites de Lanthane), ainsi que des couts de fabrications élevées et entraine des vieillissements prématuré des cellules élémentaires.

La solution évoquée afin d'y remédier est d'abaisser la température de fonctionnement des piles à combustibles et travailler à des températures dits intermédiaires (IT-SOFC) entre (600 et 700 °C) par la recherche de nouveaux matériaux de cathode et d'électrolyte pouvant s'adapter avec les températures intermédiaires. Une diversité de solutions a été proposée :

- ✓ La recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte fonctionnant à des températures intermédiaires avec des conductivités ioniques convenables.
- ✓ La recherche de nouveaux matériaux cathodique avec de conductivités adéquates.
- ✓ La diminution de l'épaisseur d'électrolyte (de quelque  $\mu\text{m}$  à quelque nm), c.-à-d une nouvel architecture ou le matériau d'électrolyte se présente sous forme des couches minces ou ultramince.

Cette partie décrit les propriétés des matériaux de Nickelâtes comme des capteurs électrochimiques pour la détection de deux molécules organiques médicamenteuse qui sont le Paracétamol et le Diclofinac de Sodium.

## III.1. Définition des capteurs

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [110-111].

## III.2. Structure d'un capteur chimique

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles. La première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible). Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable [112]. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimiques, mécaniques, thermoélectriques...etc.

## III.3. Les Type des Transduteurs

Les capteurs peuvent être classés selon le mécanisme conférant la spécificité biologique, ou selon le mode de transduction du signal ou, en variante, une combinaison des deux. Ceux-ci peuvent également être décrits comme des capteurs ampérométriques, potentiométriques, à effet de champ ou de conductivité. Alternativement, ils pourraient être appelés, par exemple, comme capteurs d'enzymes ampérométriques [113]. Comme exemple, les anciens biocapteurs peuvent être considérés comme capteurs d'enzymes ou d'immuno-capteurs.

## III.3.a. Capteurs Electrochimiques

Ils transforment l'effet d'une interaction électrochimique analyte-électrode en un signal primaire (signal porteur de l'information). De tels effets peuvent être stimulés électriquement ou résulter d'une interaction spontanée en condition de courant nul [115]. Dans cette catégorie, on distingue : les transducteurs ampérométriques, potentiométriques, impédimétriques et conductimétriques.

## III.3.b. Capteurs Optiques

Différentes méthodes de transduction optiques ont été utilisées dans les capteurs chimiques. Le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. Ces dernières années, l'utilisation de ces capteurs est devenue très répandue grâce à leur grande capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ces capteurs permettent la mesure in situ et en temps réel, possèdent une bonne sensibilité et un faible temps de réponse, détection simultanée de différents analytes et une possibilité de miniaturisation.

## III.3.c. Capteurs Mécaniques

Au cours de ces dernières années les transducteurs mécaniques sont devenus de plus en plus populaires. Différents types de ces transducteurs ont été utilisés en tant que systèmes de détection dans les capteurs chimiques, leur principe repose sur le phénomène piézoélectrique. Ce phénomène intervient du fait de l'apparition d'un potentiel électrique à la surface d'un cristal si celui-ci subit la moindre déformation mécanique. De même, ce cristal placé dans un champ électrique oscillant, acquiert une fréquence de vibration identique, une onde mécanique est générée [115]. On distingue deux types d'ondes :

- Les ondes élastiques de volume BAW (Bulk Acoustic Wave)
- Les ondes élastiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave)

## III.4. Propriétés des capteurs

Il s'agit ici des caractéristiques qui servent à évaluer un capteur et ses qualités analytiques. Les caractéristiques les plus utilisées sont les suivantes :

1. **Sélectivité** : c'est la capacité du biocapteur à distinguer entre des substrats différents. C'est un paramètre qui dépend principalement du composant biologique, bien que parfois le choix du transducteur puisse contribuer à la sélectivité.
2. **Sensibilité** : Ce paramètre correspond au rapport entre l'accroissement de la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer.
3. **Reproductibilité** : c'est parmi les paramètres les plus importants. Il indique la capacité du biocapteur à donner des réponses très voisines pour des mesures répétées de la même quantité de la grandeur à mesurer.
4. **Exactitude** : C'est l'accord entre le résultat de la mesure et la valeur vraie de la grandeur mesurée et l'écart est appelé erreur absolue.
5. **Limite de détection** : C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée par le biocapteur d'une façon significativement différente du bruit de fond.
6. **Temps de réponse et de recouvrement** : Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) [116].

## III.5. Propriétés du Paracétamol

Le Paracétamol (PCM) ou Acétaminophène (n-acétyl-p-aminophénol, APAP) représenté dans la **Figure I.12** ; est un analgésique et antipyrétique spécifique largement utilisé pour la gestion de la douleur et fièvre et chez divers patients, y compris les enfants, les femmes enceintes, les personnes âgées ; et ceux qui souffrent d'ostéoarthrite, de maux de tête simples et non inflammatoires conditions musculo-squelettiques..etc [117- 119].

Le paracétamol est entièrement synthétique, sa formule brute est  $C_8H_9NO_2$ . Dans les conditions ordinaires, le paracétamol est une poudre blanche avec un léger goût, soluble dans 70 volumes d'eau, 7 volumes d'alcool à 95 %, 13 volumes d'acétone, 40 volumes de glycérol ou 50 volumes de chloroforme [120]. Cependant, il est insoluble dans l'éther et le benzène. Le paracétamol est

stable dans l'eau, mais sa stabilité diminue en milieu acide ou basique. Les mélanges de paracétamol sont stables dans des conditions humides. Cependant, les comprimés qui contiennent de la codéine ou du stéarate de magnésium se dégradent en diacétyl-*p*-aminophénol dans une atmosphère humide [120].

Le paracétamol a été introduit pour la première fois en médecine comme antipyrétique/analgésique par **Von Mering** en 1893 et a été utilisé comme analgésique pour les médicaments à domicile depuis plus de 30 ans. C'est le médicament le plus utilisé après l'acétylsalicylique acide dans de nombreux pays comme alternative à l'aspirine et à la phénacétine [121]. Cependant, à de fortes doses et l'utilisation chronique de PCM ou l'utilisation concomitante avec d'autres médicaments ou de l'alcool peuvent causer des troubles, éruptions cutanées, néphrotoxicité et inflammation du pancréas [122]. Il est également suggéré qu'il existe une association possible entre l'utilisation de PCM pendant la grossesse et l'apparition croissante de l'asthme chez les enfants [123,124].

Cependant, le surdosage ou l'utilisation à long terme du paracétamol peut entraîner une accumulation de métabolites toxiques qui peut causer des dommages aux reins et au foie [125]. Donc, la détection du paracétamol dans des échantillons biologiques et les préparations pharmaceutiques sont d'une grande importance. Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont développé une variété de méthodes pour la détection de la teneur en paracétamol dans des milieux réels, comprenant la chromatographie liquide à haute performance [126], spectrophotométrie [127], chimioluminescence [128] et le titrage chimique [129]. Récemment, les méthodes électrochimiques ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs avantages remarquables : de haute sensibilité, réponse rapide, faible coût de l'instrument et utilisation simple [130– 134].

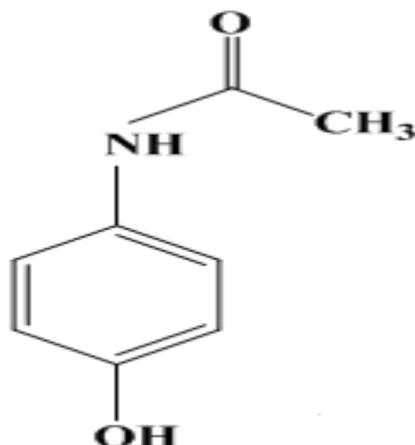
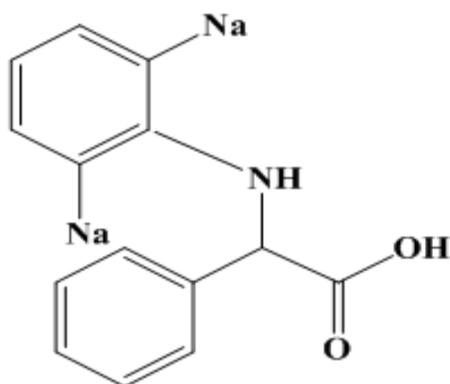


Fig. I.12. Structure du Paracétamol.

## III.6. Propriétés du Diclofinac

Le Diclofénac sodique (sodium O-(2,6-dichloroanilino)le phénylacétate (DIC), **Figure I.13**) est un anti-inflammatoire lorsque le médicament est administré, un médicament non stéroïdien (AINS) relativement sûr et efficace avec un antirhumatismal prononcé, propriétés antalgiques et antipyrétiques [135]. Le DIC est largement administré dans le traitement des maladies articulaires dégénératives et d'autres maladies arthritiques [136, 137]. Comme les autres AINS, le Diclofénac peut augmenter le risque multiple lié aux saignements gastro-intestinaux et effets secondaires cardiovasculaires. Cependant, le Diclofénac a un indice thérapeutique relativement élevé par rapport aux autres AINS [138–144]. Comme pour tous les autres médicaments, l'administration du médicament DIC sous forme de comprimés, gélules ou suppositoires à long terme peut être dangereuse et doit être gardé sous contrôle pendant une courte période [144]. Il peut provoquer des effets secondaires tels que des douleurs à l'estomac, des vomissements, diarrhée, sang dans les vomissements, saignement dans l'estomac et maux de tête. La présence dans le corps humain de doses du médicament soulagent les symptômes susmentionnés mais peuvent avoir diverses conséquences, soit lorsqu'ils sont à fortes doses, soit lorsqu'ils dépassent la quantité administrée au patient. Néanmoins, la présence de médicaments dans le corps humain à des doses élevées ou faibles peuvent donc entraîner diverses complications et effets néfastes sur la santé. Pré-connaître et prévoir la quantité de médicaments dans le sang peut résoudre de nombreux problèmes et permettre d'intervenir en temps réel avant que les problèmes soient aggravés.



**Fig. I.13.** Structure de la molécule du Diclofinac.

## IV. Méthodes de caractérisations

### IV.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification des phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

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 (Eq. I.14) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre  $n$ :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq. I.14})$$

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

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

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

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

La loi de Debye–Scherrer (**équation. I.15**) permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$D = \frac{0,9 * \lambda}{H_k * \cos \Theta} \quad (\text{Eq .I.15})$$

Avec :  $D$  : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl en Å,

$H_k$  : largeur angulaire à mi-hauteur ou  $H_k$  FWHM (Full WidthHalf Maximum),

$\Theta$  : Angle de Bragg,

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement en Å

## IV.2.Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage est composé :

- D'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon.
- D'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- De détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

L'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. On utilise une pompe à diffusion afin d'effectuer un vidage secondaire.

Le microscope électronique à balayage présente un fil de tungstène qui va chauffer et émettre ainsi des électrons. Ces électrons (produit par un canon à électrons) sont projetés et se déplacent sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons appelés « secondaires » (Ceux-ci sont dotés d'une énergie basse). Ensuite, une bobine constituée de fils de cuivre va condenser le faisceau. Enfin, une seconde bobine de balayage va permettre de

défléchir le faisceau et de voir une image plus grande que la surface éclairée par le seul faisceau car celui-ci balaye la surface de l'échantillon. Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

L'interaction électrons-matière va entraîner l'émission de photons X et d'électrons. Ces électrons sont de trois types : les rétrodiffusés, les secondaires et d'Auger. Les électrons secondaires sont issus d'une interaction entre les électrons émis avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Ils sont caractérisés par une énergie faible (interaction inélastique) ; c'est pourquoi, les électrons secondaires émis par les couches profondes ne pourront sortir de l'échantillon. Ces électrons vont donc permettre d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.

Tandis que les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui sont entrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Il y a interaction élastique, la perte d'énergie est faible. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique (Z) des atomes de l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres (contraste de phase). En ce qui concerne les électrons d'Auger, le MEB ne les exploite pas.

Il permet de modifier la vitesse de balayage du faisceau d'électrons. Logiquement, si la vitesse est plus rapide, alors la définition de l'image est moins importante et un bruit apparaît petit à petit. L'image est faite point à point. La Magnification permet de déterminer la zone à exciter (par les bobines de balayage). Pour effectuer une bonne mise au point, il faut faire un grossissement maximal afin d'avoir sur l'écran un détail précis. A ce moment, jouer sur le potentiomètre FOCUS. Puis, on se met en mode réduit.

### **IV.3. La Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons. Elle nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de surface induites par l'irradiation.

Au cours d'une analyse XPS, des photons ( $Al-K\alpha$  ou  $Mg-K\alpha$ ) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne

# Chapitre I: Recherche Bibliographique

l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  ou de leur énergie cinétique  $E_c$ .

Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi \quad \text{(Eq. I.16)}$$

avec  $h\nu$ : énergie du photon incident (pour notre étude : Al  $K\alpha = 1486,6$  eV)

$\phi$  : fonction d'extraction du spectromètre

$E_l$  : énergie de liaison de l'électron avec le noyau

$E_c$  : énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique. Des processus de désexcitation peuvent également se produire amenant à l'émission d'électrons Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, excepté l'hydrogène et l'hélium.

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C 1s à une énergie de liaison de 285 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections.



**Fig. I.14.** Schéma de fonctionnement d'un appareil XPS.

## IV.4. Les Méthodes d'Analyses Electrochimiques

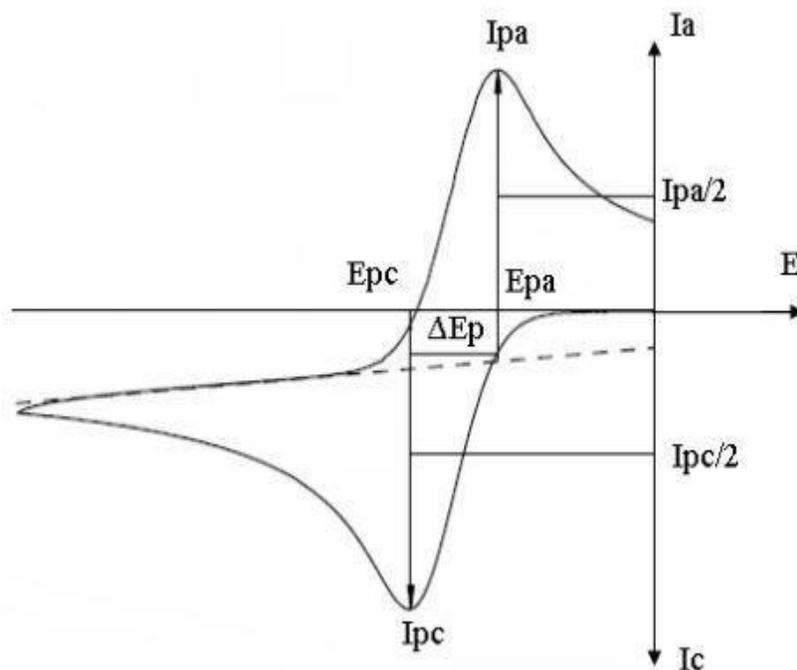
### IV.4.1. La Voltampérométrie Cycliques

La voltampérométrie cyclique (voltammétrie cyclique) est une méthode de caractérisation électrochimique basée sur la variation contrôlée du potentiel électrique appliqué sur un échantillon. Elle permet l'étude des propriétés redox d'éléments chimiques à l'interface entre l'électrode et l'espèce en solution. La voltammétrie cyclique peut aussi être utilisée pour la mesure de paramètres cinétiques : soit électrochimiques ou chimiques [145].

Les techniques de voltammétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode  $E$  et le courant  $i$  qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associé à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du

processus est disponible. En voltammétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes [146].

Il est à noter qu'une proportionnalité entre le courant de pic et la vitesse de balayage du potentiel est caractéristique d'une réaction électrochimique dont la vitesse est limitée par le phénomène d'adsorption. Alors que pour une réaction électrochimique limitée par la diffusion des espèces électroactives, le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. L'allure d'un voltammogramme cyclique est représentée dans la **Figure I.15**.



**Fig. I.15.** L'allure d'un voltammogramme cyclique.

## IV.4.2. La Voltammétrie sur Disque Tournant

La voltammétrie linéaire de potentiel réalisée avec une électrode à disque tournant (**Figure I.16**) fait partie des méthodes hydrodynamique, pour lesquelles la convection de la solution est forcée et contrôlée. Ces conditions d'agitation entraînent un couplage entre la diffusion au voisinage de l'électrode et la convection au cœur de la solution (on parle de diffusion convective) et permettent de maîtriser aux mieux le transport de matière. Ici, la rotation de l'électrode induit dans la couche de diffusion un renouvellement perpétuel en espèce électroactive.

L'état stationnaire est obtenu lorsqu'il n'y a ni accumulation ni perte de substance électrolysée à la surface de l'électrode. Au potentiel d'équilibre de l'électrode, la concentration des substances dissoutes est identique dans tout le volume de la solution. Par contre, lors du passage du courant, du fait de la réaction d'une partie de la substance électroactive à l'électrode, on observe une variation de la concentration au voisinage de l'électrode. Cette différence entre la concentration près de la surface de l'électrode et celle existant au sein de la solution conduit à la diffusion des molécules vers la surface de l'électrode.

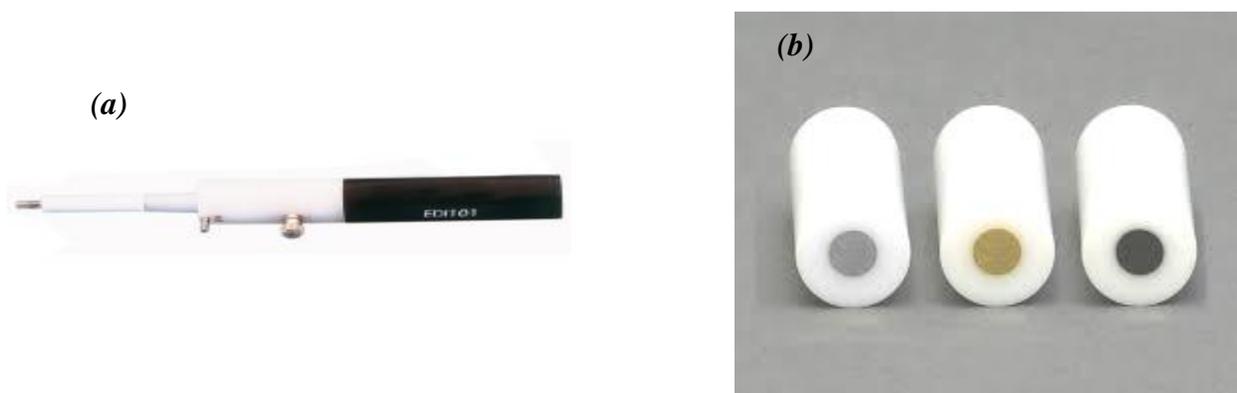
Dans le cas d'une densité de courant élevée, l'électrode se trouve confrontée au niveau de la surface à un défaut en espèce électroactive par rapport à la concentration volumique. Autrement dit, la diffusion devient trop lente comparée à la vitesse de la réaction de l'électrode. On parle alors d'une polarisation de concentration et dans ces conditions, l'électrode est dite polarisée.

Le courant atteindra une valeur maximale déterminée par la diffusion des espèces électroactives. Ce courant maximal est appelé courant limite de diffusion et son intensité demeure indépendante de l'évolution du potentiel. Cette situation est dite de régime stationnaire. L'état stationnaire est obtenu lorsque l'apparition ou la disparition de substance électrolysée est exactement compensée par la diffusion. Cet état peut être atteint en un temps assez court, lorsque le transport de matière est accéléré par une augmentation de la convection.

La voltampérométrie hydrodynamique se présente sous plusieurs versions. Dans l'une d'entre elles, on agite vigoureusement la solution qui est en contact avec une microélectrode immobile ou l'on fait tourner cette microélectrode dans la solution à une vitesse élevée constante. Une autre technique consiste à faire s'écouler la solution d'analyte dans un tube où

la microélectrode est insérée. Ce procédé est utilisé pour la détection d'analytes oxydables ou réductibles à la sortie d'une colonne de chromatographie liquide.

Il convient de minimiser l'effet de la migration dans un champ électrique en ajoutant en large excès un électrolyte support inactif. Lorsque la concentration de cet électrolyte support est de 50 à 100 fois supérieure à celle de l'analyte, la fraction du courant total transportée par l'analyte (pour autant qu'il soit chargé) tend vers zéro, de sorte que la migration n'influence plus la valeur du courant limite.



**Fig. I.16.** a) électrode tournante, b) embout de l'électrode tournante.

### IV.4.3. Voltamétrie à Onde Carrée (SWV)

La voltamétrie à onde carrée (en anglais Square Wave SWV) ont été maintes fois démontrées comme faisant partie des techniques électroanalytiques les plus utiles. Ces méthodes modifient le potentiel d'un échantillon en pulsant d'un potentiel à un autre plutôt que balayant à travers des potentiels variables, comme c'est le cas avec cyclique voltamétrie.

La forme d'onde de SWV est une onde carrée symétrique sur un escalier ; le courant est échantillonné deux fois par cycle, à la fin de chaque impulsion.

L'échantillon vers l'avant se possède la première impulsion par cycle, tandis que le courant inverse est échantillonné à la fin de la deuxième impulsion. La différence est calculée comme courant direct courant inverse. Le principe de base derrière les techniques d'impulsion réside dans la différence dans les taux de décroissance de la charge et faradique courants. La méthode Square Wave ou voltammétrie à ondes carrée fait partie des techniques de détection des faibles concentrations généralement des produits pharmaceutiques.

## IV.4.4. Les Impédances Electrochimiques

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc... Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [147].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique très utilisée pour étudier et caractériser des phénomènes qui ont lieu aux interfaces d'un système électrochimique comme la corrosion des matériaux ou bien les réactions impliquées dans les batteries. Cette technique permet de suivre la réponse en fréquence du système étudié. Ainsi, en choisissant une plage de fréquences suffisamment importante, tous les paramètres décrivant les phénomènes physicochimiques sont contenus dans la réponse [148].

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne.

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode **Figure I.17.a** de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$X(t) = A \sin(\omega t) \quad (\text{Eq.I.17})$$

# Chapitre I: Recherche Bibliographique

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel :

$$Y(t) = b \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Eq.I.18})$$

L'impédance  $Z$  est définie par l'équation suivante :

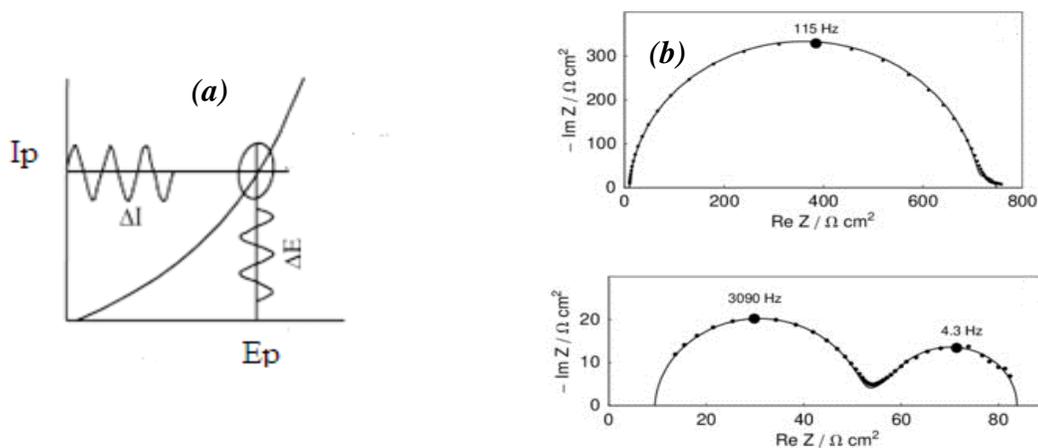
$$|Z| = Z_r(\omega) + jZ_{im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{Eq.I.19})$$

$|Z|$  étant le module et  $j$  le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle ( $Z_r$ ) et imaginaire ( $Z_{im}$ ), d'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist **Figure I.17.b** et le diagramme de Bode.

Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique  $I_F$  et un courant capacitif  $I_C$  du à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basses fréquences.



**Fig. I.17.** a) Signaux sinusoïdaux pour un déphasage, b) l'allure d'un diagramme de Nyquist.

## Références

- [1] H.F. Wang, C. Tang, Q. Zhang, A review of precious-metal-free bifunctional oxygen electrocatalysts: rational design and applications in Zn-air batteries, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1803329.
- [2] H.-F. Wang, Q. Xu, Materials design for rechargeable metal-air batteries, *Matter*, 1 (2019) 565–595.
- [3] Y. Dai, J. Yu, C. Cheng, P. Tan, M. Ni, Mini-review of perovskite oxides as oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries, *Chemical Engineering Journal*, 397 (2020) 125516.
- [4] M. Wu, G. Zhang, M. Wu, J. Prakash, S. Sun, Rational design of multifunctional air electrodes for rechargeable Zn–Air batteries: Recent progress and future perspectives, *Energy Storage Materials*, 21(2019) 253-286.
- [5] P. Tan, B. Chen, H. Xu, H. Zhang, W. Cai, M. Ni, M. Liu, Z. Shao, Flexible Zn–andLi–air batteries: recent advances, challenges, and future perspectives, *Energy & Environmental Science*, 10 (2017) 2056–2080.
- [6] P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, H. Pang, Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy *Materials Chemistry A*, A 5 (2017) 7651–7666.
- [7] H. Li, L. Ma, C. Han, Z. Wang, Z. Liu, Z. Tang, C. Zhi, Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives, *Nano Energy*, 62 (2019) 550-587.
- [8] B. Lv, S. Zeng, W. Yang, J. Qiao, C. Zhang, C. Zhu, M. Chen, J. Di, Q. Li, In-situ embedding zeolitic imidazolate framework derived Co–N–C bifunctional catalysts in carbon nanotube networks for flexible Zn–air batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 38(2019) 170–176.
- [9] C. Zhu, Y. Ma, W. Zang, C. Guan, X. Liu, S.J. Pennycook, J. Wang, W. Huang, Conformal dispersed cobalt nanoparticles in hollow carbon nanotube arrays for flexible Zn-air and Al-air batteries *Chemical Engineering Journal*, 369 (2019) 988–995.
- [10] J. Park, M. Park, G. Nam, J.s. Lee, J. Cho, All-solid-state cable-type flexible zinc–air battery, *Advanced Materials*, 27 (2015) 1396–1401.
- [11] KASSOUM Sangaré, Étude De La Nature Du Substrat Sur La Performance D'une électrode Bifonctionnelle Pour Les Piles Zinc-Air, Thèse de Doctorat .Université Du Québec À Montréal (2013).

- [12] S. I. Pyun et S. B. Lee, Effect of surface groups on the electrocatalytic behaviour of Pt–Fe–Co alloy-dispersed carbon electrodes in the phosphoric acid fuel cell *Journal of Power Sources*, 77 (1999) 170-177.
- [13] J. Perez, H. M. Villullas et E. R. Gonzalez, Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions, *Journal. Electroanalytical. Chemistry*, 435 (1997) 179-187.
- [14] L. Geniès-Bultel, Réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin, Thèse de Doctorat, INPG 1999.
- [15] S. Glasstone, Theoretical chemistry, an introduction to quantum mechanics, statistical mechanics, and molecular spectra for chemists, Ed. D. van Nostrand Company, Inc. (1944).
- [16] CHERITI Mabrouk, Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  et des doubles pérovskites  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_6$  (B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2014).
- [17] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe, Bi-Functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  for Rechargeable Metal-Air Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990) 3430.
- [18] S. Muller, O. Haas, C. Schlatter, C. Comninellis, Development of a 100 W rechargeable bipolar zinc/oxygen battery, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 305-310.
- [19] J.G. Garcia, C.E. Banks, B. Sljukic, R.G. Compton Electrosynthesis of hydrogen peroxide via the reduction of oxygen assisted by power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 405-412.
- [20] L. Nei, R.G. Compton, An improved Clark-type galvanic sensor for dissolved oxygen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30 (1996) 83-87.
- [21] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes—application to industrial chlorine-soda electrolyte, *Electrochimica Acta*, 45, 17 (2000) 2823-2827.
- [22] E. Yeager, Electrocatalysts for  $\text{O}_2$  reduction, *Electrochimica Acta*, 29 (1984) 1527-1537.

- [23] A.J.Appleby,M.Savy, Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide: Application to porous and rotating ring-disk electrodes *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,92(1978)15-30.
- [24] A.Gamez, D.Richard, P.Gallezzt, F.Gloagen, R.Durand, R.Faure, Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer ,*ElectrochimicaActa*,41(1996)307-314.
- [25] J. S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(2007)2654–2675.
- [26] M.S.Hossain,D.Tryk,E.Yeager, The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O<sub>2</sub> ,*Electrochimica Acta*,34(1989)1733-1737.
- [27] D.T.Fagan,I.Hu,T.Kuwana Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrodes, *Analytical Chemistry*.57(1985)2759-2763.
- [28] R.C.Engstrom,V.A.Strasser, Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes ,*Analytical Chemistry*.56(1984)136-141.
- [29] J.F. Evans, T. Kuwana, Radiofrequency oxygen plasma treatment of pyrolytic graphite electrode surfaces,*Analytical Chemistry*. 49 (1977) 1632-1635.
- [30] D.C.S. Tse, T. Kuwana, Electrocatalysis of dihydronicotinamide adenosine diphosphate with quinones and modified quinone electrodes, *Analytical Chemistry*, 50 (1978) 1315-1318.
- [31] G.E. Cabaniss, A.A. Diamantis, W.R. Murphy, R.W. Linton, T.J. Meyer, Electrocatalysis of proton-coupled electron-transfer reactions at glassy carbon electrodes, *American Chemical Society*, 107 (1985) 1845-1853.
- [32] M.R. Deakin, K.J. Stutts, R.M. Wightman, The effect of pH on some outer-sphere electrode reactions at carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 182 (1985) 113-122.
- [33] C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, Studies of surface-modified glassy carbon electrodes obtained by electrochemical treatment: Its effect on Ru(bpy)<sup>2+</sup><sub>3</sub> adsorption and the electron transfer rates of the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> couple ,*Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,248 (1988) 321-340.

- [34] F.A. Armstrong, A.M. Bond, H.A.O. Hill, B.N. Oliver, I. S. M. Psalti, Electrochemistry of cytochrome c, plastocyanin, and ferredoxin at edge- and basal-plane graphite electrodes interpreted via a model based on electron transfer at electroactive sites of microscopic dimensions in size, *Journal American Chemical Society*. 111 (1989) 9185-9189.
- [35] A.P.Douvalis, M.Venkatesan, P.Velasco, C.B.Fitzgerald, J.M.D.Coey, Combustion synthesis of the magnetoresistive double perovskite ( $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeMoO}_6$ ), *Journal of applied physics*, 93(2003)8071-8073.
- [36] S. Safari, B. Jadidian, E.K. Akdogan, 5.25 - Piezoelectric Composites for Transducer Applications, *Comprehensive Composite Materials*, 5(2000) 533-561.
- [37] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, C. L. Chen, Measurement of oxygen transport kinetics in epitaxial  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  thin films by electrical conductivity relaxation *Solid State Ionics*, 177 (2006)1461-1467.
- [38] G. Amow, S. J. Skinner, Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (2006) 538-546.
- [39] G. Amow, I. J. Davidson, S. J. Skinner, A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1205-1210.
- [40] M. Greenblatt, Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  nickelates: structure and properties, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2 (1997) 174-183.
- [41] Z. Zhang, M. Greenblatt, Synthesis, Structure, and Properties of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ , and  $\text{Nd}$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 117 (1995) 236-246.
- [42] M. Greenblatt, Z. Zhang, M. H. Whangbo, Electronic properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ , *Synthetic Metals*, 85 (1997) 1451-1452.
- [43] Y. Kobayashi, S. Taniguchi, M. Kasai, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, Transport and Magnetic Properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, 65 (1996) 3978-3982.
- [44] S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, J. Takeda, S. I. Shamoto, M. Sato, Transport, Magnetic and Thermal Properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, 64 (1995), 1644-1650.
- [45] Z. Zhang, M. Greenblatt, J. B. Goodenough, Synthesis, Structure, and Properties of the Layered Perovskite  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 108 (1994) 402-409.

- [46] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M. J. Escudero, L. Daza, Effect of DC current polarization on the electrochemical behaviour of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ -based systems, *Journal of Power Sources*, 192(2009) 2-13.
- [47] M. D. Carvalho, M. M. Cruz, A. Wattiaux, J. M. Bassat, F. M. A. Costa, M. Godinho, Influence of oxygen stoichiometry on the electronic properties of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 544-549.
- [48] S. A. Nedilko, V. A. Kulichenko, A. G. Dziazko, E. G. Zenkovich, Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ), *Journal of Alloys and Compounds*, 367 (2004) 251-254.
- [49] Z. Zhang, M. Greenblatt, Synthesis, Structure, and Physical Properties of  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; 0 < x \leq 0.075$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 111.1 (1994) 141-146.
- [50] J.M. Bassat, M. Burriel, O. Wahyudi, R. Castaing, M. Ceretti, P. Veber, I. Weill, A. Villesuzanne, J.C. Grenier, W. Paulus, J.A. Kilner, Anisotropic Oxygen Diffusion Properties in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  Single Crystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 26466-26472.
- [51] M. A. Nowroozi , K. Wissel , M. Donzelli , N.r Hosseinpourkahvaz ,S. Plana-Ruiz , U. Kolb, R. Schoch , M. Bauer, A.M.Malik ,J. Rohrer , S. Ivlev , F. Kraus , O. Clemens, High cycle life all-solid-state fluoride ion battery with  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$  high voltage cathode, *Communications Material*,1(2020)1-17.
- [52] C.F. Schönbein, X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances ,*Journal Philosophical Magazine*, 14 (1839), 43-45.
- [53] W.R. Grove, LXXII. On a gaseous voltaic battery, *Philosophical Magazine*, 21 (1842), 417-420.
- [54] PREUX Nicolas, A la recherché de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC Wererite et cobaltite,Thèse de Doctorat,Université de Lille1,(2010).
- [55] Jérémie Fondard,Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche :projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort (2015).

- [56] N.M. Sammes, R. Boersma, Small-scale fuel cells for residential applications, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 98-110.
- [57] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chemical Society Reviews*, 37 (8) (2008) 1568–1578.
- [58] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (5) (2002) 433–455.
- [59] R.M. Ormerod, Solid oxide fuel cells, *Chemical Society Reviews*, 32 (1) (2003) 17–28.
- [60] Fondard Jeremie, Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron, Thèse de Doctorat Université de Technologie de Belfort-Montbéliard(2015).
- [61] P. Cristina C. Daza, R. A. M.Meneses, J. L. de A. Ferreira, J. A. Araujo , A.C. M. Rodrigues, C. R. M. da Silva, Influence of microstructural characteristics on ionic conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes, *Ceramics International*, 44(2018) 2138-2145.
- [62] V. Yurkiv, R. Costa, Z. Ilhan, A. Ansar, W. G. Bessler, Impedance of the Surface Double Layer of LSCF/CGO Composite Cathodes: An Elementary Kinetic Model, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (4) (2014) F480-F492.
- [63] T. Hibino, H. Tunekawa, S. Tanimoto, and N. Sano, Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs , *Electrochemical Society*, 147(2000) 1338-1343.
- [64] P. Sharma, C. Sharma, K. L. Singh , A. P. Singh, Effect of Dopants and Sintering Method on the Properties of Ceria-Based Electrolytes for IT-SOFCs Applications, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 70(2018)1398-1403.
- [65] S.I. Ahmad, P.K. Rao, I.A. Syed, Sintering temperature effect on density, structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria, *Journal of Taibah University for Science* , 10, (2016) 381-385.
- [66] J.V. Herle, D. Seneviratne, A.J. McEvoy, Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 19, (1999) 837-841.
- [67] K. Tanwar, N. Jaiswal, D. Kumar, O. Parkash, Synthesis & characterization of Dy and Ca

Co-doped ceria based solid electrolytes for IT-SOFCs, *Journal of Alloys and Compounds*, 684 (2016) 683-690.

[68] A. Boughene Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(2002), 433-455.

[69] M. Cassir, E. Gourba, Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells—potential use in transport applications, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26(2001) 49-58.

[70] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abelard, Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Materials Chemistry and Physics*, 95 (2006) 313–320.

[71] A. Pesaran, A. Jaiswal, Y. Ren, E. D. Wachsman, Development of a new ceria/yttria-ceria double-doped bismuth oxide bilayer electrolyte low-temperature SOFC with higher stability, *Ionics*, 25(2019) 3153–3164.

[72] E. Courtin, P. Boy, T. Piquero, J. Vulliet, N. Poirot, C. Laberty-Robert, A composite sol-gel process to prepare a YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 206 (2012) 77- 83.

[73] S. M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*, 51(2003) 5981–6000.

[74] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 131(2000) 79–96.

[75] N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *J American Ceramic Society*, 76(1993) 563–588.

[76] B. C. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 414(2001) 345–352.

[77] P. Singh, N. Q. Minh, Solid oxide fuel cells: technology status, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1(1) (2004) 5–15.

[78] E. Ivers-Tiffée, A. Wéber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society*, 21(2001) 1805-1811.

[79] CONSTANTIN Guillaume, Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2006).

[80] G. Teufer, The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*, 15 (1962) 1187-1188.

- [81] J. Malek, L. Benes, T. Mitsuhashi, Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO<sub>2</sub> at low temperature, Powder Diffraction, 12 (1997) 96-98
- [82] Xin Xia, Computational Modelling Study of Ytria-stabilized Zirconia, Thèse de Doctorat, Université College London (2010).
- [83] O. Ruff and F. Ebert, Z, Contributions to the ceramics of highly refractory materials. I. The forms of zirconium dioxide, allgemeine Chemie, 180(1) (1929)19-41.
- [84] P. V anger, C. Guhlke, V. Milos , R. Muller , J. Fuhrmann, A continuum model for yttria-stabilized zirconia incorporating triple phase boundary, lattice structure and immobile oxide ions, J Solid State Electrochem, 23 (2019) 2907–2926.
- [85] H. Inaba, H. Tagawa, Ceria-based solid electrolytes, Solid State Ionics, 83 (1996) 1-6.
- [86] BRAHIM Cyrine, Conception et Performances Électrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide, Thèse de Doctorat, Ecole Chimie ParisTech (2006).
- [87] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria ,Solid State Ionics 129 (2000) 63-94
- [88] B.C.H Steele, Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, Solid State Ionics, 129 (2000) 95-110.
- [89] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review , Solid State Ionics, 174 (2004) 135-149.
- [90] A. Younis, D. Chu , S. Li, Cerium Oxide Nanostructures and their Applications, Functionalized Nanomaterials (2016).
- [91] BRIOIS Pascal, Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustibles à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2005).
- [92] K. Huang, R.S. Tichy, J.B. Goodenough, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: II, ac Impedance Spectroscopy, Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 2576-2580.
- [93] K. Huang, R.S. Tichy, J.B. Goodenough, C. Milliken, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: III, Performance Tests of Single Ceramic Fuel Cells, Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 2581-2585.

- [94] M. Lerch, H. Boysen, T. Hansen, High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62 (2001) 445–455.
- [95] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC materials and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*, 140(2005)280-296.
- [96] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbsrtritt, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001) 1805-1811.
- [97] Y. Q. Tang, C. López-Cartes, M. A. Avilés, J. M. Córdoba, Isosymmetric structural phase transition of the orthorhombic lanthanum gallate structure as a function of temperature determined by Rietveld analysis, *Cryst Eng Comm*, 20(2018) 5562-5569.
- [98] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki, Crystal structure determination of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  polymorphs. Part II: crystal structure of  $\alpha$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , *Solid State Ionics*, 5(2003)861-869.
- [99] G. Mairesse, Advances in oxygen pumping concept with BIMEVOX Progrès dans le concept de pompe à oxygène utilisant les Bimevox, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 2(1999)651-660.
- [100] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , *Nature*, 404 (2000)856-858.
- [101] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, Crystal Structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a New Fast Oxide-Ion Conductor, *Chemical Materials*, 12(2000)2575-2580.
- [102] P. Lacorre, The LPS concept, a new way to look at anionic conductors, *Solid State Sciences*, 2 (2000) 755-758.
- [103] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M.C. Steil, S.J. Skinner, H.D. Wielhöfer, P. Lacorre, The LAMOX Family of Fast Oxide Ion Conductors: Overview and Recent Results, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 (2004) 51-57.
- [104] A. Pautonnier, S. Coste, M. Barré, P. Lacorre, Higher lanthanum molybdates: Structures, crystal chemistry and properties, *Progress in Solid State Chemistry*, 69( 2023) 100382.
- [105] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 821-828.

- [106] A. Vincent, S. Beaudet Savignat, F. Gervais, Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba,  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$  with  $x = 0.25-2$ , *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007)1187-1192.
- [107] J.E.H. Sansom, A. Najib, P.R. Slater, Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite-type systems, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 353-355.
- [108] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 73-80.
- [109] W. Gao, C. Zhang, F. Lapostolle, H. Liao, C. Codde, Synthesis of Lanthanum Silicates with Apatite-type Structure by Atmospheric Plasma Spraying, *International Thermal Spray Conference*(2007).
- [110] H. H. Lua, Y. K. Rao, T. Z. Wu, Y. M. Tzeng, Direct characterization and quantification of volatile organic compounds by piezoelectric module chips sensor, *Sensors and Actuators B*,137(2009)741– 746.
- [111] M. M. Ayad, G. El-Hefnawey, N. L. Torad, Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons , *Sensors and Actuators B*, 134 (2008) 887– 894.
- [112] N. Comtat, A. Bergel, Biocapteur: rêve ou réalité industrielle, *Biofutur*, 171(1997) 33- 36.
- [113] Inczedy, J., Lengyel, T., Ure, A.M. (Eds.). *JUPAC compendium of analytical nomenclature*, 3rd edition, Blackwell Science, Oxford (1998).
- [114] M.Farré, E.Martinez, D. Barcelo, techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. *Techniques de l'ingénieur*, Paris, FRANCE: 2008.
- [115] I. Hafaid, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications médicales, Thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon1( 2009).
- [116] L. Berry, J. brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO2 sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*,129(2007)450-458).
- [117] W.T. Beaver, D. Mc Millian, Br. Aspirin and Acetaminophen as Constituents of Analgesic Combinations, *Archives of Internal Medicine*, 141(1981) 293–300.
- [118] D.R. Mehlisch, The efficacy of combination analgesic therapy in relieving dental pain *The Journal of the American Dental Association*, 133 (2002) 861–871.

- [119] M. Kamberi, C. M. Riley, X. Ma (Sharon), Chen-Wen C. Huang, A validated, sensitive HPLC method for the determination of trace impurities in acetaminophen drug substance, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34 (2004) 123–128.
- [120] S. Le Garrec, P. Burnat, P. Gentes, Le paracétamol, *Lyon pharmaceutique*, 45(1994)227-242.
- [121] M.E. Bosch, A.J.R. Sánchez, F.S. Rojas, C.B. Ojeda, Determination of paracetamol: Historical evolution, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 42(2006)291-321.
- [122] S.J..R. Prabakar, S.S. Narayanan, Amperometric determination of paracetamol by a surface modified cobalt hexacyanoferrate graphite wax composite electrode, *Talanta*, 72(5)(2007) 1818-1827.
- [123] J. Li, J. Liu, G. Tan, J. Jiang, S. Peng, M. Deng, D. Qian, Y. Feng, Y. Liu, 2014. High-sensitivity paracetamol sensor based on Pd/graphene oxide nanocomposite as an enhanced electrochemical sensing platform, *Biosensors and Bioelectronics*, 54(2014) 468-475.
- [124] L. Xiaotong, N. Weidan, L. Hua, S. Xingguang, Fluorescence Turn-off-on probe based on polypyrrole/graphene quantum composites for selective and sensitive detection of paracetamol and ascorbic acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 98(2017)222-226.
- [125] B.L. Woolbright, H. Jaeschke, Role of the inflammasome in acetaminophen-induced liver injury and acute liver failure, *Journal of Hepatology*, 66(2017)836–848.
- [126] A. Marin, E. Garcia, A. Garcia, C. Barbas, Validation of a HPLC quantification of acetaminophen, phenylephrine and chlorpheniramine in pharmaceutical formulations: capsules and sachets, *J Pharm Biomed Anal*, 29(2002)701–714.
- [127] A. Sirajuddin, R. Khaskheli, A. Shah, M.I. Bhangar, A. Niaz, S. Mahesar, Simpler spectrophotometric assay of paracetamol in tablets and urine samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(2007) 747–751.
- [128] D. Easwaramoorthy, Y.C. Yu, H.J. Huang, Chemiluminescence detection of paracetamol by a luminolpermanganate based reaction, *Anal Chim Acta*, 439(2001)95–100.
- [129] K.G. Kumar, R. Letha, Determination of paracetamol in pure form and in dosage forms using N,N-dibromo dimethylhydantoin, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15 (1997) 1725–1728.
- [130] A. Kutluay, M. Aslanoglu, Modification of electrodes using conductive porous layers to confer selectivity for the voltammetric detection of paracetamol in the presence of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185(2013)398–404.

- [131] W. Si ,W. Lei ,Z. Han,Y. Zhang,Q. Hao,M. Xia , Electrochemical sensing of acetaminophen based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193(2014)823–829.
- [132] J.V.H. Ramos, F.M. Morawski ,T.M.H. Costa, S.L.P. Dias ,E.V. Benvenuti, E.W.de Menezes, L.T. Arenas , Mesoporous chitosan/silica hybrid material applied for development of electrochemical sensor for paracetamol in presence of dopamine, *Microporous and Mesoporous Materials*,217(2015)109–118.
- [133] P.K. Brahman ,L. Suresh ,V. Lokesh ,S. Nizamuddin S , Fabrication of highly sensitive and selective nanocomposite film based on CuNPs/fullerene-C60/MWCNTs: an electrochemical nanosensor for trace recognition of paracetamol. *Analytica Chimica Acta*, 917(2016)107–116.
- [134] Z. Xu, H. Teng,J. Song, F. Gao,L. Ma,G. Xu, X.Luo, A nanocomposite consisting of MnO<sub>2</sub> nanoflowers and the conducting polymer PEDOT for highly sensitive amperometric detection of paracetamol, *Microchimica Acta*, 186(2019) 499-506.
- [135] R.E. Small, Diclofenac sodium, *Clinical Pharmacy*, 8(1989)545-585.
- [136] B. Crowley, J.J. Hamill, S. Lyndon, J.F. Mckellican, P. Williams, A.J. Miller, Controlled-release indomethacin and sustainedrelease diclofenac sodium in the treatment of rheumatoid arthritis: a comparative controlled clinical trial, *Current Medical Research and Opinion*, 12(1990)143–150.
- [137] W. Jin, J. Zhang, Determination of diclofenac sodium by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection, *J. Chromatogr. A* 868, 101–107 (2000)
- [138] N.M. Davies, K.E. Anderson, Clinical pharmacokinetics of diclofenac. *Clinical Pharmacokinetics* ,3 (1997) 184–213.
- [139] R.N. Brogden, R.C. Heel, G.E. Pakes, Diclofenac sodium: a review of its pharmacological properties and therapeutic use in rheumatic diseases and pain of varying origin, *Drugs*, 20(1980)24–48.
- [140] P.A. Todd, E.M. Sorkin, Diclofenac sodium: a reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy, *Drugs*, 35 (1988) 244–285.
- [141] P. Brundig, R.-H. Börner, R. Haerting, V. Janitzky, A. Schlichter, Glycoaminoglycane excretion and concentration in the urine of patients with frequently recurrent calcium-oxalate lithiasis prior to and following Diclofenac-Na therapy, *Urological Research*, 18 (1990) 21–24

[142] B. Chuasuwan, V. Binjesoh, J.E. Polli, H. Zhang, G.L. Amidon, H.E. Junginger, K.K. Midha, V.P. Shah, S. Stavchansky, J.B. Dressman, D.M. Barends, Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: diclofenac sodium and diclofenac potassium, *Journal of Pharmaceutical Sciences*,98(2009) 1206–1219 .

