



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique



Université Mohamed Khi der Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière



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

Réf :

جامعة محمد خيضر بسكرة

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme

Doctorat en sciences : Chimie Spécialité : Chimie des Matériaux

THEME

Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium

Présentée par :

Mahmoud Lebid

Soutenue publiquement le 21 / 02 / 2016

BELAIDI	Salah	Prof	Univ. Biskra	Président
OMARI	Mahmoud	Prof	Univ. Biskra	Directeur de thèse
DIBI	Amar	Prof	Univ. Batna	Examineur
LANEZ	Touhami	Prof	Univ. El-Oued	Examineur
OUAHRANI	Mohamed Ridha	Prof	Univ. El-Oued	Examineur

*« Tout ce long tâtonnement, c'est la
Science. La science est l'asymptote de la
vérité, Elles s'approchent sans cesse et ne
se touchent jamais. »*

Victor Hugo (William Shakespeare)

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire du département des sciences de la matière de l'université Mohamed Kheider de Biskra, sous la direction du professeur Mahmoud Omari, Trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour le suivi de ma thèse et la patience dont il a fait preuve, ainsi que pour ses conseils, son point de vue pratique et son soutien durant ces années. Ses qualités humaines et pédagogiques, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsable de la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur : Salah. BELAIDI, Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements à Monsieur : DIBI. Amar, Professeur à l'Université de Batna, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Mrs, Touhami. LANEZ et Mohamed Ridha. OUAHRANI, Professeurs à l'université d'EL-Oued, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier Mr, Brahim l'ingénieur du laboratoire RX pour leur accueil et aides.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes du groupe chercheur qui ont contribué de près à ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mme Ben Machiche Hayet, et tous les membres du laboratoire de chimie pour leur aide.

Je tiens enfin à remercier très vivement tous ceux qui, par leurs aides, encouragements et soutiens, ont directement ou indirectement, contribué à la réussite de ce travail.

Un grand merci à mon épouse pour son soutien inestimable et quotidien et à mes enfants pour leurs incessants encouragements et surtout leurs aides en outil informatique qui m'ont donné la force d'aller jusqu'au bout.

Sommaire

Introduction	1
Références.....	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Généralités sur les oxydes a structure pérovskite

I.1. Introduction.....	5
I.2. structure pérovskite idéale.....	5
I.3. Distorsions de la structure idéale.....	7
I.4. conditions de stabilité d'une structure pérovskite	8
I.4.1. pérovskite tétragonale.....	11
I.4.2. pérovskite rhomboédrique.....	11
I.4.3. pérovskite orthorhombique.....	12
I.4.4. pérovskite monoclinique et triclinique.....	13
I.4.5. polymorphisme.....	13
I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	14
I.6. Défauts dans la structure pérovskite.....	14
I.6.1. Description des défauts dans les cristaux.....	14
I.6.2. Défauts ponctuels	14
I.6.3. Association des défauts ponctuels.....	15
I.6.4. Représentation des défauts ponctuels.....	16
I.6.5. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	17

II. Propriétés des matériaux pérovskites

II.1. Introduction.....	18
II.2. Propriétés électriques.....	18
II.3. Propriétés catalytiques.....	20

II.4.Piles à combustibles.....	21
II.4.1.Historique.....	21
II.4.2.Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	23
II.5.Les conducteurs.....	24
II.5.1.La réduction de l'oxygène.....	25
II.5.2.Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes.....	26
II.5.3.Influence d'une sur stœchiométrie en oxygène.....	27
II.6.Propriétés électrochimiques.....	29
II.6.1.Introduction aux techniques électrochimiques.....	29
II.6.2.Interface à l'équilibre et loi de Nernst.....	31
II.6.3.Interface hors –équilibre.....	32
II.6.4.lois de Faraday et Buttler-Vollmer.....	32
II.6.5.Courbe de polarisation.....	36
Références.....	38

Chapitre II : Techniques expérimentales

Méthodes de synthèse et de caractérisation des oxydes mixtes

I. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

I.1.Introduction.....	39
I.2.La méthode sol-gel.....	39
I.3.La méthode Co-précipitation.....	43
I.4.Microémulsion.....	43
I.5.Synthèse par combustion.....	44
I.6.Synthèse par réaction à l'état solide.....	45
I.7.Hydrolyse de flamme.....	47

I.8.Influence du solvant.....	48
I.8.1.Influence de l'eau.....	50
II. Méthodes de caractérisations :	
II.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.1.1.Appareillage et principe.....	50
II.1.2.Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	51
II.1.3.Principe d'obtention des spectres.....	52
II.1.4.Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	54
II.2.Analyse thermique différentielle (A.T.D) et thermogravimétrie (ATG).....	54
II.3.Analyse granulométrique.....	55
II.4.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	57
II.5.Analyse microstructurale (MEB).....	58
II.6.Mesure de la texture (BET).....	61
III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées :	
III.1.Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé.....	63
III.1.1.Etude par voltammétrie cyclique à balayage.....	63
III.1.1.2.Système réversible.....	66
III.1.1.3.Système irréversible.....	67
III.1.2.Etude par chronoampérométrie.....	68
Références.....	70

Chapitre III : Synthèse et caractérisations physico-chimiques de l'oxyde LaFeO₃.

I. Introduction.....	71
II. Préparation de l'oxyde LaFeO ₃ par voie sol-gel.....	71
III. Caractérisation structurale des poudres LaFeO₃	
III.1.Analyse thermique (ATG-ATD) du précurseur	73
III.2. Analyse radio-cristallographique.....	74
III.2.1. Taille moyenne des cristallites.....	74

III.2.2. Evolution des paramètres de maille.....	81
III.2.3. Conclusion.....	82
III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	83
III.4. Analyse granulométrique	85
IV. Etude électrochimique	
IV.1. Introduction.....	88
IV.2. Dispositif expérimental.....	88
IV.3. Etude par voltammétrie cyclique.....	89
IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels.....	89
IV.3.2. Effet de la température de calcination.....	103
IV.4. Etude par chronoampérométrie.....	109
IV.5. Cinétique des courbes de polarisation.....	111
Références.....	114

Chapitre IV : Synthèse et caractérisations physico-chimiques des Oxydes LaFe_{1-x}Mg_x O₃ (0 ≤ x ≤ 0.6).

I. Introduction.....	115
II. Préparation des oxydes LaFe _{1-x} Mg _x O ₃ par voie sol-gel.....	115
III. Caractérisation physico-chimique des Oxydes LaFe_{1-x}Mg_x O₃	
III.1. Analyse Thermique (ATG /ATD).....	117
III.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	119
III.2.1. Détermination des paramètres de maille.....	119
III.2.2. Détermination de la Taille des cristallites.....	122
III.2.3. Conclusion.....	123
III.3. Spectroscopie infrarouge.....	124
III.4. Analyse granulométrique.....	125
IV. Etude du Comportement électrochimique des Oxydes LaFe_{1-x}Mg_x (0 ≤ x ≤ 6)	
IV.1. Introduction.....	127
IV. 2. Dispositif expérimental.....	128
IV. 3. Etude par voltammétrie cyclique.....	128
IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels.....	128

Sur la densité du courant

IV.3.2. Effet de la Substitution du fer par le magnésium..... 139

Sur la densité du courant

IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes147

Et mécanismes électrochimiques

IV.4. Etude par Chronoampérométrie.....148

Références..... 151

Conclusion générale..... 152



Introduction générale

Introduction

A l'heure actuelle, les piles à combustibles des oxydes solides opèrent à l'hydrogène ou à des hydrocarbures, principalement le méthane, partiellement ou complètement converties en gaz de synthèse. Les nouvelles anodes doivent répondre à des critères : elles doivent être stables dans les milieux réducteurs, être compatibles chimiquement avec l'électrolyte, être de bons conducteurs ionique et électronique et posséder de très bonnes activités catalytiques et électro-catalytiques.

Un intérêt croissant a été montré aussi durant la dernière décennie dans les processus de combustion catalytique et depuis, ils sont devenus la voie la plus appropriée pour le contrôle des émissions des oxydes d'azote NO_x et les hydrocarbures non brûlés ainsi que des membranes pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) [1].