[143] N. Bhala, J. Emberson, A. Merhi, S. Abranson, N. Arber, J.A. Baron, C. Bombardier, C. Cannon, ME. Farkouh, GA. FitzGerald, P. Goss, H. Halls, E. Hawk, C. Hawkey, C. Hennekens, M. Hochberg, LE. Holland, P.M. Kearney, L. Laine, A. Lanan, P. Lance, A. Laupacis, J. Oates, C. Patrono, T.J. Schnitzer, S. Solomon, P. Tugwell, K. Wilson, J. Wittes, C. Baigent, Vascular and upper gastrointestinal effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs: meta-analyses of individual participant data from randomized trials, *Lancet*, 382 (2013)769–779 .

[144] M. Schmidt, H.T. Sorensen, L. Pedersen, Diclofenac use and cardiovascular risks: series of nationwide cohort studies,*BMJ*, 362(2018) k3426.

[145] Nzone Fomena Nadège, Développement d'électrocatalyseurs à base de platine pour la détection de l'ammoniaque, Thèse de Doctorat, Université du Québec (2017).

[146] FOTSING Isabelle, Etude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2015).

[147] E-H.Aglzim, caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge, thèse de Doctorat, Université de-Nancy(2009).

[148] GRUET David, Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion, thèse de Doctorat, Université Sorbone (2018).

### Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des matériaux

Ce chapitre se focalise sur l'élaboration et la caractérisation physico-chimiques des matériaux de nickelâtes. La méthode de synthèse est la méthode Pichini (la méthode citrate) et les techniques de caractérisations sont : Diffraction des rayons X, Microscopie Electronique à Balayage et la spectroscopie des photons X.

Il est à noter que les matériaux synthétisés et caractérisés sont utilisés pour des applications électrochimiques pour l'étude du mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène dans un milieu alcalin pour une éventuelle utilisation dans les piles zinc –air à température ambiante. D'autres matériaux seront également étudiés et caractérisés comme cathodes pour piles à combustible et comme biocapteurs pour la détection des médicaments Paracétamol et le Diclofinac dans la solution physiologique simulée.

#### II.1.Elaboration des Nickelâtes

##### II.1.a. Matériaux et leurs abréviations

L'élaboration des matériaux de cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) était l'un des objectifs de cette étude. Des matériaux à base de nickelâtes ont été synthétisés par la voie citrate. La formule générale de ces matériaux est  $M_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$  ; avec M représente un Lanthanide (La ou Pr) et x et y varient entre 0 et 0,1. Les matériaux élaborés et leurs abréviations sont représentés dans le **tableau II. 1**.

**Tableau II. 1.** Matériaux de nickelâtes élaborés et leurs abréviations.

Valeur de x et y	Matériaux	Abréviation
x=0 et y=0	$La_2NiO_{4\pm\delta}$	<b>L2NO</b>
x=0,02 et y=0,01	$La_{1,98}Sr_{0,02}Ni_{0,99}Co_{0,01}O_{4\pm\delta}$	<b>LSNC001</b>
x=0,05 et y=0,05	$La_{1,95}Sr_{0,05}Ni_{0,95}Co_{0,05}O_{4\pm\delta}$	<b>LSNC005</b>
x=0 et y=0	$Pr_2NiO_{4\pm\delta}$	<b>P2NO</b>

### II.1.b. Préparation des Matériaux

Les étapes de préparation sont résumées comme suit :

- ✓ Les sels métalliques sont utilisés comme réactifs de départ pour l'élaboration des nickelâtes par la méthode citrate-nitrate [1,2]. Les précurseurs utilisés sont :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et l'oxyde de Lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- ✓ Les réactifs de nitrates sont, préalablement, dissous dans l'eau distillée avec des quantités selon la stœchiométrie désirée.
- ✓ L'oxyde de Lanthane se dissout dans l'acide nitrique.
- ✓ Le mélange de cations est agité sous une agitation moyenne, pour homogénéiser le milieu.
- ✓ La complexation des cations, se fait par l'ajout de l'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) goutte à goutte et le mélange obtenu est chauffé à une température varie entre 75 et 80 °C, toujours sous une agitation modérée afin de se débarrasser de la majorité du solvant.
- ✓ Après le départ du solvant, on observe une formation d'une solution visqueuse « gel ». Le gel obtenu est, ensuite, séché à l'étuve à 120 °C. La poudre obtenue est mise sous une température de 174 °C afin d'éliminer l'acide citrique. A cette température, la poudre se transforme en meringue en libérant une chaleur importante par une réaction exothermique.
- ✓ Un programme de frittage est réalisé. La poudre est calcinée sous 300 et 500 °C pendant 1h pour chaque température. Ces deux étapes ont pour objet d'éliminer les nitrates et la matière organique résiduelle.
- ✓ L'étape de recuit est finie par un traitement thermique à 1000 °C pendant 4 h afin de permettre une bonne cristallisation des oxydes.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes d'élaboration citées (**Figure II. 1**).

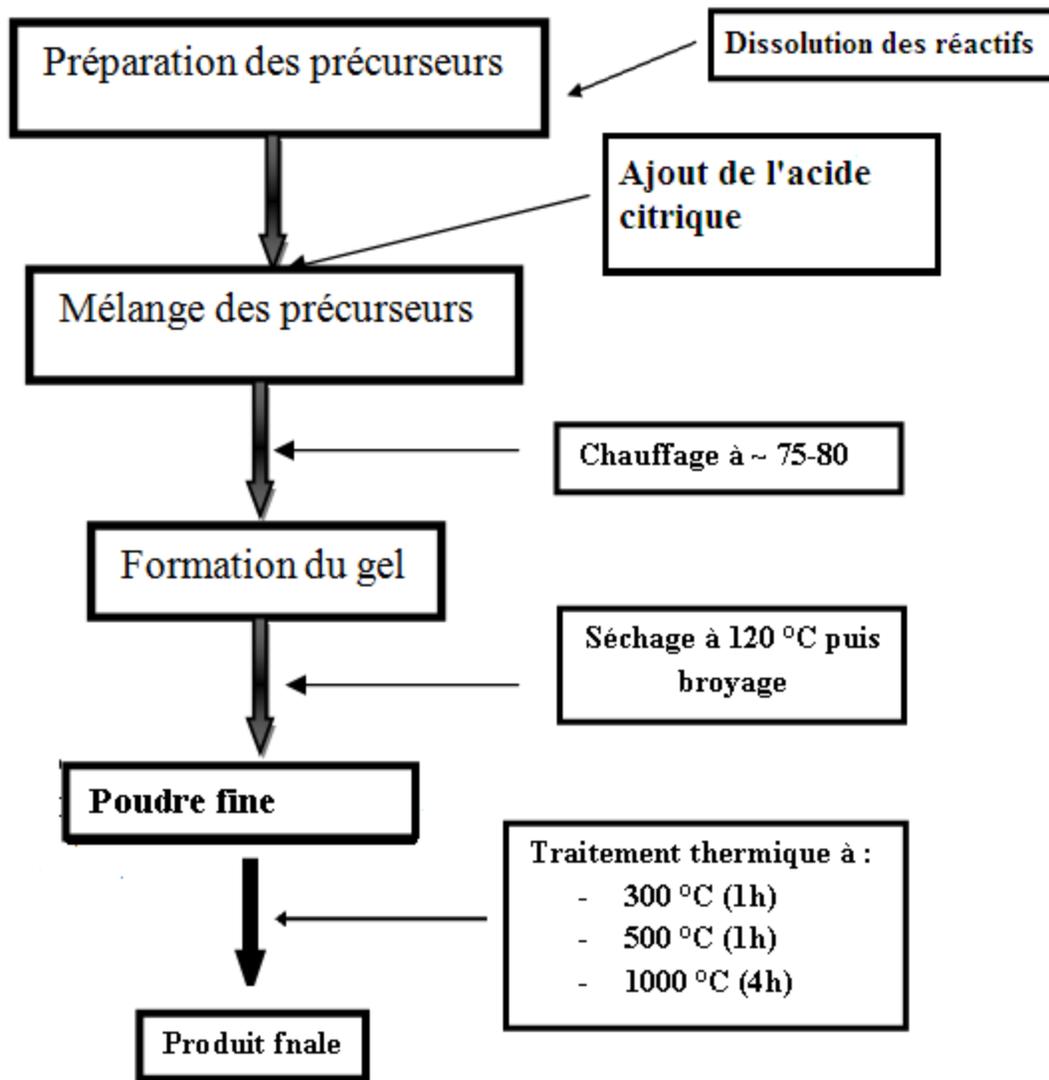


Fig. II.1. Organigramme d'élaboration de nickelâtes.

## II.2. Caractérisation physico-chimique des Nickelâtes

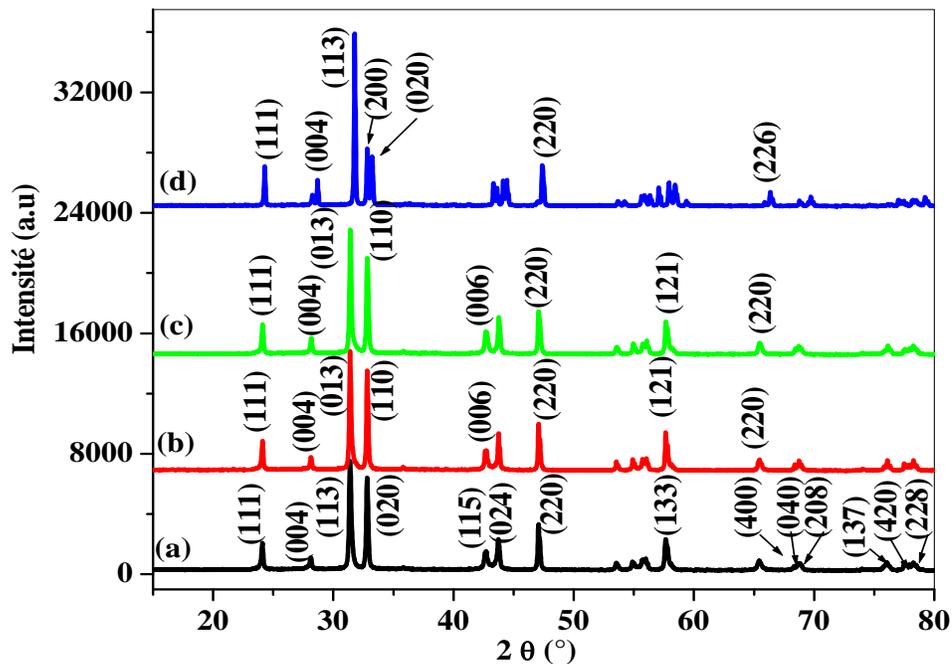
Les matériaux élaborés ont été caractérisés par des analyses physico-chimiques en utilisant la diffraction des rayons X pour identifier et étudier les structures cristallines des matériaux. La microscopie électronique à balayage est utilisée afin de déterminer la morphologie des matériaux de cathode.

Des poudres à base d'oxydes de cérium sont, également, élaborées et caractérisées par la diffraction des rayons X, ces poudres ont été élaborées pour qu'ils soient utilisés comme des

couches interfaciales pour une application dans le domaine des piles à combustibles à haute température.

### II.2.a. 1. Diffraction des Rayons X des matériaux de Nickelâtes

La détermination de la structure cristalline des matériaux élaborés nécessite l'utilisation des diffractions des rayons X qui donne une idée sur la pureté de la phase obtenue ainsi que sa structure cristalline. La diffraction DRX a été faite par un appareil de type XPERT-PRO. La **Figure II.2** représente les diffractogrammes des matériaux de Nickelâtes de lanthane et de praséodyme préparés.



**Fig. II.2.** Diffractogrammes des matériaux de Nickelâtes à base de Lanthane dont a) L2NO, b) LSNC001, c) LSNC005 et d) P2NO.

Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X montrent que les matériaux élaborés par voie citrate présentent des phases pures en se basant sur les travaux réalisés [1,2]. D'après la fiche de donner (JCPDS# 340314) il a été montré que les matériaux cristallisent sous une forme orthorhombique, on note que le dopage provoque un changement dans la symétrie des matériaux vers un système quadratique de plus haute symétrie.

A partir de ces diffractogrammes les paramètres de maille pour chaque matériau et la taille des cristallites ont été calculés. Le **tableau II.2**, regroupe les paramètres de maille, le système cristallin, le groupe d'espace et la taille des cristallites de la série des matériaux de nickelâtes de Lanthane et de Praséodyme préparés.

**Tableau II.2.** Les paramètres de la maille des matériaux élaborés.

Composés	Paramètres de maille	Système cristallin	Groupe d'espace	Le volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	La taille des cristallites ( $\text{\AA}$ )
<b>L2NO</b>	a=5,4489 b= 5,4688 c=12,6685	Orthorhombique	Fmmm	377,51	398,3101(113)
<b>LSNC001</b>	a=b=3,8556 c=12,6923	Quadratique	I4/mmm	188,682	459,9749(013)
<b>LSNC005</b>	a=b=3,8600 C=12,6753	Quadratique	I4/mmm	188,853	474,0415(013)
<b>P2NO</b>	a=5,4571 b= 5,3955 C=12,4407	Orthorhombique	Bmab	366,3	398,3101(113)

Le calcul des paramètres de maille à l'aide du logiciel CELREF nous permet de déduire que le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Fmmm avec les paramètres  $a=5,4489 \text{ \AA}$ ,  $b=5,4688 \text{ \AA}$  et  $c=12,6685 \text{ \AA}$  [3,4]. Le dopage de cette structure par un élément tel que le Strontium de rayon  $r=1,31 \text{ \AA}$  et le Cobalt de rayon  $r =0,75 \text{ \AA}$  [5] entraîne une diminution rapide de ces paramètres en allant de  $5,44 \text{ \AA}$  vers  $3,86 \text{ \AA}$ .

Le dopage par le Strontium provoque la symétrie de la maille et un changement au niveau de la feuille (La-O) en augmentant la valeur de c. Ce phénomène est observé dans le cas du dopage par le Strontium de 2 % et 5 %. De plus, le dopage par le Cobalt de faible rayon ionique par rapport au Lanthane se fait selon les paramètres a et b ce qui entraîne un abaissement dans ces paramètres, cet insertion au niveau de ces plans entraîne une augmentation de la quantité d'oxygène et par la suite peut empêcher la déformation de la maille cristalline.

Etant donné que le dopage a pour but d'augmenter la symétrie de la maille en changeant le système cristallin de l'orthorhombique d'une symétrie Fmmm à un système quadratique d'une symétrie I4/mmm, et c'est un but qui a été atteint.

En ce qui concerne la taille des cristallites, on constate son augmentation en passant du matériau non dopé L2NO au matériau dopé LSNC001 influencé par l'insertion des dopants au sein de la structure cristalline.

En ce qui concerne le matériau de nickelâtes de Praséodyme  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ , le calcul des paramètres de maille permet de déduire que cette structure se cristallise dans une maille orthorhombique avec un groupe d'espace Bmab avec les paramètres  $a= 5,4571\text{\AA}$ ,  $b= 5,3955\text{\AA}$  et  $c=12,4407\text{\AA}$  [6 - 11].

### II.2.a.2.Elaboration des couches interfaciales

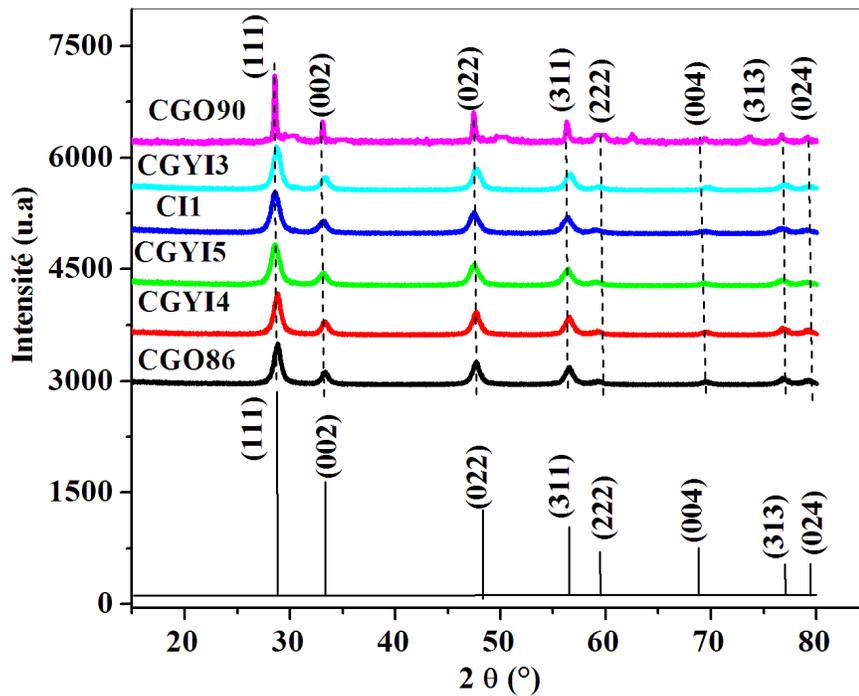
#### II.2.a.2.1.Matériaux et leurs abréviations

L'élaboration des matériaux de couche interfaciale pour les piles à haute température (SOFC) était l'un des objectifs de cette étude. Des matériaux à base d'oxyde de Cérium ont été synthétisés par la voie citrate. La formule générale de ces matériaux est  $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Y}_y\text{In}_z\text{O}_{2\pm\delta}$  ; avec  $x$ ,  $y$  et  $z$  varient entre 0 et 0,1. Les matériaux élaborés et leurs abréviations sont représentés dans le **tableau II. 3**.

**Tableau II.3.** Matériaux des couches interfaciales élaborés et leurs abréviations.

Matériaux	Abréviation
$\text{Ce}_{0.86}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$	<b>CGO86</b>
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.06}\text{In}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$	<b>CGYI4</b>
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{O}_{2\pm\delta}$	<b>CGYI5</b>
$\text{Ce}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$	<b>CI1</b>
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.07}\text{In}_{0.03}\text{O}_{2\pm\delta}$	<b>CGYI3</b>

La détermination de la structure cristalline des matériaux des couches interfaciales élaborées nécessite l'utilisation des diffractions des rayons X qui donne une idée sur la pureté de la phase obtenue ainsi que sa structure cristalline. La diffraction a été réalisée par un appareil de type XPERT-PRO. **La Fig. II.3** représente les diffractogrammes des matériaux d'oxydes de cerium élaborés.



**Fig. II.3.** Diffractogrammes des matériaux d'Oxyde de Cérium élaborés par la voie citrate.

Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X montrent que les matériaux élaborés par voie citrate présentent des phases pures. En se basant sur les travaux réalisés et selon la fiche **JCPDS# 340314**, les matériaux synthétisés cristallisent sous une forme cubique. On peut conclure, ainsi, que le dopage ne change pas la symétrie des systèmes cristallins.

A partir de ces diffractogrammes les paramètres de maille pour chaque matériau et la taille des cristallites ont été calculés par la loi de Debye Scherrer. Le **tableau II.4** regroupe les paramètres de maille, le système cristallin, le groupe d'espace et la taille des cristallites de la série des matériaux de d'oxyde de cérium.

## Chapitre II : Elaborations et Caractérisations physicochimique des matériaux

**Tableau II.4.** Les paramètres de maille, système cristallin, groupe d'espace et la taille des cristallites de la série des matériaux de d'oxyde de Cérium.

Composés	Paramètres de maille (Å)	Système cristallin	Groupe d'espace	Le volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	La taille des cristallites (Å)
<b>CGO86</b>	a=b=c=5,4126	Cubique	Fm3m	158,567	109,6079 (111)
<b>CGYI4</b>	a=b=c=5,4028	Cubique	Fm3m	157,708	109(111)
<b>CGYI5</b>	a=b=c=5,4120	Cubique	Fm3m	158,518	92,5841(111)
<b>CII</b>	a=b=c=5,3934	Cubique	Fm3m	156,883	92,58(111)
<b>CGYI3</b>	a=b=c=5,4017	Cubique	Fm3m	157,616	102,744(111)
<b>CGO 90</b>	a=b=c=5,3979	Cubique	Fm3m	157,414	101,58(111)

La diffraction des rayons X montrent que les composés (utilisés comme couches interfaciales) sont purs et bien cristallisés. Les pics ont été indexés à l'aide de la fiche **JCPDS #431002 et selon des travaux déjà réalisés dans la littérature [12-16]**. Les couches se cristallisent dans un système cubique avec un groupe d'espace Fm3m. L'affinement des paramètres de maille est réalisé à l'aide de logiciel CELREF.

Le calcul des paramètres de la maille des poudres, a montré qu'il y a de modification de ces paramètres se traduisant par une dilatation et/ou rétrécissement dans le cas de la maille dopée par le Gadolinium seul ou bi(tri)-dopé par le Gadolinium (Gd), l'Yttrium (Y) et l'Indium (In) par rapport à celle du Cérium non dopé (**a=b=c=5,41 Å [17]**). Par rapport au CeO<sub>2</sub>, une légère modification des paramètres est observée dans le cas des deux oxydes **CGO86 et CGYI5**, probablement dû à l'influence de l'insertion des éléments dont les rayons sont presque les mêmes ( $r_{Gd} : 1,05 \text{ Å}$  et  $r_Y : 1,021 \text{ Å}$  [18]).

Il a été constaté que l'insertion du Y et Gd dans la maille d'oxyde de Cérium provoque une dilatation du paramètres de maille du matériau CGO86 à cause de l'insertion d'un autre élément provoquant la formation des lacune en facilitant par la suite l'insertion des atomes d'oxygène et en provoquant une dilatation de la maille. Quant aux autres trois matériaux CGYI3, CGYI4 et CGYI5 dopé par Gd, Y et In on observe une petite augmentation des paramètres de maille par rapport à celle du matériau CGO90 peut être expliqué par le changement d'une quantité de l'Yttrium (Y) par une quantité d'Indium (In) de faible rayon atomique ce qui induit un

rétrécissement de la maille par rapport à celle de GGO86. Le matériau CII suit cette logique, une diminution du paramètre de maille est remarquée après l'insertion d'Indium seule.

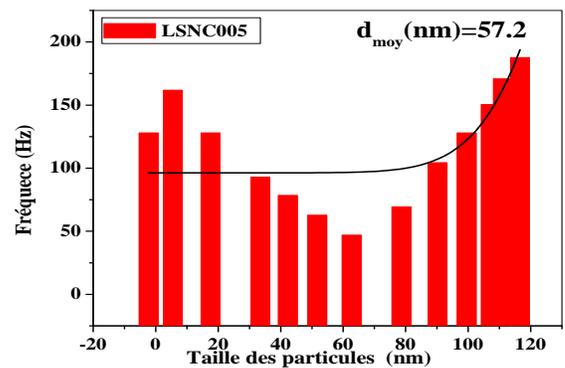
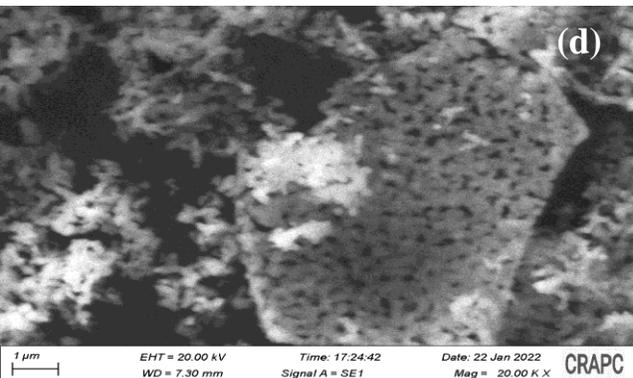
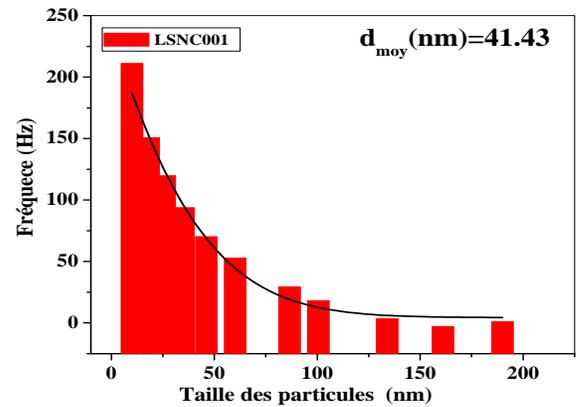
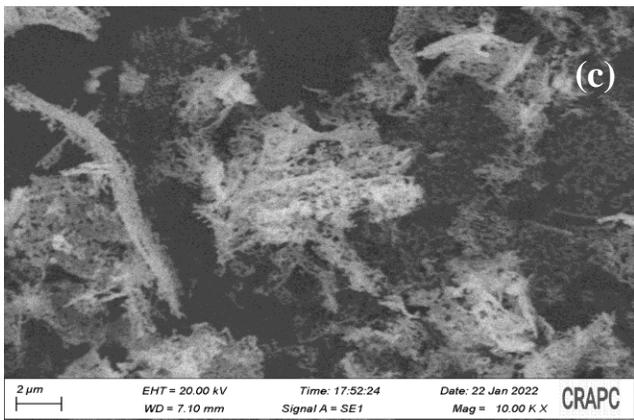
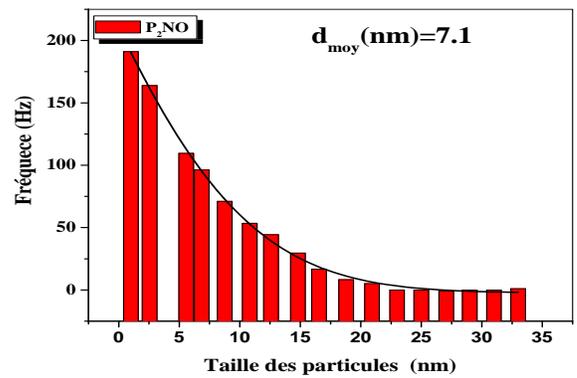
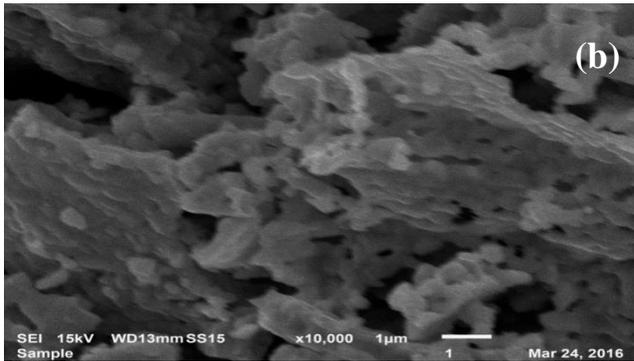
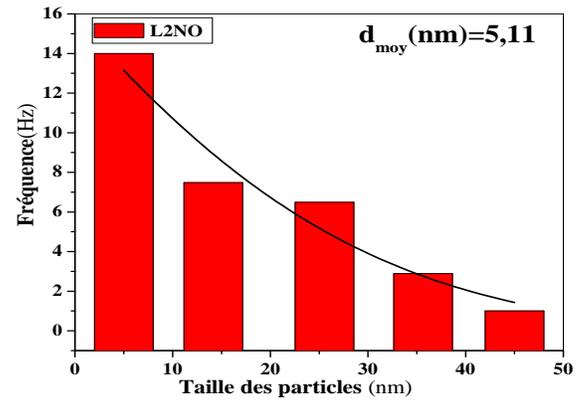
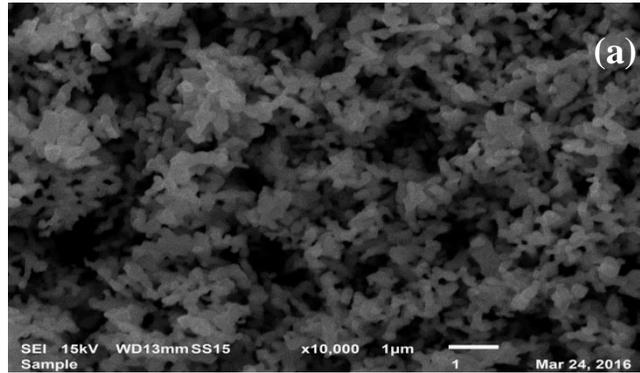
### II.2.b. Caractérisation par MEB

La morphologie des matériaux de Nickelâtes élaborés a été caractérisé par le microscope électronique à balayage de type JEOL/EO. La **Figure II.4** représente les images MEB des matériaux de cathode à différents agrandissements et la distribution des particules estimé pour chaque matériau par le logiciel **Image-J**. La taille moyenne des grains est déterminée par une analyse statistique du diamètre des particules présenté par des histogrammes.

D'après **la figure. II.4**, on constate que les grains des molécules **L2NO** et **P2NO** sont uniforme et représentent une homogénéisation dans leurs distribution avec une porosité remarquable de taille de de **15,6nm** pour le matériau **L2NO** et de **6,25nm** pour le **P2NO** pour les pores. Le tracé des histogrammes des tailles des particules permet d'estimer la taille moyenne des particules dont on trouve que **L2NO** admet une taille de particules de l'ordre de **5,11nm** et **P2NO** a une taille de particules moyenne de **7,1nm**.

D'autre part, les deux autres matériaux dopés **LSNC001** et **LSNC005** sont présentes sous formes des agglomérats des grains de taille nanométrique plus grandes que celles des matériaux non dopé avec une taille de particules moyenne de l'ordre **41,43 nm** pour **LSNC001** et **57,2 nm** pour **LSNC005**.

D'après les images obtenues on observe que tous les matériaux élaborés sont poreux avec une porosité différente, ce qui permet d'avoir une amélioration dans les propriétés catalytique des matériaux par l'augmentation de la surface spécifique au niveau de la réaction de réduction d'oxygène et la détection des médicaments.



**Fig. II.4.** Images MEB des matériaux de cathode et la distribution des particules estimés pour les matériaux :a) L2NO, b) P2NO, LSNCO01 et d) LSNCO05.

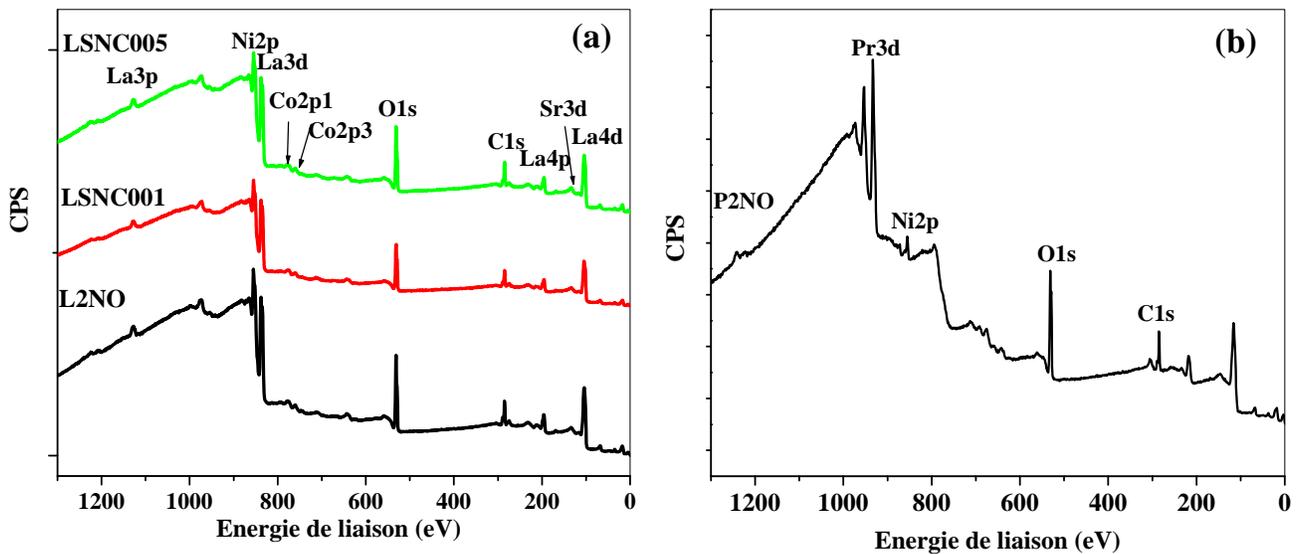
## II.2.c. Analyse par XPS

Les pourcentages atomiques et les états d'oxydation des éléments à la surface des poudres élaborés, ont été déterminé à l'aide de l'analyse par la spectroscopie de photoélectron (XPS). Les mesures ont été réalisés sur un appareil de type **Thermo Scientific K-Alpha** équipé par une source monochromatique Al-Ka (1486.6eV) et un analyseur hémisphérique fonctionnant à énergie de passage constante. La tache de faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon était de 300 pm de diamètre. Un canneau d'électrons (neutralisateur) est utilisé afin d'éviter les effets de charges à la surfaces. Le vide dans la chambre d'analyse était de l'ordre de  $2 \times 10^{-8}$ Pa. Les spectres généraux ont été enregistrés avec une énergie de passage de 200 eV et pour les spectres de hautes résolutions, cette énergie est abaissée à 30 eV.

Le traitement des spectres enregistrés a été réalisé par le logiciel Casa XPS. Les déplacements en énergies de liaison ont été corrigés par rapport à la position du carbone de contamination C1s fixée à 284,6 eV.

Les spectres généraux enregistrés pour les matériaux synthétisés sont représentés dans la **Figure**.

## II.5.



**Fig. II.5.** Spectres généraux XPS des matériaux : a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ , b)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .

Les énergies de liaisons (en eV) caractéristiques des éléments constituant la surface des matériaux élaborés sont représentées dans le **tableau II.5**.

**Tableau II.5.** Les énergies de liaison (eV) des éléments à la surface des matériaux élaborés.

	La 3d <sub>3/2</sub>	Pr 3d <sub>5/2</sub>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	Ni 2p <sub>1/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	C1s	O 1s
<b>L2NO</b>	834,70	/	/	857,67	/	284,6	531,5
<b>LSNC001</b>	834,50	/	133,8	863,1	776,40	284,6	531,4
<b>LSNC005</b>	834,28	/	133,38	862,98	778,48	284,6	531,28
<b>P2NO</b>	/	933,39	/	855,27	/	284,6	531,2

D'après les spectres généraux enregistrés des matériaux élaborés, on constate la présence des pics caractéristiques de tous les éléments constituant les différents oxydes avec des intensités différentes due à la variation de la section efficaces de la photoémission des orbitales atomiques de chaque élément ainsi que la variation de la quantité de chaque élément constituant la composition de la couche à la surface de la poudre.

Les énergies de liaisons (eV) des éléments constituant la surface des matériaux sont regroupées dans le **tableau II.5**. Il est à remarquer que l'énergie de liaison de Lanthane 3d<sub>5/2</sub> est environ de 834 eV dans les matériaux à base de Lanthane. Le pic de Praséodyme apparait avec une énergie de 933 eV dans le matériau P2NO, alors que pour le pic du Ni 2p est situé à une énergie de liaison entre [855-863 eV]. Finalement, les pics des éléments de Co et Sr qui sont des éléments de dopage appariaient à 776 et 133 eV respectivement dans les matériaux LSNC001 et LSNC005. Les pourcentages expérimentaux des éléments constituant les matériaux sont représentés dans le **tableau II.6**.

**Tableau II.6.** Les pourcentages atomiques expérimentaux des éléments des matériaux.

l'élément	L2NO	LSNC001	LSNC005	P2NO
<b>La</b>	7,04	9,93	6,49	/
<b>Ni</b>	1,42	2,35	3,32	2,87
<b>Sr</b>	/	0,60	0,56	/
<b>Co</b>	/	0,19	0,29	/
<b>O</b>	57,55	54,11	50,22	52,68
<b>C</b>	33,99	32,82	39,13	39,21
<b>Pr</b>	/	/	/	5,22

D'après le **tableau II.6**, on remarque une diminution du pourcentage d'oxygène des matériaux dopé LSNC001 et LSNC005 par rapport à celui du non dopé L2NO. La diminution est remarquable surtout pour le matériau LSNC005 qui admet le taux d'oxygène le plus faible,

## Chapitre II : Elaborations et Caractérisations physicochimique des matériaux

d'après ces valeurs on peut conclure que le dopage par le Sr et le Co abaisse la quantité d'oxygène ce qui peut affecter les propriétés catalytique et électrochimique des matériaux surtout au niveau de la réaction de réduction d'oxygène (ORR).

Les rapports atomiques expérimentaux entre les éléments constituant les matériaux sont représentés dans le **tableau II.7**.

**Tableau II.7.** Les rapports atomiques expérimentaux entre les éléments.

Matériaux	La/Ni	La/Sr	La/Co	Ni/Co	Pr/Ni	$O_{\text{Latt}}/\Sigma \text{ cation}$
L2NO	4,95	/	/	/	/	1,48 (1,33)*
LSNC001	4,22	16,55	52,26	12,36	/	1,21(1,33)
LSNC005	1,95	11,58	22,37	11,44	/	1,36 (1,33)
P2NO	/	/	/	/	1,81	0,99(1,33)

La valeur (1,33) est la valeur théorique (prévue) du rapport  $O_{\text{Latt}}/\Sigma \text{ cations}$

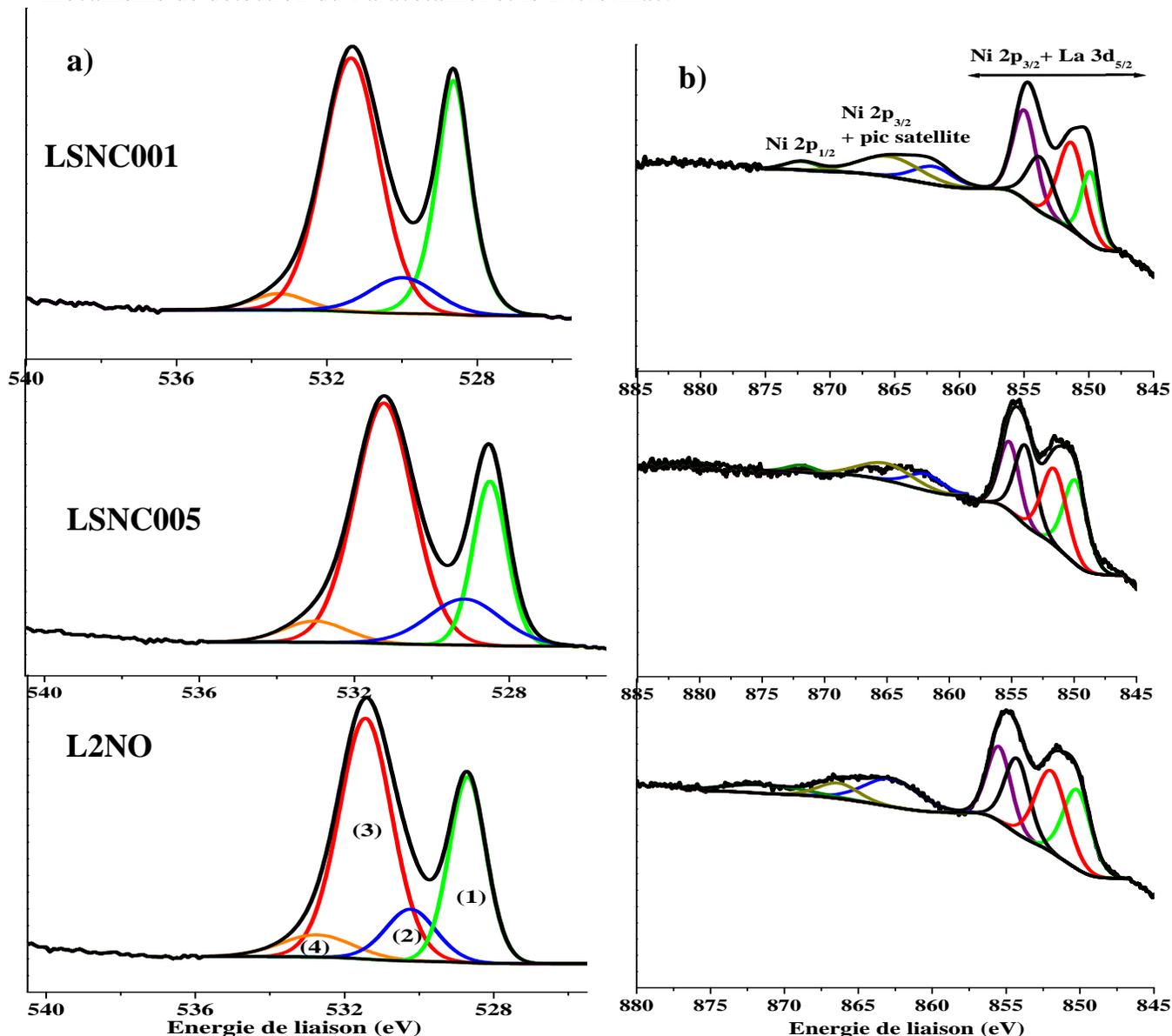
Le **tableau II.7** représente le calcul de rapport expérimental entre les différents éléments à la surface des matériaux, on remarque que le Lanthane est présent à la surface avec de grandes quantités dans les matériaux L2NO et LSNC001 par rapport au matériau LSNC005 ou on remarque une diminution de la quantité du Lanthane devant la quantité de Nickel. De plus, la quantité du Nickel est plus grande par rapport au Praséodyme dans le matériau P2NO.

Le Nickel est dominant par rapport au Cobalt dans les deux matériaux dopés LSNC001 et LSNC005 ce qui confirme que sa présence à la surface est importante dans les deux matériaux.

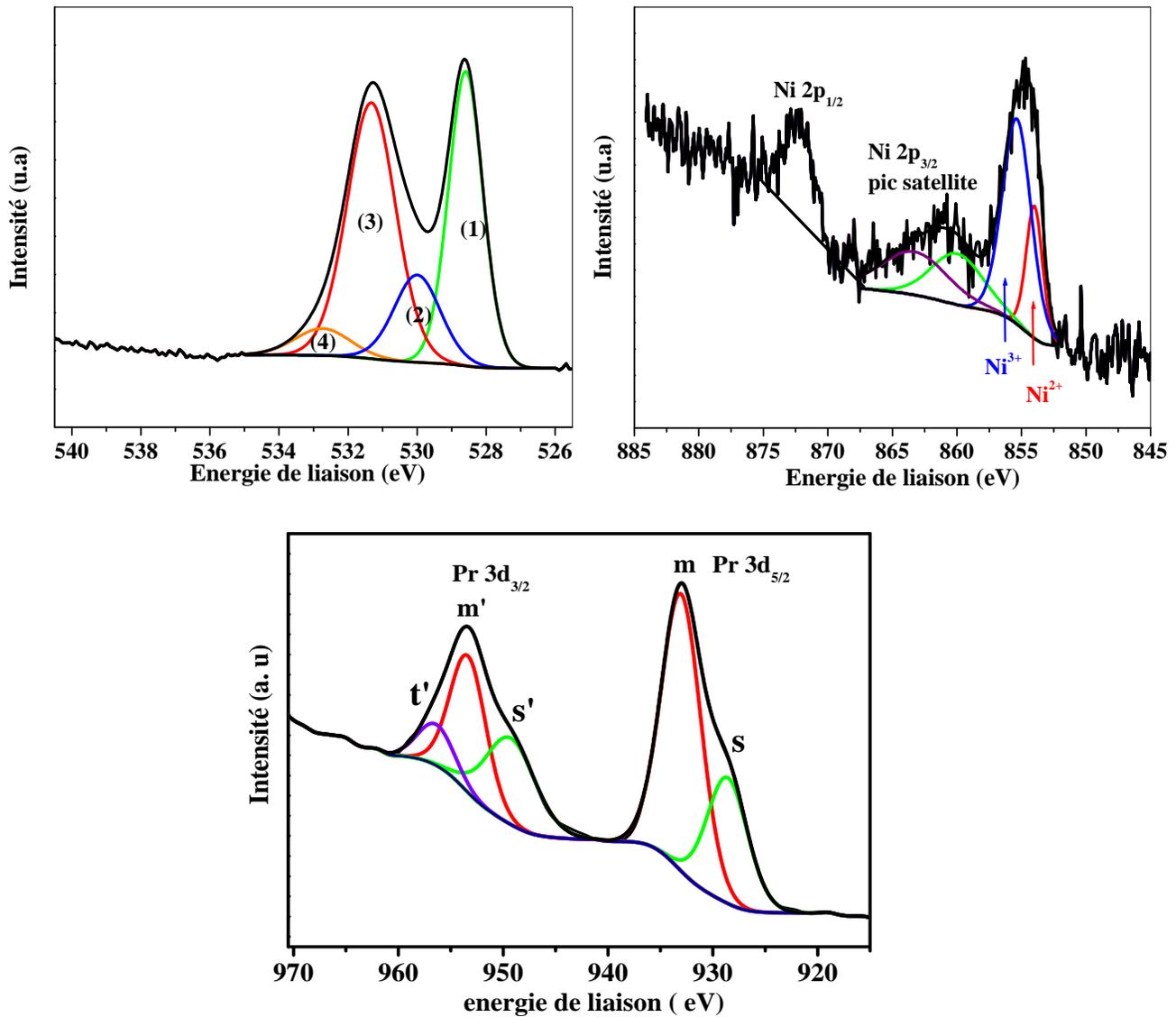
Le calcul du rapport entre le pourcentage d'oxygène du réseau et la somme des cations à la surface ( $O_{\text{Latt}}/\Sigma \text{ cations}$ ) permet de donner une idée sur le caractère cationique ou anionique de la surface des matériaux. La comparaison de ce rapport peut se faire avec la valeur théorique dont la surface du matériau L2NO est plus riche en oxygène, elle peut être considérée plus anionique. Le cas inverse est observé pour le matériau P2NO dont la valeur du rapport est inférieure à celle de la valeur théorique, ce qui nous amène à dire que la surface est plutôt cationique. Pour les deux matériaux dopés en Sr et Co, il est clair que la surface du matériau LSNC001 est légèrement de caractère cationique alors que la surface du matériau LSNC005 est presque neutre. Les valeurs du rapport  $O_{\text{Latt}}/\Sigma \text{ cations}$  sont en accord avec les valeurs du pourcentage de l'oxygène dans le **tableau II.6**.