Les oxydes type pérovskite qui présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium [2-3].

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions. L'homogénéité de ces oxydes est un autre aspect qui nécessite d'être étudié pour prédire le produit de réaction quand l'interaction a lieu avec l'électrolyte solide. Ces caractéristiques dépendent des conditions opératoires mais sont difficilement contrôlables dans les processus de synthèse conventionnels basés sur la diffusion des composantes à l'état solide à haute température.

De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle très important sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [4-5]. La méthode classique de synthèse dite sèche offre l'avantage d'être simple et peu onéreuse mais nécessite plusieurs traitements à température élevée pour arriver à homogénéiser le produit. Malgré cela les matériaux obtenus ont de grandes tailles de grains et de faibles surfaces spécifiques [6]. Pour ces raisons nous avons opté pour une méthode de synthèse qui est souvent utilisée dite méthode de chimie douce, (méthode aux-citrate).

Introduction

Le travail que nous avons adopté dans ce contexte et porte sur les oxydes à base de Lanthane et Fer. Il s'agit en effet de synthétiser ce matériau conducteur essentiellement électrique par un matériau conducteur mixte. Ceci permettra d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode de manière générale.

Notre travail consiste alors à étudier l'influence des conditions de synthèses telle que (solvants, températures de calcinations, et la substitution du fer par le magnésium) sur les propriétés physicochimiques et le comportement électro catalytique de l'oxyde pérovskite LaFeO_3 comme un nouveau matériau d'électrode vis à vis des réactions de réductions et de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin.

Ce Thèse se compose de Quatre chapitres :

- Le premier chapitre I présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, et électrochimiques, ainsi un rappel sur les électrodes à oxygène.
- Le deuxième chapitre II décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixte à savoir : Analyse radio cristallographique, thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie structurale, granulométrie laser, électrochimiques...
- Le troisième chapitre III est composé de deux parties ; la première partie est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des échantillons de LaFeO_3 . La méthode de préparation est obtenue par voie sol-gel dite (aux-citrate) pour les échantillons de LaFeO_3 pour les deux séries W (eau) et E (Ethanol), et calcinée à sept températures (400°C- 550°C- 650°C- 750°C- 850°C- 950°C- 1050°C), afin d'obtenir la phase et la pureté du matériau. La caractérisation essentielle est menée par analyse thermique (ATG/ ATD), puis par absorption infrarouge. La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (XRD), puis par la technique granulométrie laser on a mesuré la taille des particules et leurs distributions.

Dans la deuxième partie on a étudié le comportement électrochimique de l'oxyde LaFeO_3 des deux séries pour les différentes températures (750°C – 850°C – 950°C – 1050°C) dans les milieux suivants :

Introduction

- ✚ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- ✚ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde de potassium KOH(1M) et la solution de méthanol CH₃OH (1M).

Par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie, ainsi que la cinétique des courbes de polarisation.

- Le chapitre IV s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation des oxydes mixte LaFe_{1-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6). Par la méthode de préparation par voie sol-gel élaborées dans le solvant Ethanol, et calcinée à 750°C Pendant 6 heures afin d'obtenir la phase et la pureté du matériau. La caractérisation essentielle est menée par analyse thermique (ATG/ ATD), puis par absorption infrarouge. La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (XRD), puis par la technique granulométrie laser on a mesuré la taille des particules et leurs distributions. Ainsi on a étudié le comportement électrochimique des oxydes LaFe_{1-x}Mg_x O₃ à la température 750°C dans les milieux suivants :

- ✚ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- ✚ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M) et la solution de méthanol CH₃OH (1M)

Par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie.

Références :

- [1] R.L. Garten, R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, in : G. Ertl, H. Knozinger, J. Wertkamp , Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.4, VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [2] L.G. Tajuca, J.L.G. Fierro, Adv. Catal.36 (1989)237.
- [3] L.Simonot, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. B 11 (1997) 167.
- [4] P. Barbero, J. A. Gamboa, L.E. Cadus, Appl. Catalys. B, 65 (2006).
- [5] L.P. Rivas-Vasquez, J.C. Rendon-Angeles, J.L. Rodriguez-Galicia, C.A. Gutiérrez Chavarria, J.J. Zhu, K. Yanagisawa, J. Europ. Ceram. Soc., 26(2006) 81-88.
- [6] S.Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, C.R. Chimie 8 (2005) 219-227.

Chapitre

Etude bibliographique

I

I. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite

I.1.Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristalochimie de ce type structural sera donnée.

I.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure I.1).

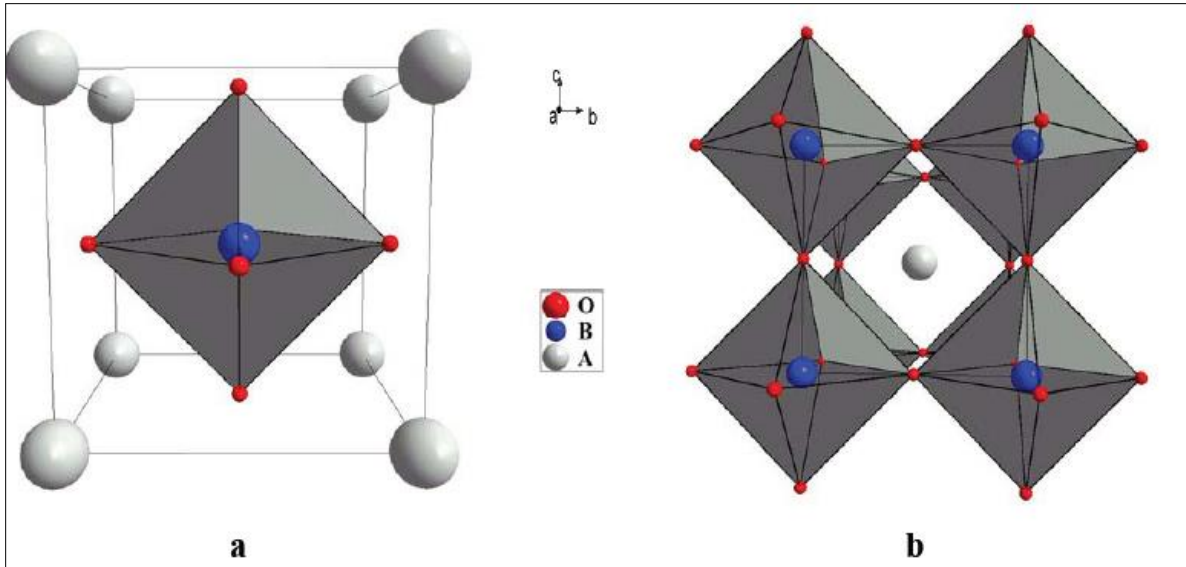


Figure.I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite.

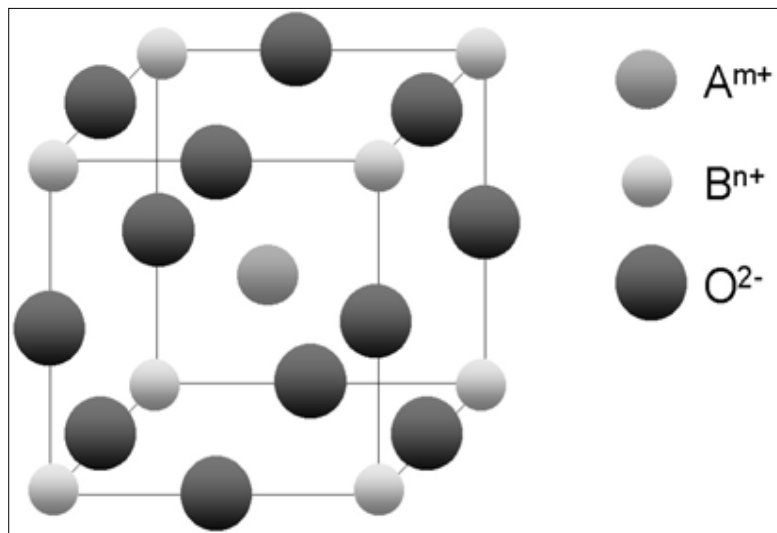


Figure.I.2 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites **A** et **B**, on distingue :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome :
Elles Constituent les **pérovskites simples** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes :
Elles constituent les **pérovskites complexes** : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ...

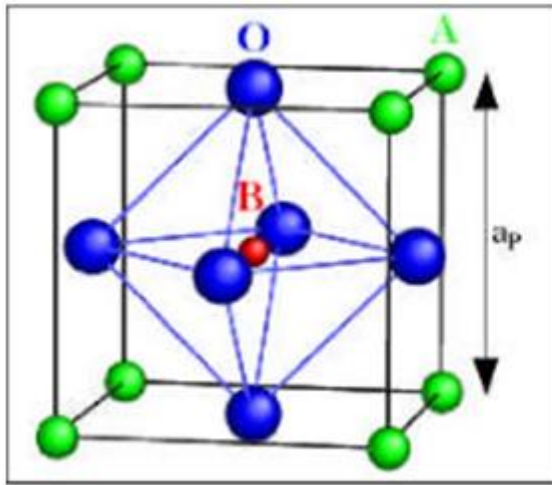


Fig.I.3.a : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique. ABO_3 (origine en A).

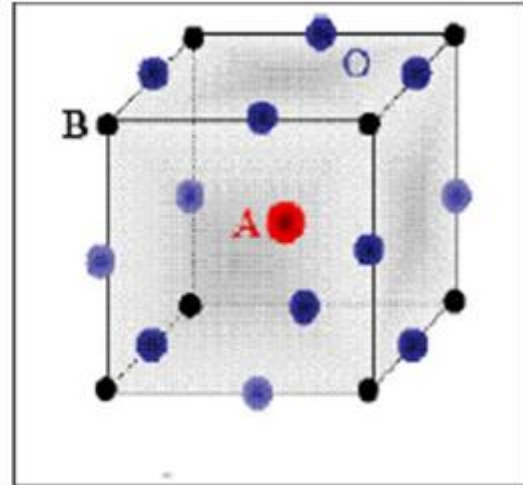


Fig.I.3.b : maille élémentaire de la Pérovskite simple cubique. ABO_3 (origine en B).

I.3.Distorstions de la structure idéale:

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 ,

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure I.3) :

- les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;
- les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

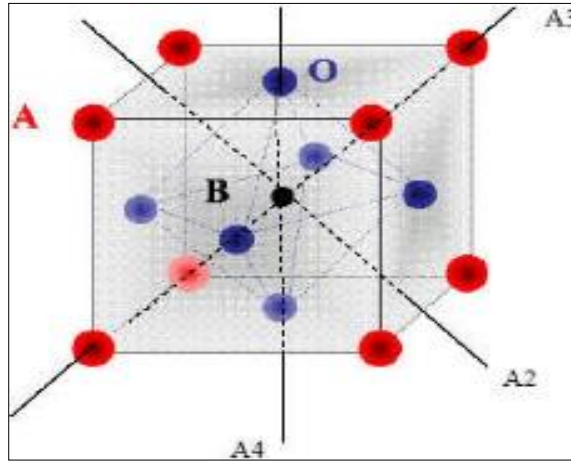


Figure.I.3 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [1].

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- a) **Facteur de tolérance t :** Gold Schmidt [2]. A défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite.

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

Etude bibliographique

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour le facteur de tolérance **t** en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll. Où **r_A** , **r_B** et **r_O** sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, d(A-O) et d(B-O) les distances cation-oxygène. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour **t** très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par **t** compris entre **0.75** et **1.06**. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du composé LaFeO₃, qui cristallise dans une structure orthorhombique, donne **t=0,95**, les rayons ioniques de **La³⁺** (coordinance 12), **Fe³⁺** (coordinance 6) et **O²⁻** étant respectivement de **1,36Å** , **0,64Å** et **1,40Å**.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

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

t<0.75	0.75<t<1.06 pérovskite			t>1.06
ilménite	0.75<t<0.96 Distorsion Orthorhombique	0.96<t<0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99<t<1.06 cubique	hexagonal

Remarque :

- 1) La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO₆.
- 2) Pour la valeur idéale t=1, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO₃ par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté **a**, est proche de 4Å et correspond à la distance B-O- B. Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement

de symétrie. Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$. Dans ces cas-ci, la structure tort à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

b) L'ionicité des liaisons anions-cations : Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de **Pauling** à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2} \quad \text{Ou :}$$

$(X_A - O)$ Et $(X_B - O)$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous le facteur qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former un oxyde de structure

pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à $+6$, pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure.I.2). Le cation de plus petite taille B^{n+} est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont alors de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés : conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [3].

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison $Ti-O$ à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du $Pb(II)$, ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [4].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et

LaCoO₃. LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase Rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C, une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0°. [5].

I.4.3 .Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$.

Dans cette structure les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés [6]. En outre le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LaCrO₃, LaGaO₃, LaFeO₃, LaMnO₃, LaRhO₃, etc...

La figure I.4 est une vue stéréographique de la structure montrant clairement son caractère tridimensionnel.

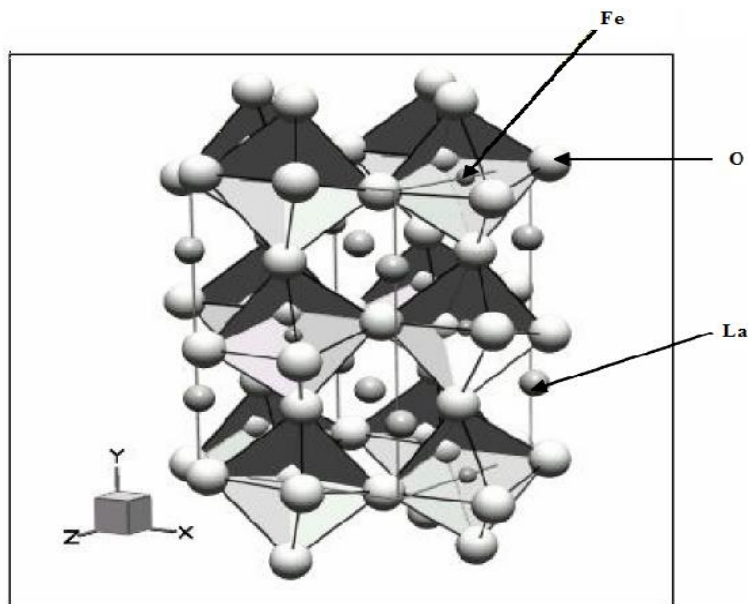


Figure I.4 : Vue stéréographique de la structure de LaFeO₃.

I.4.4 .Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

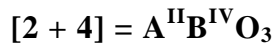
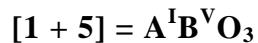
La phase LaFeO_3 d'après la base de données (fichier JCPDS-070-7777) est donnée par le tableau suivant :

Tableau.I.2 : Fichier de référence JCPDS (070-7777) de la phase pur de LaFeO_3 .

LaFeO₃ Iron. Lanthanum Oxide	Pos. [2θ]	d(Å^o)	Int(%)	h	k	l
	22.582	3.9342	14.6	0	0	2
Rad : CuKα $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}^\circ$ Filter dsp :	32.380	2.76	100	1	1	2
Cut off: Int: Estimation						
Ref: Geller. Wood. Acta Crystallogr.9.563 (1956)	39.779	2.2642	11.4	0	2	2
Sys : Orthorhombic S.G : Pbnm	46.268	1.96063	18.2	0	0	4
a : 5.552 Å^o b: 5.563 Å^o C: 7.843 Å^o	52.173	1.75176	3.3	1	1	4
a/b: 0.9981 c / b : 1.4098						
α: 90° β: 90° γ: 90° Z = 4	57.429	1.60329	21.8	2	0	4
Mwt: 242.75. Volume [CD]: 242.24.						
	67.358	1.38908	9.0	2	2	4
	76.702	1.24146	3.9	4	2	0

I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite :

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation

mixte de type : $A_{1-x} A_x' BO_3$, $AB_{1-x} B_x' O_3$, $A_{1-x} A_x' B_{1-y} B_y' O_3$, $A_2 BB'O_9$, etc....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.6. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [7].