### II.2.d. Etude des régions des éléments O1s, La3d, Ni2p et Pr3d

En raison de l'importance des régions des éléments les plus abondants à la surface des matériaux, une étude de chacun de ces éléments seule est indispensable, en commençant par la région O1s car tous les cations sont associés à cet élément. En suite l'étude devrait être compléter par les régions La3d, Ni2p et Pr3d afin de mieux comprendre la réaction de réduction d'oxygène et le mécanisme de détection du Paracétamol et le Diclofinac.



**Fig. II.6.** Déconvolution du pic :a) O 1s des matériaux  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ , b) La3d et Ni 2p des matériaux  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ .



**Fig. II.7.** Déconvolution des pics :a) O 1s de la série  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ , b) Ni 2p de la série  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$  et c) Pr 3d de la série  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .

La déconvolution du pic oxygène O 1s selon les **Figure II.6** et **7** conduits à l'obtention de quatre (4) pics principaux dans tous les matériaux. Ces pics peuvent être caractérisés comme suit : le premier pic (1) et le deuxième pic (2) situés dans l'intervalle [528,03-530,54eV] peuvent être attribués à l'oxygène du réseau cristallin en représentant les liaisons entre les cations des matériaux avec l'oxygène. Le troisième pic peut être attribué au groupement hydroxyles avec

## Chapitre II : Elaborations et Caractérisations physicochimique des matériaux

une énergie de liaison de 531 eV. Quant au dernier avec une énergie de liaison la plus élevée 533 eV, il est attribué aux molécules d'eaux adsorbés à la surface des matériaux [19-22].

Les énergies de liaisons des pics de haute résolution d'oxygène O1s, La 3d, Ni 2p et Pr 3d, ainsi, que le rapport entre Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>3+</sup> sont regroupés dans le **tableau II.8**.

**Tableau II.8.** Les énergies de liaisons des pics de haute résolution d'oxygène O1s, La 3d, Ni 2p et Pr 3d ainsi que le rapport entre Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>3+</sup>.

Matériau	O 1s	La3d <sub>5/2</sub>	Pr3d <sub>5/2</sub>	Ni2P <sub>3/2</sub>	Ni2Psatellite	Ni <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup>
<b>L2NO</b>	528,71 (28,63)		/			
	529,94(5,05)	850,93		854,25	862,67	0,47
	531,40(63,73)	851,93		855,45	865,61	
	533,45(2,59)					
<b>LSNC001</b>	528,65(34,39)		/			
	530,54(18,72)	849,87		853,75	862,00	1,50
	531,48(41,42)	851,32		854,96	865,37	
	532,27(5,48)					
<b>LSNCO05</b>	528,03(22,92)		/			
	529,16(13,75)	849,88		853,91	861,88	1,22
	531,24(57,91)	851,59		855,18	865,08	
	533,50(5,42)					
<b>P2NO</b>	528,59(36)	/				
	529,99(14,41)		928,78	853,99	859,95	
	531,32(44)		933,04	855,40	863,41	1,87
	532,99(5,28)					

Les spectres de hautes résolutions pour les matériaux L2NO, LSNC001 et LSNC005 et le tableau II.8 montrent la présence de deux pics principaux de La ; le premier se situe à l'intervalle de [849-850 eV] et le deuxième est situé à environ 851 eV. Ces deux pics sont caractéristiques de La (III+) [23- 26]. La région de La  $3d_{3/2}$  est en chevauchement avec la région Ni 2p dans le cas de la série de L2NO, LSNC001 et LSNC005. Mais, heureusement, la présence du matériau P2NO dans ce travail est très utile pour faciliter l'attribution des composantes du Ni 2p. La région de Ni 2p peut être se décomposé en deux composantes à environ 834 eV et 855 eV (très proches de celles du matériau P2NO selon le **tableau III.8**) attribuées aux Ni II et le Ni III respectivement [25,26]. La déconvolution de la région de Nickel permet de voir les deux pics satellites de Nickel avec une énergie de 862 et 865 eV. Dans le matériau P2NO, on trouve le Nickel aussi avec deux pics à 854,1 et 855,4 eV, la déconvolution de pics Pr 3d permet l'obtention de deux pics principaux déterminant le Pr  $3d_{5/2}$  à 933 eV et trois pics représentant les pics satellite de Pr [27- 31].

Le calcul du rapport  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$  permet de montrer que le matériau P2NO admet la valeur la plus élevée de l'énergie de liaison en suite le matériau LSNC001, ce rapport peut influencer les résultats électrochimiques lors la réaction de réduction d'oxygène et la détection des médicaments.

### Références

- [1] S. Amira, M. Ferkhi, A. Khaled, F. Mauvy, J.C. Grenier, L. Houssiau, J.J. Pireaux, Carbon-based lanthanum nickelate material  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Pr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.3, \text{ and } 0.5; y = 0 \text{ and } 0.2$ ) as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media, *Ionics*, 25 (2019) 3809–3822.
- [2] R. Sayers, S. J. Skinner, Evidence for the catalytic oxidation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , *Journal of Materials Chemistry*, 21(2011) 414–419.
- [3] M. Matsuda, M. Hashimoto, C. Matsunaga, T.S. Suzuki, Y. Sakka, T. Uchikoshi, Electrophoretic fabrication of a-b plane oriented  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  cathode onto electrolyte in strong magnetic field for low-temperature operating solid oxide fuel cell, *Journal of the European Ceramic Society*, 36(2016) 4077-4082.
- [4] B. Hou, C. C. Wang, X. Cui, Y. Chen, Chromium deposition and poisoning of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  cathode of solid oxide fuel cell, *Royal Society. open science*. 5 (2018) 180634.
- [5] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst A*, 32 (1976) 751-767.
- [6] Rakesh Kumar Sharma, Conception innovante de cathodes à base de Nickelâtes de terres rares pour piles à combustible à oxyde électrolyte solide, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2016).
- [7] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J.C. Grenier and J-M. Bassat,  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs, *Solid State Ionics*, 278(2015) 32-37.
- [8] C.H. Chen, M.H.J. Emond, E.M. Kelder, B. Meester and J. Schoonman, electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films, *Journal of Aerosol Science*, 30(1999) 959-967.
- [9] D. Marinha, L. Dessemond and E. Djurado, Comprehensive Review of Current Developments in IT-SOFCs, *Current Inorganic Chemistry*, 3(2013)2-22.
- [10] G. Constantin, C. Rossignol, J. P. Barnes, and E. Djurado, Interface stability of thin, dense CGO film coating on YSZ for solid oxide fuel cells *Solid State Ionics*, 235(2013)36-41.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*, 192(1993) 55-69.

- [12] B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J.C. Grenier, Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr and Nd) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  electrolytes, *Solid State Ionics*, 249-250(2013)17-25.
- [13] J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, J. PeñaMartínez, P. Núñez, CGO20-CuO composites synthesized by the combustion method and characterized by  $\text{H}_2$ -TPR, *Ceramics International*, 42(2015) 10904-10909.
- [14] J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, M.T. Colomer, J.R. Jurado, P. Núñez, TPR studies on NiO-CGO composites prepared by combustion synthesis, *Ceramics International*, 40 (2014) 3469-3475.
- [15] Mariana Mariño Blanco, Modification de la porosité de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  par traitement laser : application pile SOFC mono-chambre, Thèse de Doctorat, Ecole de Mines Saint- Etienne 2016.
- [16] Guillaume Müller, Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI(2013).
- [17] Z. Chafi, Etude expérimentale et théorique de l'interaction metal – oxyde de cérium, Thèse de Doctorat d'Université Mentouri-Constantine(2009) .
- [18] I. Moog, Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux 1 (2009).
- [19] M. Wei, W. Che, H. Li, Z. Wang, F. Yan, Y. Liu, J. Liu, Ruddlesden-Popper type  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  oxide coated by Ag nanoparticles as an outstanding anion intercalation cathode for hybrid supercapacitors, *Applied Surface Science*, 484(2019)551-559.
- [20] A.M. De Asha, J.T.S. Critchley, R.M. Nix, Molecular adsorption characteristics of lanthanum oxide surfaces: the interaction of water with oxide overlayers grown on Cu(111), *Surface Science*, 405 (1998) 201-214.
- [21] S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Šliužienė, B.A. Orłowski, V. Osinniy, W. Drube, Investigation of epitaxial  $\text{LaNiO}_{3-x}$  thin films by high-energy XPS, *Journal of Alloys and Compounds*, 423 (2006) 107-111.

- [22] L. Zhu, Y. Liu, C. Su, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao, Perovskite  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as an anion-intercalated electrode material for supercapacitors with ultrahigh volumetric energy density, *Angewandte Chemie*, 55 (2016) 9576-9579.
- [23] A. B. Mugutkar, S. K. Gore, S.M. Patange, R. S. Mane, S. D. Raut, S. F. Shaikh, M. Ubaidullah, B. Pandit, S. S. Jadhav, Ammonia gas sensing and magnetic permeability of enhanced surface area and high porosity lanthanum substituted Co–Zn nano ferrites, *Ceramics International*, 84(2022)15043-15055.
- [24] X. Li, D. Huan, N. Shi, Y. Yang, Y. Wan, C. Xia, R. Peng, Y. Lu, Defects evolution of Ca doped  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and its impact on cathode performance in protonconducting solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(2022) 17736-17744.
- [25] X. Ma, Y. Gao, B. Yang, X. Lou, J. Huang, L. Ma, D. Jing, Enhanced hydrogen production of acidified  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  in water and seawater by coupled piezo-photocatalysis
- [26] Z. Fu, J. Hu, W. Hu, S. Yang, Y. Luo, Quantitative Analysis of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  in  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  Cathode Materials: NonLinear Least-Squares Fitting of XPS Spectra, *Applied Surface Science*, 441(2018) 1048-1056.
- [27] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, CO and soot oxidation over Ce-Zr-Pr oxide catalysts. *Nanoscale Research Letters*, 11(2016)1–9.
- [28] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G.A. Sawatzky, B.T. Thole, Praseodymium 3d- and 4d core photoemission spectra of  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 44(1991), 5465-5469.
- [29] J. Gurgul, M.T. Rinke, I. Schellenberg, R. Pöttgen, The antimonide oxides  $\text{REZnSbO}$  and  $\text{REMnSbO}$  (RE= Ce, Pr)—an XPS study. *Solid State Sciences*, 17 (2013) 122–127
- [30] N. Jiang, X. Zhou, Y.F. Jiang, Z.W. Zhao, L.B. Ma, C.C. Shen, Y.N. Liu, C.Z. Yuan, S. Sahar, A.W. Xu, Oxygen deficient  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  nanorod supported palladium nanoparticles: highly active nanocatalysts for styrene and 4-nitrophenol hydrogenation reactions, *RSC Adv*, 8(2019)17504–17510.
- [31] Q. Zhang, S. Ma, R. Zhang, K. Zhu, Y. Tie, S. Pei, Optimization  $\text{NH}_3$  sensing performance manifested by gas sensor based on  $\text{Pr-SnS}_2/\text{ZnS}$  hierarchical nanoflowers, *Journal of Alloys and Compounds*, 807(2019) 151650.

### III.1. Etude de la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin

#### III.1.1. Préparation de l'encre

L'étude de la réaction de réduction de l'oxygène nécessite la préparation de l'électrode composée d'une encre catalytique déposée sur un embout en carbone vitreux. L'étude se fait sur une électrode tournante afin de pouvoir étudier le mécanisme. Pour cela, cette encre est préparée en mélangeant une quantité du matériau avec une quantité de noir de carbone (Vulcan XC-72) avec un rapport de **70 %** de la masse de noir de carbone et **30 %** du matériau. Puis la solution Nafion (**5 $\mu$ l**) est ajoutée au mélange en présence de l'eau distillée (**1250 $\mu$ l**), ce mélange est homogénéisé dans l'ultrason pendant 2h [1].

#### III.1.2. Etude de la Réaction de Réduction d'Oxygène

L'étude du mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène se fait par un montage à trois électrodes :

- Une électrode auxiliaire de Platine (Pt).
- Une électrode de référence (Hg/ HgO).
- Electrode de travail à disque tournant avec embout en carbone vitreux.

L'encre préparée est déposée sur l'embout en carbone vitreux de surface  $0,047\text{cm}^2$  d'électrode tournante. L'étude de la réaction se fait après un barbotage d'électrolyte (solution de NaOH 0,5M) pendant 45 minutes jusqu'à la saturation de la solution par l'oxygène. Après la saturation de la solution avec l'oxygène, une étape électrochimique de nettoyage de la surface par le balayage de potentiel cyclique de 20 cycles dans un intervalle de potentiel comprise entre 0 et -0.9 V/Hg-HgO.

Ensuite, une étude potentiodynamique est complètement réalisée en faisant varier les vitesses de rotation en passant de 400, 900, 1225, 1600 et 2500 rpm.

Les mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sont réalisées dans une gamme de fréquence de  $10^5$  à 0.01 Hz à fin d'étudier le comportement électrochimique des matériaux vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène. La **figure III. 1** représente le montage électrochimique utilisé dans cette étude.



**Fig. III.1.** Montage utilisé lors de l'étude de la réaction de réduction d'oxygène sur les matériaux synthétisés.

### III.1.3. Etude Electrochimique

#### III.1.3.a. Mesures potentiodynamiques

L'étude du mécanisme de la réaction de réduction d'oxygène sur le carbone vitreux, est suivie par la méthode potentiodynamique en faisant varier le potentiel entre **0.2** et **-0.9 V/Hg-HgO** dans le but de suivre le comportement électrochimique de chaque matériau d'électrode en présence de noire de carbone. Les mesures potentiodynamiques ont été réalisées en faisant varier les vitesses de rotation entre **400 rpm** et **2500 rpm**. Les **Figures III.2 et 3** représentent les voltamogrammes linéaires correspondant à la réduction de l'oxygène sur les matériaux de nickelâtes à base de Lanthane et de Praséodyme, celle de Noir de carbone, carbone vitreux et du platine respectivement à différentes vitesses de rotation.

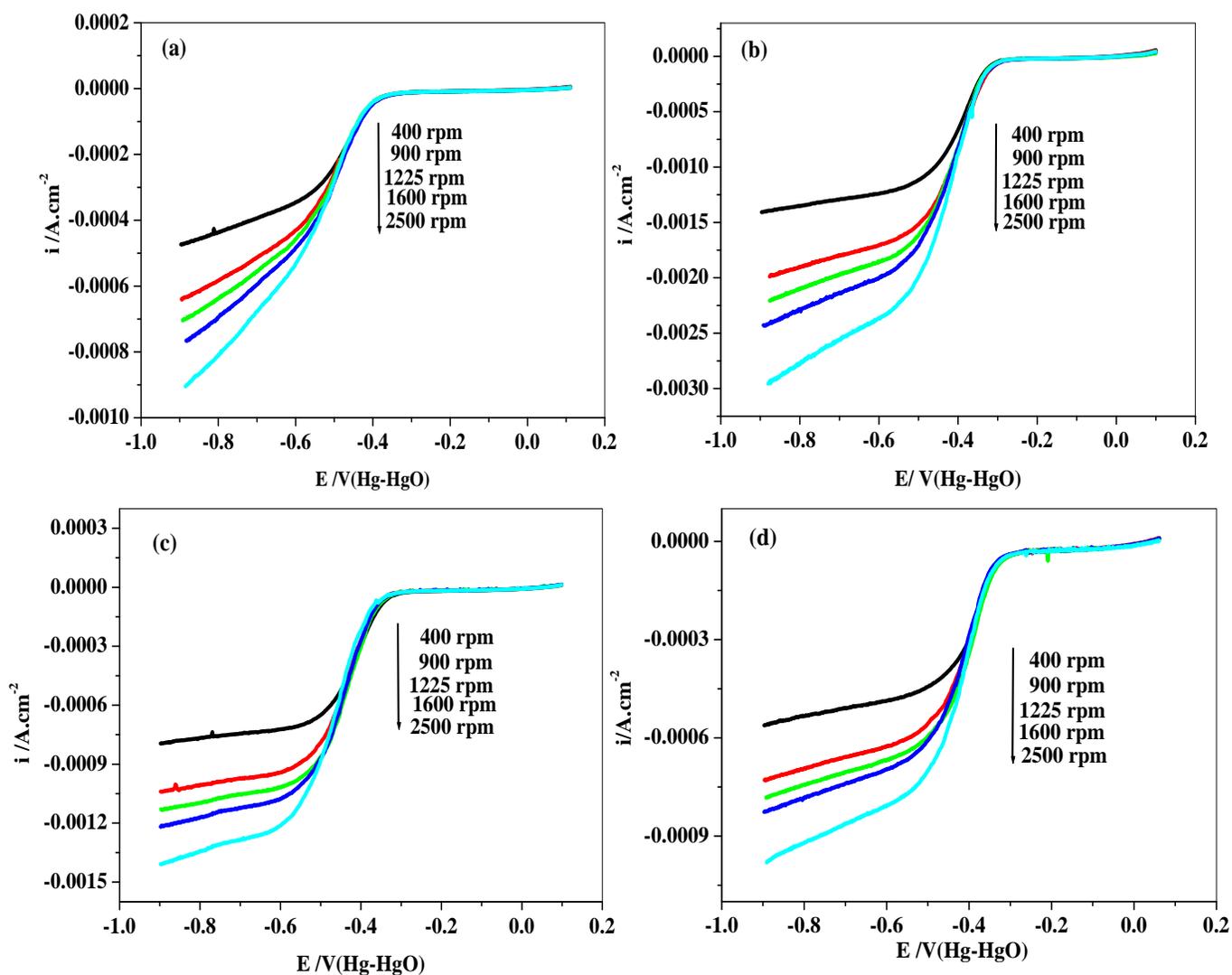
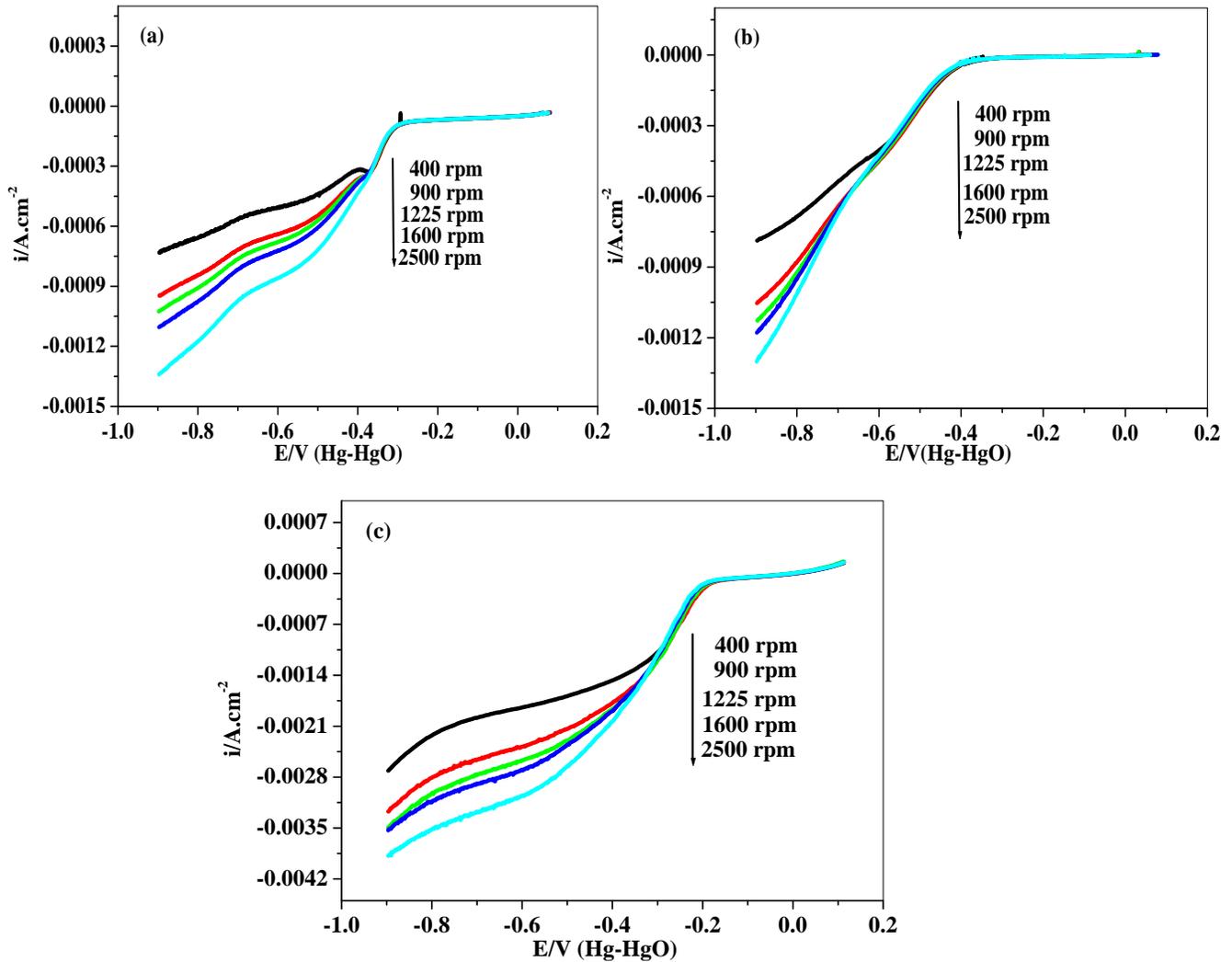


Fig. III.2. Voltampérogrammes correspondants aux électrocatalyseurs:

a)  $La_2NiO_4/C$ , b)  $La_{1,98}Sr_{0,02}Ni_{0,99}Co_{0,01}O_4/C$ , c)  $La_{1,95}Sr_{0,05}Ni_{0,95}Co_{0,05}O_4/C$  et d)  $Pr_2NiO_4/C$ .



**Fig. III.3.** Voltampérogrammes des matériaux : a) Carbone Vitreux, b) Noir de Carbone et c) Platine.

Les tracés des courbes potentiodynamiques enregistrés pour chaque électrocatalyseur de la série Lanthane et de Praséodyme respectivement à différentes vitesses de rotation ont permis l'enregistrement des courants limites pour chacun d'eux. Le courant limite obéit à la loi de Levich (Eq.III.1) ;  $i_l = 0,62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$  (Eq.III.1)

Avec :  $n$  : est le nombre d'électron (transféré par molécule d'Oxygène).

$F$  : Constante de Faraday.

## Chapitre III : Caractérisation électrochimique à basse et haute température

---

$C_{O_2}$  : Concentration d'oxygène dans 0.5 M NaOH,

$D_{O_2}$  : Coefficient de diffusion de l'oxygène.

$\omega$  : La vitesse de rotation.

$\nu$  : La viscosité cinématique de la solution NaOH.

D'après l'équation de Levich théorique, on constate que le courant limite est en relation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation, une augmentation de la vitesse de rotation conduit à l'augmentation du courant limite.

Les résultats des courbes potentiodynamique correspondantes aux electrocatalyseurs synthétisés, le courant limite augmente avec la vitesse de rotation. Par comparaison entre les matériaux electrocatalyseurs, les valeurs des courants limites de différents matériaux dopés sont plus supérieures par rapport aux matériaux non dopés (L2NO/C et P2NO/C). Cette augmentation du courant est causé par une influence positive des propriétés électrochimiques lors du dopage par les éléments Sr et Co qui sert en premier lieu d'améliorer la valeur des courants. En comparant le courant limite à 2500 rpm des deux matériaux dopé (LSNC005/C par rapport à LSNC001/C), il se trouve que le courant limite de LSNC001/C est plus élevé par rapport au courant enregistré dans le cas du catalyseur LSNC005/C. On peut conclure qu'à faible taux d'éléments de dopage insérer est suffisant pour améliorer le courant.

De plus, la réduction d'oxygène sur les matériaux non dopés et le matériau faiblement dopé LSNC001/C s'effectue en une seule étape se traduit par une seule variation du potentiel (un seul palier). D'autre part, le matériau dopé à 5 % de strontium et de cobalt montre deux variations (deux paliers), ce qui signifie la présence de deux étapes successives passant par la formation d'un composé intermédiaire  $HO_2^-$ . Malgré une amélioration des valeurs de courants dans le cas du matériau fortement dopé (LSNC005), le mécanisme de réduction (présence de deux paliers) est imposé par le taux des éléments de dopage et que le forte dopage dans le site du Nickel par le cobalt impose une réaction en deux étapes.

Quant aux matériaux de Noir de Carbone et le Carbone Vitreux, on voit clairement la présence de deux paliers indiquant un processus en deux étapes confirmant les travaux déjà réalisés sur ces electrocatalyseurs [2,3]. A l'exception, pour le platine un mécanisme en une seule étape défini par un seul palier est observé confirmant un processus de réduction d'oxygène par  $4 e^-$ .

Le comportement des matériaux vis-à-vis le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène change d'un matériau à un autre en suivant un mécanisme à  $2e^-$  ou à  $4e^-$ . Ces changements peuvent être liés à la nature des éléments constituant le matériau et aux éléments se trouvant, en excès, à la surface. L'affinité d'adsorption des molécules d'oxygène sur ces matériaux joue un rôle important pour déterminer un tel mécanisme. Les molécules d'oxygène peuvent s'adsorber sur l'électrode soit par un recouvrement axial entre les orbitales  $\pi$  interactif de l'oxygène et les orbitales  $d_z^2$  du cobalt en favorisant une réaction à  $2e^-$  (modèle de Pauling) ou par une interaction latérale entre les orbitales  $\pi$  d'oxygène et  $d_z^2$  du nickel (modèle de Bridge) qui favorise un transfert d'électron selon un processus à  $4e^-$ .

- **Le processus à  $4e^-$  suit la réaction de réduction suivante :**



- **Les réactions du processus à  $2e^-$  :**



**réaction :**



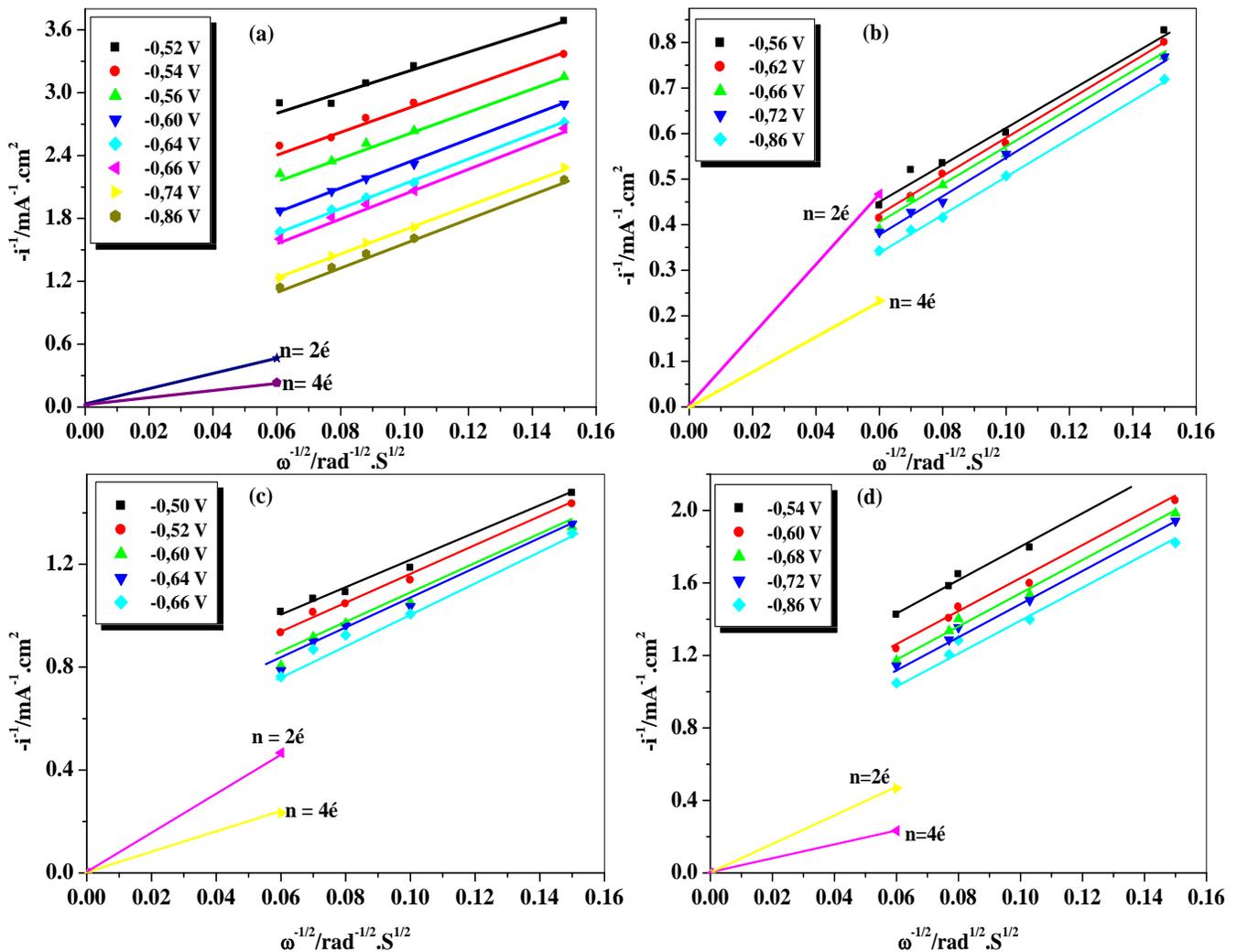
### III.1.3.b. Tracé des courbes Koutecky -Levich

Les tracés des courbes de *Koutecky-Levich* sont déduits à partir des courbes expérimentales des **Figures III.2** et **3** et sont représentées dans les **Figures III.4** et **5** relatifs aux électrocatalyseurs  $La_2NiO_{4\pm\delta}/C$ ,  $La_{1,98}Sr_{0,02}Ni_{0,99}Co_{0,01}O_{4\pm\delta}/C$ ,  $La_{1,95}Sr_{0,05}Ni_{0,95}Co_{0,05}O_{4\pm\delta}/C$ ,  $Pr_2NiO_{4\pm\delta}/C$ , noir de Carbone, Carbone Vitreux et Platine. Pour le tracé des courbes la relation ci-dessous est utilisée :

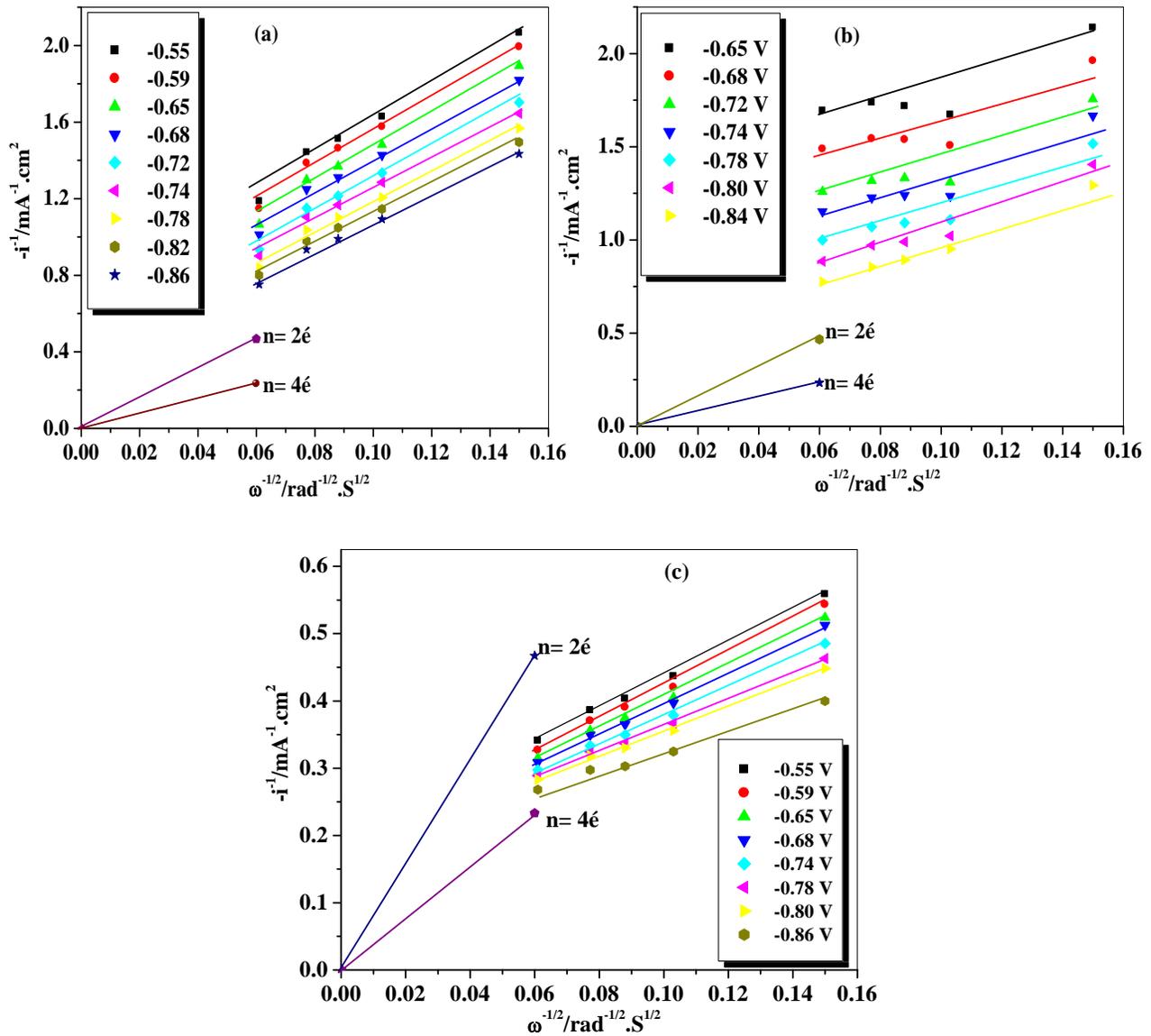
$$1/i = 1/i_k + 1/B \omega^{1/2} \quad (\text{Eq.III.2})$$

# Chapitre III : Caractérisation électrochimique à basse et haute température

La valeur théorique de la constante B est calculée théoriquement par la relation :  $B = 0,62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}$ ; n est le nombre d'électrons (transféré par molécule d'Oxygène), F est la constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>), C<sub>O<sub>2</sub></sub> est la concentration d'oxygène dans 0.5 M NaOH (0.843.10<sup>-6</sup> mol.cm<sup>-3</sup>), D<sub>O<sub>2</sub></sub> est le coefficient de diffusion de l'oxygène (1.43.10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) et v la viscosité cinématique de la solution de 0.5M NaOH (9.784. 10<sup>-3</sup>) [1].



**Fig. III.4.** Courbes de Koutekey-Levich des matériaux: a) La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/C, b) La<sub>1,98</sub>Sr<sub>0,02</sub>Ni<sub>0,99</sub>Co<sub>0,01</sub>O<sub>4</sub>/C, c) La<sub>1,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>Ni<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O<sub>4</sub>/C et d) Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/C.



**Fig. III.5.** Courbes de KoutekeyLevich des électrocatalyseurs: a) Noir de Carbone, b) Carbone Vitreux, c) Platine.

Le tracé de ces courbes **Figures III.4 et 5** pour les matériaux montre bien l'alignement des points et que les droites du même matériau sont en parallèle.

Le mécanisme de la réaction de l'oxygène sur les différents électrocatalyseurs est confirmé par le nombre d'électrons échangés. Des droites théoriques relatifs aux mécanismes à deux et à quatre

électrons ont été tracés et sont indiqués sur les différents tracés de Koutecky-Levich (les tracés théoriques sont ceux qui passent par l'origine).

A partir de ces tracés, les courbes koutecky-levich indiquent que la réaction de réduction d'oxygène sur le mélange de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}/\text{C}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}/\text{C}$  et  $\text{La}_{1,98}\text{Sr}_{0,02}\text{Ni}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_4/\text{C}$  adoptent un processus direct avec un changement de  $4e^-$  en montrant une cinétique direct à  $4e^-$  sans passer par la formation du peroxyde. Par contre, pour le matériau LSNC005 adopte un processus en deux étapes par échange de deux électrons par chaque étape.

Kinoshita [5] propose un schéma réactionnel général pour la réduction de l'oxygène en solution alcaline afin de simplifier les études sur différents matériaux et la détermination du mécanisme suivi lors de l'adsorption de l'oxygène sur ces derniers.

Selon ce modèle, le nombre des étapes dépend de l'adsorption des molécules de l'oxygène à la surface du matériau catalyseur.

- Une adsorption forte de l' $\text{O}_2$  (**fortement adsorbé**) conduit à une formation de  $\text{O}^-$  ce qui favorise la formation direct des  $\text{OH}^-$  à la surface.
- Une faible adsorption de l' $\text{O}_2$  (**faiblement adsorbé**) conduit à une formation des  $\text{O}^{2-}$  ce qui favorise la formation des peroxydes  $\text{HO}_2^-$  à la surface.

Selon Yeager [6], la cinétique et le mécanisme de la réaction dépendent du choix du catalyseur. Le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes ( $\text{HO}_2^-$ ): la réduction de l'oxygène se ferait, préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible.

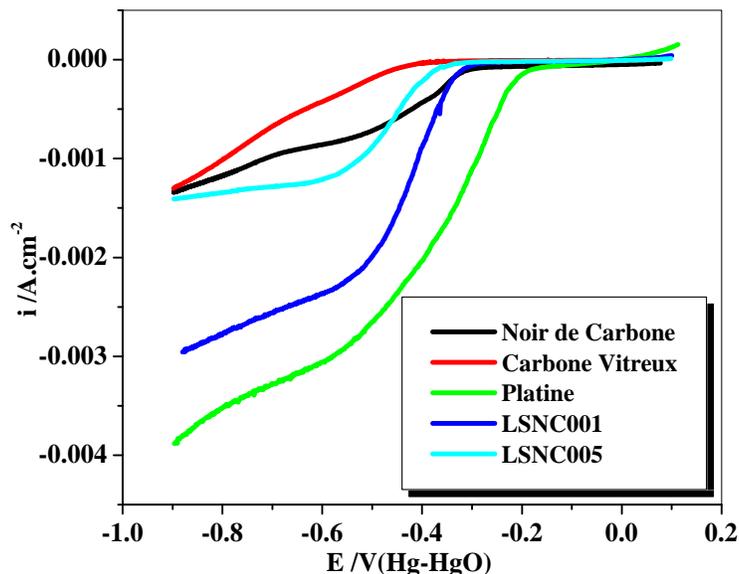
Suivant les résultats de l'XPS nous pouvons conclure que nos matériaux présentent deux comportements différents vis-à-vis le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène. Les matériaux L2NO/C, P2NO/C et LSNC001/C ont une affinité à la formation des  $\text{OH}^-$  sur sa surface conduisant à un phénomène d'adsorption forte de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et par conséquent à la formation des  $\text{O}^-$  qui, par son interaction avec de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , forme l' $\text{OH}^-$  et non à la formation de  $\text{HO}_2^-$  en réalisant un mécanisme à une seule étape.

Par contre pour le, matériau LSNC005 dont le taux des  $\text{OH}^-$  est faible, le mécanisme de réduction de l'oxygène est en deux étapes due à la faible adsorption de l'oxygène conduisant à la formation de  $\text{O}^{2-}$ , par conséquent, l'interaction de cet ion oxyde avec les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) forme les ions peroxydes ( $\text{HO}_2^-$ ). Dans ce cas, les ions peroxydes présentent une vitesse de désorption élevée.

De plus la quantité du cobalt joue un rôle très important dans la détermination du nombre d'étapes effectué par le matériau dont on constate que le faible dopage par l'élément du cobalt non seulement améliore le courant mais aussi elle impose un processus en une seule étape, selon les travaux de **Amira et al.** [7], il a été confirmé que la faible quantité du cobalt induit un mécanisme à  $4 e^-$ .

D'après les résultats de l'analyse par XPS, on peut conclure que la quantité du cobalt à la surface influe sur le phénomène du recouvrement par un modèle axiale ou latérale des orbitales  $\Pi$  des molécules d'oxygène. Les molécules d'oxygène peuvent s'adsorber sur l'électrode soit par un recouvrement axial entre les orbitales  $\pi$  interactif de l'oxygène et les orbitales  $d_z^2$  du cobalt en favorisant une réaction à  $2e^-$  (modèle de Pauling) observé dans le cas de l'électrocatalyseur LSNC005/C. D'autre part, une interaction latérale entre les orbitales  $\Pi$  d'oxygène et  $d_z^2$  du nickel (modèle de Bridge) peut avoir lieu favorisant ; ainsi, un transfert d'électron selon un processus à  $4e^-$ . Ce phénomène est observé dans le cas de L2NO/C, P2NO/C (absence du Cobalt) et LSNC001/NC ou la quantité du cobalt à la surface par rapport à celle du Nickel (rapport atomique résultat XPS) qui favorise les interactions selon le modèle de Bridge.

Afin de pouvoir comparer les propriétés électrochimiques de différents électrocatalyseurs, une superposition des courbes potentiodynamiques de différents électrocatalyseurs étudiés a été réalisé et les courbes obtenues sont représentés sur la **Figure III.6**.



**Fig. III.6.** Voltampérogrammes relatifs aux matériaux étudiés à la vitesse de rotation de 2500 rpm.

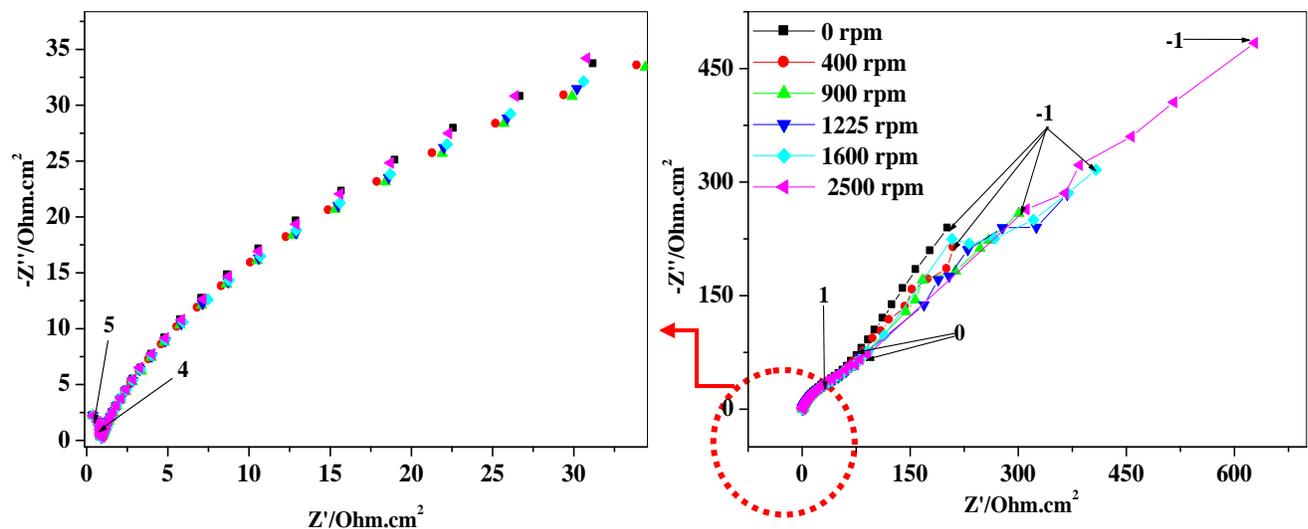
D'après les tracés effectués dans la **figure. III.6**, on remarque clairement l'amélioration du courant des deux électrocatalyseurs dopés par rapport aux matériaux à base de carbone dont on constate une augmentation léger du courant dans le cas du matériau **LSNC005**. **Excepté pour l'électrocatalyseur LSNC001/C** ou une forte amélioration du courant par rapport aux autres matériaux et la valeur du courant est plus proche à celle du Platine. Ces caractéristiques sont probablement, dues, à la faible quantité du cobalt inséré dans le site de nickel qui sert en premier lieu à améliorer le courant de la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin.

### III.1.3.c. Analyse par Spectroscopie d'Impédances Electrochimiques

La spectroscopie d'impédance est une méthode qui permet de faire une analogie pour des systèmes chimiques à des systèmes électrique et permettant d'évaluer le comportement résistif à l'interface entre l'électrolyte et à l'électrode. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été enregistrés dans un milieu alcalin à une température ambiante, dans un intervalle de fréquence entre  $10^6$  -0.1Hz en imposant une amplitude de signale de -0,5 mV pour différentes vitesses de

rotation (0, 400, 900, 1225, 1600 et 2500 rpm). Les mesures des impédances ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Zplot. Les **Figures III.7, 8 et 9** représentent les diagrammes de Nyquist de Platine matériaux de nickelâtes à base de Lanthane et de Praséodyme, Noir de Carbone et Carbone Vitreux respectivement.

Trois demi-cercles ont été distingués, dans l'intervalle de fréquences étudiées ; le premier se situe entre  $10^6$  -  $10^4$  Hz (haute fréquence) on remarque l'enregistrement d'un demi-cercle caractérisant la résistance lié à l'électrolyte, à des fréquences dites moyennes (MF) la réponse de l'électrode est bien marquée. Cette réponse se traduit par deux variations dont la première située entre  $10^4$  de  $10^2$  Hz, caractérisant des variations induits par le transfert de charge au niveau d'électrode c.-à-d la réaction de réduction d'oxygène au niveau de l'électrode. A basses fréquences  $10^2$  à  $10^{-1}$  Hz le demi-cercle caractérisant les phénomènes de diffusion des molécules d'oxygène vers l'interface électrode/électrolyte a été enregistré [1, 8, 9]. Il est à noter que ce dernier demi-cercle dépend de la vitesse de rotation, l'augmentation de sa valeur conduit à l'amélioration du phénomène de diffusion des molécules d'oxygène de l'électrolyte vers l'électrode et donc l'augmentation de la vitesse de rotation provoque la diminution de la couche de diffusion des molécules d'oxygène et par conséquent la diminution de la résistance à basse fréquence.