I.6.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.6.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montres sur la figure I.5 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitiel** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

I.6.3. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle.
Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle «amas» ou de «complexes».

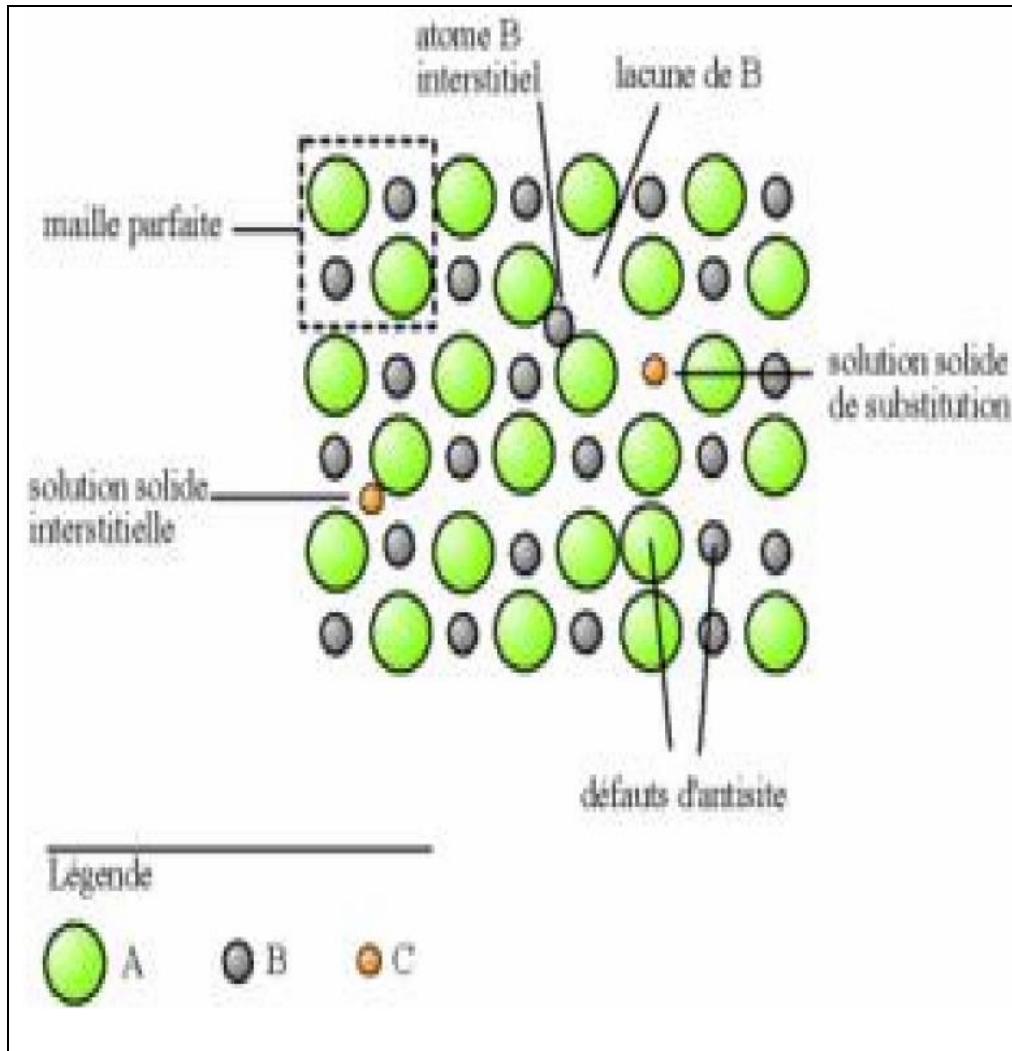


Figure I.5: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.6.4. Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kröger et Vink :

La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion) ;
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel)
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc X_Y^c avec :

- **X** la nature chimique, «V » pour une lacune, « e » pour un électron libre ;
- **Y** la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel ;
- **c** la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre.

I.6.5. Mécanisme de la diffusion des défauts

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

II. Propriétés des matériaux pérovskites :

II.1.Introduction :

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc ..., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz ...etc. [8,9]. Cependant, les journaux au sujet de leur rendement photocatalytique ont été rarement signalés jusqu'à présent. Parmi les divers photocatalyseurs semi-conducteurs d'oxydes, l'oxyde de titane (TiO_2) a été avéré être l'un des matériaux les plus appropriés pour des applications environnementales répondues, en raison de ses exceptionnelles propriétés optiques et électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photocorrosion [10,11]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de la largeur de bande interdite (3,2 eV) de TiO_2 [11]. Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer TiO_2 , la technique de TiO_2 oxydation photocatalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photocatalyseur. Dong et al. [12] et Yin et al.[13]. Ont rapporté certains journaux sur l'activité photocatalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels que l'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [14-15] de structure pérovskite de type ABO_3 .

II.2.Propriétés électriques :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions

Etude bibliographique

chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques.

Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques).

On peut classer les semi-conducteurs comme :

- Semi-conducteurs de type n : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons
- Semi-conducteurs de type p : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

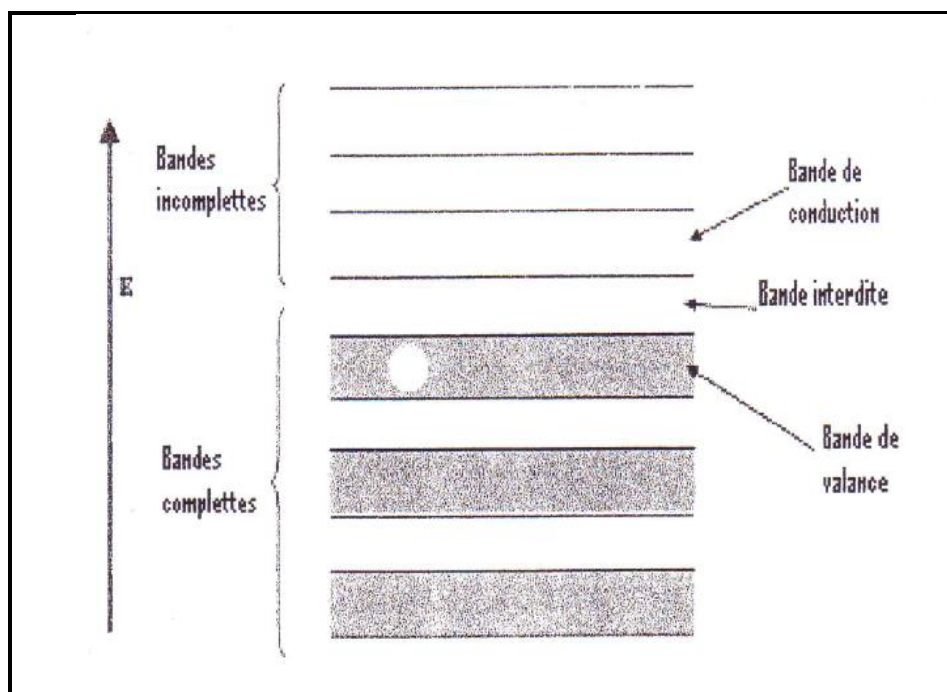


Figure I-6 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n.

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [16]. Elles ont révèlent un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

II.3. Propriétés catalytiques :

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensible au choix des structures cristallographiques (pérovskite comme structure de base ou structures étudiées).

Notre choix de la pérovskite est en partie justifié par le fait qu'un nombre croissant de composés adoptant cette structure présentent des applications industrielles. La matrice ou la couche de catalyseur est généralement constituée d'une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeille ou une autre structure céramique matricielle conçue pour offrir une surface maximum de support pour le catalyseur. Le matériel actif est déposé sur ce support d'une façon qui permet de garder une grande surface active. Dans le phénomène d'oxydation catalytique l'oxygène fixé dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués. Le mécanisme de phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimio sorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimio sorbe ou en phase gazeuse.

Si on parle d'un réactant qui existe dans la phase gazeuse, il peut être en interagissant directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien le réactant peut aussi être adsorbé avant de réagir avec l'oxygène (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Aria et ses collaborateurs ont étudié les pérovskites de type LaBO_3 et des systèmes partiellement substitués $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$. Ils ont trouvé que LaCoO_3 a une activité comparable à celle du catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ si on considère une conversion de 50%. Une température de 518-525°C est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur (condition ; conversion 50% vitesse spatiale $45000\text{-}50000\text{h}^{-1}$), LaMnO_3 (579°C) et LaFeO_3 (571°C) ont aussi des bonnes activités.

II.4.Piles à combustible :

II.4.1. Historique :

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. [17]. Il s'agissait d'une cellule hydrogène – oxygène dans laquelle des lames poreuses de platine étaient utilisées comme électrodes et une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua cette découverte en 1845. Grove sera également le concepteur d'une batterie composée de cinquante cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène depuis l'électrolyse de l'eau.

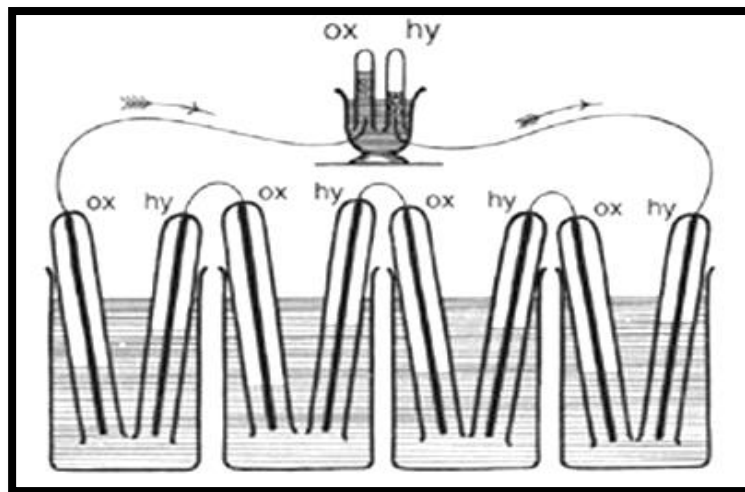


Figure .I.7: Piles à combustible de Sir William Grove

Cette découverte restera ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques.

Néanmoins, certains chercheurs continuèrent à s'intéresser à cette technologie [18]. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

Etude bibliographique

À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie.

D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode électrolyte cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un « stack » (ou module) comme illustré à la (Figure. I.8).

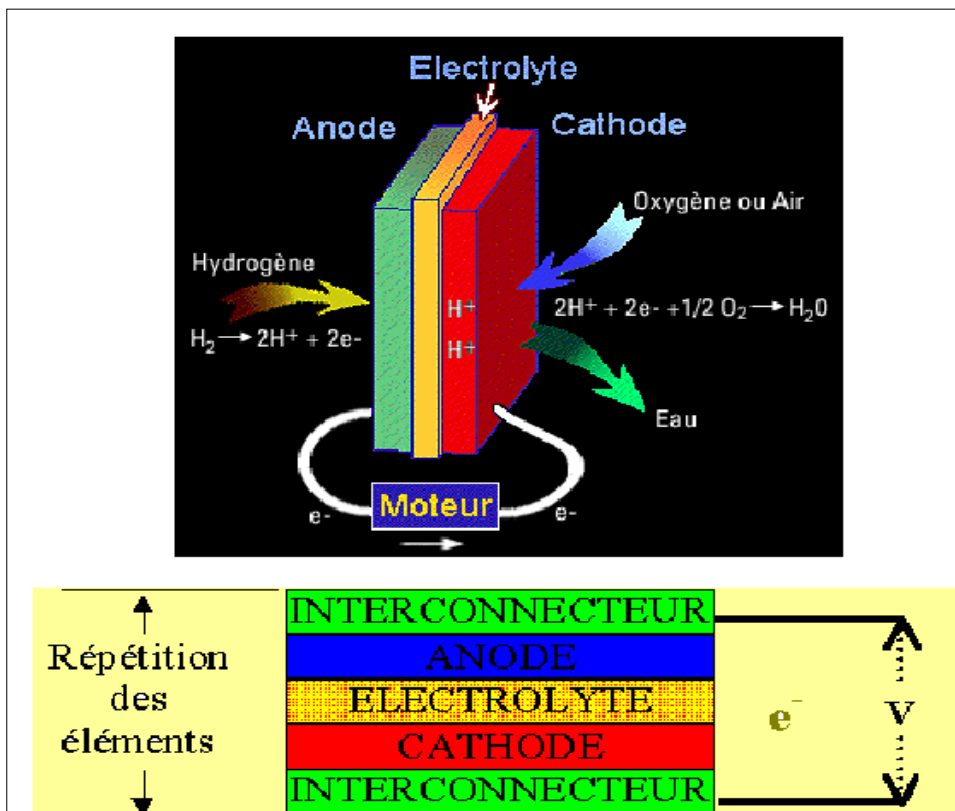


Figure .I.8: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

II.4.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) :

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte : il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact [19].

L'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée, le rendement peut atteindre 70 à 80% en cogénération, c'est-à-dire en récupérant l'énergie thermique dégagée. En comparaison, ce rendement est nettement supérieur à celui d'un moteur thermique (< 40%).

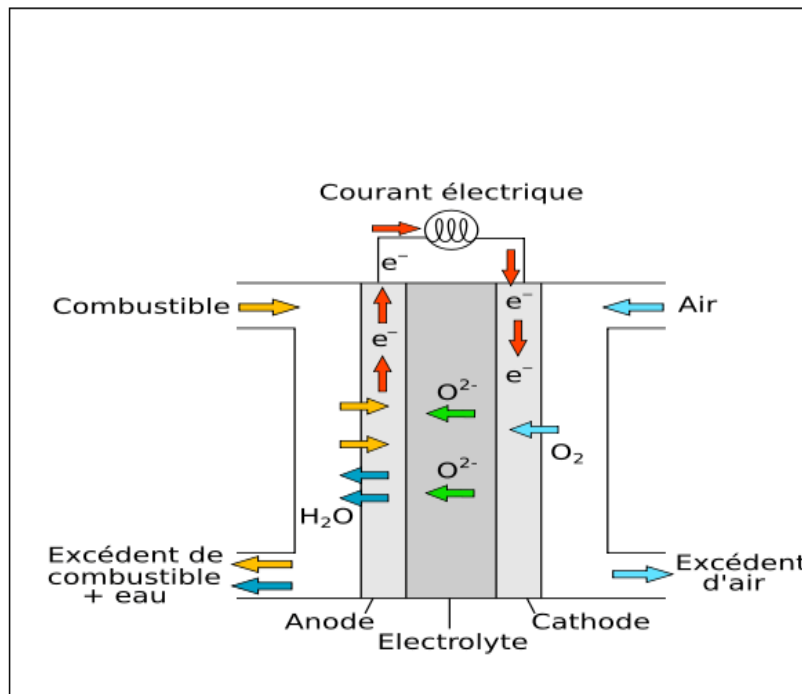


Figure .I.9 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté par la figure.1.9. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou

hydrocarbure) du côté de l'anode,

et en gaz comburant (oxygène de l'air) du côté de la cathode. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions O^{2-} . Du côté anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de H_2 selon la réaction :



Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte) selon la réaction :



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



II.5. Les conducteurs :

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées ABO_3 où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion.

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

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

II.5.1. La réduction de l'oxygène :

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



Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure I-10. Et peut-être résumé par la réaction (4) selon la notation de Kröger et Vink [20].