**Fig. III.7.** Diagrammes de Nyquist de Platine pour différentes vitesses de rotation.

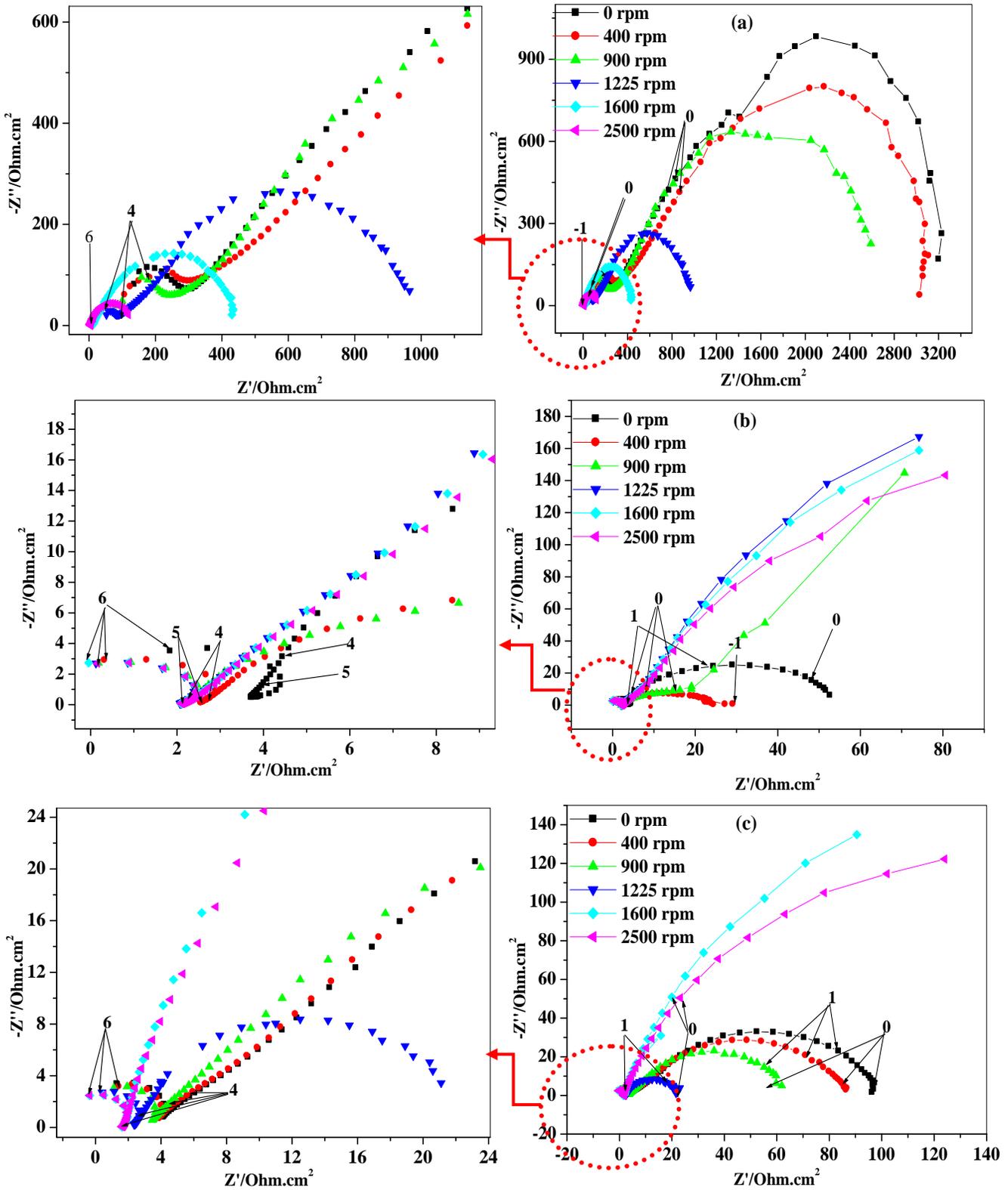
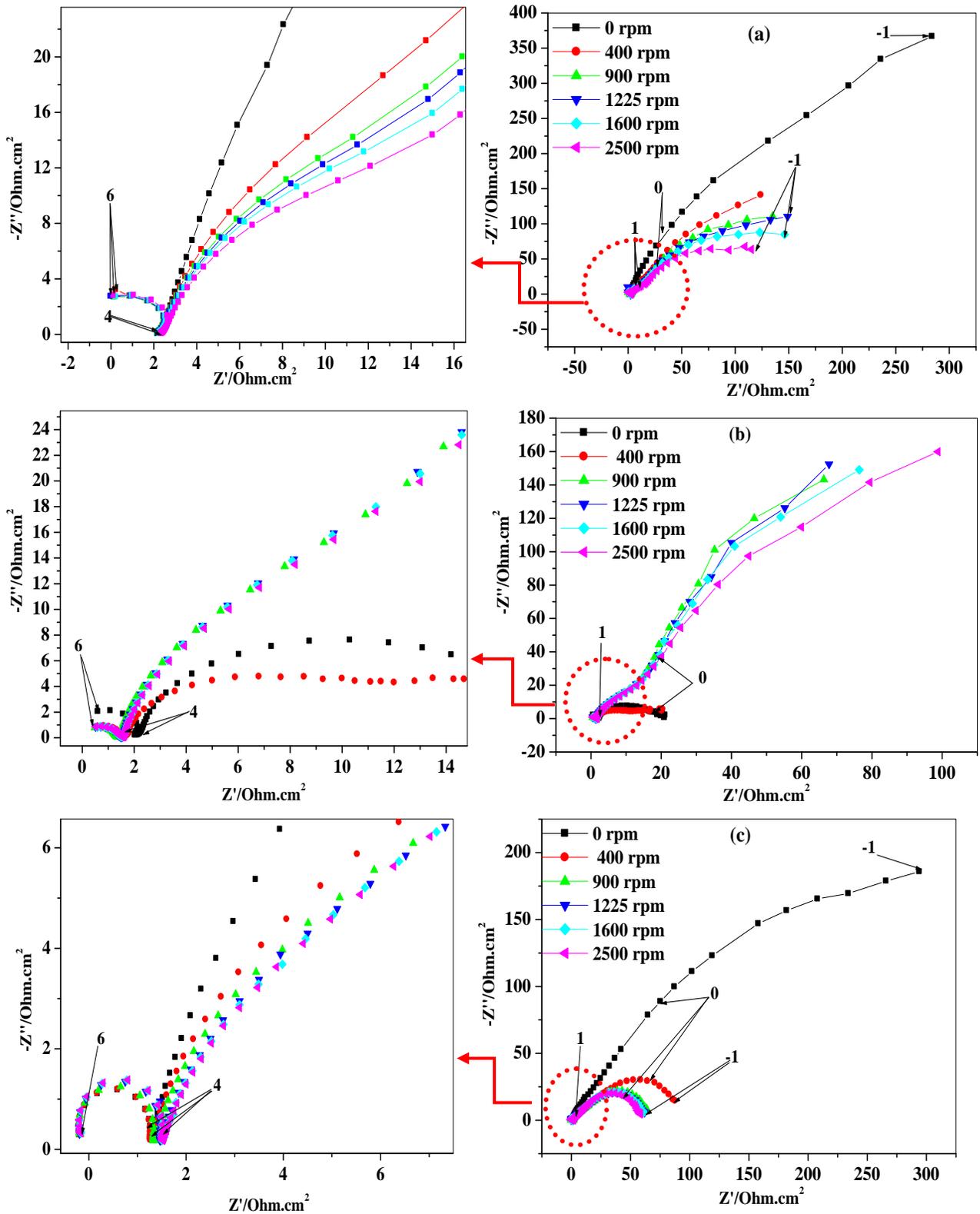


Fig. III.8. Diagrammes de Nyquist des matériaux : a) L2NO/NC, b) LSNC001/C et c) LSNC005/C en fonction de la vitesse de rotation.

# Chapitre III : Caractérisation électrochimique à basse et haute température



**Fig. III.9.** Diagrammes de Nyquist des matériaux : a) P2NO/C, b) Noir de Carbone et c) Carbone Vitreux en fonction de la vitesse de rotation.

D'après les **Figures III.7, 8 et 9**, les diagrammes de Nyquist sont identiques pour tous les électrocatalyseurs dans le premier demi-cercle à hautes fréquences représente la réponse de l'électrolyte. Ce demi-cercle est le même pour tous les électrocatalyseurs car la nature de l'électrolyte utilisé est la même (NaOH). Les phénomènes à moyennes fréquences et basses fréquences sont liés à la réponse de l'électrode composés de phénomènes de transfert de charge et phénomènes de diffusion et adsorption...etc. Il est bien distingué que la résistance des deux demi-cercles correspondants change d'un matériau électrocatalyseurs à un autre. D'abord, une diminution des résistances des matériaux non dopés L2NO et P2NO avec l'augmentation de la vitesse de rotation a été enregistrée expliqué par la croissance des espèces au niveau de l'électrode en augmentant la vitesse de rotation et par conséquent diminution de la résistance de diffusion des espèces à réduire au niveau de l'électrode.

Ainsi, dans le cas des matériaux dopés LSNC001/C et LSNC005/C, une diminution de la résistance de transfert de charge en fonction de la vitesse de rotation est observée, cela est due probablement au pouvoir d'échappement des espèces  $\text{OH}^-$  adsorbées à la surface d'électrode ce qui par la suite conduit à une augmentation de la résistance avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

D'après le **tableau III.1**, les valeurs de la résistance d'électrolyte montre bien que sa valeur diminue par l'insertion d'élément de dopage dans les sites des matériaux dont les matériaux non dopés présentent la résistance d'électrolyte la plus élevée. Le dopage par le strontium et le cobalt améliore le comportement du matériau par la diminution du taux des espèces hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) qui influe négativement sur le passage des électrons vers les molécules d'oxygène. Les matériaux non dopés P2NO/C et L2NO/C dont les pourcentages des  $\text{OH}^-$  sont 23.21 et 34.67 % respectivement présentent les résistances les plus élevées, ce qui peut confirmer notre hypothèse que les groupements hydroxyles adsorbés sur les matériaux ont un rôle néfaste sur la réaction de réduction de l'oxygène par l'augmentation des résistances de transfert de charge et la diminution du courant de la réduction d'oxygène.

**Tableau III. 1.** Résistances d'électrolyte et de transfert de charge pour différents matériaux à une vitesse de rotation de 2500 rpm.

Matériaux	Résistance d'électrolyte( $\Omega$ )	Résistance de polarisation( $\Omega$ )
L2NO	3,8	120
LSNC001	2,1	110
LSNC005	1,65	160
P2NO	2,4	145
Noir de carbone	1,55	156
Carbone vitreux	1,5	64,54
Platine	0,9	129,6

### III.1.4. Evaluation de l'Activité Catalytique des Electrocatalyseurs

Afin d'évaluer l'activité électrocatalytique des électrocatalyseurs étudiés vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin on possède à comparer les courants limités des matériaux à une vitesse de rotation de 2500 rpm avec d'autres matériaux à base de carbone, et de type spinelles étant déjà fait (**Tableau III.2**).

La valeur de la densité de courant limite des matériaux élaborés à 2500 rpm montre bien que le courant de ces électrocatalyseurs est supérieur à celle du Noir de Carbone de Carbone vitreux et par la suite ces matériaux peuvent être des éléments de bonne performances électrochimiques pour remplacer le noir de carbone et le carbone vitreux dans les piles fonctionnant en milieu alcalin.

La valeur de la densité de courant dépend de la nature d'éléments constituant l'électrocatalyseur par exemple le cobalt entraîne une augmentation dans les valeurs de densité de courants limite mais en faisant un changement dans la cinétique de réaction de réduction d'oxygène (forte dopage par le cobalt entraîne un mécanisme à deux étapes).

**Tableau III.2.** Le courant limite pour différents matériaux à une vitesse de rotation de 2500 rpm, (\*\* ce travail).

Electrocatalyseurs	Electrolytes	$i(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Mechanisme/E1/2 (V/RHE)	Ref
FeCox/CNTs	0,1M KOH	-6,5	0,8	[10]
Fe <sub>1.2</sub> Co@NC/NCNTs		-5,58	0,765	[11]
FeCo@MNC		-5,40	/	[12]
FeCo-NCps		-5,59	0,76	[13]
CoFe@NC-SE		-6,20	0,8	[14]
NPC/FeCo@NCNTs		-5,00	0,741	[15]
NiCo@N-Cs		-5,00	/	[16]
NiCo-N-TC-H		-6,00	0,74	[17]
Co <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> @NCNT40		-2,50	0,8	[18]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NCNT/NiCo		-5,00	0,75	[19]
FeNi/HNC		-4,00	0,61	[20]
O-Pd-Fe@NC/C		-5,60	/	[21]
Fe/N/C@BMZIF		-5,80	0,79	[22]
Co-N <sub>x</sub> -By-C	0,1M KOH	-5,80	0,83	[23]
Co/Co-N-C		-4,00	/	[24]
Co/Co-N-C		-5,70	/	[25]
Co-N-C-Phen		-6,00	0,94	[26]
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4±δ</sub>	0.5M NaOH	-1,05	4e- (0,70)	[27]
Nd <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>4±δ</sub> /C		- 1,01	2e- (0,70) + 2e- (0,36)	[27]
Nd <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>4±δ</sub> /C		- 1,15	2e- (0,60) + 2e- (0,36)	[7]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4±δ</sub>		- 0,68	4e- (0,57)	[28]
La <sub>1.7</sub> Nd <sub>0.3</sub> NiO <sub>4±δ</sub>		- 2,00	2e- (0,77) + 2e- (0,37)	[28]
La <sub>1.5</sub> Nd <sub>0.3</sub> Pr <sub>0.2</sub> NiO <sub>4±δ</sub>		- 3,00	2e- (0,78) + 2e- (0,35)	[28]
L2N0		-0,9	4e- (0,57)	**
P2NO		-0,9	4e- (0,61)	**
LSNC001		-2,96	4e- (0,59)	**
LSNC005		-1,4	2e- (0,70) + 2e- (0,36)	**

### Conclusion

Cette partie du travail s'est focalisée sur l'étude de quatre matériaux de la famille de Nickelâtes non dopé et bidopé par le Strontium et le Cobalt, ces derniers ont été utilisés comme électrocatalyseurs de la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin. Les méthodes électrochimiques ont été utilisées afin de déterminer la cinétique et le mécanisme de la réaction de réduction d'oxygène, il a été constaté ce qui suit :

- Le taux des hydroxydes  $\text{OH}^-$  jouent un rôle très important dans la réaction de réduction d'oxygène dont la valeur du pourcentage la plus importante a été observé sur les matériaux  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .
- L'étude de ces matériaux par la méthode potentiodynamique a montré que la cinétique de réduction d'oxygène sur les matériaux non dopés (L2NO et P2NO), faiblement dopé (LSNC001) et le Platine (Pt) se déroule en une seule étape avec un transfert de  $4e^-$  à la fois. Ces études sont confirmées par les tracés des courbes de Kouteckey-Levich.
- Le matériau à forte dopage LSNC005, le Carbone Vitreux et le Noir de Carbone provoquent une cinétique de réduction d'oxygène en deux étapes par le passage par la formation du peroxyde  $\text{HO}_2^-$  (se traduit par la présence de deux paliers). Les résultats des tracés des courbes de Kouteckey-Levich le confirment.
- L'analyse par spectroscopie d'impédances électrochimique montre que les quatre matériaux synthétisés admettant deux demi-cercles caractérisant l'électrolyte et le matériau de cathode influencés par la vitesse de rotation et par leur état de surface.
- Le matériau LSNC001 montre les meilleures performances électrochimiques. Ce qui peut devenir un candidat prometteur comme matériau de cathode des piles zinc-air en milieu alcalin avec des caractéristiques proches à celles du Platine.

### III.2. Caractérisation Electrochimiques des couches interfaciales à Haute Température

Cette partie de thèse traite la caractérisation électrochimique des couches interfaciales synthétisées pour une application de pile à combustible à haute température pour des demi-cellules électrochimiques symétriques. Les couches interfaciales sont élaborées à base d'oxyde de cérium avec l'insertion d'éléments dopants d'Indium et d'Yttrium, ces couches sont déposées entre le matériau cathodique LSNC001 et le matériau électrolyte CGO 90%.

Les couches élaborées sont caractérisées par les impédances électrochimiques sur des demi-cellules à différentes températures afin de déterminer les résistances des électrolytes et des couches interfaciales et l'effet de l'insertion des couches interfaciales sur leur énergie d'activation. Des pastilles semi-symétriques en présence du matériau cathodique sont préparés afin de les caractériser et de déterminer l'influence des couches interfaciales sur le ASR des matériaux cathodiques et l'effet de la modification des couches interfaciales sur celles-ci.

Les couches élaborées sont mélangées avec le matériau de l'électrolyte et ensuite caractérisées par diffraction des rayons X pour déterminer leurs réactivités chimiques et leurs stabilités, de même, le test de réactivité avec le matériau de la cathode dont un mélange de 50 % de couche interfaciale et 50 % de matériau de cathode est caractérisé par le DRX.

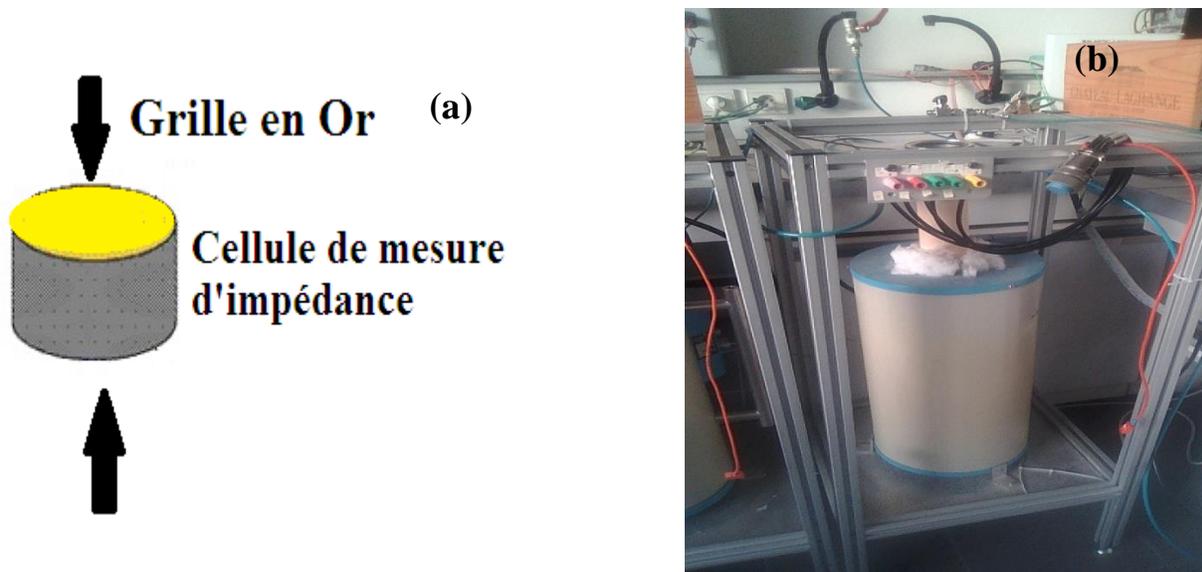
L'épaisseur des couches interfaciales est mesurée en réalisant une image par microscope électronique à balayage d'une tranche des pastilles caractérisées par les impédances électrochimiques précédentes et confirmant ainsi l'absence de phases isolantes formées lors de l'étude à haute température.

#### III.2.1. Test des cellules complètes (ICMCB)

Afin d'évaluer les performances électrochimiques des demi-cellules, des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimiques à hautes températures ont été effectuées au sein de l'**Institut de Chimie des Matières Condensées de Bordeaux (ICMCB)**. Ces mesures sont réalisées dans les mêmes conditions d'utilisation des piles à combustible IT-SOFC. Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat Autolab 72739 piloté par le logiciel

FRA pour l'impédance. Les mesures sont effectuées dans une gamme de fréquence comprise entre **0.01** et **1 MHz** et une amplitude de **50 mV**.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un montage à deux électrodes présenté à la **Figure III. 10**. La cellule symétrique est placée entre deux grilles en or assurant la collecte du courant, elles-mêmes, supportées par des pièces en céramique usinées pour optimiser la diffusion des gaz vers la cathode  $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$  (LSNC001). Pour garantir une bonne qualité des mesures d'impédance, une pression de la cellule est assurée par un poids au-dessus de l'ensemble pour améliorer le contact entre la cellule et les grilles de collecte.



**Fig. III.10.** a) Pastille pour les mesures d'impédance électrochimique, b) Appareil de mesure d'impédance.

### III.2.2.a. Caractérisation de l'électrolyte CGO

Dans cette partie la caractérisation de l'électrolyte CGO 90% sans dépôt de couches interfaciales est effectuée par spectroscopie d'impédance à haute température. Pour cela, le platine est déposé sur les deux côtés de l'électrolyte pour assurer la conduction électrique des cellules. Le platine joue le rôle de la cathode également. Les résultats obtenus des mesures par spectroscopie d'impédances des demi-cellules à différentes températures sont représentées sur la **Figure III.11et 12**.

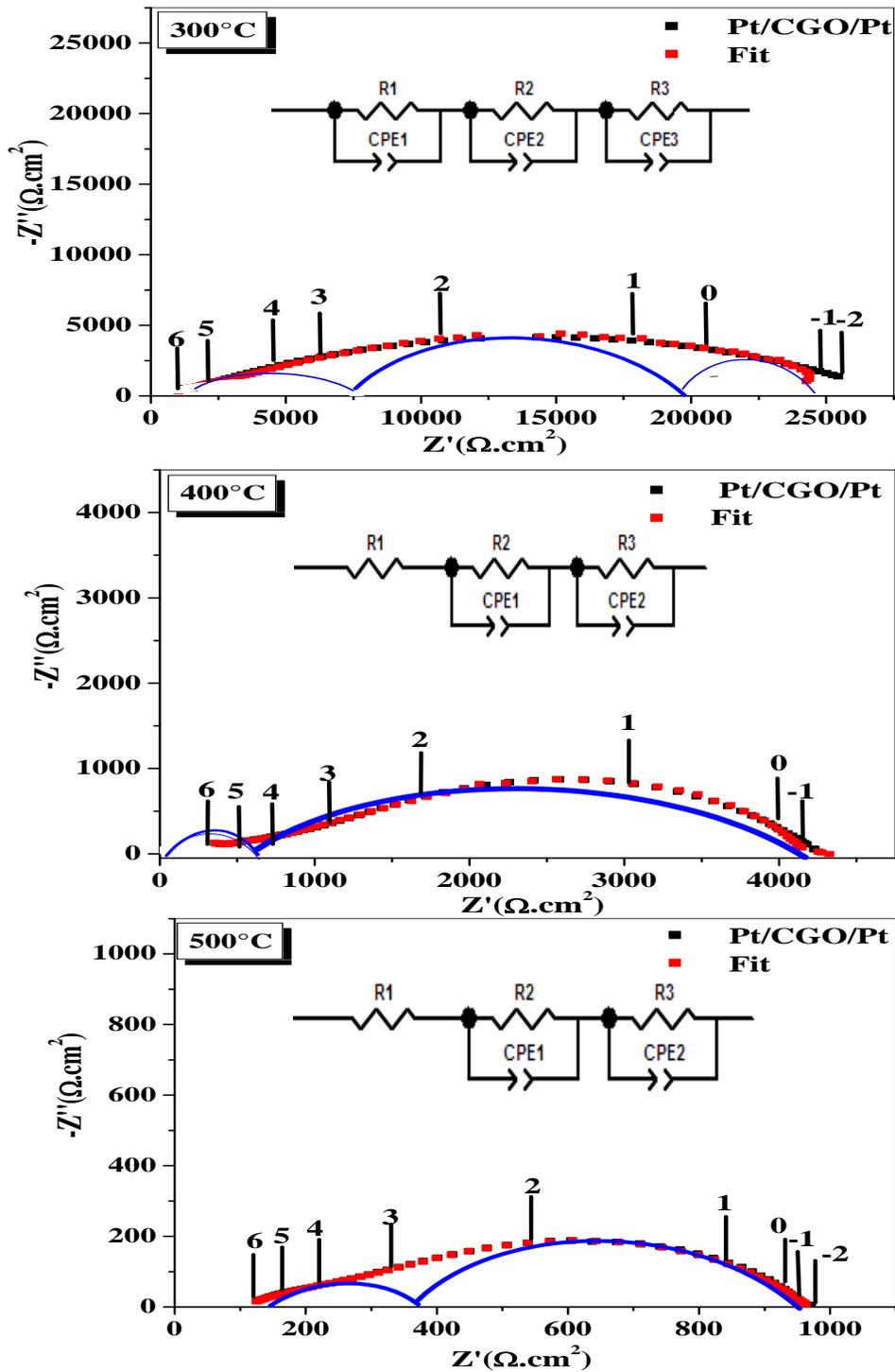


Fig .III.11. Diagrammes de Nyquist de CGO à 300,400 et 500°C de la cellule Pt/CGO/Pt.

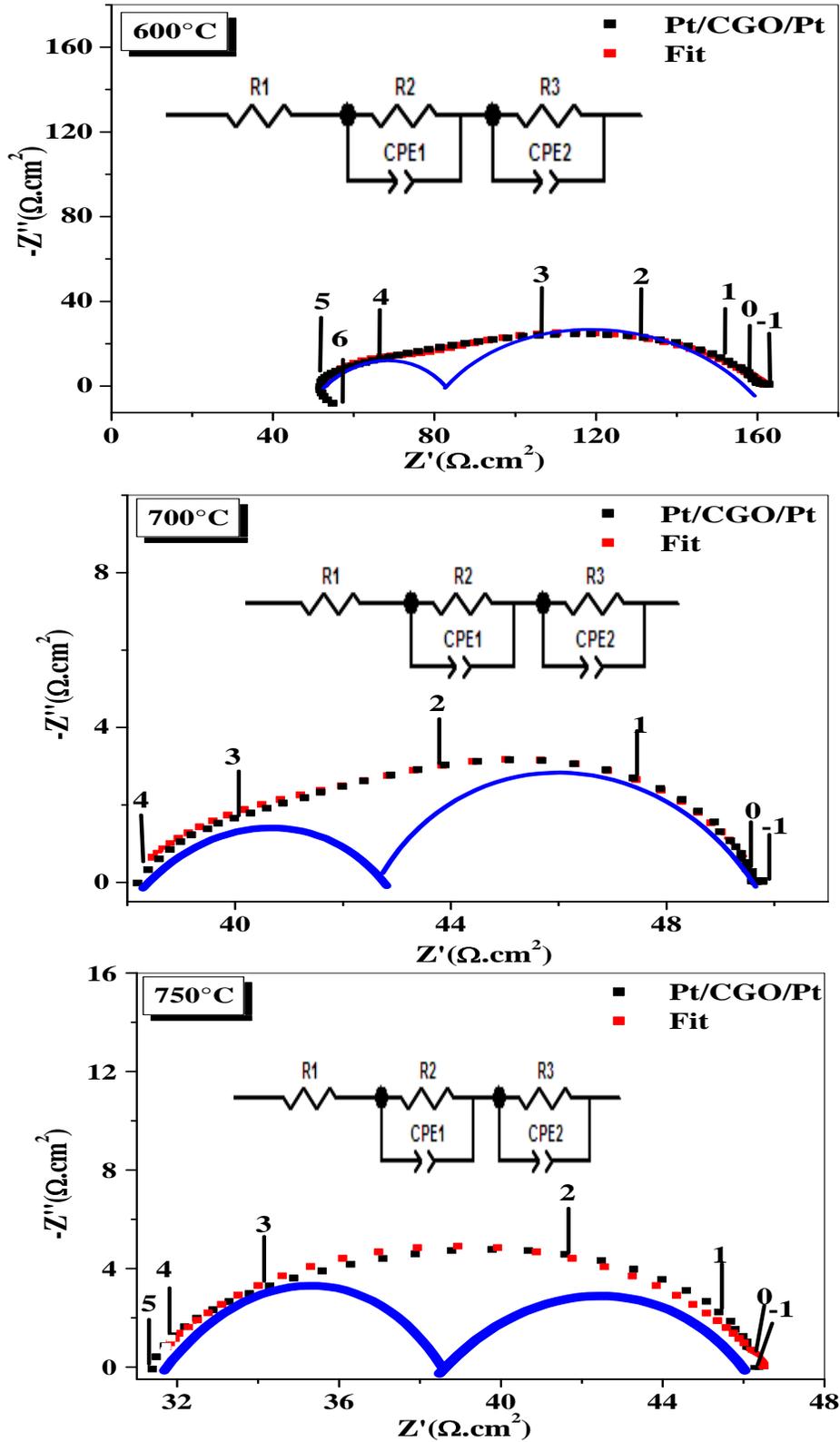


Fig. III.12. Diagrammes de Nyquist de CGO à 600,700 et 750°C de la cellule Pt/CGO/Pt.

Les diagrammes de Nyquist de l'électrolyte CGO seule enregistré dans les **Figures III.11 et 12**, montrent une combinaison de trois demi-cercles à 300 °C. A partir du 400 °C deux demi-cercles sont observés, le premier à hautes fréquences [**10<sup>6</sup>-10<sup>4</sup> Hz**] correspond à la réponse de grains qui disparaîtrait en augmentant la température. Le deuxième demi-cercle à moyennes fréquences [**10<sup>4</sup>-10<sup>2</sup> Hz**] correspondrait à la réponse des joints de grain. Le demi-cercle à basse fréquence [**10<sup>2</sup>-10<sup>-2</sup> Hz**] est attribué à la réponse de l'électrode.

Pour mieux comprendre les phénomènes à hautes température, le calcul des capacités peut aider à attribuer les différentes contributions et conduit à l'identification des différents processus. Le premier demi cercle dont la valeur de la capacité est de l'ordre de 10<sup>-10</sup> à 10<sup>-11</sup>F. Selon Ramos et al. [29] ce demi-cercle est attribué aux propriétés des grains et son diamètre représente la résistance intrinsèque du matériau. Le second demi-cercle aux moyennes fréquences (10<sup>-7</sup> à 10<sup>-8</sup> F) est attribué aux propriétés des joints de grains qui peuvent être influencées par la mise en forme du matériau. Ici, lorsque la température augmente, la contribution intergranulaire devient de plus en plus petite que la contribution intra-granulaire et disparaîtrait au fur et à mesure. En fin, l'arc à basses fréquences est lié aux contributions de l'interface électrode/électrolyte selon Ramos et al [29] phénomènes d'électrode de Pt.

### III.2.2 .b. Mesure de la Conductivité Ionique de CGO

La conductivité ionique d'un matériau d'électrolyte est assurée par le déplacement des ions O<sup>2-</sup> venant de la cathode vers l'anode. La conductivité ionique est un paramètre important lors du choix d'un tel matériau d'électrolyte à haute température. Dans cette optique, les matériaux les plus utilisés sont dans le domaine des SOFCs ; la Zircone Stabilisée à l'Yttrium (YSZ) et l'oxyde de Cérium dopé au Gadolinium qui possèdent des conductivités ioniques élevées et acceptables à des températures intermédiaires (500-700 °C) avec une conductivité électrique négligeable [30 - 32].

Généralement la conductivité ionique est calculée par la relation suivante :

$$\sigma = 1/R^*(e/S) \quad (\text{Eq.III.3})$$

Avec  $\sigma$  : La conductivité ionique en S/cm.

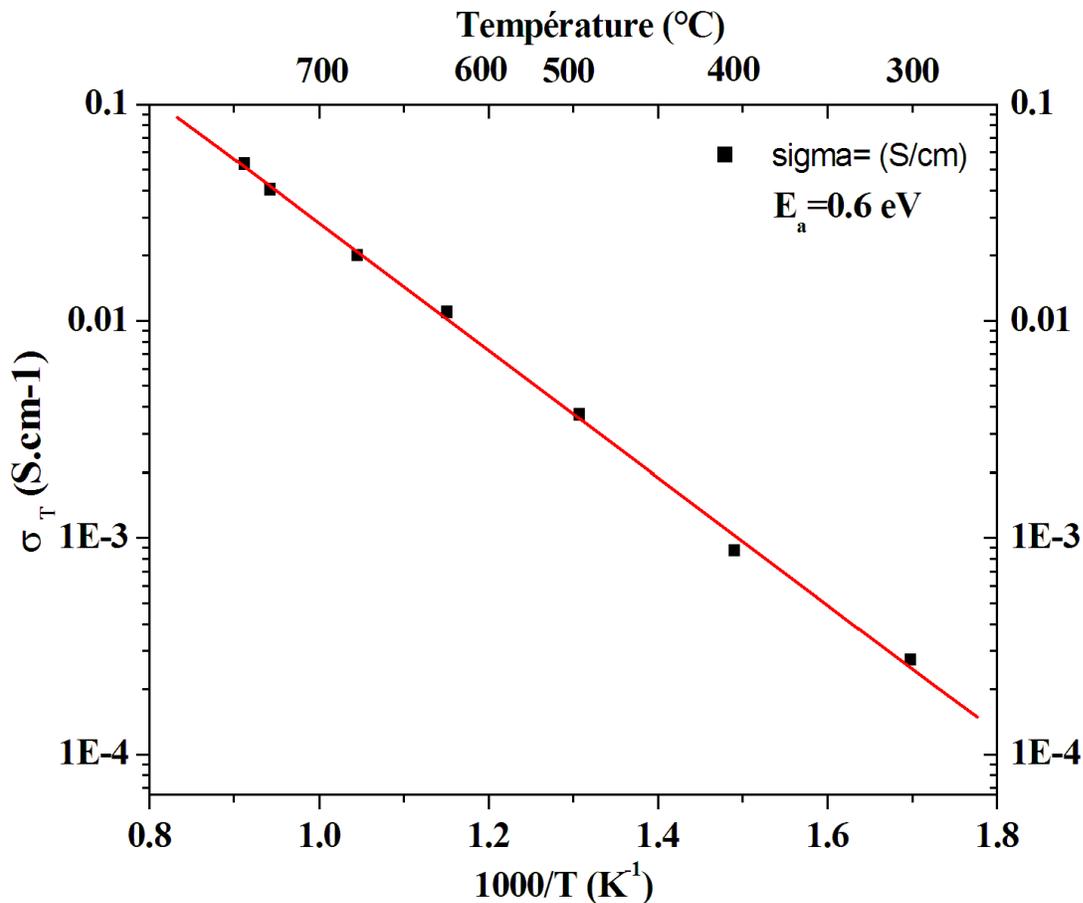
R : La résistance d'électrolyte en  $\Omega$ .

E : Epaisseur de la pastille.

S : Surface de la pastille.

La **Figure III.13** représente la courbe d'Arrhenius relatif à la conductivité ionique de CGO en fonction de la température.

La droite obtenue permet le calcul de la conductivité ionique sous air de la CGO à la température de 700 °C qui est de l'ordre de **58.9 S/cm** avec une énergie d'activation de l'ordre de **0.60 eV**. La valeur de la conductivité calculée est la plus haute valeur dans la gamme de température étudiée, de plus cette valeur est en cohérence avec les travaux déjà effectués au niveau de l'ICMCB par **Phillipeau et al [33]**.



**Fig. III.13.** Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte CGO.

### III.2.3. Caractérisation des Couches Interfaciales

La caractérisation des couches interfaciales est réalisée afin de déterminer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) des couches déposées et l'influence du dopage de leurs sites sur  $E_a$  et sur la conductivité de celles-ci. A cet effet, un mélange entre les couches déposées et le matériau électrolyte est caractérisé par diffraction des rayons X, pour confirmer la présence ou l'absence d'une telle réactivité chimique entre le matériau d'électrolyte (CGO) et les couches élaborées et utilisées par la suite comme couches interfaciales. Des images en tranche des pastilles sont caractérisées par MEB afin de déduire l'épaisseur des couches interfaciales déposées. Une caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée pour déterminer les propriétés électrochimiques à haute température.

#### III.2.3.a. Mesure d'Épaisseur des Couches Interfaciales par MEB

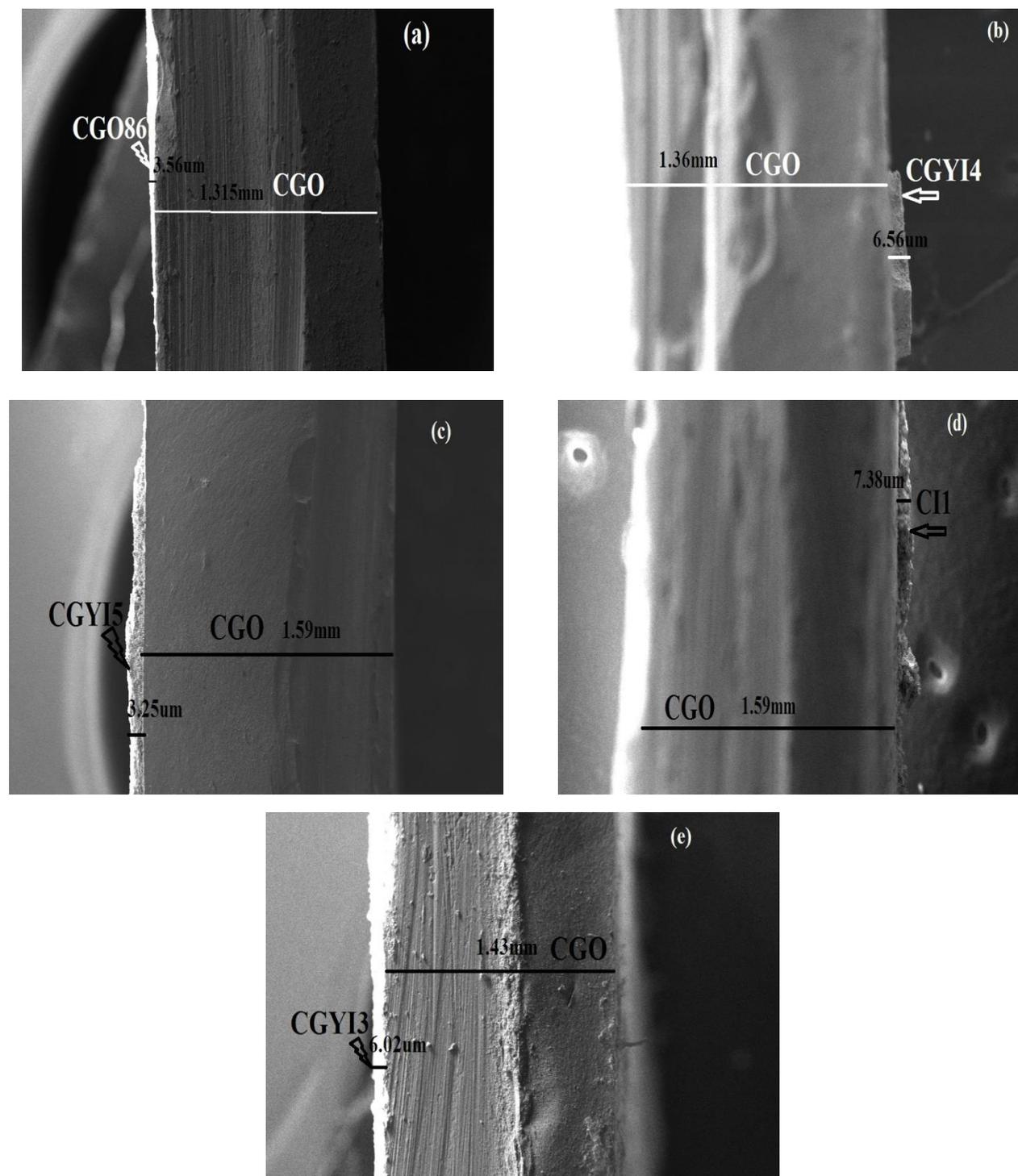
L'épaisseur des couches déposées est déterminée en enregistrant les images MEB des pastilles coupées en tranches caractérisées.

Les images sont enregistrées par un appareil **IVO15/ZEISS** au niveau du **CRAPC Ouargla** et les images MEB sont représentées dans la **Figure III.14**.

Les images de microscope électronique représenté dans la **Figure III.14** des pastilles en tranche caractérisé à haute température pour les matériaux d'électrolytes avec des dépôts de couches interfaciales permet de conclure qu'aucune réaction chimique entre les couches et l'électrolyte.

A haute température, une stabilité est enregistrée dont aucune phase bloquante n'a été détectée.

Les épaisseurs des couches interfaciales déposées sont estimées et sont situées dans l'intervalle suivant : **1,5 et 6  $\mu\text{m}$** .



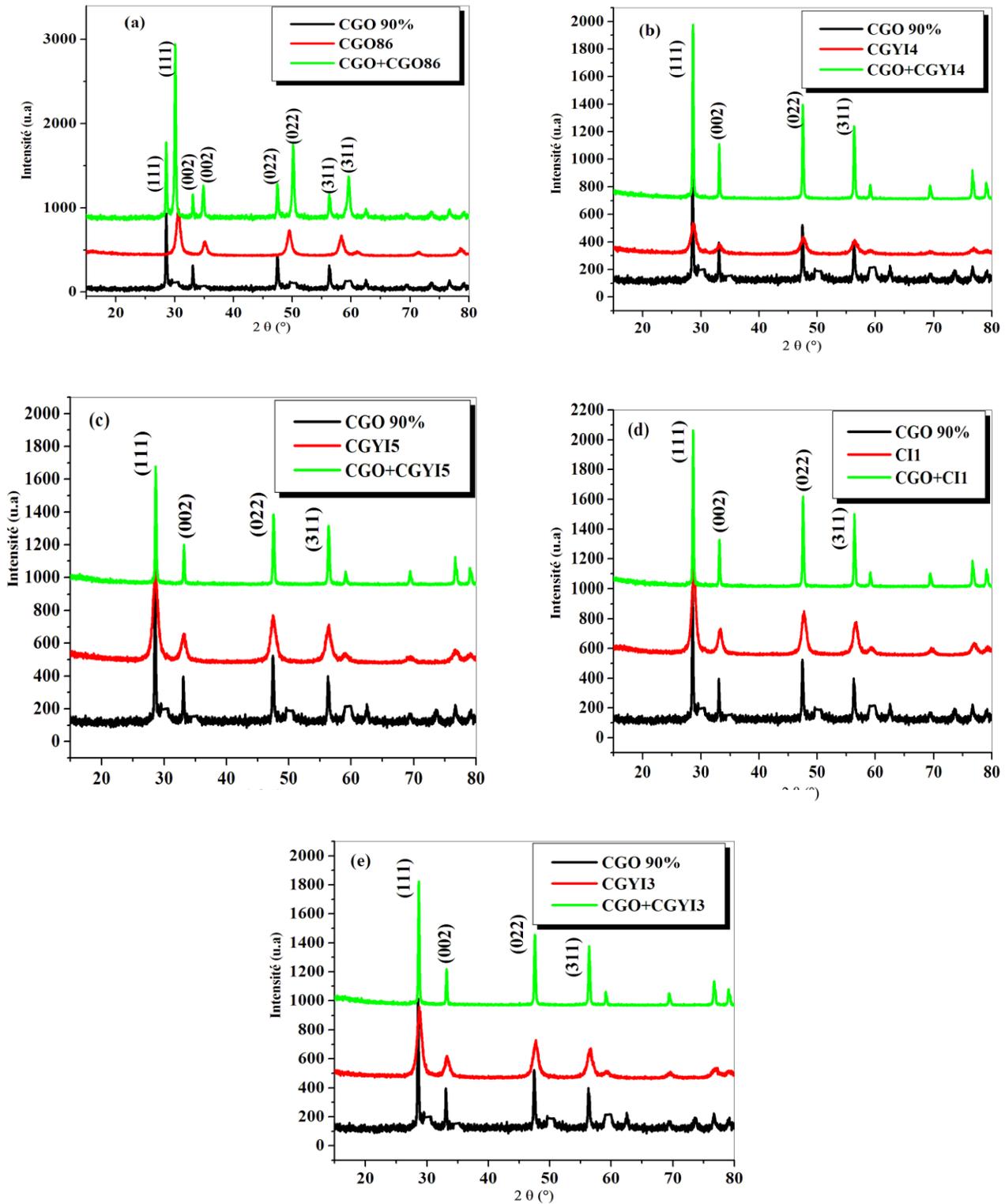
**Fig. III.14.** Images MEB en tranche des pastilles des matériaux des couches interfaciales avec :

a) CGO86, b) CGYI4, c) CGYI5, d) CI1 et e) CGYI3.

### III.2.3.b. Etude de la Réactivité par DRX

L'analyse structurale permet ainsi de confirmer la présence ou absence de phases secondaires. Des analyses par diffraction des rayons X d'un mélange composé par les couches interfaciales et le matériau d'électrolyte CGO ont été réalisées pour vérifier la possibilité ou non d'avoir une réaction chimique entre eux, et étudier la stabilité des phases. Les mesures de diffraction des rayons X sont effectuées par un appareil de type **XPERT-PRO**. Les diffractogrammes enregistrés sont représentés dans la **Figure III. 15**.

D'après les diffractogrammes enregistrés dans la **Figure III. 15**, on constate un petit décalage dans les premiers pics du CGO 90% après insertion des éléments de dopage (Y et / In). De même, aucune phase secondaire n'a été enregistrée montrant la stabilité des couches et le matériau d'électrolyte frittés à haute température pendant **72 heures** à une température de **1000 °C**. Par conséquent, il convient de conclure que les couches interfaciales synthétisées sont stables à longue durée et ne présentent aucune décomposition au niveau de ses structures cristallines.



**Fig. III.15.** Diffractogrammes des Rayons X des mélanges de l'électrolyte CGO et les couches interfaciales : a) CGO86, b) CGYI4, c) CGYI3, d) CI1, e) CGYI3.

III.2.3.c. Caractérisation Electrochimiques des Couches Interfaciales

La caractérisation électrochimique des couches interraciales est menée par spectroscopie d'impédance électrochimique par un appareil de type **Autolab72739**. Les spectres enregistrés sont représentés dans les **Figures III. 16** et **Annexel**.

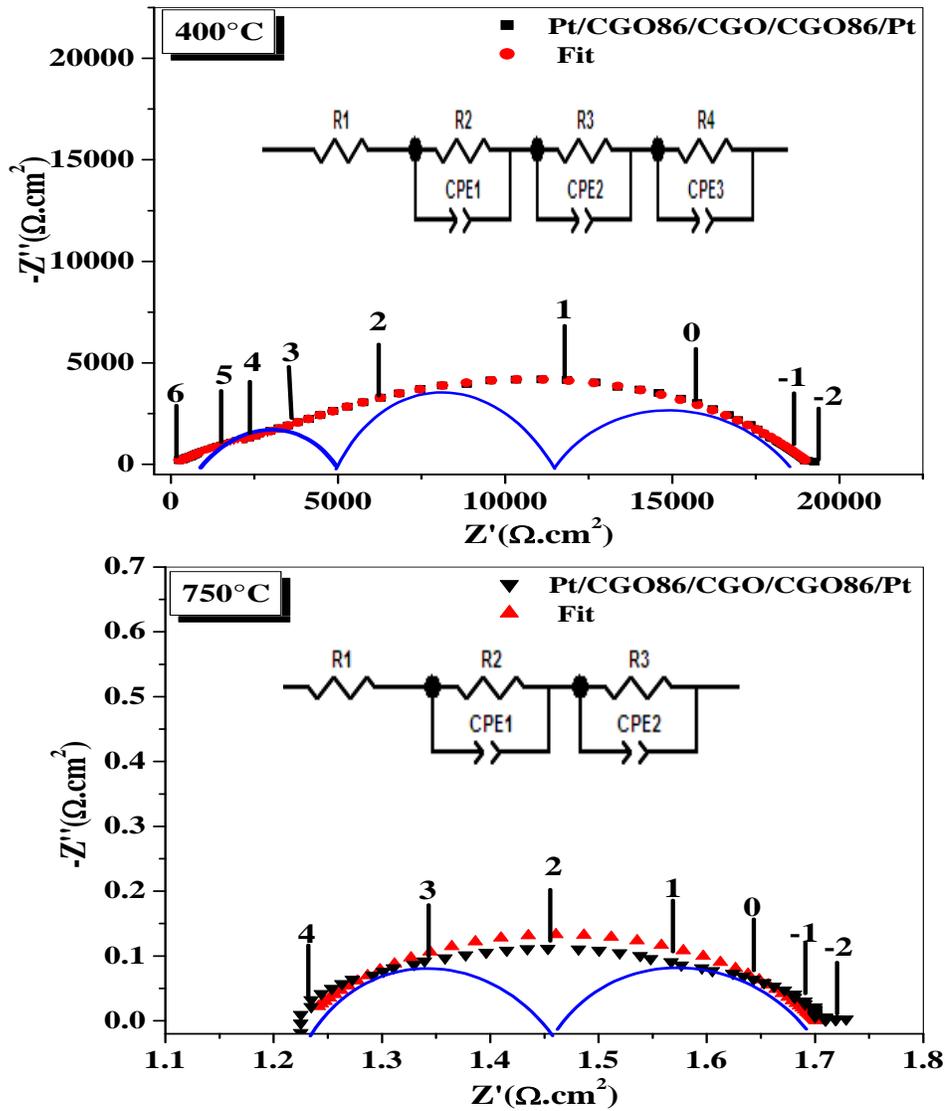
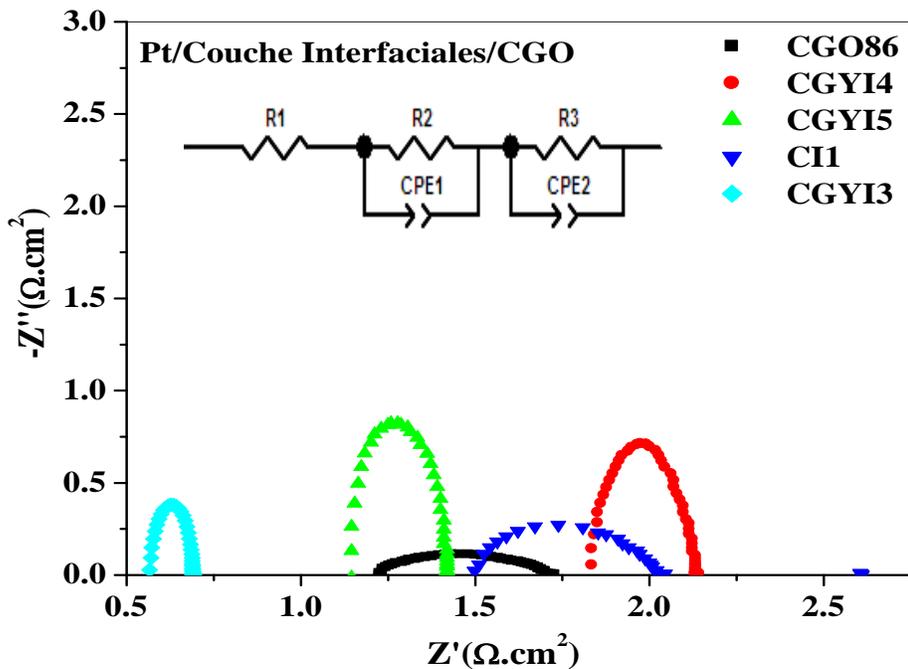


Fig.III.16. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGO86/CGO pour les températures 400 et 750 °C.



**Fig.III.17.** Diagrammes de Nyquist sous air des cellules des couches interfaciales Pt/CI/CGO pour la température 750 °C.

Les **Figures III.16,17 et Annexe 1** représentent l'allure des diagrammes d'impédance à haute température des différentes couches interfaciales déjà élaborées par voie citrate et déposées par encre sur la pastille CGO90%, montre l'obtention de demi-cercles pour toutes les couches interfaciales étudiées à la température de 400 °C dont le premier demi-cercle représente la réponse de l'électrolyte dans la gamme de fréquences entre  $10^6$ - $10^4$  Hz, et le deuxième demi-cercle se décompose en deux demi-cercles représentant la réponse des grains et des joints de grains de la couche interfaciale à moyenne fréquence [ $10^4$ - $10^0$  Hz] avec un circuit équivalent ajusté par le logiciel **EIS analyser** de type **R1- (R2-CPE1)-(R3-CPE2)-(R4-CPE 3)**, à la température de 700°C, il est constaté l'obtention d'un seul demi-cercle décomposé en deux demi-cercles à moyenne fréquence reliés à la couche interfaciale le circuit équivalent ajusté à cette température est le suivant **R1-(R2-CPE1)-(R3-CPE2)**.

D'après les courbes obtenues en présence de la couche interfaciale, les résistances diminuent par l'ajout des couches interfaciales. Par comparaison avec les travaux réalisés ultérieurement

[34,35], ce phénomène est probablement due à l'amélioration de la conductivité ionique au niveau du point de contact électrode-couche interfaciale favorisant ainsi le déplacement des ions oxydes au niveau de différents composants de la cellule.

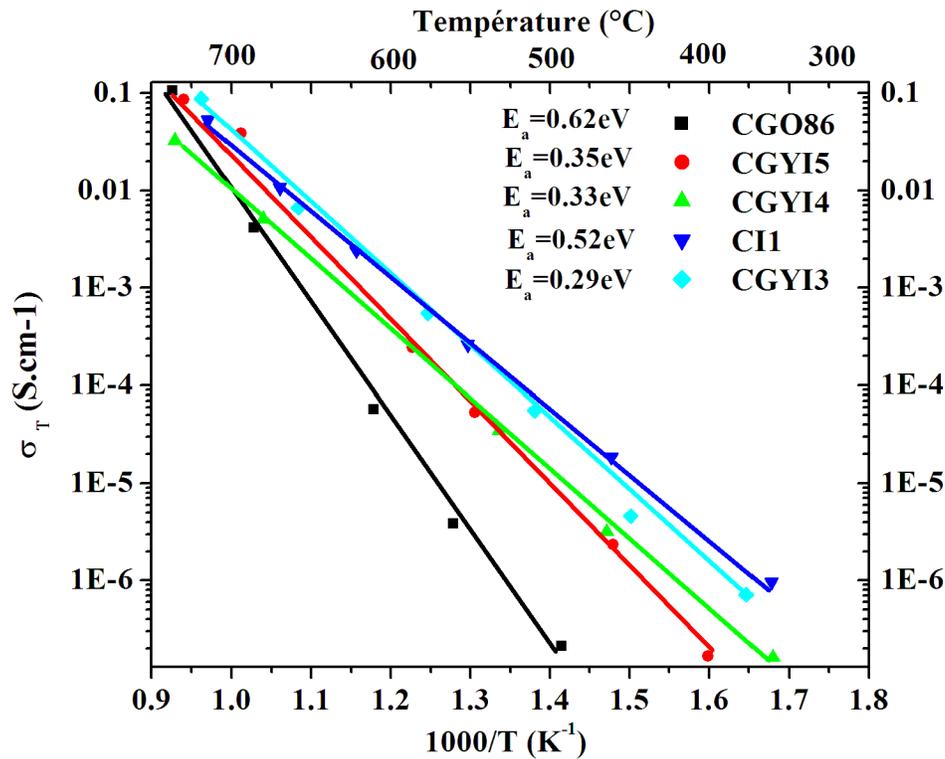


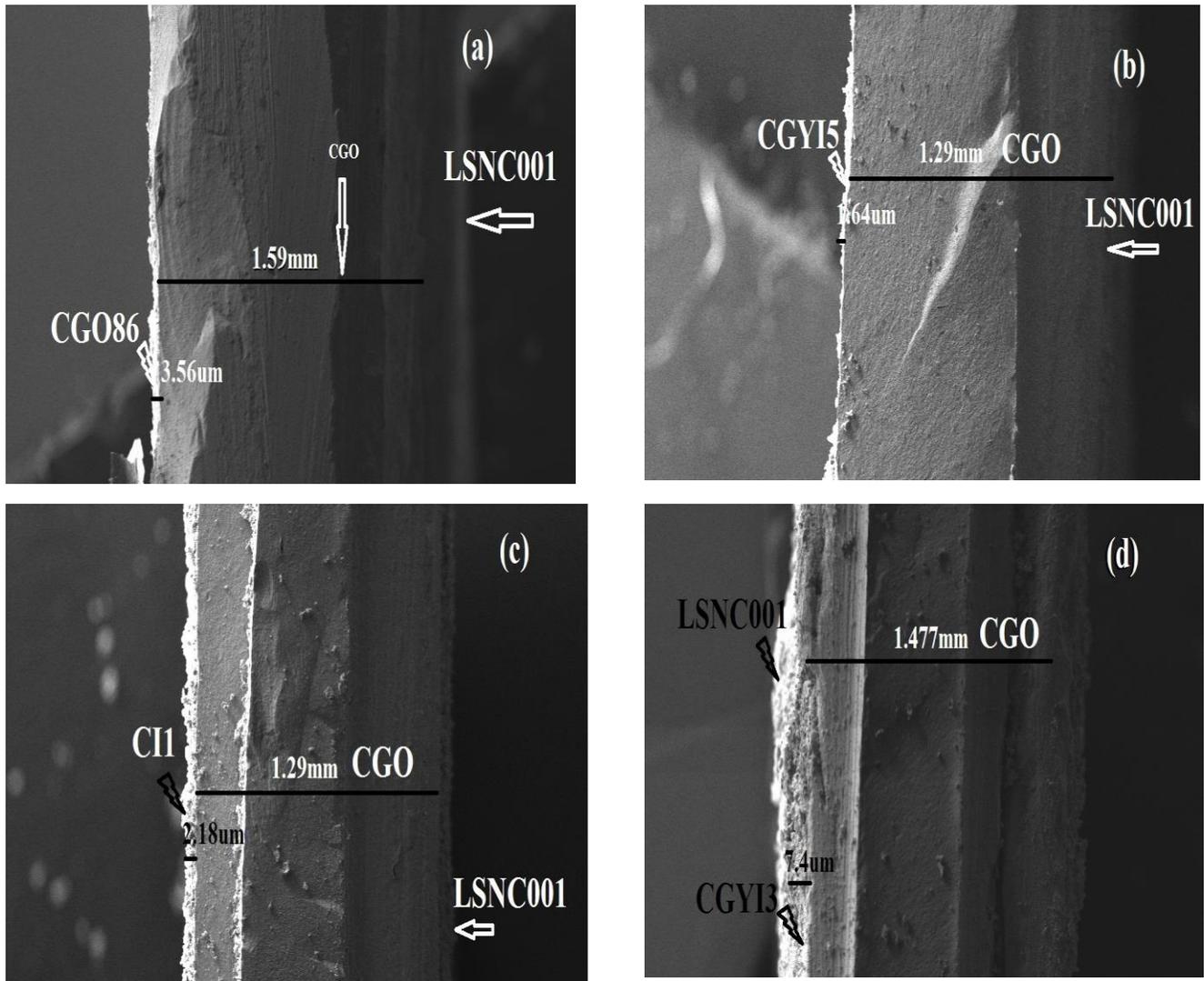
Fig. III. 18. Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches interfaciales.

Le tracé de la conductivité ionique des couches interfaciales sur le CGO comme électrolyte en fonction de l'inverse de température est représenté sur la **Figure III .18**. **A partir de cette figure les valeurs des** énergies d'activation des couches élaborées sont déduites. Ces valeurs permettent de déduire, ainsi, la couche la plus conductrice par les ions  $O^{2-}$  (celle qui présente la plus haute valeur de la conductivité ionique). Il est à noter que le dopage d'oxyde de Cérium par l'Yttrium et l'Indium permet d'améliorer la conductivité ionique des couches par la dilatation de la maille et la création des défauts permettant, ainsi, le passage des ions  $O^{2-}$  [29]. Ces matériaux cités possèdent les valeurs d'énergie d'activation les plus faibles (de l'ordre de **0.30 eV**) montrant **une** diffusion des ions  $O^{2-}$  plus facile par rapport aux autres oxydes synthétisés et caractérisés.

### III.2.4. Propriétés du Matériaux de Cathode en Présence des Couches Interfaciales

#### III.2.4.a. Mesure d'Épaisseur des Couches Interfaciales par le MEB

L'épaisseur des couches déposées est déterminée par l'enregistrement des images MEB des pastilles en tranche afin d'estimer l'épaisseur des couches interfaciales. Les images sont enregistrées par un appareil de types **IVO15/ZEISS**, les caractérisations ont été fait au niveau du **CRAPC Ouargla**. Les images MEB obtenues sont représentées dans la **Figure III.19**.



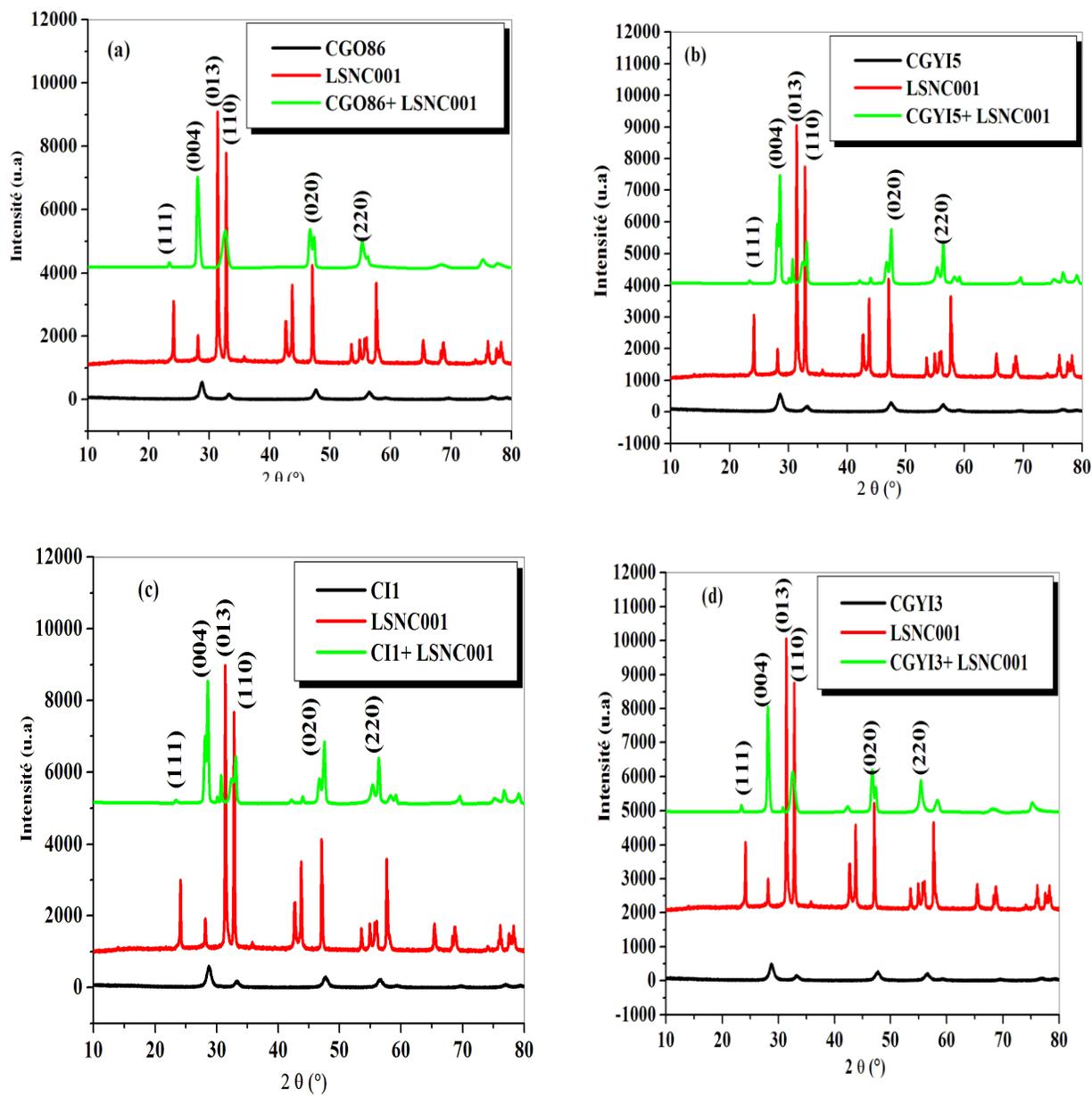
**Fig. III.19.** Images MEB en tranche des pastilles en présence des couches interfaciales en présence du matériau de cathode : a) CGO86, b) CGYI5, c) CI1 et d) CGYI3.

Les images MEB représentées dans la **Figure III.19** permettent de montrer la présence des couches interfaciales avec une épaisseur de quelques nanomètres comme suit : 3.56  $\mu\text{m}$  pour CGO86, 1.64  $\mu\text{m}$  pour CGYI5, 2.18  $\mu\text{m}$  pour CII et 7.4  $\mu\text{m}$  pour CGYI3. Nous pouvons, aussi, conclure que les couches sont bien adhérentes et sont bien distribuées sur toute la surface de l'électrolyte. De même, aucune phase secondaire n'a été détectée ce qui explique la non réactivité des couches interfaciales avec le matériau d'électrolyte (CGO) et le matériau de cathode (LSNCO01) se traduit par l'absence des couches bloquantes entre l'électrolyte et la couche interfaciale et aussi entre la cathode et la couche interfaciale. Ces remarques laissent dire que les différentes composantes de la cellule sont stables à haute température.

### III.2.4.b. Etude de la Réactivité Chimique par DRX

L'étude de la réactivité chimique entre les matériaux constituant les couches interfaciales et le matériau de cathode a été réalisé par la diffraction des rayons X. Pour cela, les diffractions des RX sont réalisées par l'appareil de type Riga Ka au niveau du laboratoire **ICSCO Tlemcen**. Les diffractogrammes enregistrés sont représentés dans la **Figure III.20**.

D'après les diffractogrammes enregistrés de la **Figure III.20**, on note la présence des pics caractéristiques des phases de départ. On note, ainsi, qu'aucune phase secondaire n'a été détectée montrant l'exclusion de telle réaction chimique possible entre le matériau de cathode LSNCO01 et les différents oxydes des couches interfaciales après frittage à 1000 °C pendant 72 heures. Quant aux composés oxydes, il est possible de conclure que les couches interfaciales (oxydes de Cérium dopés et la cathode LSNCO01) synthétisés sont stables à longue durée de haute température se traduisant par l'absence de phases indésirables. Après le frittage, donc, il n'y a pas des décompositions au niveau des phases cristallines.



**Fig. III.20.** Diffractogrammes des Rayons X des mélanges de LSN001 et les couches interfaciales dont : a) CGO86, b) CGYI5, c) CI1 et d) CGYI3.

### III.2.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique du Matériau de Cathode

L'étude du comportement électrochimique du matériau LSNC001 en présence des couches interfaciales a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). A cet effet, des cellules symétriques ont été préparées et symbolisées comme suit :

LSNC001/IL/CGO/IL/LSNC001, avec IL : Couche interfaciale. La gamme de température est située entre 300 et 750 °C. Les mesures sont effectuées sous une amplitude de 50 mV dans une gamme de fréquence variée entre  $10^6$ – $10^{-2}$  Hz. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Fig. III. 21 et Annexe 2**. La valeur de l'énergie d'activation est également calculée suivant les diagrammes d'Arrhenius. **La Figure III.21** montre un modèle typique de diagramme de Nyquist relatif à la demi-cellule **LSNC001/CGO86/CGO**. La réponse totale peut être modélisée par des circuits électriques composés de résistances (R) et de capacités de la phase constante (CPE) en série et/ou en parallèle. Le « fit » de ces spectres permet ainsi d'obtenir la contribution de chaque phénomène détecté par les mesures sous forme de résistances et de capacités. La résistance à haute fréquence permet de déterminer la résistance de l'électrolyte

**Les Figures III.21 et Annexe2** montrent les diagrammes d'impédance de type Nyquist relatifs à la demi cellule LSNC001/CGO86/CGO pou les températures 400,700 et 750 °C.

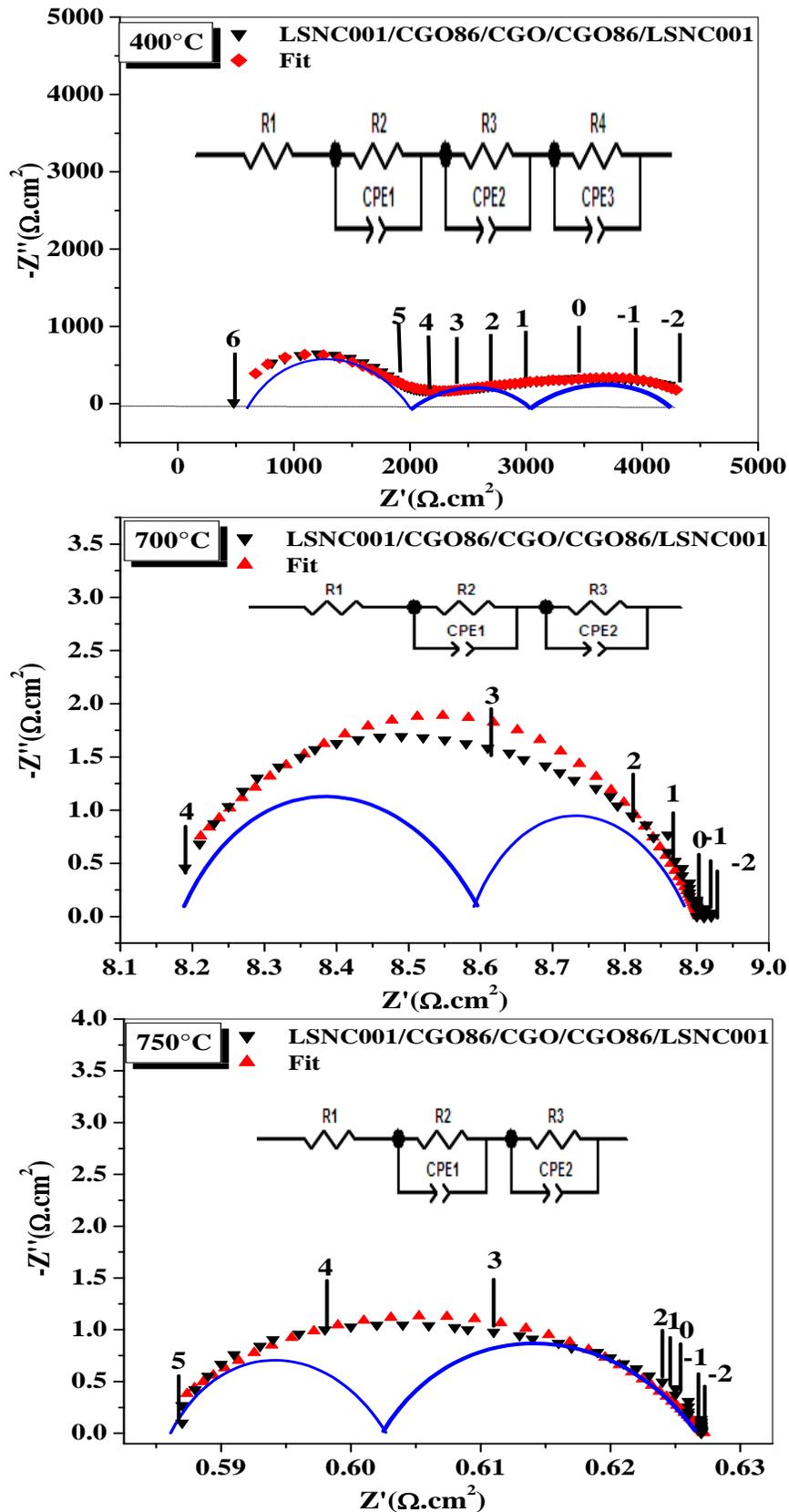
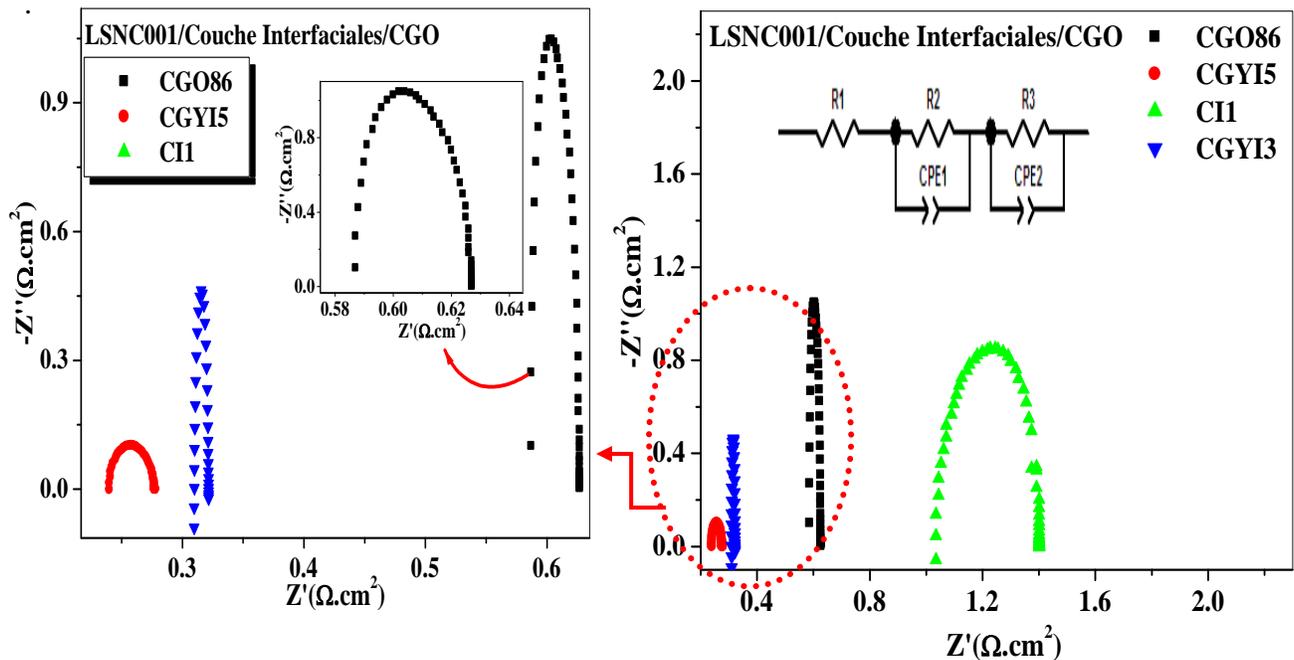


Fig. III.21. Diagrammes de Nyquist de la cellule LSNCO01/CGO86/CGO pour les températures 400,700 et 750°C.



**Fig. III.22.** Diagrammes de Nyquist de la cellule LSNC001/CGO86/CGO pour les températures 750°C.

La simulation des diagrammes d'impédance à différentes températures conduit à l'obtention de trois demi-cercles régions selon la gamme de fréquence étudiée dont :

Les hautes fréquences signifient les phénomènes de conduction ionique au niveau de l'électrolyte CGO (grain et joints de grain).

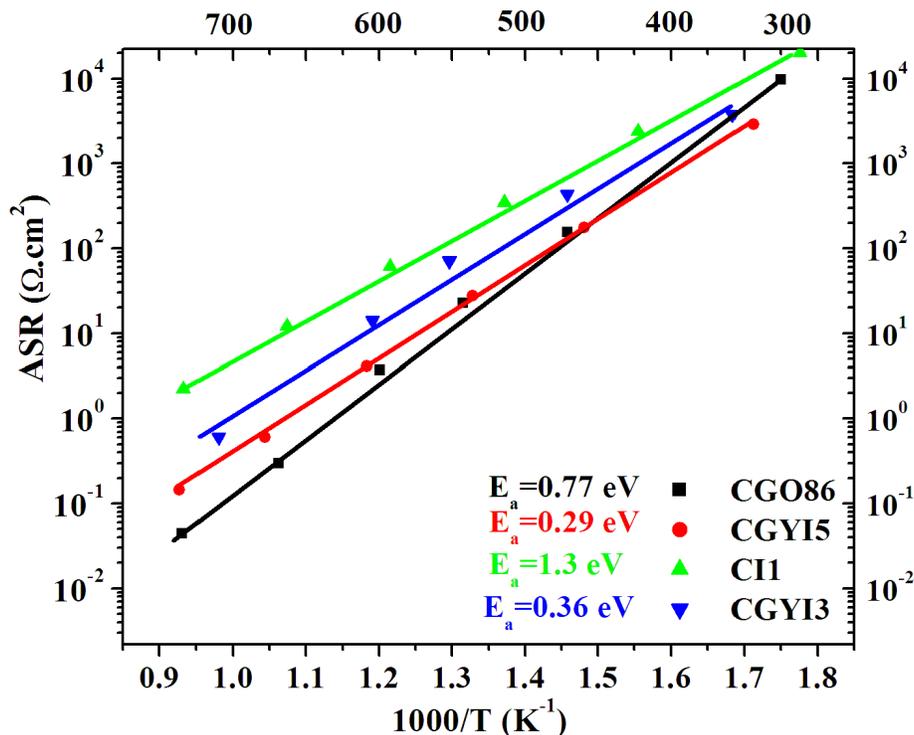
Les moyennes fréquences montrent les phénomènes de transfert de charge au niveau des interfaces électrode/électrolyte et électrode/couche interfaciale. Les basses fréquences caractérisent la réaction de réduction d'oxygène au niveau d'électrode [36].

L'enregistrement des **Figures III.21** et **Annexe 2** des diagrammes de Nyquist à haute température en présence des différentes couches interfaciales déjà élaborées et déposées sur les pastilles de CGO en présence du matériau de cathode LSNC001 montre l'apparition de trois demi-cercles pour toutes les couches interfaciales étudiées à la température de 400 °C. Le premier demi-cercle représente la réponse d'électrolyte dans la gamme de fréquence située entre [10<sup>6</sup>-10<sup>5</sup> Hz] caractérisant la réponse des grains et de joints de grains, par contre le deuxième demi-cercle représente la réponse de la couche interfaciale à des fréquences situées entre 10<sup>5</sup> et 10<sup>1</sup> Hz. Le dernier demi-cercle est attribué à la réponse de la cathode. Quand la température

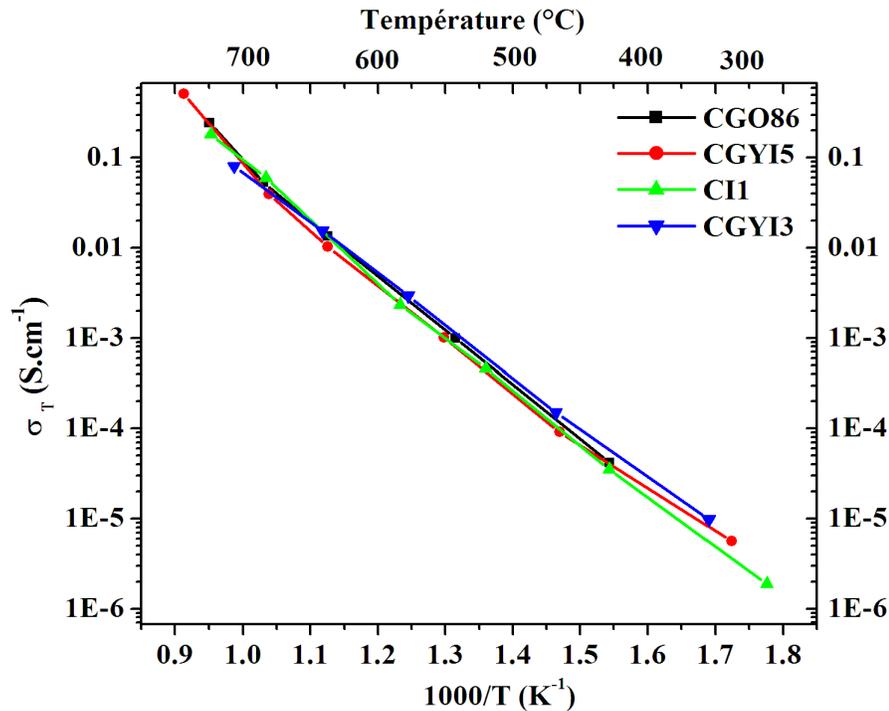
augmente, la réponse des grains et joints de grains d'électrolytes disparaîtront. A 700 °C [36], un seul demi-cercle est observé et peut être décomposé en deux demi-cercles caractérisant la couche interfaciale et la cathode respectivement

### III.2.4.d. Calcul de la résistance Spécifique (ASR)

Afin de pouvoir définir la meilleure couche interfaciale permettant l'obtention des meilleures valeurs de la résistance de polarisation du matériau de cathode, le calcul des **ASR** du matériau de cathode est le paramètre essentiel pour ce choix. Le calcul est basé sur la relation suivante :  $ASR = (R_p * S) / 2$ .  $R_p$  : la résistance de polarisation et  $S$  : la surface de l'électrode. Les courbes d'Arrhenius relatives aux tracés des ASR et les conductivités de l'électrolyte en présence de LSNC001 et les couches interfaciales en fonction de l'inverse de la température sont représentées sur les **Figures III. 23** et **24**.



**Fig. III.23.** Diagrammes d'Arrhenius correspondant aux ASR du matériau de cathode en présence des couches interfaciales sur l'électrolyte CGO.



**Fig. III.24.** Diagrammes d'Arrhenius relatifs à la conductivité ionique de CGO en présence des couches interfaciales et LSNC001.

D'après les courbes d'Arrhenius représentées dans les **Figures III.23** et **24**, on constate une amélioration des valeurs des résistances spécifiques (Area Specific Resistance) de la cathode en ajoutant des couches interfaciales. Comme exemple, à 600 °C sur le CGO en présence de la couche interfaciale CGO86 la valeur de ASR est de l'ordre de 2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  par contre en présence de CGYI5 la valeur augmente et devient 3  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Quant à la conductivité de l'électrolyte, en comparant de la conductivité de l'électrolyte, il n'y a pas d'amélioration significative de la conductivité de l'électrolyte CGO en présence des couches interfaciales. Cependant, cette valeur a été augmentée par rapport à sa valeur normale qui est de l'ordre de 58  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 700 °C en présence des couches interfaciales cette valeur est de l'ordre de 70  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . L'insertion des éléments de l'Yttrium et l'Indium permet d'améliorer les propriétés électrochimiques de l'électrode et de l'électrolyte par diminution des ASR en améliorant le déplacement des ions  $\text{O}^{2-}$  aux interfaces d'une part, et d'autre part participe à améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte d'autre part. Les énergies d'activation sont également améliorées.

## Chapitre III : Caractérisation électrochimique à basse et haute température

Le tracé des ASR de la cathode permet d'estimer sa valeur la plus basse, la couche interfaciale **CGO86** a donné une très faible valeur de résistance cathodique de l'ordre de **0.0199  $\Omega \cdot \text{cm}^2$**  à **750 °C** ce qui confirme le rôle bénéfique de la couche interfaciale pour l'amélioration des ASR du matériau de cathode en les comparant avec des valeurs des ASRs ainsi publiées (tableau III.3).

**Tableau III.3.** Valeurs des ASR et les énergies d'activations des matériaux de cathode sur CGO de ce travail et celle de la littérature/(\*\* ce travail) .

Cellule symétrique	$R_p$ ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ )	$E_a$ (eV)	Référence
<b>Electrolyte CGO</b>			
$\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}$	2,20/600 °C	-	[33]
$\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}$	3,33/600 °C	0,77	[37]
$\text{La}_2\text{NiO}_4(\text{poreux})/\text{La}_2\text{NiO}_4(\text{dense})/\text{CGO}$	0,42/600 °C 0,08/700 °C	1,09	[37]
$\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_4/\text{CGO}$	2,37/600 °C	0,63	[37]
$\text{LaPrNiO}_4/\text{CGO}$	1,63/600 °C	0,63	[37]
$\text{Pr}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}$	0,083/600 °C	0,66	[37]
$\text{Pr}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}$	0,28/600 °C	-	[33]
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}$	4,90/600 °C	-	[33]
$\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_4(\text{poreux})/\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_4(\text{dense})/\text{CGO}$	0,23/600 °C	1,08	[37]
$\text{LaPrNiO}_4(\text{poreux})/\text{LaPrNiO}_4(\text{dense})/\text{CGO}$	0,12/600 °C	0,80	[37]
$\text{Pr}_2\text{NiO}_4(\text{poreux})/\text{Pr}_2\text{NiO}_4(\text{dense})/\text{CGO}$	0,08/600 °C	0,78	[37]
$\text{La}_2\text{CoO}_4/\text{C50\%+Y50\%})/\text{CGO}$	5,20/600 °C 1,20/700 °C	0,88	[38]
$\text{La}_2\text{MnO}_4/\text{C50\%+Y50\%})/\text{CGO}$	0,33/600 °C 0,12/700 °C	0,83	[38]
$\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{C50\%+Y50\%})/\text{CGO}$	0,11/600 °C 0,024/700 °C	0,77	[38]
$\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_4/\text{C50\%+Y50\%})/\text{CGO}$	0,060/600 °C 0,022/700 °C	0,96	[38]
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4/\text{CGO86}/\text{CGO}$	7,5/600 °C 0,04/750 °C	0,77	**
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4/\text{CGOYI5}/\text{CGO}$	7,03/600 °C 0,014/750 °C	0,29	**
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4/\text{CII}/\text{CGO}$	2,56/600 °C 1,301/750 °C	1,35	**
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4/\text{CGYI3}/\text{CGO}$	1,88 /600 °C 1,31/750 °C	0,36	**

D'après les valeurs des résistances de polarisation du matériau de cathode LSNC001 mesurées en présence de la couche interfaciale CII ou CGYI3 comparées avec celles trouvées par la littérature citées [33,37,38], une amélioration des performances électrochimiques a été remarqué expliqué par une diminution brusque des ses valeurs. A 600 et 700 °C, par exemple, les ASR du matériau LSNC001 en présence de CII et CGYI3 sont respectivement 2,56 et 1,88  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les propriétés électrochimiques améliorées sont probablement dues à l'amélioration de l'état de l'interface cathode/électrolyte, la bonne adhérence entre l'électrode et l'électrolyte facilitant ainsi le déplacement des ions oxydes à travers les deux phases et par conséquent une amélioration de la conductivité ionique. Il a été distingué que les énergies d'activation sont améliorées ainsi ce qui montre l'amélioration des propriétés de l'électrode et de l'électrolyte à haute température.

### Conclusion

Cette partie de la thèse était consacrée à l'étude des différentes couches interfaciales à base d'oxyde de Cérium dopé au Gadolinium, Yttrium et Indium afin de qualifier ses propriétés dans les piles à combustibles à haute température, une analyse par spectroscopie d'impédances électrochimique été fait, en se basant sur l'utilisation de CGO 90% comme électrolyte d'étude. L'influence de la couche interfaciale sur les propriétés électrochimiques de la cathode  $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$  a été, également, étudié. Les résultats obtenus sont :

- Premièrement l'étude de l'électrolyte CGO seule sans dépôts de couche interfaciale par spectroscopie d'impédances électrochimique est menée. Puis les énergies d'activation sont calculées à partir du diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique.
- La deuxième partie traite l'étude des couches interfaciales, l'analyse par DRX a été réalisé afin de pouvoir déterminer et identifier les phases pouvant être produites après test de la réactivité chimique entre la couche interfaciale et l'électrolyte CGO. Cette étude a montré la stabilité chimique des deux composants en contact à haute température (**1000 °C**). De plus, les images MEB confirment la non réactivité des couches interfaciales avec le CGO utilisé comme électrolyte. L'épaisseur des couches déposées a été également déterminé par MEB située entre 1,5 et 6  $\mu\text{m}$  selon la nature de la couche déposée. Dans cette même partie, la spectroscopie d'impédances électrochimique des cellules formées

par l'assemblage des couches synthétisé et électrolyte en utilisant le Platine comme cathode ont permis la détermination des propriétés électrochimiques des couches interfaciales ainsi de calculer leurs énergies d'activation. Nous avons pu montrer que cette nouvelle architecture permet d'améliorer les propriétés électrochimiques de telle cellule.

- Dans la troisième partie, les propriétés électrochimiques du matériau de cathode LSNC001 en présence des couches interfaciales ont été étudiées, pour lesquels des images MEB ont été réalisées dans le but de voir la formation des couches isolantes qui résultent de la réactivité chimique entre les couches et la cathode et dont la stabilité chimique et la non-réactivité ont été constatées. L'analyse DRX des mélanges des couches interfaciales et de cathode ont montré aussi la stabilité chimique de ces derniers en confirmant l'absence des pics de nouvelles phases formées pendant un frittage à la température de 1000 °C pendant 72 heures. La spectroscopie d'impédance électrochimique des cellules en présences de LSNC001 a permis la détermination de résistances de polarisation de la cathode et par la suite le calcul des ASR de LSNC001 dont une meilleure valeur de ASR pour le matériau LSNC001 a été obtenu lors del'utilisation des couches interfaciales CII et CGYI3 ce qui en ferait un candidat prometteur pour améliorer l'interface cathode/électrolyte des piles à combustible à haute température.

### Références

- [1] M. Cheriti, A. Kahoul, Double perovskite oxides  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (M = Fe and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 135-141.
- [2] M. Sato, M. Ohta, M. Sakaguchi, Effect of carbon dioxide on electrochemical stability of gas diffusion electrodes in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 35(1990)945-950.
- [3] Laurence Geniès-Bultel, Réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [4] A. Behloul, Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC +  $\text{MnO}_2$  comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn- $\text{MnO}_2$ , Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas-Setif(2011).
- [5] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley and Sons, New York, (1992) 121-112.
- [6] E. Yeager, *Electrocatalysts for  $\text{O}_2$  reduction*, *Electrochimica Acta*, 29(1984)1527-1537
- [7] S. Amira, M. Ferkhi, M. Belghobsi, A. Khaled, F. Mauvy, J.C. Grenier, Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of a new  $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4 \pm \delta}$  material as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Ionics*, 25 (2019)3799-3807.
- [8] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Ruis, S. Touzain, B. Tribollet, *Electrochim Acta* 43 (1996) 1891.
- [9] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1413-1422.
- [10] X. Xiao, X. Li, G. Yu, J. Wang, G. Yan, Z. Wang, H. Guo, *FeCo<sub>x</sub> Alloy Nanoparticles Encapsulated in Three-dimensionally Ndoped Porous Carbon/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites as Bifunctional Electrocatalyst for Zinc-Air Battery*. *J. Power Sources*, 438(2019) 227019.
- [11] S. Li, W. Chen, H. Pan, Y. Cao, Z. Jiang, X. Tian, X. Hao, T. Maiyalagan, Z.-J. Jiang, *FeCo Alloy Nanoparticles Coated by an Ultrathin N-Doped Carbon Layer and Encapsulated in Carbon Nanotubes as a Highly Efficient Bifunctional Air Electrode for Rechargeable Zn-Air Batteries*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7(2019)8530-8541.

- [12] C. Li, M. Wu, R. Liu, High-performance Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Zinc-Air Batteries over Mesoporous Fe/Co-N-C Nanofibers with Embedding FeCo Alloy Nanoparticles. *Appl. Catal., B*, 244(2019) 150-158.
- [13] J.Liu, T. He, Q. Wang, Z. Zhou, Y. Zhang, H. Wu, Q. Li, J. Zheng, Z. Sun, Y. Lei, J.Ma, Y. Zhang, Confining Ultrasmall Bimetallic Alloys in Porous N-Carbon for use as Scalable and Sustainable Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7(2019),12451-12456.
- [14] A.Samanta, C.R. Raj, Bifunctional Nitrogen-Doped Hybrid Catalyst Based on Onion-Like Carbon and Graphitic Carbon Encapsulated Transition Metal Alloy Nanostructure for Rechargeable Zinc-Air Battery. *J. Power Sources* 455(2020) 227975.
- [15] X. Hao, Z. Jiang, B. Zhang, X. Tian, C. Song, L. Wang, T. Maiyalagan, X. Hao, Z-J. Jiang, N-Doped Carbon Nanotubes Derived from Graphene Oxide with Embedment of FeCo Nanoparticles as Bifunctional Air Electrode for Rechargeable Liquid and Flexible All-Solid-State Zinc-Air Batteries. *Adv. Sci*, 8(2021) 2004572.
- [16] F. Kong, Y. Qiao, C. Zhang, R. Li, T. Cheng, A. Kong, Y. Shan, Bimetallic Ni-Co Composites Anchored on a Wool Ball-like Carbon Framework as High-efficiency Bifunctional Electrodes for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Catal. Sci. Technol*, 9(2019)3469-3481
- [17] A. Samanta, A. Ghatak, S. Bhattacharyya, C.R. Raj, Transition Metal Alloy Integrated Tubular Carbon Hybrid Nanostructure for Bifunctional Oxygen Electrocatalysis. *Electrochim. Acta* 348(2020) 136274.
- [18] A. Kundu, A. Samanta, C.R. Raj, Hierarchical Hollow MOF Derived Bamboo-like N-doped Carbon Nanotube-Encapsulated Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub> Alloy: An Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Zinc-Air Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(2021) 30486-30496
- [19] C. Chen, H. Su, L-N. Lu, Y -S. Hong, Y. Chen, K. Xiao, T. Ouyang, Y. Qin, Z -Q. Liu, Interfacing Spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCo Alloy Derived N-doped Carbon Nanotubes for Enhanced Oxygen Electrocatalysis. *Chem. Eng. J.* 408(2021) 127814.
- [20] H.Wu, M. Zeng, Z. Li, X. Zhu, C. Tian, C. Xia, L. He, S. Dai, Coupling FeNi Alloys and Hollow Nitrogen-Enriched Carbon Frameworks Leads to High-performance Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Sustain. Energy Fuels* 3(2019)136-141.