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

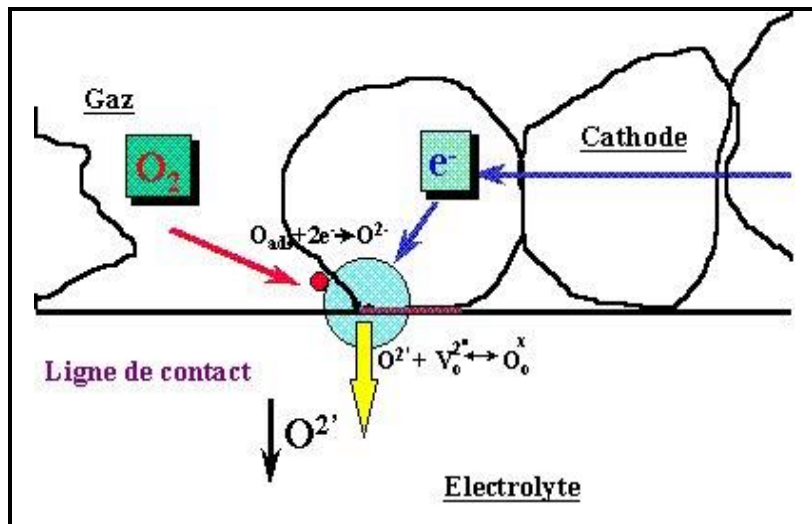


Figure.I.10: Point triple (TPB)

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [21,22].

II.5.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes :

Ainsi que détaillé à la figure I-10, la présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limitent la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est-à-dire à la fois conductrice électronique et ionique (Mixed Ionic Electronic Conducting, MIEC), permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi de diminuer les surtensions des électrodes (figure I.11).

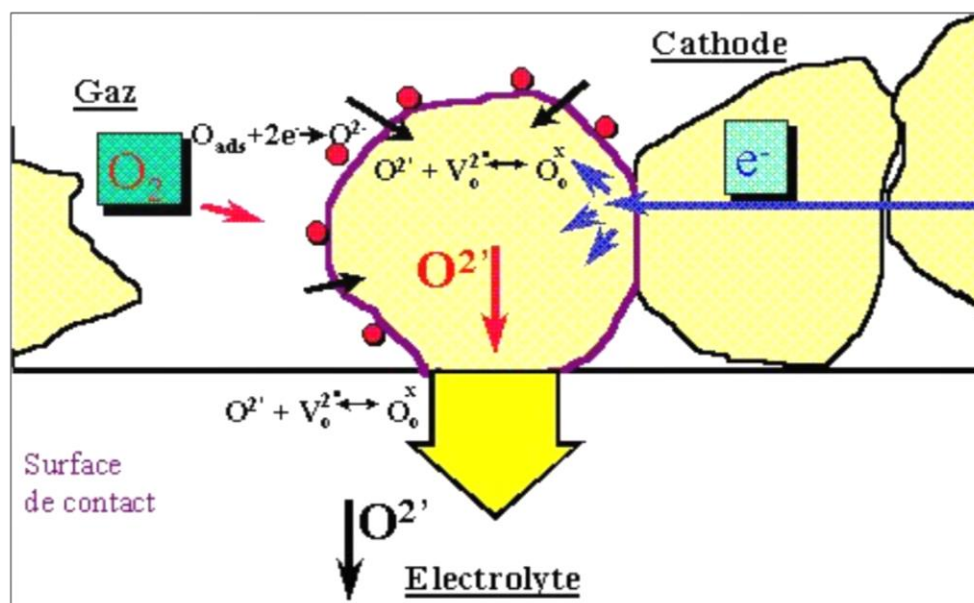


Figure .I.11: Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.

En effet, les ions O^{2-} formés peuvent migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique et qu'il possède de bonnes propriétés électro catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Celles-ci sont caractérisées par le coefficient d'échange de surface (k). La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type pérovskite formulés ABO_3 . Les cations en site A appartiennent à la famille des terres rares (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium). Les cations en site B sont des métaux de transition (Chrome, manganèse ou cobalt, ex...). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $LaCrO_{3-\delta}$. Récemment, de nouveaux matériaux de structure pérovskite.

II.5.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène [23].

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

$$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.12. [24]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

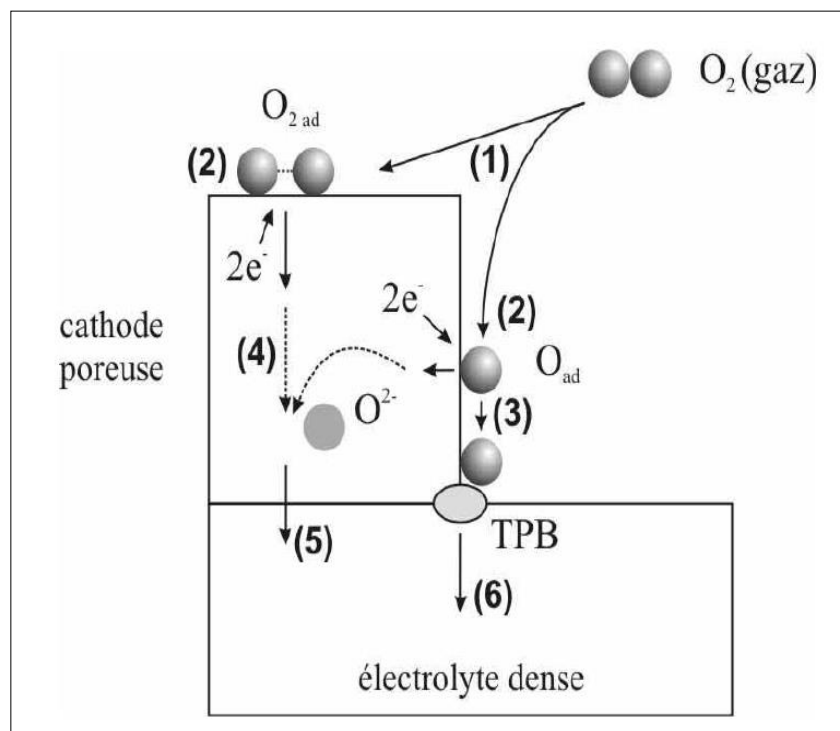


Figure.I.12: Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte.

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

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

- Pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante [25] :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode.

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

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

étape n°6- réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point du triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

- Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode.

étape n°2- adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O^{2-} à l'aide des e^- provenant de la cathode.

étape n°4- diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode.

étape n°5- transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

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

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Le matériau étant conducteur des ions O^{2-} , ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (**ID**). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

II.6. Propriétés électrochimiques :

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins.

Elles ont révèlent un rôle électro-catalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l'O₂ à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrodes constituent le site d'adsorption et celle de l'atome d'oxygène et de la substance électro active doit être élevé d'autre part.

II.6.1. Introduction aux Techniques électrochimiques :

A) – Généralités

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique. Au contraire, la cinétique des réactions inter faciales est analysée à partir de l'étude des transferts électroniques.

B)- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour réaliser des mesures électrochimiques nécessite la présence dans la cellule de mesure (ou cellule d'électrolyse), d'au minimum deux électrodes et d'une solution électrolytique contenant l'échantillon à analyser. L'électrolyte support, composé d'espèces chargées présentes en grande quantité devant les espèces d'intérêt, ne participe pas au transfert électronique hétérogène. Dans la plupart des cas, la cellule électrochimique est constituée de trois électrodes.

L'électrode sur laquelle sont observées les réactions électrochimiques des ions ou molécules d'intérêt est l'électrode de travail. Son potentiel est exprimé et mesuré par rapport

à une deuxième électrode dite électrode de référence. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et une troisième électrode dite contre-électrode ou électrode auxiliaire. L'électrode, siège d'un processus d'oxydation, est appelée anode.

Au contraire, dans le cas d'un processus de réduction, l'électrode est désignée par le terme cathode.

Par convention, un courant anodique est positif et inversement un courant cathodique est compté négativement.