- [21] Y. Hu, Y. Lu, X. Zhao, T. Shen, T. Zhao, M. Gong, K. Chen, C. Lai, J. Zhang, H.L. Xin, D.Wang, Highly Active N-doped Carbon Encapsulated Pd-Fe Intermetallic Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction. *Nano Res.* 13(2020) 2365-2370.
- [22] M.Wang, T. Qian, J. Zhou, C. Yan, An Efficient Bifunctional Electrocatalyst for a Zinc-Air Battery Derived from Fe/ N/C and Bimetallic Metal-Organic Framework Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9(2017) 5213-5221.
- [23] Y. Guo, P. Yuan, J. Zhang, Y. Hu, I.S. Amiin, X. Wang, J. Zhou, H. Xia, Z. Song, Q. Xu, S. Mu, Carbon Nanosheets Containing Discrete Co-N<sub>x</sub>-By-C Active Sites for Efficient Oxygen Electrocatalysis and Rechargeable Zn-Air Batteries. *ACS Nano* 12( 2018) 1894-1901.
- [24] P.Yu, L. Wang, F. Sun, Y. Xie, X. Liu, J. Ma, X. Wang, C. Tian, J. Li, H. Fu, Co Nanoislands Rooted on Co-N-C Nanosheets as Efficient Oxygen Electrocatalyst for Zn-Air Batteries. *Adv. Mater.* 31( 2019) 1901666.
- [25] H. Luo, W –J. Jiang, S. Niu, X. Zhang, Y. Zhang, L –P. Yuan, C. He, J –S. Hu, Self-Catalyzed Growth of Co-N-C Nanobrushes for Efficient Rechargeable Zn-Air Batteries, *Small*, 16(2020) 2001171.
- [26] A.Samanta, C.R.Raj, Oxygen Electrocatalysis with Mesoporous Co-N-C Catalysts: towards Understanding the Active Site and Development of Rechargeable Zn-Air Batteries, *ChemElectroChem* ,7(2020)2877-2887.
- [27] M.Ferkhi, M. Rekaika, A.Khaled, M. Cassir, J.J. Pireaux , Neodymium nickelate Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>4±δ</sub> (x and y = 0 or 0.05) as cathode materials for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* ,229(2017)281–290.
- [28] S. Amira, Mosbah Ferkhi, A.Khaled, F. Mauvy, J.C. Grenier, L. Houssiau, J.J. Pireaux, Carbon-based lanthanum nickelate material La<sub>2-x-y</sub>Nd<sub>x</sub>Pr<sub>y</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (x = 0, 0.3, and 0.5; y = 0 and 0.2) as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media, *Ionics* 25 (2019) 3809–3822.
- [29] P. Ramos-Alvarez, M. E. Villafuerte-Castrejo, G. González, M. Cassir, C. Flores-Morales, J. A. Chávez-Carvayar, Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J Mater Sci* 52 (2017) 519–532.
- [30] V. Dusastre , J.A. Kilner, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics* 126 (1999) 163–174.

- [31] I. Reiss, D. Braunshtein, D.S. Tannhauser, Density and Ionic Conductivity of Sintered  $(\text{CeO}_2)_{0.82}(\text{GdO}_{1.5})_{0.18}$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 64 (1981) 479-485.
- [32] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (2) (1998) 357.
- [33] B.Philippeau, F.Mauvy, C.Mazataud, S.Fourcade, J.C.Grenier, Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr and Nd) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  electrolytes, *Solid State Ionics*, 249(2013)17-25.
- [34] E. Ballee, A. Ringuede, M.I Cassir, M. Putkonen, L. Niinisto, Synthesis of a Thin-Layered Ionic Conductor,  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , by Atomic Layer Deposition in View of Solid Oxide Fuel Cell Applications, *Chemistry of Materials* 21(2009) 4614–4619.
- [35] E.Gourba, A. Ringuede, M.Cassir, J. Paivasaari, J. Niinisto, M.Putkonen, L. Niinisto, Proceedings of the 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells; Paris, April 27-May 2, 2003; Singhal, S.C., Dokiya, M., Eds, The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 7(2003)267-274.
- [36] L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martí, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López, LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spraypyrolysis, *Journal of the European Ceramic Society*, 38(2018) 1647-1653.
- [37] R. K. Sharma, S.K. Cheah, M.Burriel, L. Dessemond, J.M. Bassat, E.Djurado, Design of  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  SOFC cathodes: a compromise between electrochemical performance and thermodynamic stability, *Journal of Materials Chemistry A*, 1-3(2012)1-25.
- [38] Sabah Amira, Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux de cathode à basse et à haute température, Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2021).

Ce chapitre de thèse est consacré à l'étude des matériaux de la famille de Nickelâtes utilisés comme capteurs électrochimiques des médicaments comme : Paracétamol (PCM) et du Diclofinac (DIC) dans une solution simulé au sang PBS à pH neutre. La présence de ces molécules à fortes doses peut causer divers symptômes dans le corps humain, ce qui nécessite un suivie une détection de leurs accumulation aux organes. La détection de ces molécules a été réalisée en utilisant les méthodes électrochimiques tel que : la voltamétrie cycliques, les méthodes à ondes carrés et les impédances électrochimiques. Tout d'abord, la concentration minimale à détecter doit être déterminée par la voltammétrie cyclique dans des solutions à différentes concentrations, puis les phénomènes qui contrôlent ces réactions seront étudiés. Le pouvoir des deux capteurs à capter les deux médicaments à la fois par les deux biocapteurs ont été suivis par les méthodes à ondes carrés. Enfin, les limites de détection sont également déterminées. Dans cette partie, les résultats des études par spectroscopie d'impédance sont exploités.

### IV.1.Préparation des Electrodes

Les électrodes étudiées sont sous forme d'une pâte permettant la réalisation des études électrochimique. La pâte, donc, est préparée à base des matériaux de Nickelâtes de Lanthane et Praséodyme élaborés précédemment et le Noir de Carbone (Vulcon XC-72) en respectant le rapport des deux poudres suivant : 1/4 (W :W ). Les deux poudres sont, ensuite, homogénéisées en ajoutant de l'Ethylène Glycol [1]. La pâte se transmet dans des tubes capillaires liés à un fil de Platine pour assurer la connexion (passage du courant) entre la surface des matériaux (une surface de  $0.0301 \text{ cm}^2$ ) ou se passe la réaction (échange d'électron par la réaction d'oxydoréduction du médicament à la surface de l'électrode de travail).

### IV.2. Mesures Electrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisés afin d'étudier le comportement électrochimique et de définir les caractéristiques électrochimiques en déterminant les limites de détection des médicaments par les deux électrocatalyseurs. Les mesures électrochimiques ont été effectuées par un Voltalab de type PGZ301.

La voltammétrie cyclique est effectuée dans un intervalle de potentiel entre -0,4 et 0,8 V/Ag-AgCl à des vitesses de balayage comprises entre 15 et 100 mV/S.

Les mesures électrochimiques sont suivies des mesures d'impédance électrochimiques afin d'identifier le circuit équivalent simulé pour ces réactions chimiques dont les conditions utilisées sont une amplitude de 10 et un intervalle de fréquence entre [10 KHz-10 MHz].

Les mesures ont été faites dans des solutions tampon (PBS) de pH égal à 7 et un montage électrochimique à trois électrodes dont la contre électrode est en platine avec une surface de 1 cm<sup>2</sup> l'électrode de référence est de Ag-AgCl dans KCl saturé, sachant que toutes les mesures ont été faites à une température ambiante (25°C).

### IV.2.a. Voltammétrie Cyclique (CV)

Le comportement électrocatalytique des électrodes modifiées (L2NO+CB et P2NO+CB) a été étudié par la technique CV pour des molécules individuelles PCM et DIC à différentes concentrations et à différentes vitesses de balayage. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une gamme de potentiel comprise entre -400 et 800 mV / Ag/AgCl.

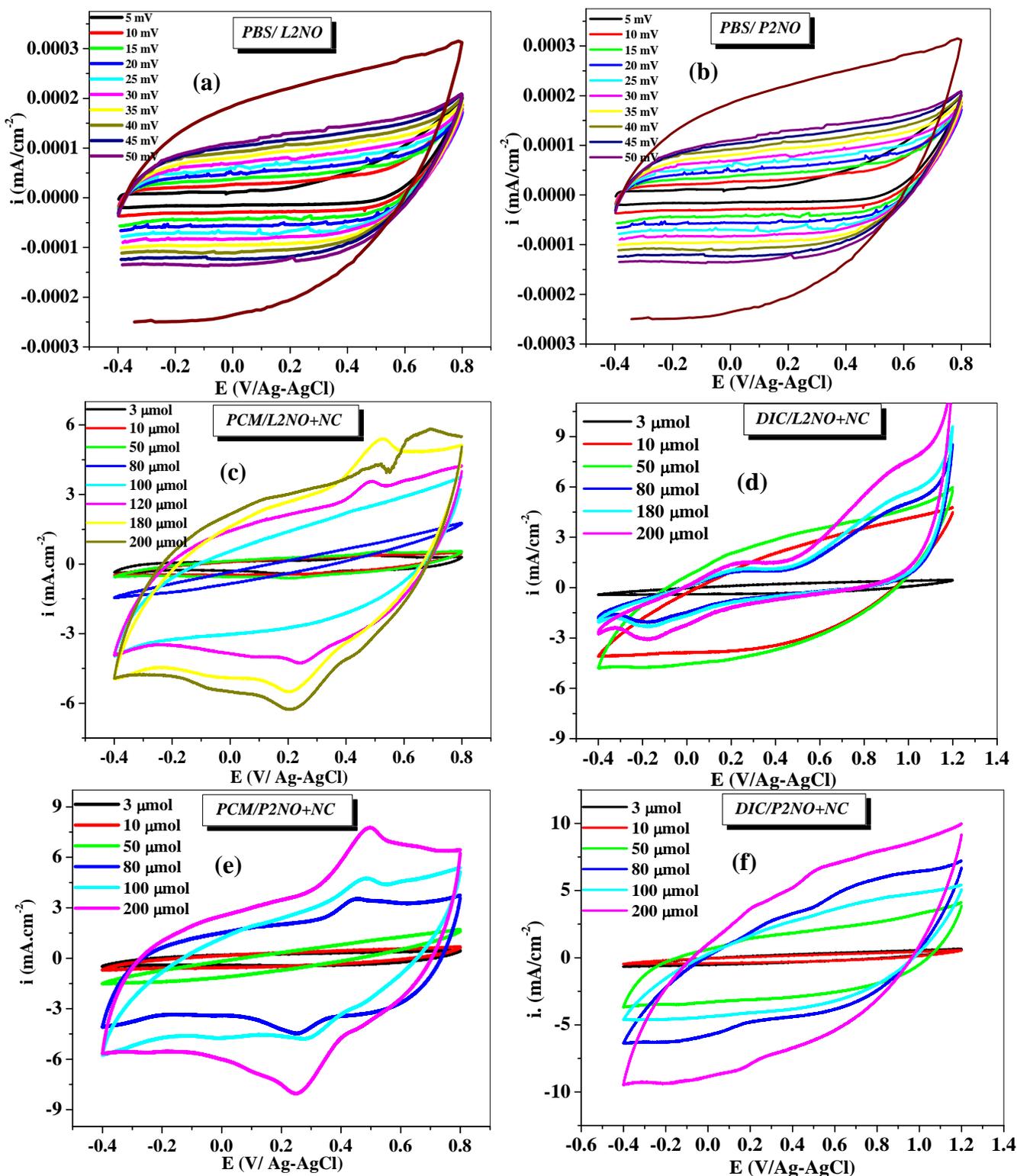
Dans un premier temps, les études électrochimiques ont été réalisées sur des échantillons dits blancs en présence, uniquement, de la solution PBS. Comme il a été montré sur la **Figure IV.1.a** et **b**, aucun pic n'a été détecté dans le cas de la solution PBS seule, ce qui indique la stabilité du milieu étudié dans les conditions des mesures et, par conséquent, l'absence des réactions d'oxydoréduction dans la solution PBS.

De plus, les **Figures IV.1.c, d, e** et **f** montrent les tracés des courbes voltampérométriques en présence des molécules des deux médicaments PCM ou DIC sur les deux électrodes modifiées des (matériaux + le noir de carbone : L2NO + NC et P2NO + NC) et à différentes concentrations. Les courbes enregistrées montrent l'apparition de deux pics d'oxydation et de réduction du PCM sur les deux électrocatalyseurs. Le pic d'oxydation du PCM est situé à environ 0,5 V vs. Ag/ AgCl sur les deux électrodes modifiées signifiant une cinétique favorable de transfert de charge sur ces deux électrodes (**Figure IV.1.c, e**). Le pic à 0,25 V/Ag-AgCl montre le pic de réduction du PCM sur les deux électrodes.

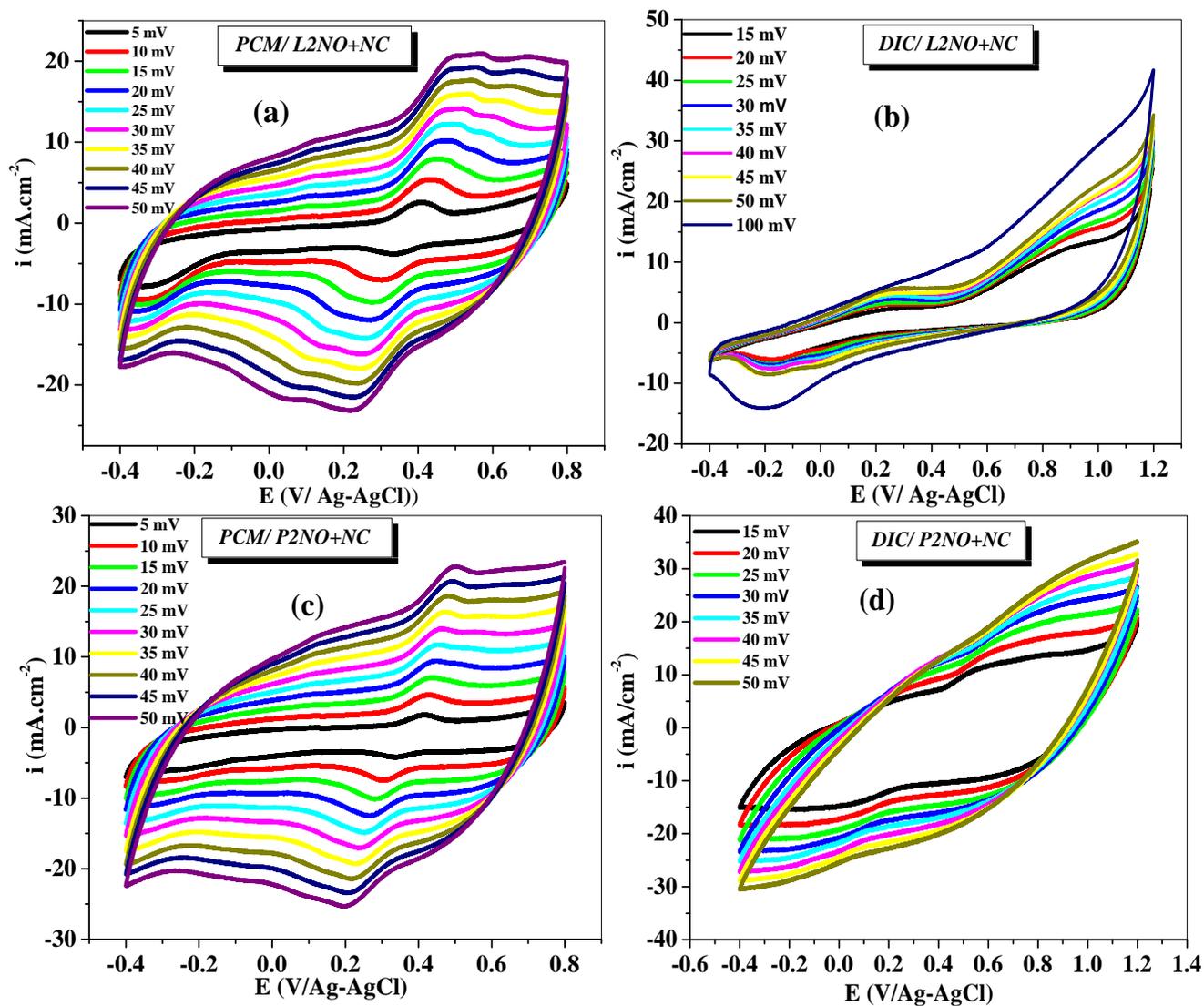
La détection du DIC a été remarquée, aussi, sur les deux électrodes modifiées en faisant apparaître les deux pics d'oxydations et de réduction du Diclofinac (**Figure IV.1.d, f**). Le premier pic

d'oxydation est observé vers un potentiel de 0.78V vs.Ag/AgCl sur les deux électrocatalyseurs et le pic de réduction apparait à un potentiel de -0.1V vs.Ag/AgCl.

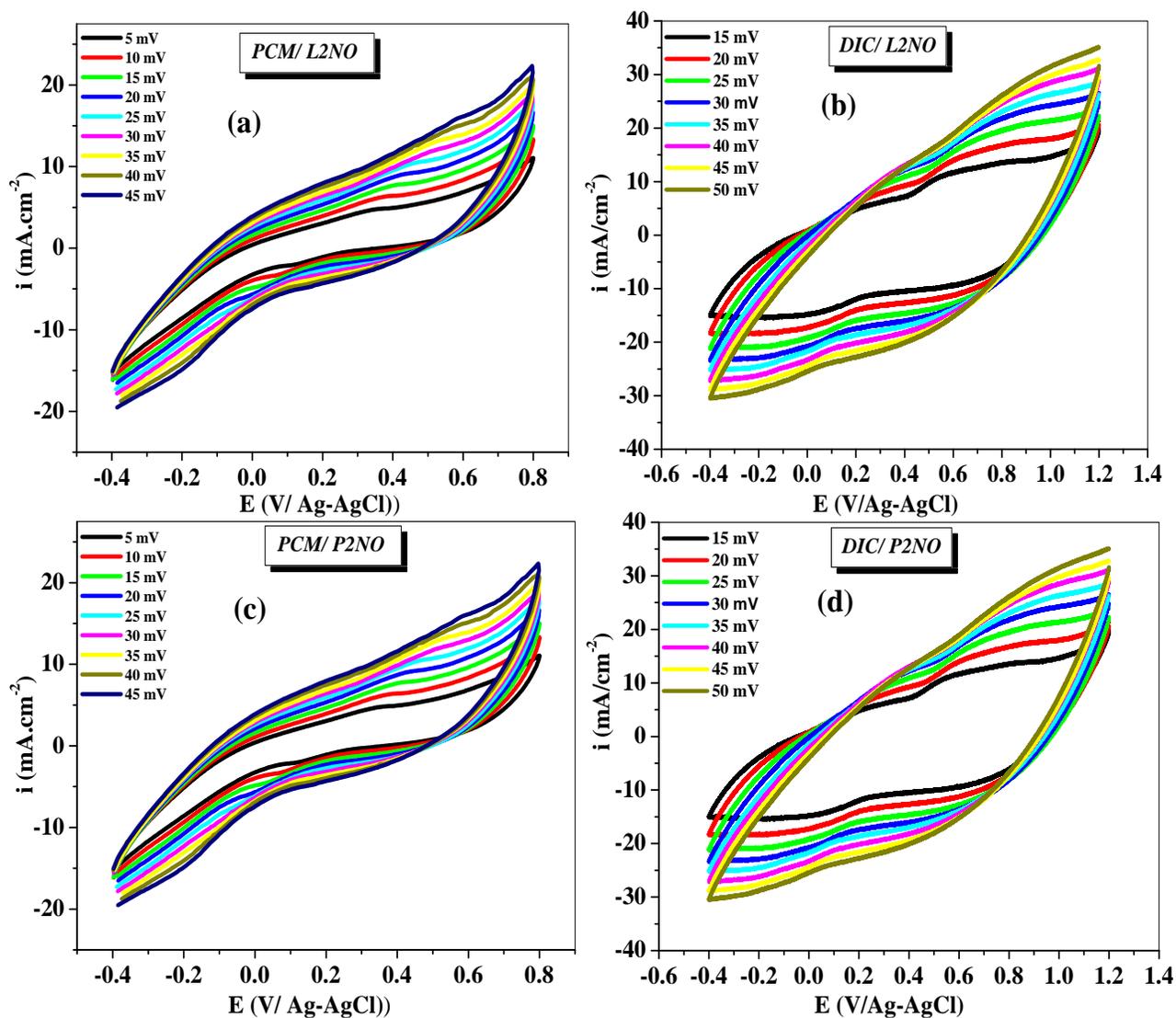
Le tracé de différentes concentrations (**3 $\mu$ M-200 $\mu$ M**) de PCM et du DIC permet de déterminer la plus faible concentration détectée par les électrodes modifiées dont on remarque une détection du PCM à une concentration de **3  $\mu$ M** dans le cas des deux électrodes et que la détection du DIC à été observé à une concentration de **5  $\mu$ M**.



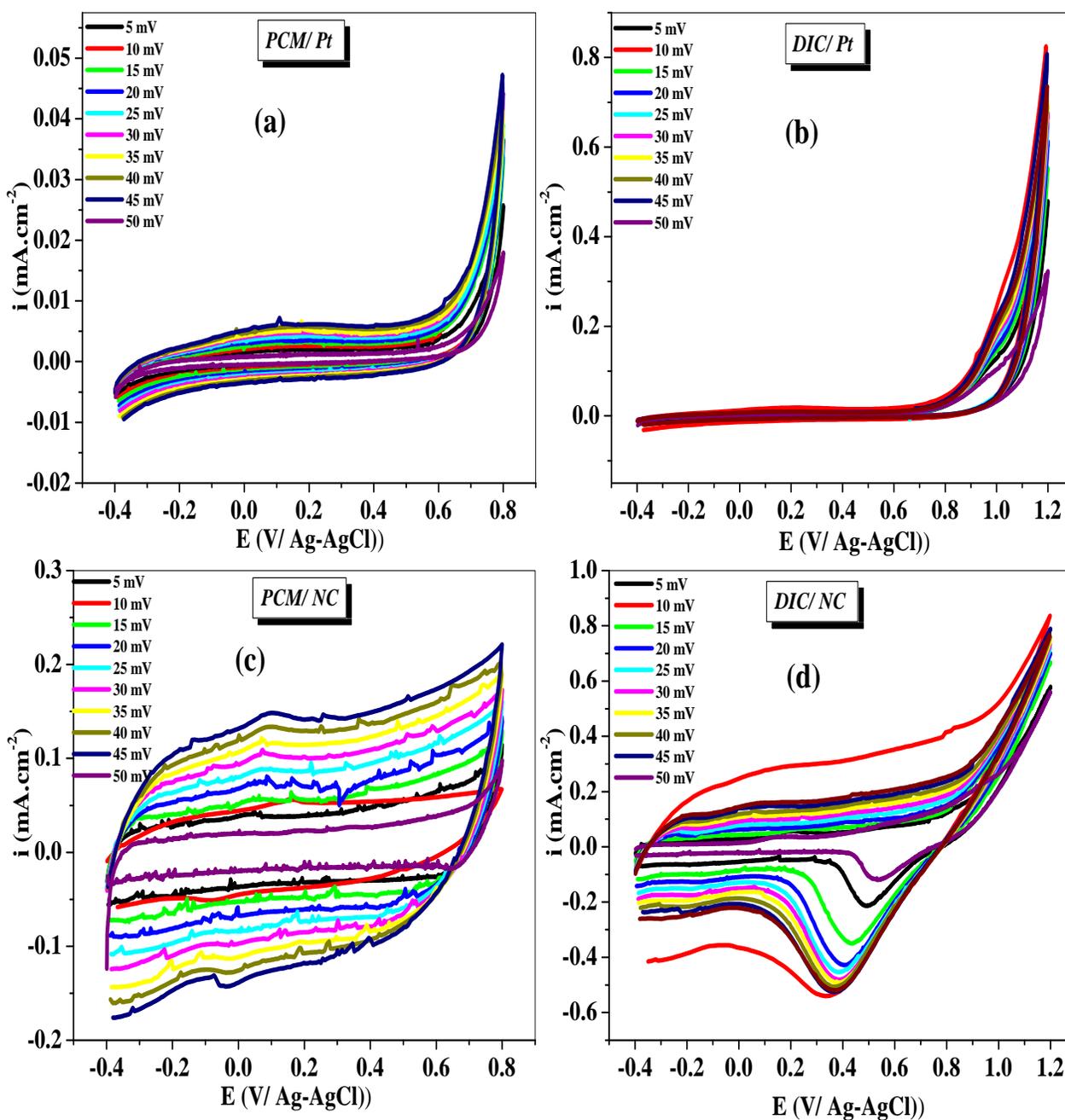
**Fig.IV.1.** Voltammogrammes cycliques de : a) L2NO, b) P2NO dans du PBS 0,1 M (pH 7,0), c,d) L2NO+NC dans du PBS 0,1 M (pH 7,0) à différentes concentrations de paracétamol et de diclofinac à 25 mV/s. ,e,f) P2NO+NC dans du PBS 0,1 M (pH 7,0) à différentes concentrations de paracétamol et de diclofinac à 25 mV/s.



**Fig. IV.2.** Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/L2NO+NC, b) DIC/L2NO+NC ; c) PCM/P2NO+NC et d) DIC/P2NO+NC Variation du courant de pic en fonction du potentiel à concentration de 0.1mM et solution PBS.



**Fig. IV.3.** Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/L2NO, b) DIC/L2NO; c) PCM/P2NO et d) DIC/P2NO Variation du courant de pic en fonction du potentiel à concentration de 0.1mM et solution PBS.



**Fig. IV.4.** Voltammogrammes cycliques de : a) PCM/Pt, b) DIC/Pt ; c) PCM/NC et d) DIC/NC  
 Variation du courant de pic en fonction du potentiel à différents vitesses de Balayage à concentration de 0.1mM et solution PBS.

D'après les tracés des voltammogrammes cyclique représentés dans les **Figures IV.2, 3 et 4** pour la concentration de **0.1mM** et à différentes vitesses de balayage, on constate une augmentation du courant du pic en fonction de la vitesse de balayage pour tous les matériaux étudié et que le courant suit la relation de Randles–Sevcik (**Eq. IV.1**):

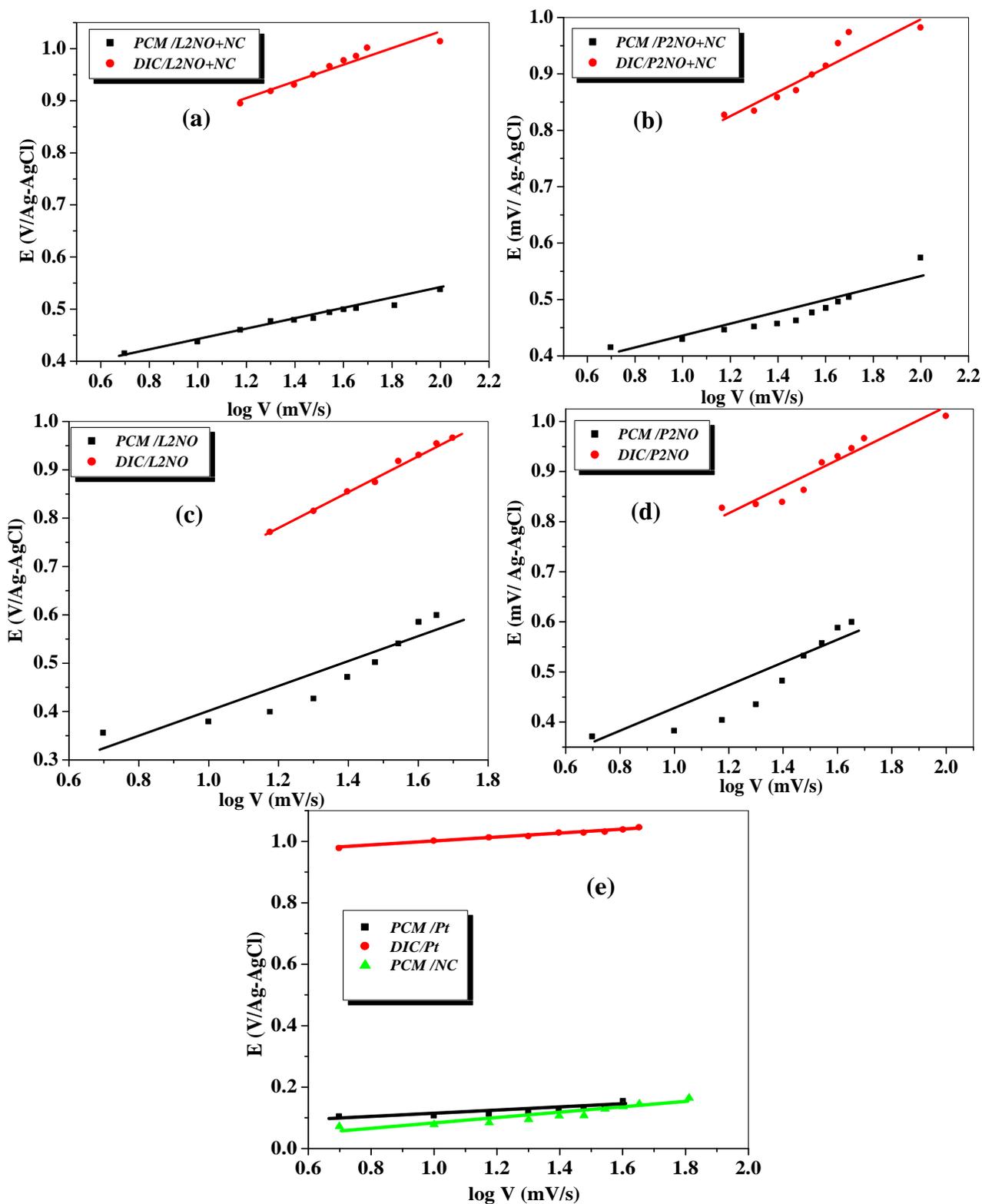
$$I_p = 2.69 * 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Où :  $I_p$  est le courant du pic en ampères,  $n$  le nombre d'électrons transférés dans la réaction redox (généralement  $1e^-$ ),  $A$  la surface de l'électrode en  $cm^2$ ,  $D$  le coefficient de diffusion en  $cm^2/s$ ,  $C$  la concentration en  $mol/cm^3$  et  $v$  est la vitesse de balayage en  $V/s$ .

Les tracés des courbes pour la détection du PCM et DIC sur les matériaux L2NO+NC, P2NO+NC, L2NO et P2NO sans NC montrent que le courant de pic de détection des deux molécules sont proches et que le NC sert à augmenter la surface de détection et non pas pour améliorer le courant d'oxydation de PCM et DIC. Les tracés des voltammogrammes de PCM et de DIC sur le Noir de Carbone et le fil de Platine montre la présence d'un pic d'oxydation du PCM sur les deux matériaux avec une faible densité de courant avec un potentiel 0.2 et 0.1 V vs. Ag/AgCl sur le Pt et NC respectivement. Ce qui signifie que les pics détectés sont lié à l'oxydation du PCM et DIC sur L2NO+NC, P2NO+NC, L2NO et P2NO et par conséquent le pouvoir de détection des matériaux synthétisé (L2NO et P2NO).

Quant aux Platine et Noir de Carbone, à partir de la **Fig. IV 4**, les pics d'oxydation et de réduction du PCM et DIC sur ces deux electrocatalyseurs (Pt et Noir de Carbone) dont on remarque l'apparition des deux pics d'oxydation du PCM sur les deux electrocatalyseurs. Par contre l'obtention d'une oxydation du DIC sur le Platine seulement et le Noir de carbone n'avait qu'un pic de réduction. (**FigureVI.4.c,d**).

A partir de ces résultats, on peut conclure que la caractéristique du courant de pic de l'oxydation des molécules PCM et DIC dépend largement de la nature de l'électrocatalyseur utilisé. Et que les matériaux non modifiés et modifiés L2NO et P2NO et L2NO + NC et P2NO + NC respectivement montrent les valeurs les plus élevées de courant de pic, ce qui signifie une amélioration remarquable dans leurs performances électrochimiques. L'augmentation de la surface spécifique conduit, ainsi, à une adsorption des molécules en augmentant la capacité adsorbée et par conséquent un courant de pic d'oxydation plus élevé.



**Fig. IV.5.** Variation du potentiel en fonction du logarithme de la vitesse de balayage de PCM et DIC sur d : a) L2NO+NC, b) P2NO+NC ; c)L2NO, d) P2NO et e) NC et Pt.

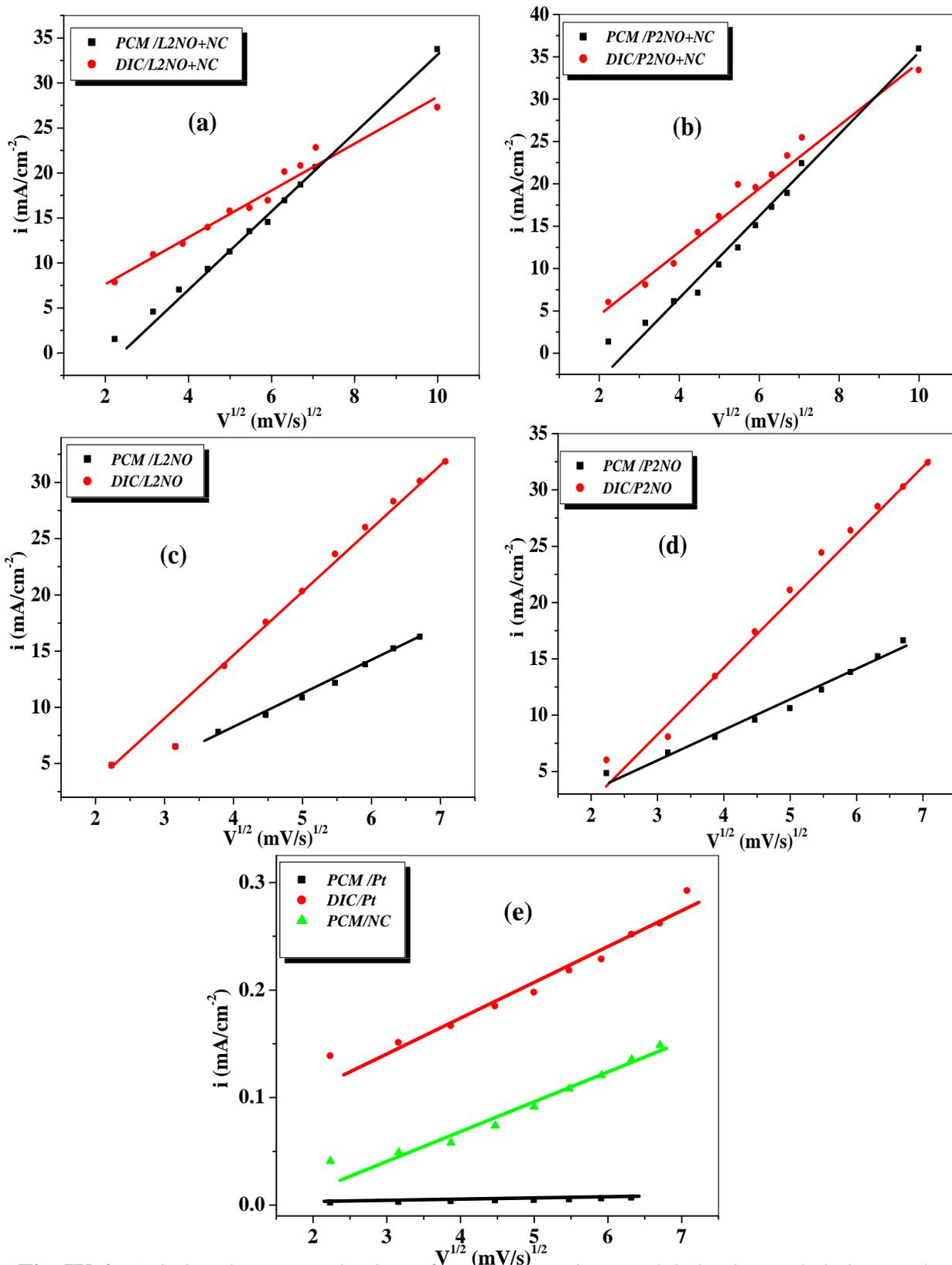


Fig. IV.6. Variation du courant de pic en fonction de racine carré de la vitesse de balayage de PCM et DIC sur d : a) L2NO+NC, b) P2NO+NC ; c)L2NO d) P2NO et e) NC et Pt.

Effets des vitesses de balayage sur l'oxydation électrocatalytique du PCM et du DIC sur L2NO + NC et P2NO + NC étaient étudiés avec des vitesses de balayage de 5 à 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  par la voltammétrie cyclique et sont présentés dans la **Figure IV.5**. Il est à noter qu'il y est une augmentation linéaire du courant du pic pour les deux molécules avec l'augmentation de vitesse de balayage. Les **Figures IV.5.a** et **b** indiquent que le processus d'oxydation à la surface des électrodes a été contrôlé par la diffusion [2–5]. Notez que, selon les **Figures IV.5.c, d** et **e**, sur L2NO, P2NO, Pt et NC, le mécanisme est, lui aussi, piloté par un mécanisme de diffusion pur expliqué par des variations linéaires du courant de pic en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

Un léger décalage insignifiant des valeurs potentielles (**Figure IV. 6**) est probablement dû aux accumulations des espèces à la surface des électrocatalyseurs provoquant une lente transformation du système étudié. Les mêmes constatations peuvent être appliquées à d'autres électrocatalyseurs tels que L2NO, P2NO, Pt et NC (**Figure IV.6.c, d** et **e**).

### IV.2.b. Voltamétrie à Onde Carrée (SWV)

La détermination simultanée des molécules PCM et DIC dans le mélange a été vérifiée par la technique CV en maintenant plage de tension de 0,0 à 1400 mV vs. Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 25 mV/s. Pour une meilleure résolution et un courant de pic plus élevé, la voltamétrie à onde carrée (SWV) a été fait. Une expérience SWV contrôlée a été réalisée sur les électrodes : L2NO+NC, P2NO + NC, L2NO, P2NO, Pt et NC avec une concentration de DIC (0,1 mM) fixe, et une concentration variable de PCM de 3 à 200  $\mu\text{M}$  (**Figures IV 7.a, c, e, f** et **Figures IV 8.a et c**). Une expérience similaire a été menée en gardant la concentration de PCM (0,1 mM) fixe avec une concentration variable de DIC de 3 à 200  $\mu\text{M}$  (**Fig IV.7.b, d et 8.b, d, e et f**). Sur l'ensemble des électrocatalyseurs, comme il a été montré, la détection du PCM et du DIC en même temps s'explique par la présence des pics d'oxydation de ces deux médicaments.

Le DIC ne montre aucun pic d'oxydation sur le Noir de Carbone (**Figure IV. 8f**) signifiant que les autres électrocatalyseurs L2NO et P2NO contribuent positivement à sa détection. Le tracé de courants de pic en fonction de la concentration présentés, sous forme linéaire, permet ensuite de déterminer la limite de détection de chaque biocapteur. La première plage linéaire dans le cas des électrodes modifié (L2NO+NC et P2NO+NC) est, peut-être, apparue en raison de l'adsorption de

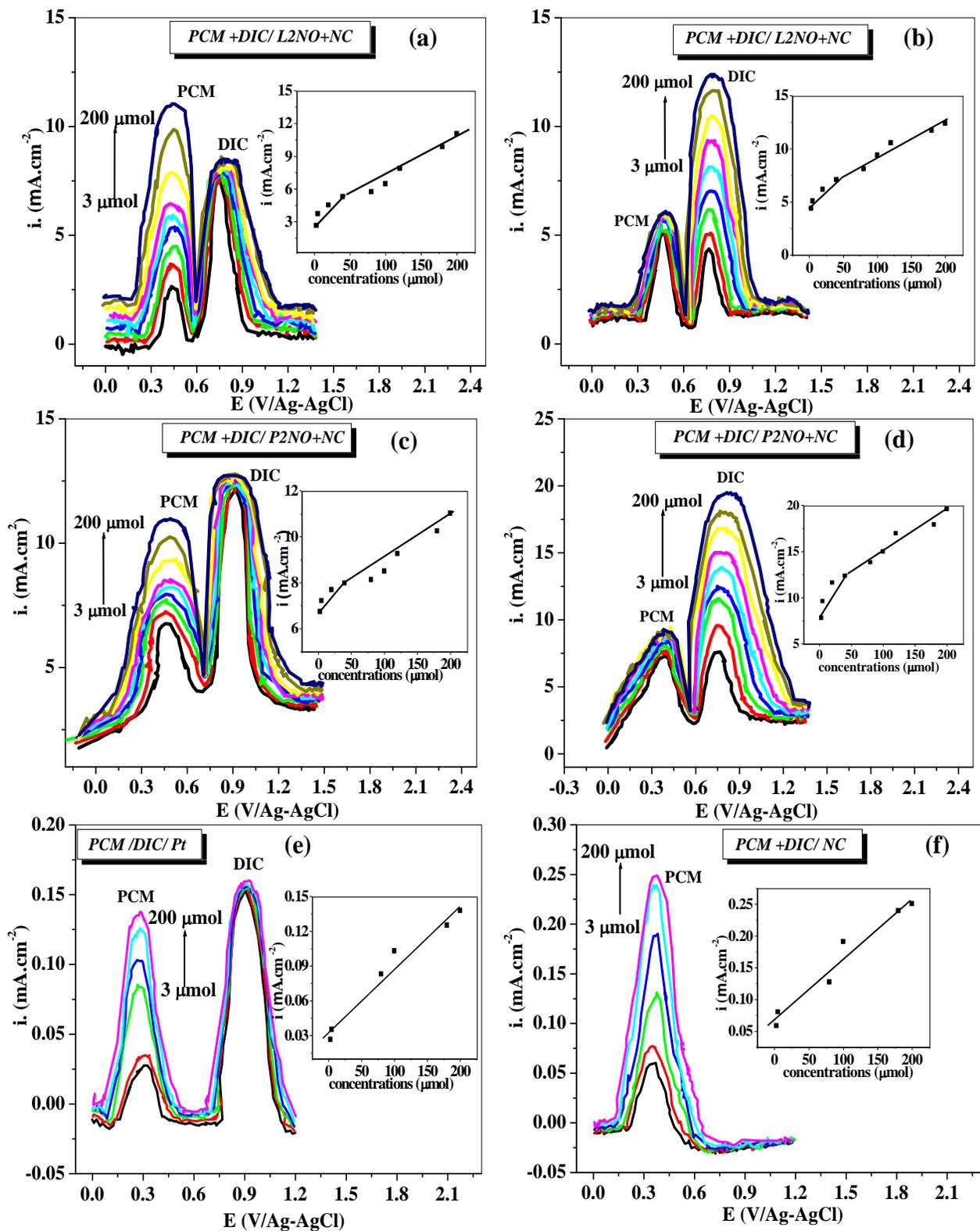
des molécules de PCM/DIC à la surface de l'électrode du capteur, tandis que la deuxième plage linéaire peut être due aux processus de diffusion sur la surface recouverte d'une monocouche des PCM/DIC. Ce phénomène est directement lié à l'augmentation de la surface de ces électrodes modifiées, ce qui n'est pas le cas pour les autres électrocatalyseurs. La diffusion simultanée des deux molécules peut avoir lieu. Les droites des courants de pic en fonction de la concentration obtenues permettent de calculer la limite de détection (LOD) des médicaments sur les différents électrocatalyseurs en utilisant l'équation [6,7]:

$$\text{LOD}=3S_b/b \quad (\text{Eq. IV.2}).$$

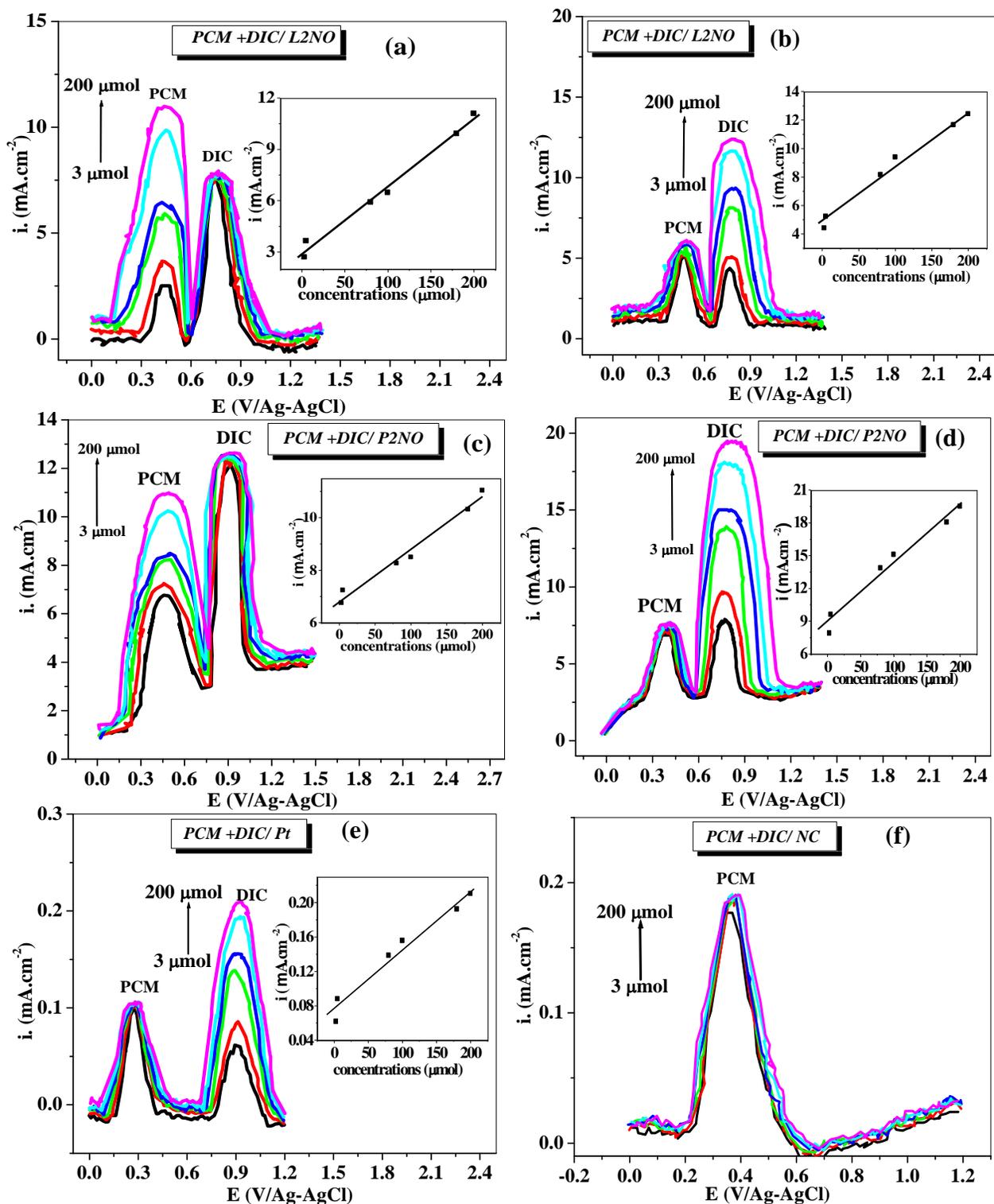
Où  $S_b$  : l'écart type de la valeur moyenne de voltammogrammes du Blanc.

Selon le **tableau VI.1**, à l'électrode L2NO + NC, la limite de détection minimale a été marquée 1,99  $\mu\text{M}$  et 2,32  $\mu\text{M}$  pour PCM et DIC respectivement. Quant aux électrodes P2NO + NC, la valeur est de 2,04  $\mu\text{M}$  et 2,37  $\mu\text{M}$ , respectivement.

Les courbes SWV ont pu montrer que la détection des médicaments PCM et DIC sont possibles avec de très petites concentrations favorisées dans le cas des matériaux synthétisés en présence de NC. Le NC est un matériau à haute surface spécifique, qui favorise l'adsorption de molécules à la surface des matériaux composites (L2NO+NC et P2NO+NC) en devenant un bon détecteur de molécules à fortes et à faibles quantités. Cette tendance est corroborée par le courant de pic pour chaque électrocatalyseur étudié dans ce travail et dans d'autres travaux publiés ailleurs (**tableau VI.1**). À cet égard, les matériaux synthétisés participent positivement par leurs propriétés électrochimiques et le NC contribue par sa grande surface spécifique favorisant l'interaction matière/médicament en augmentant la quantité de médicament adsorbé et entraînant, par conséquent, une valeur courant de pic d'oxydation élevé et à une large gamme de limites de détection.



**Fig. IV.7.** Voltamétries à onde carrée de différentes concentrations de PCM et de DIC, variation du courant en fonction des concentrations de : a) variation de PCM sur L2NO + NC, b) variation de DIC sur L2NO + NC, c) variation de PCM sur P2NO +NC, d) variation de DIC sur L2NO +NC, variation de PCM sur Pt et e) variation de PCM sur NC.



**Fig. IV.8.** Voltamétriques à onde carrée de différentes concentrations de PCM et DIC, variation du courant en fonction des concentrations de : a) variation de PCM sur L2NO, b) variation de DIC sur L2NO, c) variation de PCM sur P2NO, d) variation de DIC sur P2NO, variation de DIC sur Pt and e) variation de DIC sur NC.

**Tableau IV.1.** Courant du pic et la limite de détection (LOD) relie aux réactions d'oxydation du Paracétamol et Diclofinac sur les matériaux synthétisé et les autres électrocatalyseurs (\*\* ce travail).

Electrocatalysts	LOD of PCM drug ( $\mu\text{M}$ )	LOD of DIC drug ( $\mu\text{M}$ )	Middle	Linear range	current $\mu\text{A}$	Ref
f-MWCNT	0.6	-	PBS pH=8	3-300	0.7	[8]
Pyrolytic carbon	1.4	-	PBS pH=7	15-225	33	[9]
MWNTs/GCE	2.4	-	PBS pH=7.38	5-100	140	[10]
CCNMnps	0.6	-	PBS pH=3	NA	$1.2 \times 10^{-5}$	[11]
GI/GCE	2.7	-	0.1M PBS	10-500	55	[12]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GP	0.25	-	PBS pH=6	3-200	11	[1]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GP	0.3	-	PBS pH=6	3-160	11	[1]
MWCNT-IL-CCE	-	0.018	PBS pH=7	0.05-50	7	[13]
MWCNT/Cu(OH) <sub>2</sub>	-	0.04	PBS pH=8.2	0.18-119	0.35	[14]
TCPE	-	3.28	PBS pH=7	10-140	70	[15]
NHMN	-	3.17	0.1M NaOH	196-2650	900	[16]
AuNPs/MWCNT/GCE		0.02	PBS pH=7	0.03-200	10	[2]
L2NO	2.05	2.373	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=400 I(DIC)=900	**
P2NO	2.66	3.12	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=1200 I(DIC)=950	**
NC	3.72	/	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=56 I(DIC)=/	**
Pt	3.61	3.45	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=2 I(DIC)=138	**
L2NO+NC	1.99	2.32	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=800 I(DIC)=1000	**
P2NO+NC	2.04	2.37	PBS pH=7	3-200	I(PCM)=1000 I(DIC)=500	**

IV.2.c. Caractérisation par Spectroscopie d'Impédances Electrochimique

Les mesures électrochimiques sont suivies par des mesures d'impédances électrochimiques afin d'identifier le circuit équivalent simulés pour ces réaction d'oxydo-réductions, les conditions utilisées sont une amplitude de 10 et un intervalle de fréquence entre [100KHz-10mHz].

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été effectuées à la température ambiante dans une solution du PBS de pH égale à 7 et une concentration de 0.1mM du PCM et DIC.

La Figure IV.9 et 10 représente les diagrammes de Nyquist pour le PCM et DIC sur les deux matériaux L2NO et P2NO.

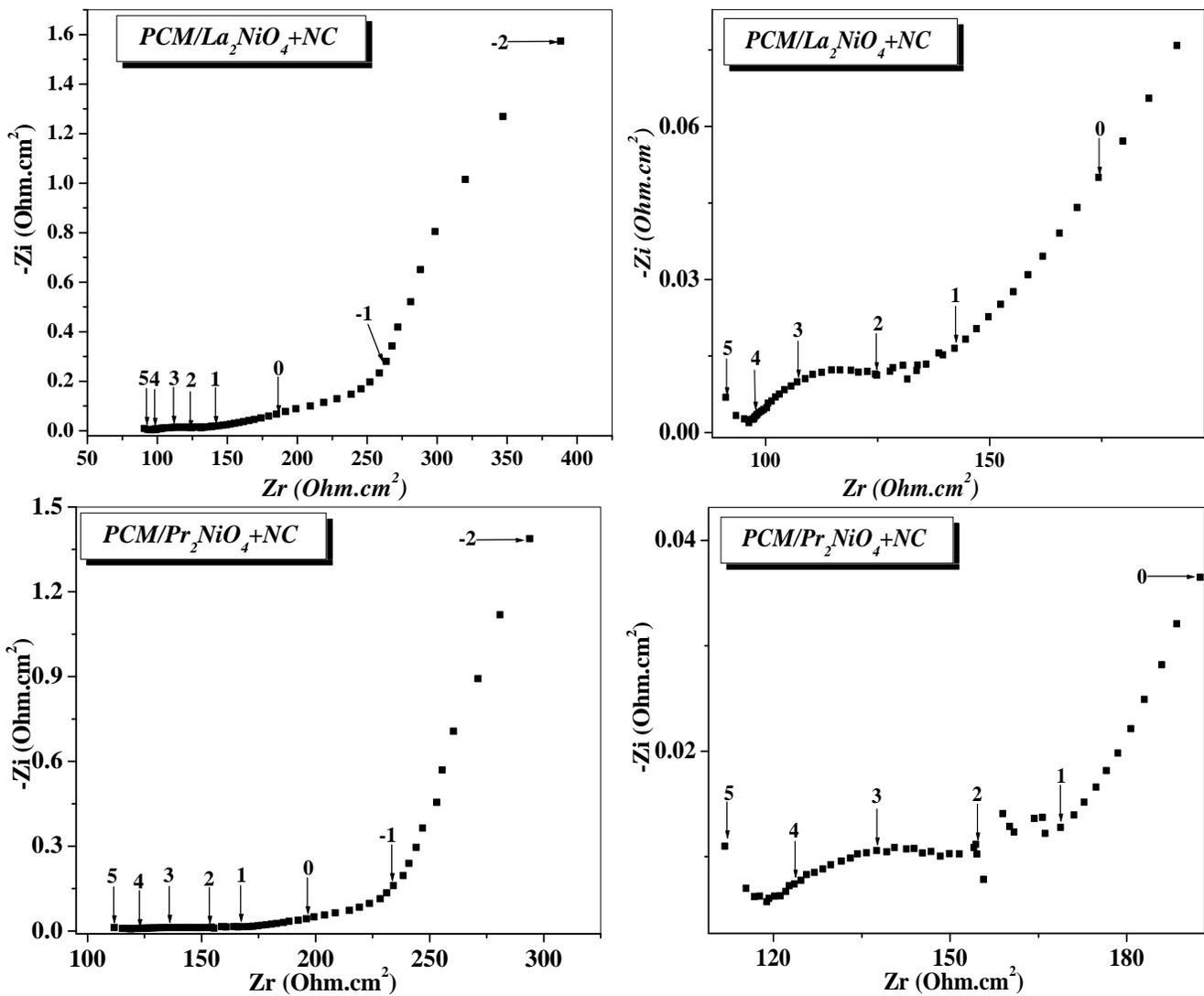


Fig. IV.9. Diagrammes de Nyquist pour le PCM sur les biocapteurs L2NO et P2NO.

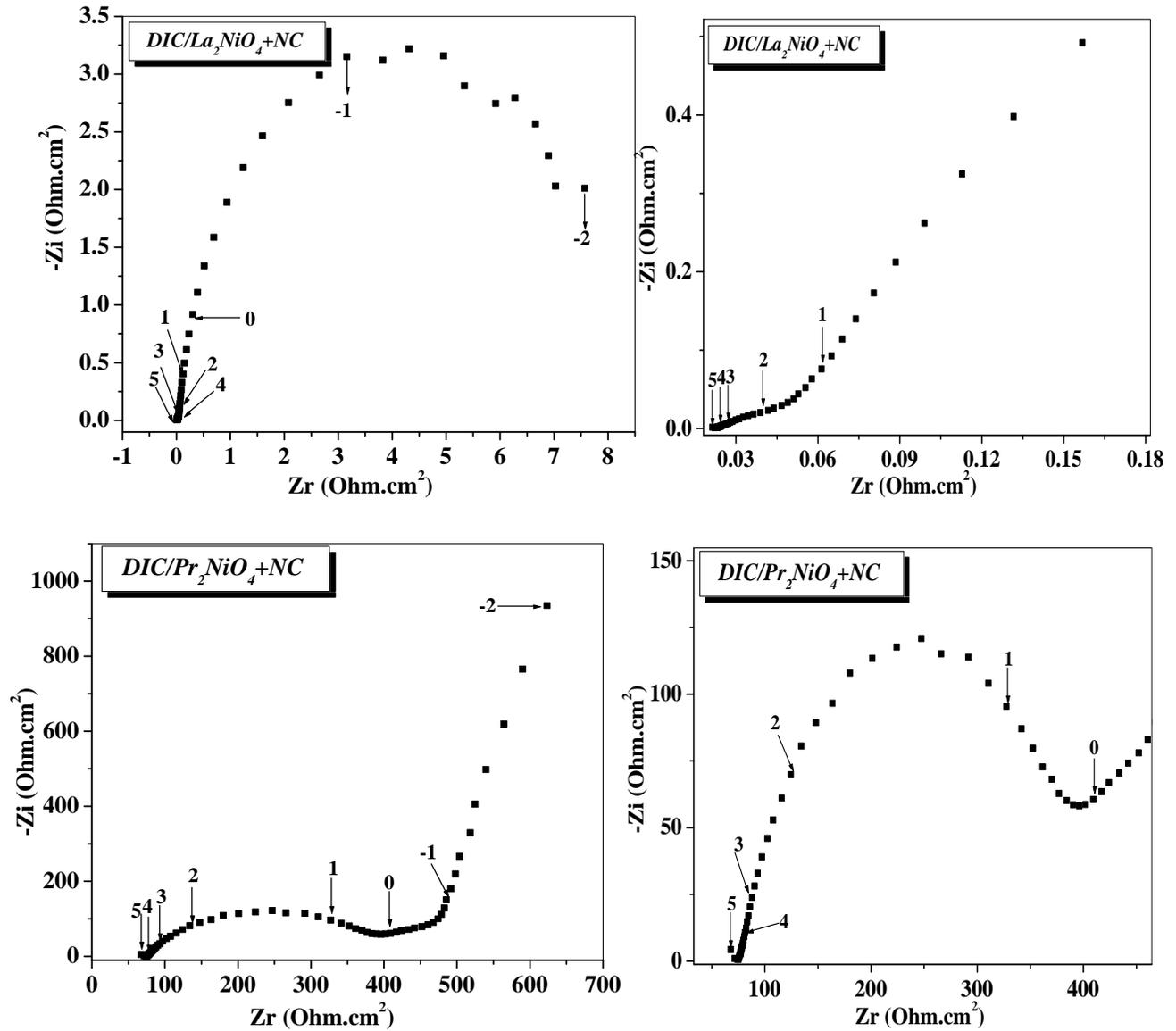
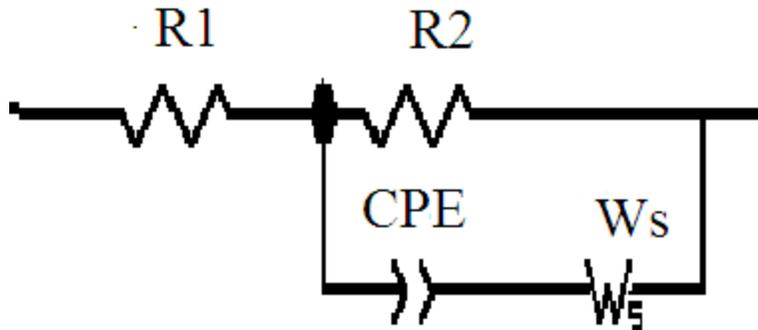


Fig. IV.10. Diagrammes de Nyquist pour le DIC sur les biocapteurs L2NO et P2NO.



**Fig. IV.11.** Circuit équivalent proposé pour les spectres d'impédances.

D'après l'allure des spectres d'impédances relatives à la détection des PCM et DIC sur les deux biocapteurs, on constate que le circuit équivalent proposé est représenté dans la **Figure VI.11**.

D'après **les figures IV.9, 10**, on constate l'obtention des courbes d'impédances identiques dans la gamme des fréquences  $10^6$ - $10^4$ , représenté par un demi-cercle de la résistance de l'électrolyte, cette demi-cercle est le même à cause de la nature de l'électrolyte. Le demi-cercle à moyenne fréquence représente le transfert de charge au niveau d'électrode dont la résistance traduit la réaction d'oxydation des deux molécules de **PCM** et **DIC** sur les deux biocapteurs **L2NO** et **P2NO** à la surface d'électrode et on remarque que les valeurs de résistances sont proches avec des valeurs aux alentours de  $300\text{Ohm.cm}^2$ .

Aux basses fréquences, on remarque l'obtention d'une ligne droite cela signifie un phénomène de diffusion associé à une adsorption des molécules de PCM et DIC à la surface d'électrodes [17-20], ces résultats sont en accord avec les résultats de voltammétrie cyclique (droite linéaire de courant en fonction de la racine carré de vitesse de balayage) qui indique que la réaction d'oxydation est régie par la diffusion accompagnée d'une adsorption.

### Conclusion

Dans cette partie de thèse, une étude préliminaire de deux électrocatalyseurs de nickelâtes ont été utilisés pour la détection des molécules de Paracétamol et Diclofinac dans une solution PBS de pH égale à 7 en utilisant les méthodes électrochimiques afin de pouvoir qualifier les caractéristiques des deux biocapteurs. Les résultats obtenus ont montré ce qui suit :

- ✓ La voltammétrie cycliques en présence du Paracétamol et du Diclofinac à différentes concentrations des médicaments sur les deux électrocatalyseurs a permis d'estimer les concentrations les plus basses que les deux détecteurs peuvent être détectés.
- ✓ La voltammétrie cyclique des médicaments sur les biocapteurs avec, sans le Noir de Carbone, du Platine et le Noir de Carbone seule à différentes vitesses de balayage a montré que l'oxydation de ces médicaments se fait selon un mécanisme de diffusion pure.
- ✓ Les études par voltammétrie cyclique à une concentration fixe 0.1 mM a montré que les capteurs à base de nickelâtes ont les meilleures valeurs de courants de pic. Les performances électrochimiques sont améliorées.
- ✓ L'utilisation de la voltammétrie à onde carré (SWV) en présence des deux médicaments simultanément, par la fixation de la concentration d'un médicament et en changeant l'autre, a permis de déduire le pouvoir de détection des biocapteurs et de déterminer la limite de détection des biocapteurs (Table. **IV.1**).

### Références

- [1] Y. Kumar, P. Pramanik, D. K.Das, Electrochemical detection of paracetamol and dopamine molecules using nano-particles of cobalt ferrite and manganese ferrite modified with graphite, *Heliyon*, 5 (2019) e02031.
- [2] A Afkhami, A Bahiraei, T Madrakian, Gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a sensitive voltammetric sensor for the determination of diclofenacsodium, *Materials Science and Engineering C*, 59 (2016) 168–176.
- [3] H. K. Maleh, M.Hatami, R. Moradi, M. A. Khalilzadeh, S.Amiri, H.Sadeghifar, Synergic effect of Pt-Co nanoparticles and a dopamine derivative in a nanostructured electrochemical sensor for simultaneous determination of N-acetylcysteine, paracetamol and folic acid, *MicrochimActa*, 183 (2016) 2957-2964.
- [4] S. Cheraghi, M.A. Taher, H. K.Maleh , R. Moradi, Simultaneous detection of nalbuphine and diclofenac as important analgesic drugs in biological and pharmaceutical samples using a pt:co nanostructure-based electrochemical sensor, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) B60-B65.
- [5] L. Gaolathe, R. Barik, S. C. Ray, K. I. Ozoemena, Voltammetric responses of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels supported on MOF-derived carbons: Effects of porous volume on dopamine diffusion processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872(2020) 113863.
- [6] H. Kattar, M. Benounis ,H. Barhoumi ,M. Tounsi , Highly sensitive modified glassy carbon sensor based on TDAN for nitrate detection in real water, *Chemical Monthly* 151 (2020) 153–158.
- [7] F.Manea, A.Pop, C.Radovan, P.Malchev, A.Bebeslea, G.Burtica, S.Picken, J.Schoonman, Voltammetric Detection of Urea on an Ag-Modified Zeolite Expanded Graphite Epoxy Composite Electrode, *Sensors* ,8 (2008) ) 5806-5819.
- [8] Z.A. Alothman , N. Bukhari ,S.M. Wabaidur ,S. Haider, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B* ,146 (2010) 314–320.
- [9] G.P. Keeley, N. McEvoy, H. Nolan, S. Kumar, E. Rezvani, M. Holzinger, S. Cosnier, G. S. Duesberg, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol based on thin pyrolytic carbon films, *Analytical Methods*, 4 (2012) 2048–2053.

- [10] Q. Wan, X. Wang, F. Yu, X. Wang, N. Yang, Effects of capacitance and resistance of MWNT-film coated electrodes on voltammetric detection of acetaminophen, *Appl Electrochem* (2009) 39:1145–1151.
- [11] S.F. Wang, F. Xie, R.F. Hu, Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) 495–500.
- [12] L. Fu, K. Xie, Y. Zheng, L. Zhang, W. Su, Graphene Ink Film Based Electrochemical Detector for Paracetamol Analysis, *Electronics*, 7 (2) (2018) 15.
- [13] K. Sarhangzadeh, A. A. Khatami, M. Jabbari, S. Bahari, Simultaneous determination of diclofenac and indomethacin using a sensitive electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and ionic liquid nanocomposite, *Appl Electrochem*, 43 (2013) 1217–1224.
- [14] M. Arvand, T. M. Gholizadeh, M. A. Zanjanchi, MWCNTs/Cu(OH)<sub>2</sub> nanoparticles/IL nanocomposite modified glassy carbon electrode as a voltammetric sensor for determination of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac, *Materials Science and Engineering C*, 32 (2012) 1682–1689.
- [15] B. K. Chethana, S. Basavanna, Y. A. Naik, Voltammetric Determination of Diclofenac Sodium Using Tyrosine Modified Carbon Paste Electrode, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(2012), 10287-10295.
- [16] M. Hajjizadeh, A. Jabbari, H. Heli, A.A. Moosavi-Movahedi, S. Haghgoo, Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxide-modified nickel electrode, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1766–1774.
- [17] T. Madrakian, E. Haghshenas, A. Afkhami, Simultaneous determination of tyrosine, acetaminophen and ascorbic acid using gold nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/glassy carbon electrode by differential pulse voltammetric method, *Sensors Actuators B* 193 (2014) 451-460.
- [18] L. Kashefi-Kheyraadi, M. A. Mehrgardi, Design and construction of a label free aptasensor for electrochemical detection of sodium diclofenac, *Biosensors and Bioelectronics* 33 (2012) 184–189.
- [19] L. Liu, H. Lv, C. Wang, Z. Ao, G. Wang, Fabrication of the protonated graphitic carbon nitride nanosheets as enhanced electrochemical sensing platforms for hydrogen peroxide and paracetamol detection, *Electrochimica Acta*, 206 (2016) 259–269.

[20] J. Luo, Q. Ma, W. Wei, Y. Zhu, R. Liu, X. Liu, Synthesis of Water-Dispersible Molecularly Imprinted Electroactive Nanoparticles for the Sensitive and Selective Paracetamol Detection, *ACS Applied Materials & Interfaces*,8(2016) 21028-21038.

## Conclusion générale

Des matériaux de type nickelâtes ont été élaborés et utilisés comme matériaux de cathodes dans le domaine de stockage de l'énergie à basses températures ; piles zinc-air et à hautes températures pour les piles SOFCs. Un des matériaux LSNC001 a été utilisé comme matériaux de cathode dans l'étude des piles à combustibles à haute température avec des couches interfaciales insérées entre la cathode et l'électrolyte (CGO90). De même les nickelates non dopés  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (L2NO) et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  (P2NO) sont utilisés dans cette thèse comme biocapteurs des médicaments à savoir le Paracétamol et le Diclofinac dans la solution simulée de PBS.

Dans la première partie de ce travail, les matériaux de cathode de type de nickelâtes  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_4$  [ $(0 < x < 0.05)$  et  $(0 < y < 0.05)$ ] avec Ln : est un lanthanide (La ou Pr) ont été préparés par la voie citrate-nitrate. La caractérisation des matériaux élaborés et calcinés à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5h par la diffraction des rayons X a montré l'obtention des phases pures sans apparition des phases secondaires. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que les grains sont sphériques et la taille des particules des poudres sont calculées avec le logiciel image-J qui sont de l'ordre 50 nm.

L'analyse de surface par XPS a donné une idée sur l'état de surface des matériaux et le pourcentage des éléments présents à la surface. Cette analyse a permis aussi d'estimer la quantité des hydroxyles dont la forte quantité est observée dans le cas des matériaux L2NO et LSNC001 affectant ou favorisant par la suite les performances électrochimiques des matériaux. Les propriétés électrochimiques dépendent de l'état du nickel qui à l'air libre change son état d'oxydation de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $\text{Ni}^{3+}$ .

- Les couches interfaciales à base d'oxyde de Cérium élaborées par la voie citrate-nitrate ont été étudiées par diffraction des rayons X après calcination à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Il a été montré qu'aucune couche secondaire n'a été détectée.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à la caractérisation électrochimique des matériaux de cathode déjà élaborés. La caractérisation potentiodynamique des électrocatalyseurs en milieu alcalin et à température ambiante montre que les propriétés électriques des matériaux élaborés surtout avec l'insertion des éléments de dopage tel les cas des matériaux LSNC001 et LSNC005 ont été améliorées. L'obtention d'un mécanisme en une seule étape est observé

dans le cas des électrocatalyseurs LSNC001, L2NO, P2NO et le Platine avec un courant important pour le matériau LSNC001 de l'ordre de  $2,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Un mécanisme en deux étapes passant par la formation de peroxydes  $\text{HO}_2^-$  est constaté dans le cas des électrocatalyseurs LSNC005, le Noir de Carbone et le Carbone Vitreux, la confirmation de nombre d'étapes par chaque matériau a été vérifiée par les tracés des courbes de Koutecky-Levich (**K-L**)

Les impédances électrochimiques à basse température ont été faites pour déduire le circuit équivalent et déterminer les propriétés électriques des poudres élaborées. D'après les résultats obtenues on peut conclure que le faible dopage par le Cobalt conduit à une réaction de réduction d'oxygène en une seule étape avec amélioration du courant de la réaction de réduction d'oxygène et que le matériau LSNC001 présente les meilleures performances électrochimiques lui permettant d'être un candidat prometteur comme matériau de cathode pour les piles zinc-air en milieu alcalin et à température ambiante..

La troisième partie s'est focalisée à la caractérisation des cellules symétriques (cathode/couche interfaciales/électrolyte/couche interfaciale/cathode) par spectroscopie d'impédance électrochimique à haute température. Les couches insérées ont pour objet d'améliorer les propriétés de conduction des ions  $\text{O}^{2-}$  électrode/électrolyte et pour améliorer les propriétés mécaniques.

Dans cette étude des couches interfaciales, les conductivités et les énergies d'activation de chaque oxyde élaboré destiné à une utilisation probable comme couche interfaciale ont été déterminées. De plus, la réactivité chimique entre les matériaux d'électrolyte et les couches interfaciales à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  par DRX a montré la stabilité des phases et leur compatibilité à long terme. Des images MEB ont été faites pour déduire l'épaisseur des couches déposées et pour confirmer la non réactivité des couches d'oxydes déposées avec l'électrolyte.

L'étude du matériau LSNC001 comme cathode pour les piles à combustible en variant les couches interfaciales a été réalisée. Les valeurs des ASRs calculées de la cathode permettent de conclure que la couche CGYI5 permet d'abaisser les ASR du matériau de cathode (ASR évalué par  $0,014 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$  avec une énergie d'activation de l'ordre de  $0,29 \text{ eV}$ ). De plus, la diffraction des rayons X a montré la non réactivité entre la cathode et la couche interfaciale.

## Conclusion générale

---

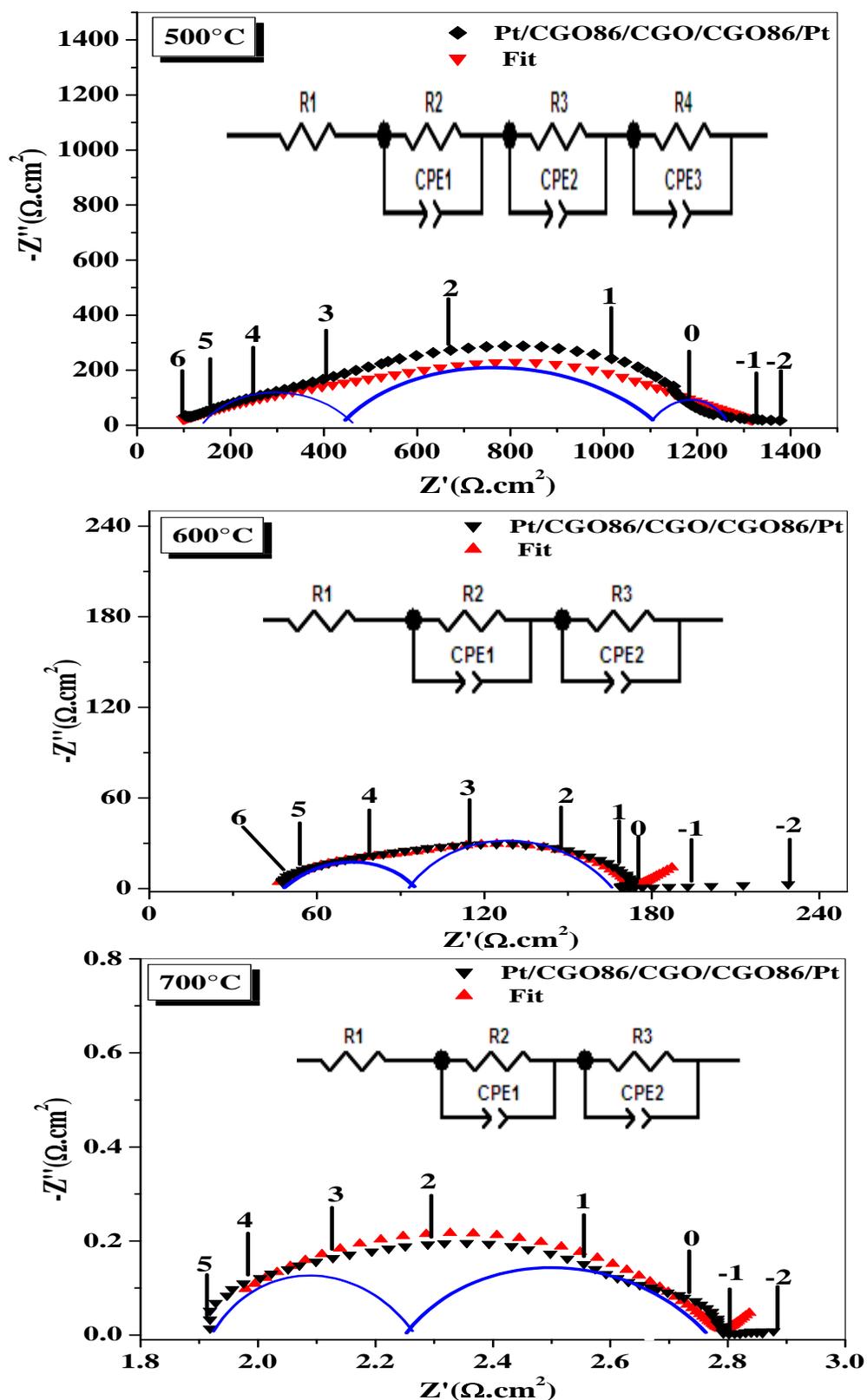
La dernière partie est destinée à l'utilisation des  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (L2NO) et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  (P2NO) comme biocapteurs et la détection du Paracétamol et du Diclofinac. Les courbes de la voltammétrie cyclique ont montré une détection de ces molécules médicamenteuses dans une solution PBS de pH égale à 7 à partir d'une concentration de  $3\mu\text{mol}$ . Le tracé des différentes vitesses de balayage entre 5 et 100 mV/S a permis de déduire les phénomènes dirigeant la réaction d'oxydation du Paracétamol et du Diclofenac sur L2NO et P2NO. Il a été conclu que ces réactions sont régies par la diffusion pure. La voltammétrie à ondes carrées a permis de détecter les deux molécules simultanément et par conséquent de déterminer le pouvoir de détection de ces biocapteurs.

L'ensemble de ces travaux a permis de démontrer que les matériaux de la famille des nickelâtes possèdent les meilleures performances vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin. L'étude à haute température a montré que les couches interfaciales introduites jouent un rôle très important dans l'amélioration des performances électrochimiques des cellules et conduisent, ainsi, à empêcher toute réactivité chimique possible.

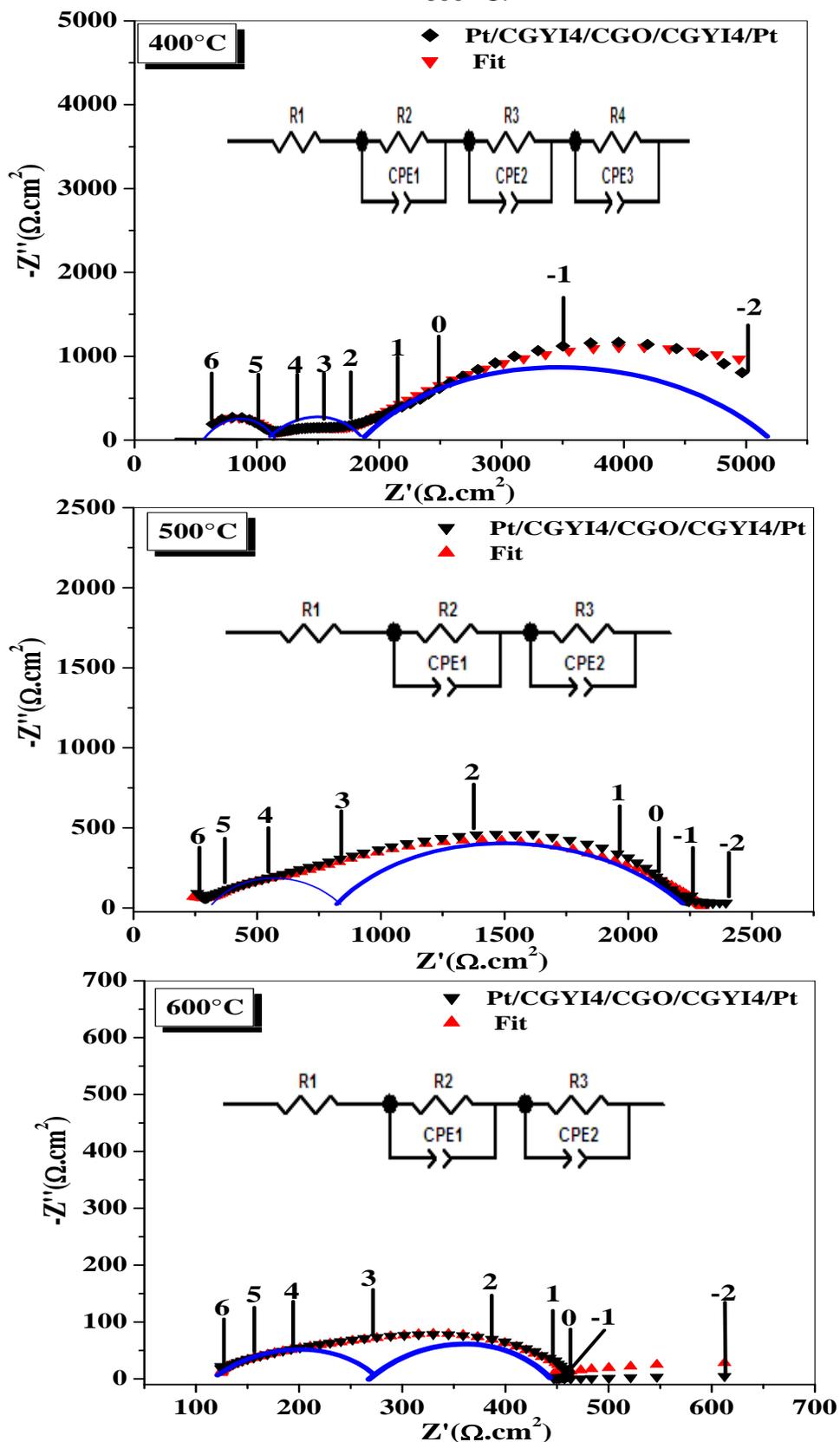
Ce type de matériau a prouvé leur pouvoir important de détection du Paracétamol et de Diclofinac ce qui le rend comme des candidats prometteurs comme biocapteurs utilisés dans la détection des médicaments.

Vu ses propriétés électrochimiques intéressantes, le matériau LSNC001 peut être un meilleur choix pour les deux technologies des piles zinc-air et piles à combustibles à haute température.

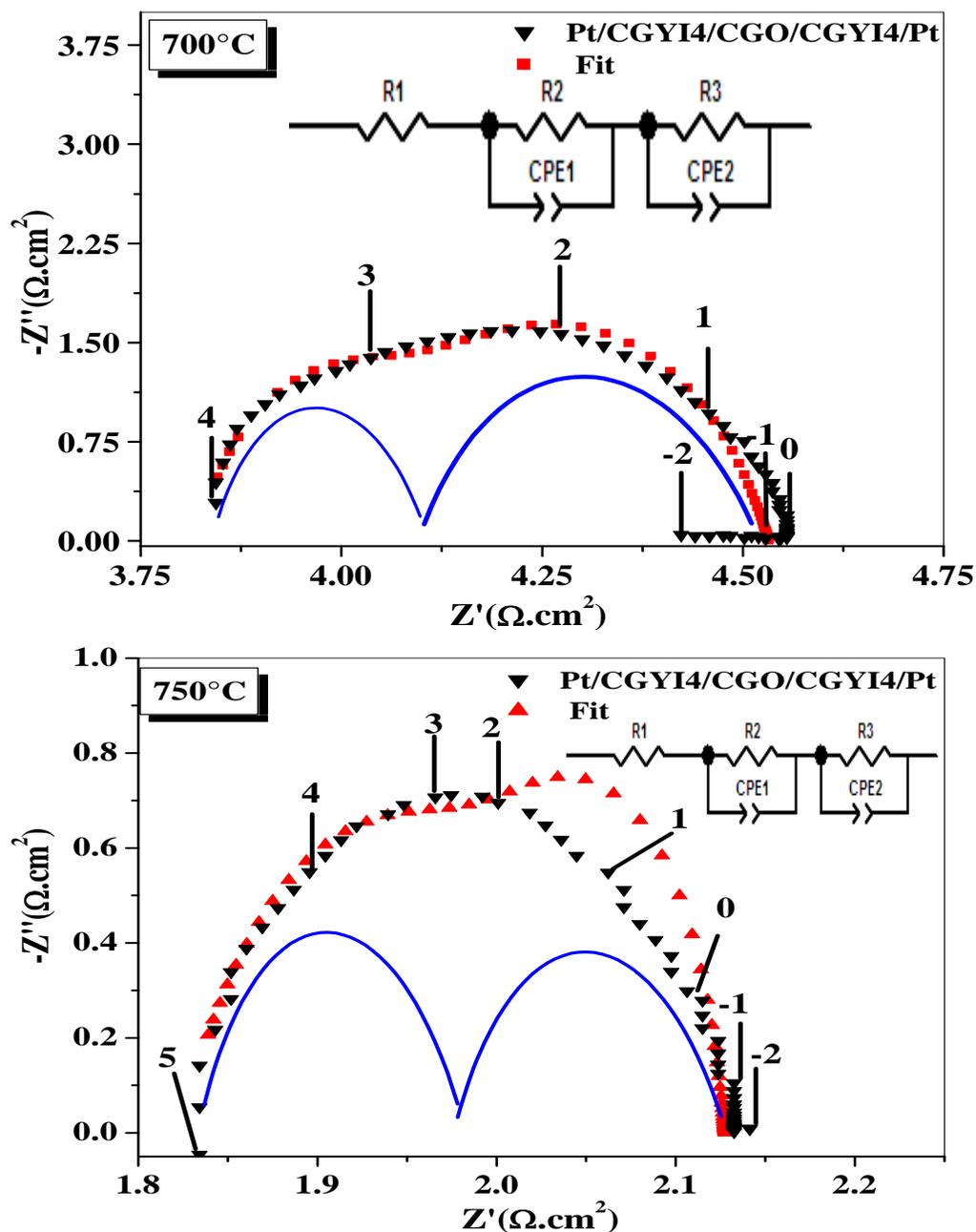
A.1.1 Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGO86/CGO pour les températures 500 ,600 et 750 °C.



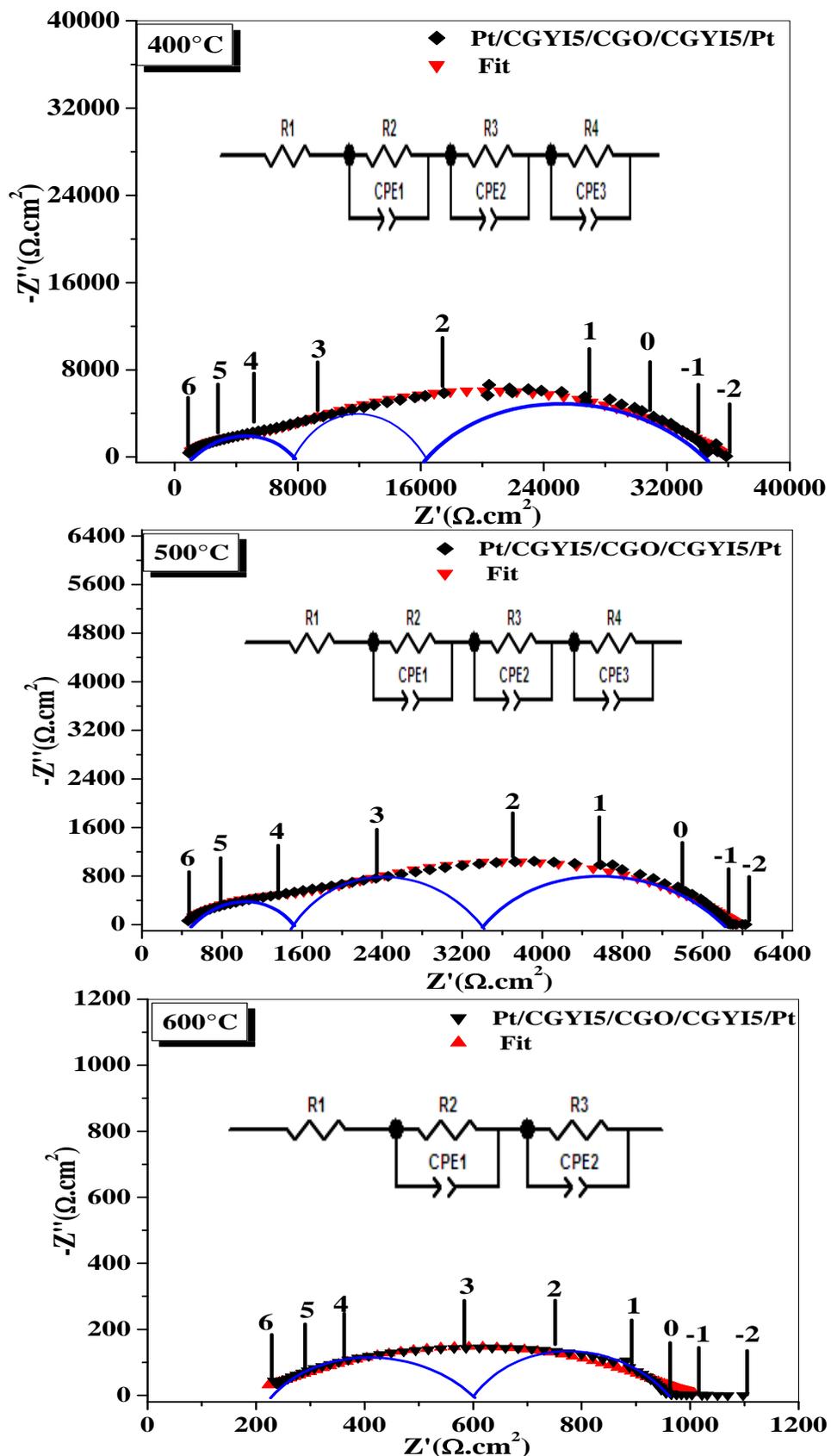
## A.1.2 Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI4/CGO pour les températures 400, 500 et 600 °C.



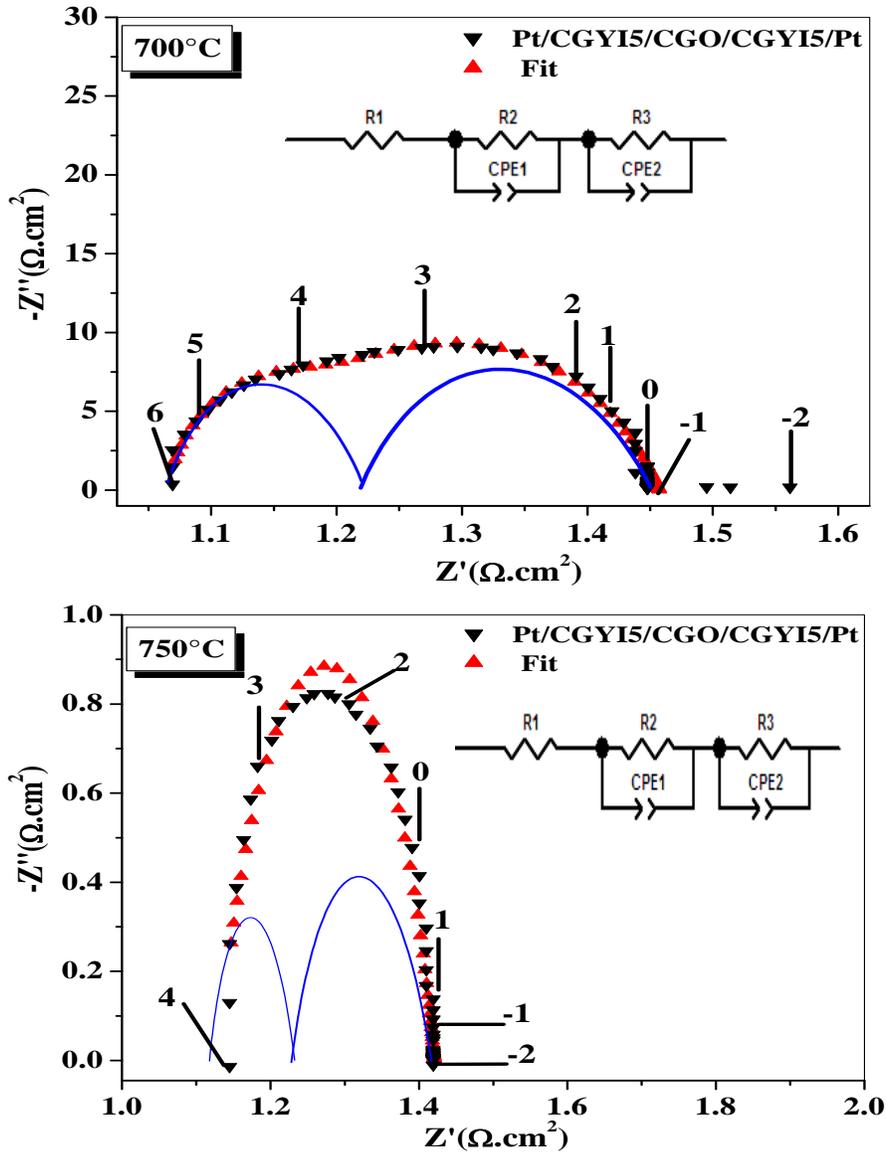
A.1.3. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI4/CGO pour les températures 700 et 750 °C.