C)- Cinétique électrochimique :

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le Conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électro-active est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure (I-13). Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red. Considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

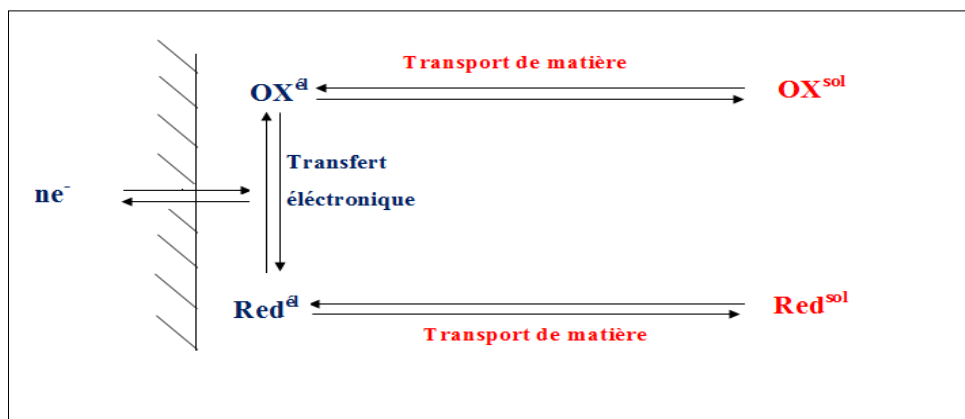


Figure.I.13 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Il existe trois modes de transport de matière :

- **la diffusion** : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- **la migration** : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes. Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

II.6.2. Interface à l'équilibre et loi de Nernst.

Un système électrochimique ou couple oxydo-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :



Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons. A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (E_{eq}) défini par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad (\text{I-2})$$

Où E^0 représente le potentiel standard du couple Ox / Red, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température absolue (en $^{\circ}\text{K}$), n le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique, F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces Ox et Red.

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électro actives en solution ($C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$ et $C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$) et non plus les activités.

L'équation (II-2) devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \right] \quad (\text{I-3})$$

Pour une équation de type : $\mathbf{Ox} + m \mathbf{H}^+ + n \mathbf{e}^- \rightleftharpoons \mathbf{Red}$

Le potentiel d'équilibre s'écrit :

$$E_{\text{éq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}} \right] \quad (\text{I-4})$$

Ou encore à 298 °K :

$$E_{\text{éq}} = E^0 - \frac{m}{n} 0.06 \text{ pH} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad (\text{I-4}')$$

Le potentiel standard apparent ($E^{\circ'}$) est alors défini par :

$$E^{\circ'} = E^0 - \frac{m}{n} 0.06 \text{ pH} \quad (\text{I-5})$$

Le rapport $\frac{m}{n}$ représente le nombre de protons échangés par nombre d'électrons transférés.

II.6.3. Interface hors-équilibre :

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant non nul, son potentiel (E) devient différent du potentiel d'équilibre (E_{éq}). L'interface est alors le siège d'un transfert électronique hétérogène (T_{eh}) entre l'espèce redox et le conducteur électronique. L'interface polarisée est hors équilibre et est caractérisée par la surtension appliquée à l'électrode (η),

Avec : $\eta = E - E_{\text{éq}}$.

Cette différence de potentiel, en créant un déséquilibre du système, provoque une évolution (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Ceci implique une modification de la composition de la solution au contact de l'électrode.

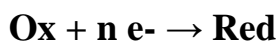
Ainsi :

. Pour $\eta > 0$: le rapport des concentrations d'Ox et Red à la surface de l'électrode $\frac{C_{\text{Ox}}^{\text{el}}}{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}$

augmente, une partie de Red passe à l'état Ox par une réaction d'oxydation



. Pour $\eta < 0$: le rapport des concentrations diminue, une partie d'Ox se réduit en Red selon une réaction de réduction :



II.6.4. Lois de Faraday et de Butler-Vollmer

La loi de Faraday est la loi quantitative qui relie les nombres de moles des espèces Electro actives produites ou consommées Ox et Red (notés N_{Ox} et N_{Red} respectivement), à la charge électrique totale (Q) transférée au travers de l'interface électrode-électrolyte.

Pour une réaction électrochimique de la forme :



Où **ka** et **kc** représentent respectivement les constantes de vitesse de la réaction d'oxydation (**ka, anodique**) et de réduction (**kc, cathodique**) ; la loi de Faraday s'exprime par :

$$N_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} = \frac{Q}{nF} \quad (\text{I-7})$$

Le transfert d'électron se produit entre l'oxydant (ou le réducteur) présent à la surface de l'électrode et l'électrode elle-même. A partir de la loi de Faraday, il est possible d'établir la relation de proportionnalité entre le courant électrique **I** qui traverse l'interface électrochimique et la vitesse **v** du processus électrochimique :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{I-8})$$

$$\text{Donc} \quad v \text{ (mol.s}^{-1}\text{)} = \frac{dN}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (\text{I-8}')$$

$$\text{Et} \quad v' \text{ (mol.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{I-8}'')$$

Avec **I** : l'intensité du courant (A)

A : l'aire de l'électrode (cm²)

j : la densité de courant (A.cm⁻²) $j = \frac{I}{A}$

A partir de cette dernière équation et en considérant une réaction de premier ordre vis-à-vis du réducteur (pour une réaction d'oxydation) et vis-à-vis de l'oxydant (pour une réaction de réduction), la densité de courant s'exprime comme suit :

$$J = j_a + j_c = nF (k_a C_{\text{Red}}^{\text{él}} - k_c C_{\text{Ox}}^{\text{él}}) \quad (\text{I-9})$$

Avec **ja** : densité de courant pour un processus anodique (A.cm⁻²)

jc : densité de courant pour un processus cathodique (A.cm⁻²)

En cinétique électrochimique, il convient de considérer une réaction électrochimique comme une succession d'étapes élémentaires impliquant chacune l'échange d'un seul électron.

De plus, la vitesse de la réaction électrochimique globale est limitée par la vitesse de l'étape élémentaire la plus lente. Ainsi, dans les équations régissant la cinétique électrochimique, le

nombre d'électrons échangés n est toujours considéré égal à 1. Il est admis que les constantes de vitesse de transfert de charge k_a et k_c , dépendent des coefficients de transfert α et β pour les processus anodique et cathodique respectivement, ainsi que du potentiel d'électrode E :

$$K_a = k^0 \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{o'}) \right] \quad (\text{I-10})$$

$$K_c = k^0 \exp \left[\frac{-\beta F}{RT} (E - E^{o'}) \right] \quad (\text{I-11})$$

Où k^0 représente la constante de vitesse intrinsèque du système électrochimique et $E^{o'}$ le potentiel standard apparent d'un couple Ox/Red.

En combinant les équations (I-9) à (I-11), l'expression de la densité de courant s'écrit :

$$j = FK^0 \left[C_{Red}^{el} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{o'}) \right] - C_{Ox}^{el} \exp \left[\frac{-\beta F}{RT} (E - E^{o'}) \right] \right] \quad (\text{I-12})$$

A l'équilibre, la densité de courant est nulle ; l'équation (I-12) devient :

$$FK^0 \left[C_{Red}^{el} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E_{eq} - E^{o'}) \right] - C_{Ox}^{el} \exp \left[\frac{-\beta F}{RT} (E_{eq} - E^{o'}) \right] \right] = 0 \quad (\text{I-13})$$

De plus, les concentrations en solution sont égales aux concentrations à l'électrode,

$$C_{Red}^{el} = C_{Red}^{sol} \text{ Et } C_{Ox}^{el} = C_{Ox}^{sol} \text{ et dans le cas idéal d'une réaction élémentaire :}$$

$\alpha + \beta = 1$; on obtient :

$$\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E^{o'}) \right] \quad (\text{I-14})$$

Ce qui correspond finalement à l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \right] \quad (\text{I-15})$$

A l'équilibre, il est possible de définir une densité de courant d'échange j^0 , égale en valeur absolue, aux composantes anodique et cathodique du courant (j_a et j_c).

Comme, à l'équilibre $|j_a| = |j_c|$:

$$j^0 = k^0 F C_{Red}^{sol} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E_{eq} - E^{o'}) \right] = k^0 F C_{Ox}^{sol} \exp \left[\frac{-\beta F}{RT} (E_{eq} - E^{o'}) \right]. \quad (\text{I-16})$$

En combinant l'équation (I-14), élevée à la puissance α et cette dernière équation (I-16), on obtient l'équation suivante (I-17) :

$$j^0 = k^0 F (C_{Red}^{sol})^{(1-\alpha)} (C_{OX}^{sol})^\alpha \quad (\text{I-17})$$

Dans le cas particulier où $C_{OX}^{sol} = C_{Red}^{sol} = C$

$$j^0 = k^0 F C \quad (\text{I-18})$$

La relation courant-surtension présentée ci-après, est obtenue en intégrant la surtension dans l'expression de la densité de courant afin de s'affranchir du terme E^0 .

$$j = j^0 \left[\frac{C_{Red}^{el}}{C_{Red}^{sol}} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} \eta \right] - \frac{C_{OX}^{el}}{C_{OX}^{sol}} \exp \left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right] \right] \quad (\text{I-19})$$

Cette équation est composée de deux termes relatifs aux composantes anodique et Cathodique du courant.