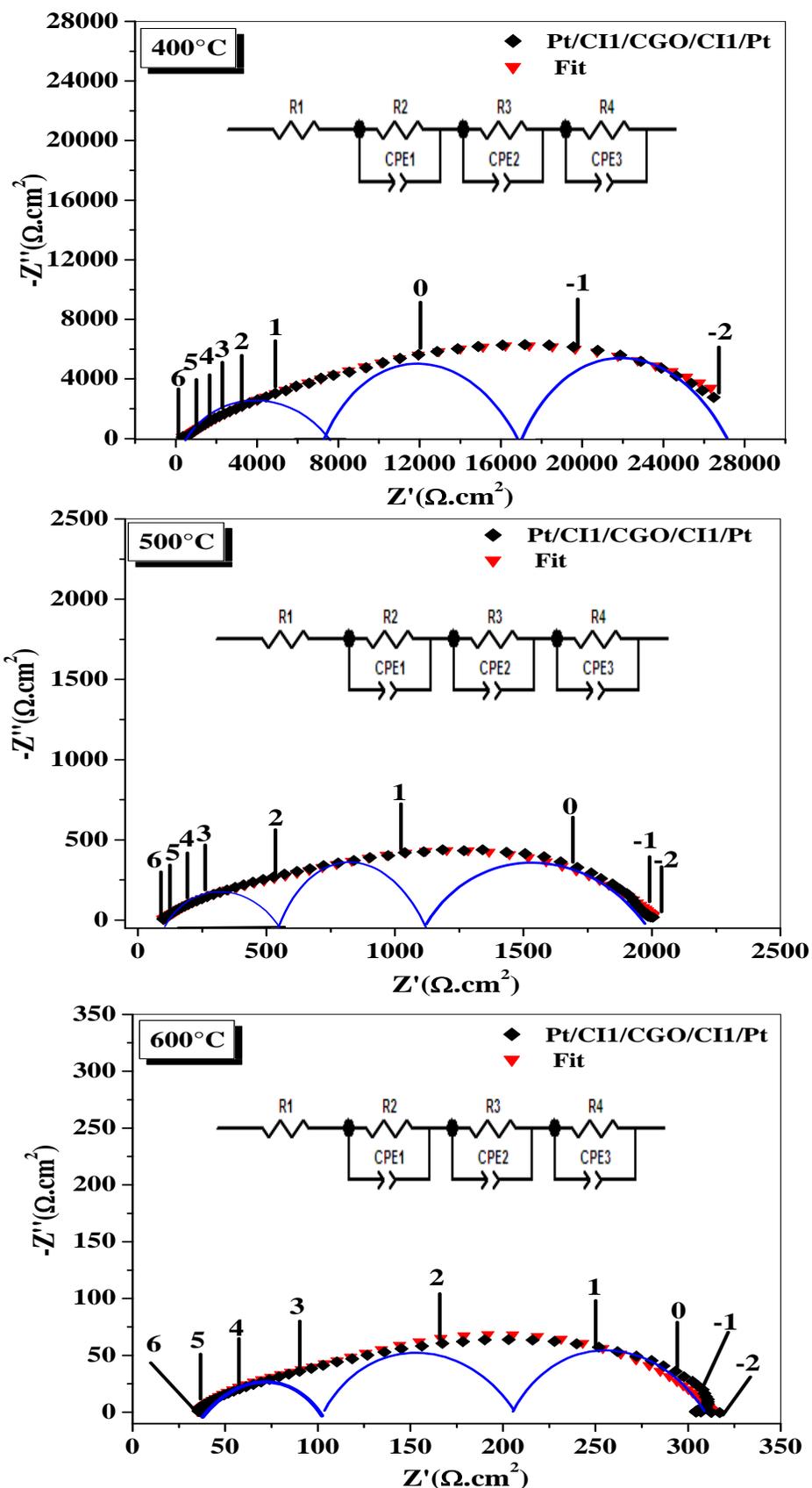
A.1.4. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI5/CGO pour les températures 400 ,500 et 600 °C.



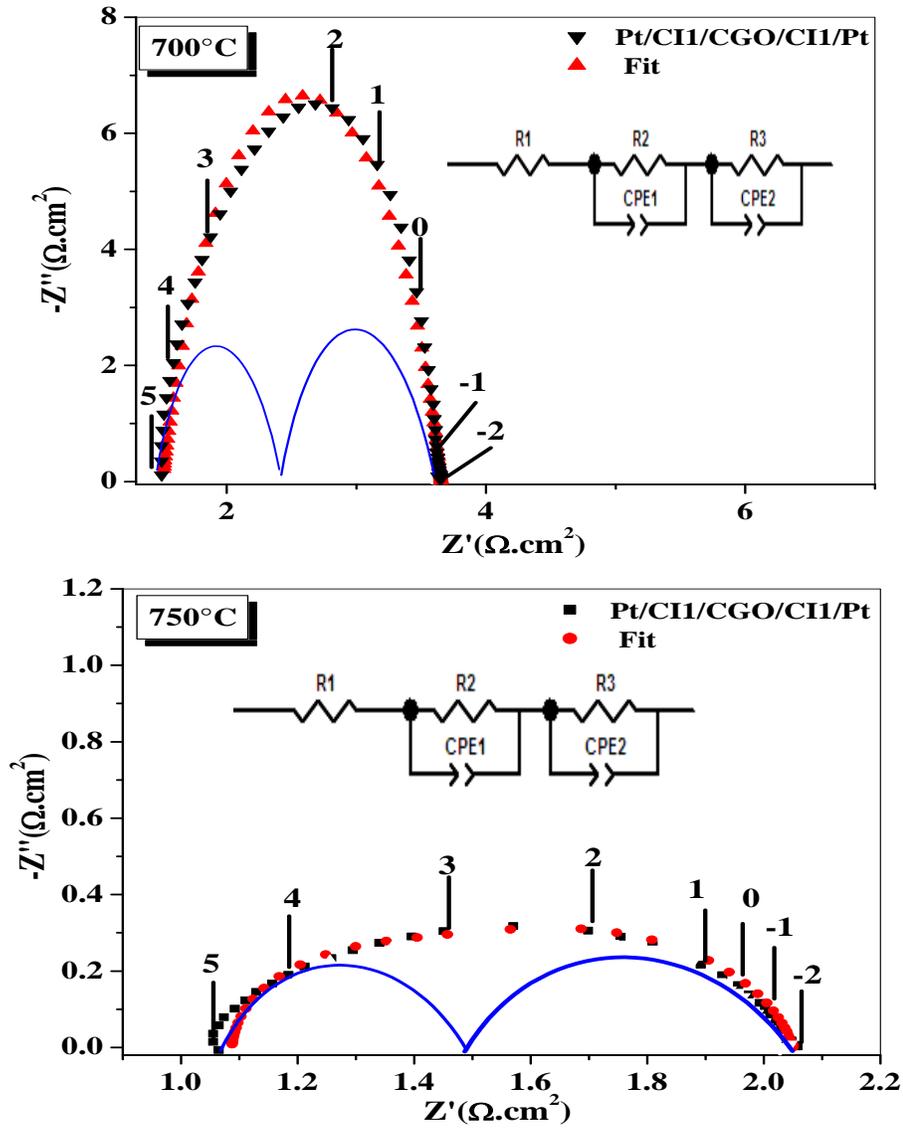
**A.1.5.** Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI5/CGO pour les températures 700 et 750 °C



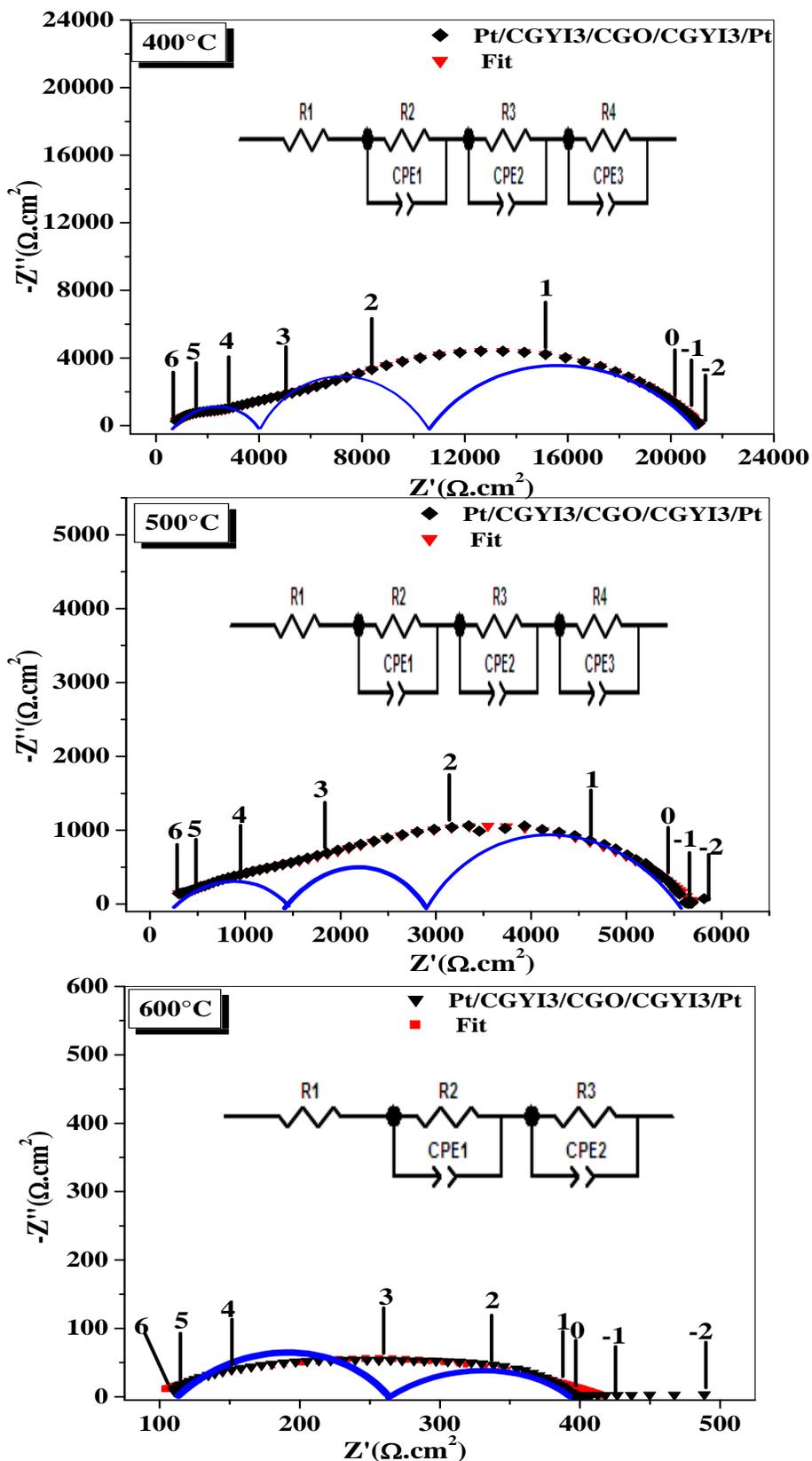
A.1.6. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CII/CGO pour les températures 400,500 et 600 °C.



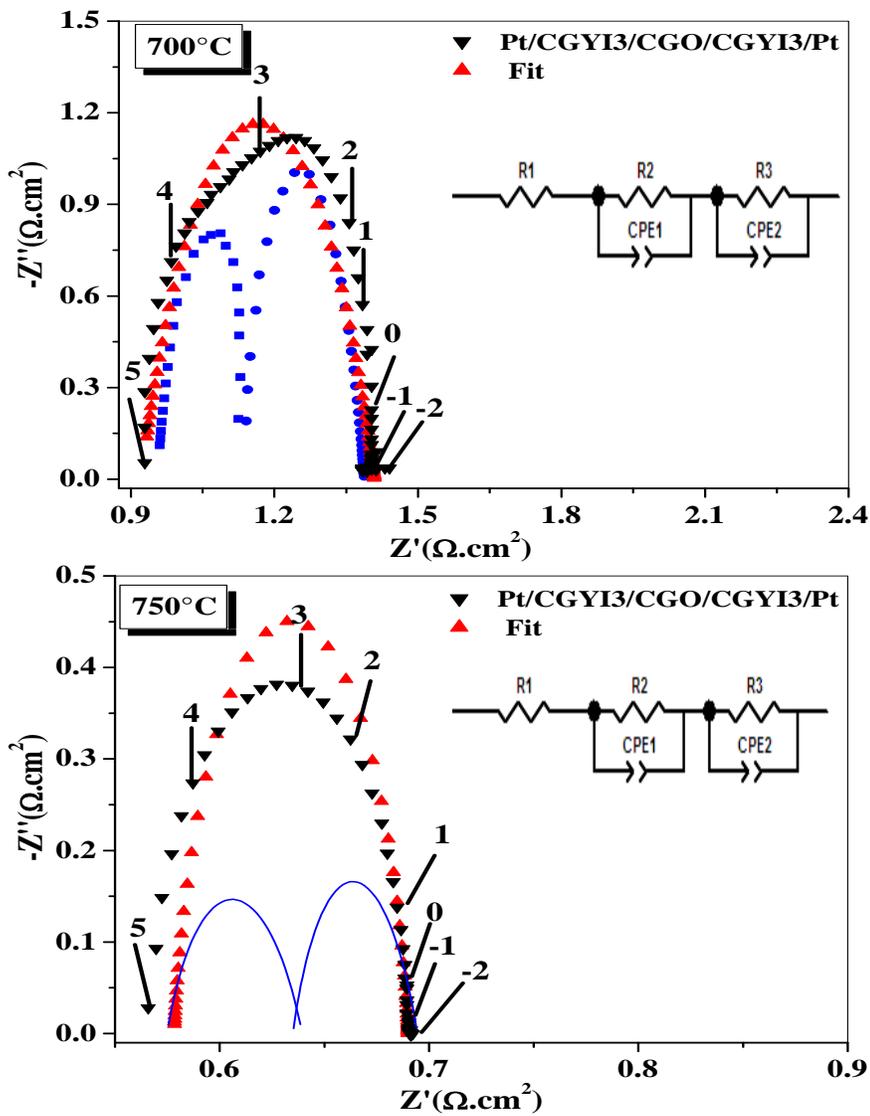
A.1.7. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CII/CGO pour les températures 700 et 750 °C.



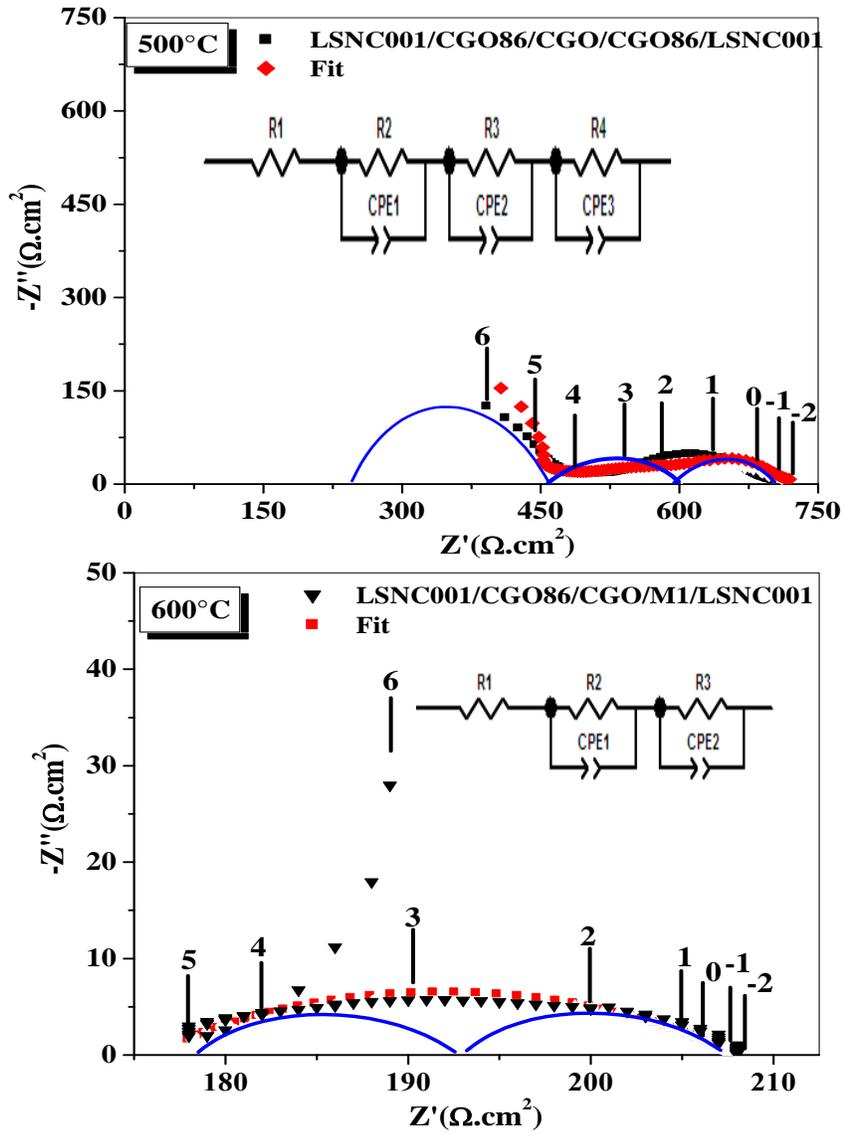
A.1.8. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI3/CGO pour les températures 400,500 et 600 °C.



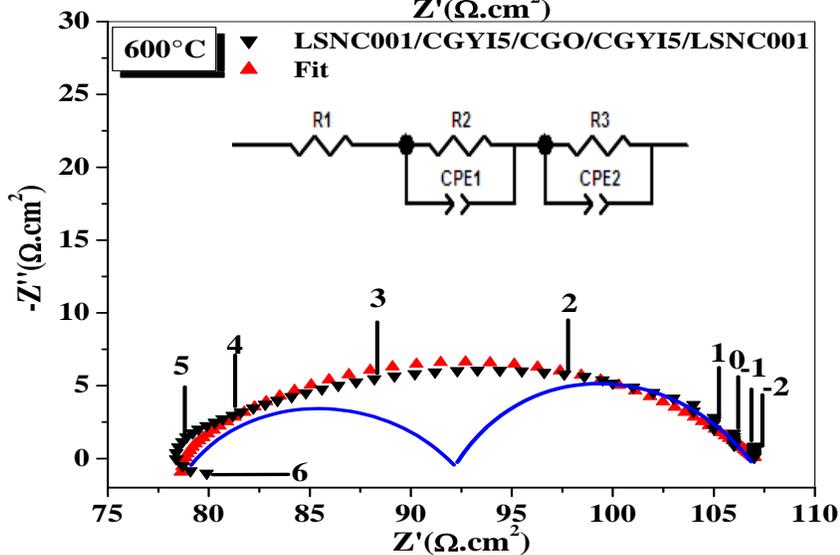
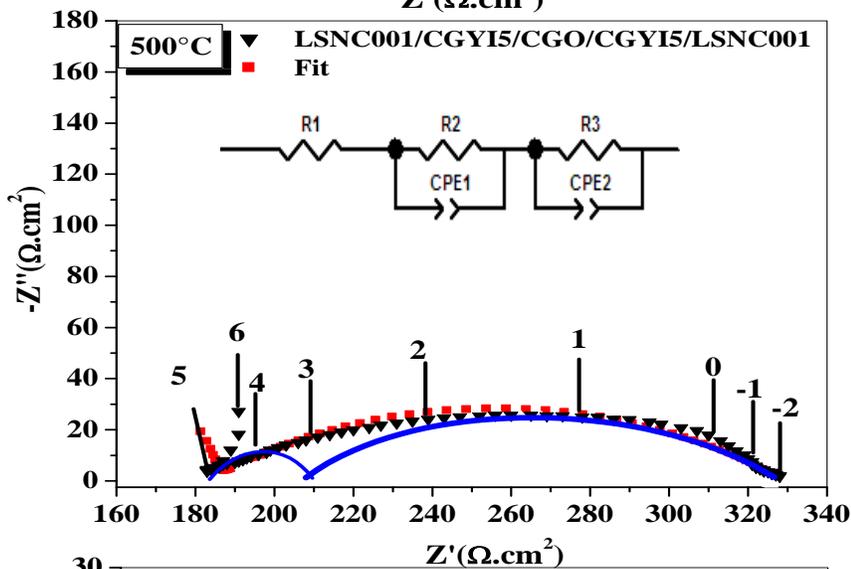
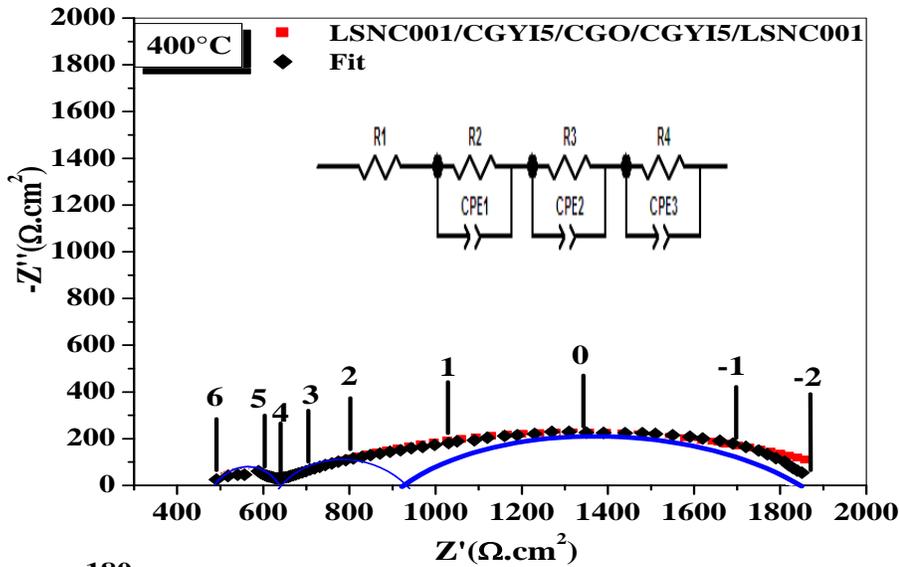
A.1.9. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI3/CGO pour les températures 700 et 750 °C.



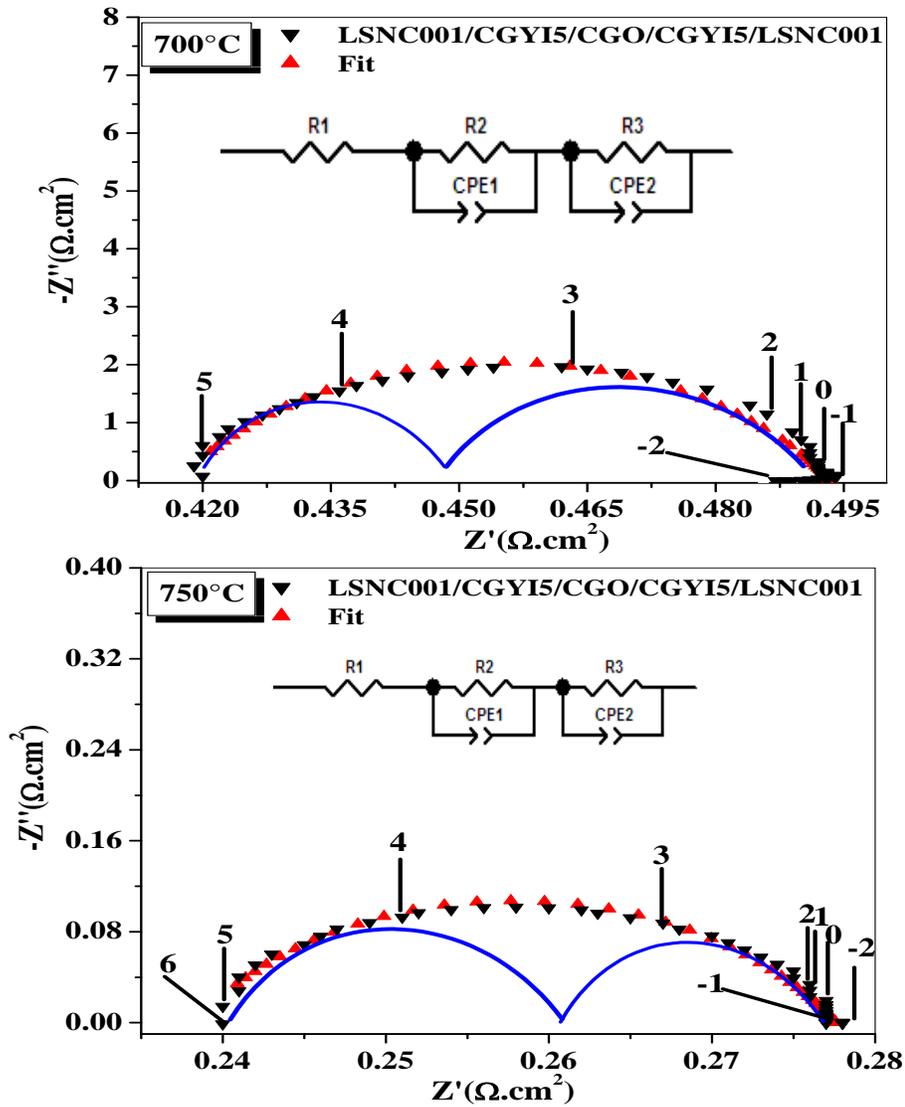
A.2.1. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGO86/CGO pour les températures 500 et 600 °C.



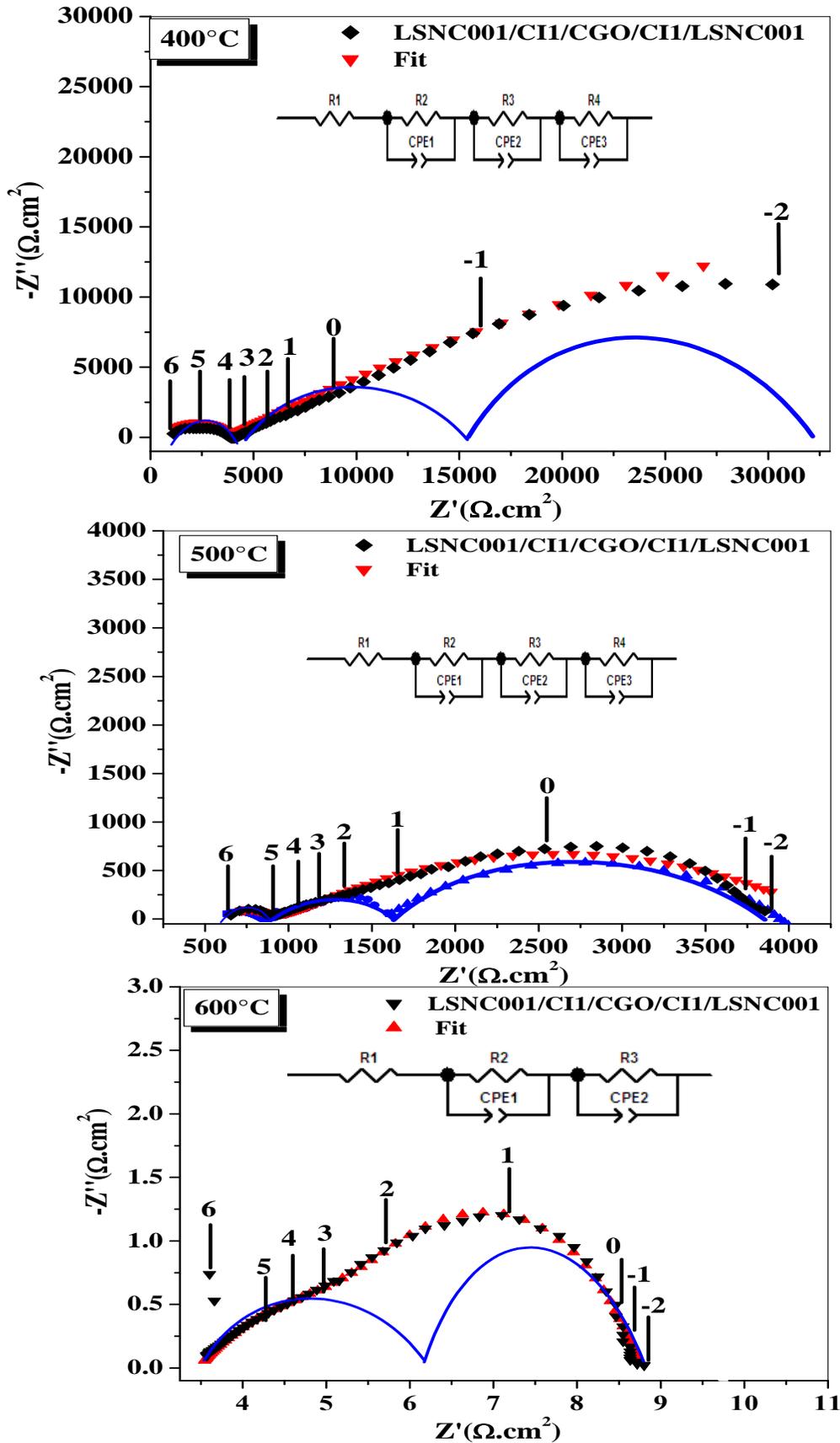
A.2.2. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI5/CGO pour les températures 400, 500 et 600 °C.



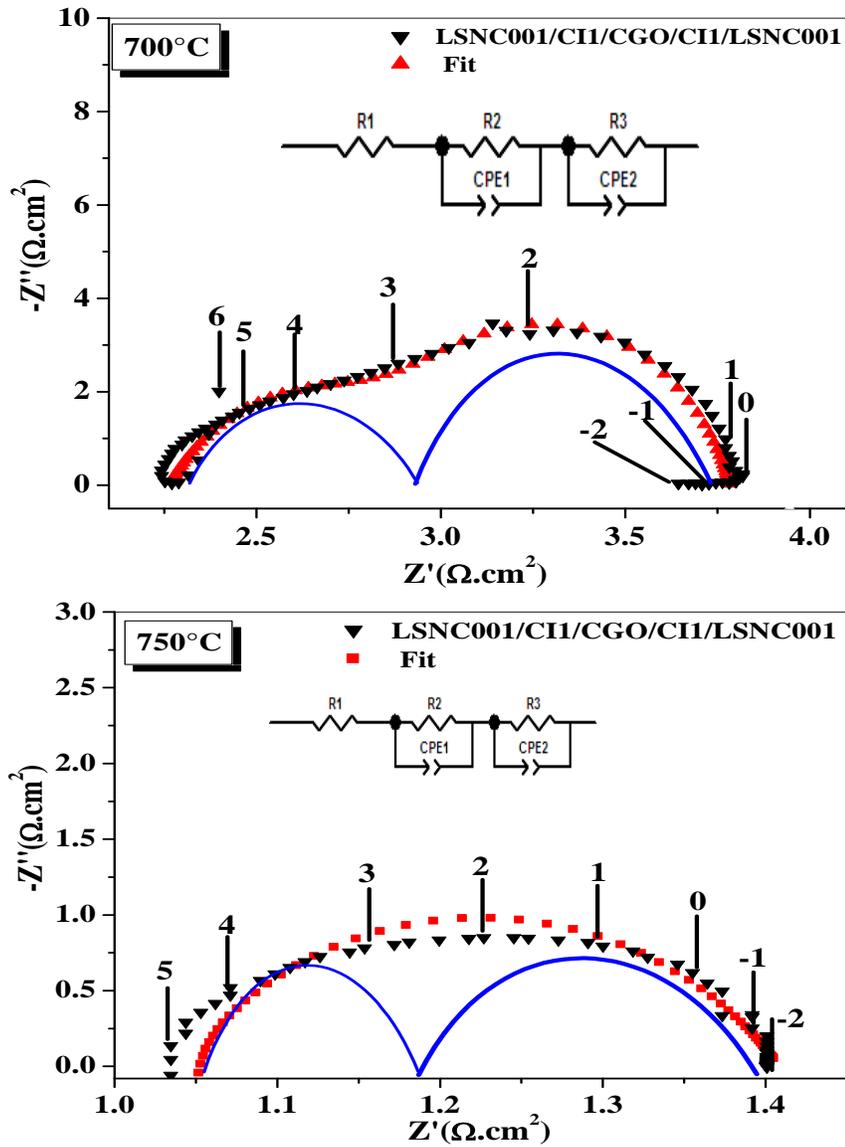
A.2.3. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI5/CGO pour les températures 700 et 750 °C.



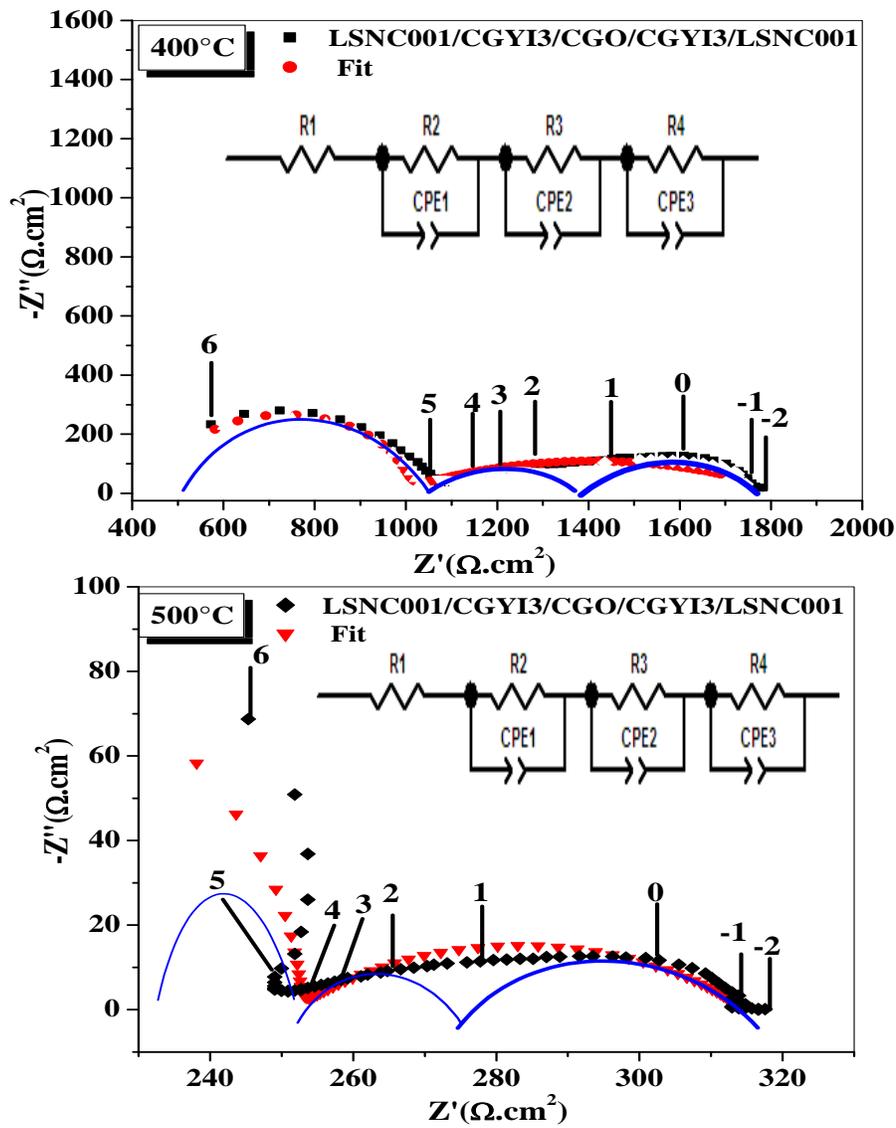
A.2.4. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CII/CGO pour les températures 400,500 et 600 °C.



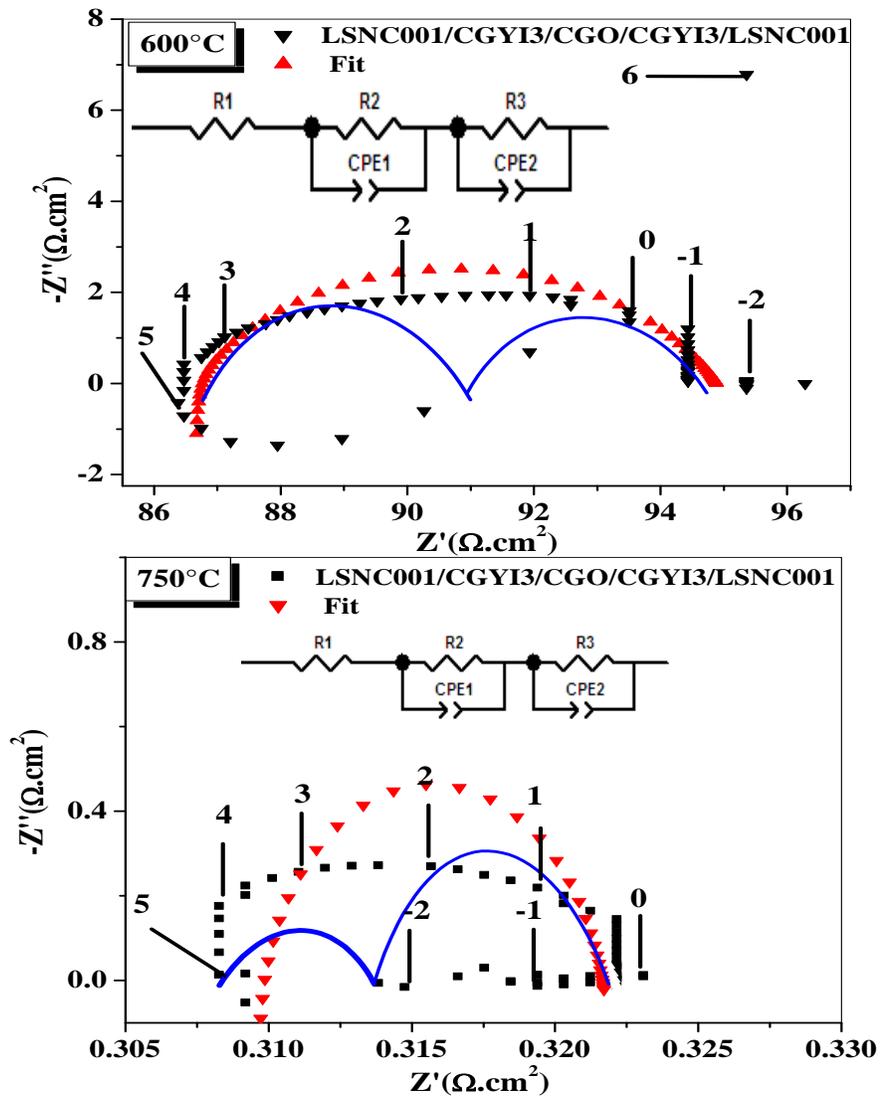
A.2.5. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CII/CGO pour les températures 700 et 750 °C.



A.2.6. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI3/CGO pour les températures 400 et 500 °C.



A.2.7. Diagrammes de Nyquist sous air de la Pt/CGYI3/CGO pour les températures 600 et 750 °C.



## Productions Scientifiques

### Publication

Amel Zine .Mosbah Ferkhi. Ammar Khaled. Ebru Kuyumcu Savan,  $A_2BO_{4\pm\delta}$  as New Materials for Electrocatalytic Detection of Paracetamol and Diclofenac Drugs, *Electrocatalysis* 13(2022) 524–538.

### Conferences

Amel Zine. Mosbah Ferkhi. Ammar Khaled , Etude de la Réaction de Réduction d'Oxygène sur deux Matériaux de Nickelâtes, Congrès International sur les énergies renouvelables et développement durables ERDD/25-26 Février 2017 Tabarka, Tunisie.

Amel Zine. Mosbah Ferkhi. Ammar Khaled, Effet du dopage de  $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$  par le Strontium et le Cobalt sur la réaction de réduction d'oxygène, international symposium on materials chemistry (ISYMC) Université de Boumerdes 19-21 March 2018 (Algérie).

Amel Zine. Mosbah Ferkhi. Ammar Khaled, Electrodeposition des couches minces à base d'oxyde de Cérium par voie électrochimique pour application dans les piles à combustibles(SOFC), Conférences nationale sur la chimie des matériaux. Université de Boumerdes, 2 et 3 Juillet 2019 (Algérie).

Amel Zine. Mosbah Ferkhi. Ammar Khaled, Étude comparative du RRO pour deux matériaux en nickelâtes de lanthane  $La_{1,98}Sr_{0,02}Ni_{0,99}Co_{0,01}O_{4\pm\delta}$  (LSNC001) et  $La_{1,95}Sr_{0,05}Ni_{0,95}Co_{0,05}O_{4\pm\delta}$  (LSNC005) , 1<sup>er</sup> séminaire national en génie des procédés sngp2021, Université de Ouargla 18-19 Octobre 2021 (Algérie).

## Résumé

Des matériaux de type nickelates ont été élaborés et utilisés comme matériaux de cathodes au niveau des piles zinc-air. Quatre matériaux ont été élaborés et l'un des quatre matériaux LSNC001 a été utilisé comme matériaux de cathode à haute température pour une éventuelle utilisation dans les piles à combustibles en présence des couches interfaciales insérées entre la cathode et l'électrolyte (CGO90%). De plus, les deux autres matériaux non dopés (L2NO et P2NO) ont été utilisés dans les applications comme biocapteurs de Paracétamol et Diclofinac dans une solution PBS. La caractérisation par DRX et MEB ont été réalisées pour analyser la cristallinité et la morphologie des matériaux, l'analyse par XPS est utilisée pour évoluer l'état de surface des matériaux. La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) a été suivie, ainsi, sur des matériaux de nickelates de lanthane et de praséodyme ( $A_2NiO_4$ ; A : La ou Pr) dopés et non dans une solution 0.5 M de NaOH à 25 °C avec une électrode à disque tournant. Les études électrochimiques ont été suivies par voltampérométrie linéaire et spectroscopie d'impédance. Une activité électrocatalytique significative est observée pour les électrocatalyseurs étudiés. L'électrocatalyseur LSNC001 montre une activité électrocatalytique relativement élevée pour la réduction d' $O_2$ , il possède les meilleures performances électrochimiques pouvant être devenir un bon candidat de cathode pour les piles zinc-air en milieu alcalin et à température ambiante. La caractérisation des cellules symétrique (cathode/couche interfaciales/électrolyte/couche interfaciale/cathode) par les impédances électrochimiques à haute température dont une amélioration de leurs performances ont été enregistrées après l'ajout de ces couches interfaciales. L'amélioration se traduit, ainsi, par l'abaissement des énergies d'activation des matériaux de cathode. La détection des molécules de Paracétamol et Diclofinac est possible avec des limites de détection importantes sur L2NO et P2NO, une amélioration des courants de pics sont également remarquées (augmentation du courant de détection avec une limite de détection plus basses).

**Mots clés :** Pile zinc-air , SOFC couche interfaciale ,biocapteurs, voltammetrie cyclique ,spectroscopie d'impédance.

## Abstract

Materials of the nickelate type have been developed and used as cathode materials in zinc-air batteries. Four materials were developed and one of the four LSNC001 materials was used as high temperature cathode materials for possible use in fuel cells in the presence of interfacial layers inserted between the cathode and the electrolyte (CGO90%). In addition, the other two undoped materials (L2NO and P2NO) have been used in applications as biosensors for Paracetamol and Diclofinac in PBS solution. Characterization by XRD and SEM have been carried out to analyze the crystallinity and morphology of materials, analysis by XPS is used to change the surface condition of materials. The oxygen reduction reaction (ORR) was thus monitored on lanthanum and praseodymium nickelate materials ( $A_2NiO_4$ ; A: La or Pr) doped and not in a 0.5 M NaOH solution at 25 °C with a rotating disc electrode. Electrochemical studies were monitored by linear voltamperometry and impedance spectroscopy. A significant electrocatalytic activity is observed for the studied electrocatalysts. The LSNC001 electrocatalyst shows a relatively high electrocatalytic activity for the reduction of  $O_2$ , it has the best electrochemical performances that can become a good candidate of cathode for zinc-air batteries in alkaline medium and at room temperature. The characterization of symmetrical cells (cathode/interfacial layer/electrolyte/interfacial layer/cathode) by electrochemical impedances at high temperature, an improvement in their performance was recorded after the addition of these interfacial layers. The improvement is thus reflected in the lowering of the activation energies of the cathode materials. The detection of Paracetamol and Diclofinac molecules is possible with high detection limits on L2NO and P2NO, an improvement in peak currents is also noticed (increase in the detection current with a lower detection limit).

**Keywords:** Zinc-air cell, SOFC interfacial layer, biosensors, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy.

## ملخص

تم تطوير مواد من نوع النيكل واستخدامها كمواد كاثود على مستوى بطاريات الزنك الهوائية لهذا الغرض ، تم تطوير أربع مواد ، تم استخدام واحدة من المواد الأربعة LSNC001 كمواد كاثودية في دراسة خلايا الوقود ذات درجة الحرارة العالية مع استخدام الطبقات البينية التي تم إدخالها بين الكاثود والإلكتروليت (90 % CGO) ، والمواد الأخرى غير الملقمة (L2NO و P2NO) في تطبيق مستشعرات الباراسيتامول والديكلوفيناك الحيوية. تم إجراء التوصيف بواسطة DRX ، SEM لتحليل تبلور المواد ، واستخدام XPS لتصوير الحالة السطحية للمواد. تمت دراسة تفاعل اختزال الأكسجين (ORR) على مواد النيكل من اللانثانم والبراسيوديميوم ( $A_2NiO_4$  ؛ A: La أو Pr) ملقم وغير ملقم ، في محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.5 مولار عند 25 درجة مئوية مع قطب كهربائي دوار. تمت مراقبة الدراسات الكهروكيميائية بواسطة قياس الحجم الخطي والتحليل الطيفي المعاقفة ، لوحظ وجود نشاط تحفيزي كهربائي مهم للمحفزات الكهربائية. يُظهر المحفز الكهربائي LSNC001 نشاط تحفيزي كهربائي مرتفع نسبياً لارجاع  $O_2$  ، مادة LSNC001 لديها أفضل أداء كهروكيميائي ويمكن أن تكون مرشحاً جيداً لمادة الكاثود لبطاريات الزنك الهوائية في وسط قلوي ودرجة حرارة الغرفة. توصيف الخلايا المتناظرة (الكاثود / الطبقة البينية / الإلكتروليت / الطبقة البينية / الكاثود) بواسطة الممانعات الكهروكيميائية عند درجة حرارة عالية ، بهدف تحسين واجهات القطب / المنحل بالكهرباء للطبقات البينية بين المنحل بالكهرباء ومواد الكاثود ، تظهر خصائصها الكهروكيميائية تحسناً في مقاومتها مع خفض طاقات التنشيط. تم الكشف عن جزيئات الباراسيتامول والديكلوفيناك باستخدام مادتين من عائلة النيكل التي أظهرت تحسناً في التيار (زيادة في تيار الكشف مع حد اكتشاف منخفض).

**الكلمات الرئيسية:** بطارية الزنك الهوائية ، SOFC ، طبقات البينية ، أجهزة الاستشعار الحيوية ، قياس الفولتية الدوري ، التحليل الطيفي