Lorsque la surtension appliquée est positive et grande, la composante cathodique est considérée négligeable, le courant total correspond au seul Courant anodique. Inversement, lorsque la surtension est très négative, seule la composante cathodique est à considérer.

En considérant que les concentrations d'Ox et Red à la surface de l'électrode sont égales aux concentrations en solution, l'équation s'écrit alors :

$$j = j^0 \left[\exp \left[\frac{\alpha F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right] \right] \quad (\text{I-20})$$

Et porte le nom d'équation de Butler-Vollmer. Les paramètres cinétiques (α et $1-\alpha$) de cette équation peuvent être déterminés expérimentalement à partir des courbes de Tafel qui donnent le logarithme décimal de la densité de courant en valeur absolue en fonction de la surtension. (Figure .I.14).

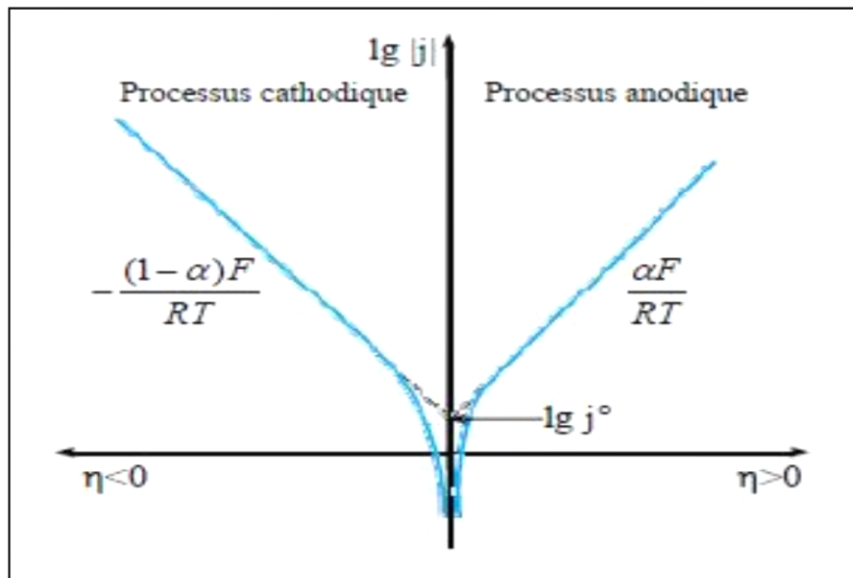


Figure.I.14 : détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel.

II.6.5. Courbe de polarisation :

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η Appliquée ; qui est l'écart entre la potentielle électrode/ solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{eq} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $j = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). un courant stationnaire s'établit après un certain temps (Quelque minute à quelque heure). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (Ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante :

- ▶ Le transport de charge à l'interface métal / électrolyte (activation).
- ▶ Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant une loi de **Blute-Vollmer**, l'équation (I-20).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître ; loin de l'équilibre,

l'existence de deux branches linéaires, dites droites de **Tafel**, d'équation :

$$\text{Log } j = \text{log } j_0 \pm \beta \eta ;$$

Qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficient de **Tafel** β_A et β_C , et la densité de courant d'échange j_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre. Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cet espèce à l'interface électrode / solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant.

En milieux aqueux, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par diffusion à l'interface.

La figure (I.15), ci-dessous représente les équations des droites appelées droite de **Tafel** ; associé à un processus cathodique et anodique. Elles expriment la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant.

-En processus anodique comme :

$$\text{Log } j = \text{Log } j_0 + \frac{\alpha F}{RT} \eta \quad \text{ou : } \eta = a + \beta_A \text{ log } j \quad \text{avec : } \beta_A = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \quad \text{et } a = -\frac{2.3 RT}{\alpha F} \text{ log } j_0$$

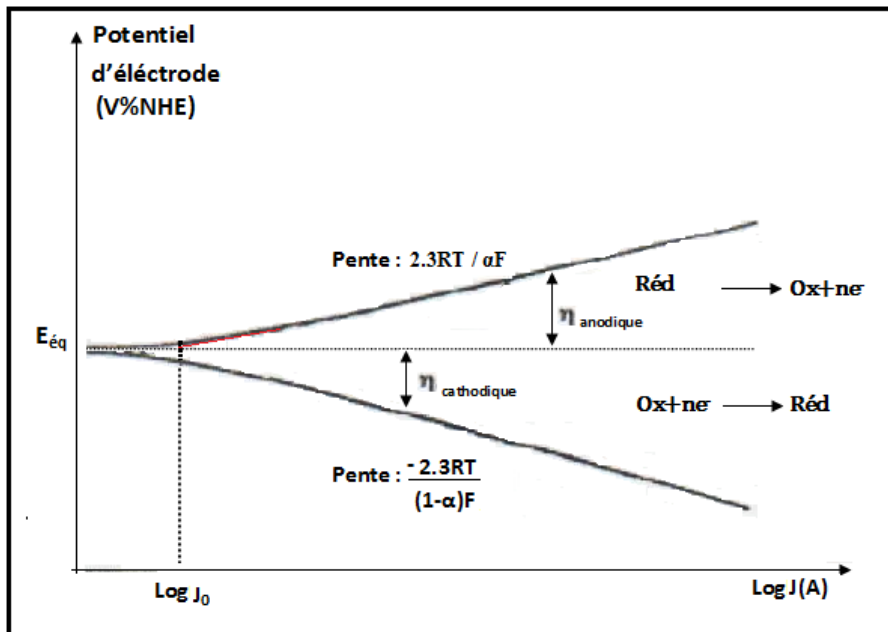


Figure. I.15 : représentation de la relation Bulte-Vollmer, droite de Tafel, dans un diagramme $E=f(\log j)$.

Bibliographie

Références :

- [1] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 (1926)
- [2] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [3] Smyth, D. M., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors*, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 1989, 18, 1-3, 355-375.
- [4] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11
- [5] P.M.Racah, J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
- [6] S.Geller , E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [7] O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [8] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 88.
- [9] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc* 125 (2003) 15718.
- [10] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [11] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [12] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2093.
- [13] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12790.
- [14] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 239.
- [15] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 269.
- [16] Zhang, R.,Jiang, B. and CAO, W. *elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain.0.67PB(Mg1/3Nb2/3)O3-0.33PbTiO3singlecrystals*.*journal of applied Physic*,2001.90(7):p3471-3475.
- [17] Grove W.R. (1839) *On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*.*Philosophical Magazine and Journal of Science* 14, 127-130
- [18] Minh N., Q.Takahashi T. (1995) *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science Ltd, Amsterdam. Lausanne. New York. Oxford. Shannon. Tokyo.
- [19] *Inte Interconnects*, K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, 1995, vol 4, P 1073-1054.
- [20] F.A. Kröger, H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press, (1956).
- [21] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, *Ionics*, 8, p.155, (2002).
- [22] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics*, 167, p.17, (2004).
- [23] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37, p.136, (2000).
- [24] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbstritt, D, *J. Eur. Ceram. Soc*, vol. 21 (2001) p. 1805-1811.
- [25] Steele; B.C.H.; *Solid State Ionics*, vol.94 (1997), p.239-248.

Chapitre



*Techniques expérimentales :
Méthodes de synthèse et de caractérisation
des Oxydes mixtes*

II

Techniques expérimentales

Méthodes de synthèse et de caractérisation

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, et en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

I. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

I.1.Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, ...etc.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [1].

I.2.La méthode sol gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres

techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle de formule $(-C_nH_{2n+1})$. [2].

➤ **Terminologie :**

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [3].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [4].

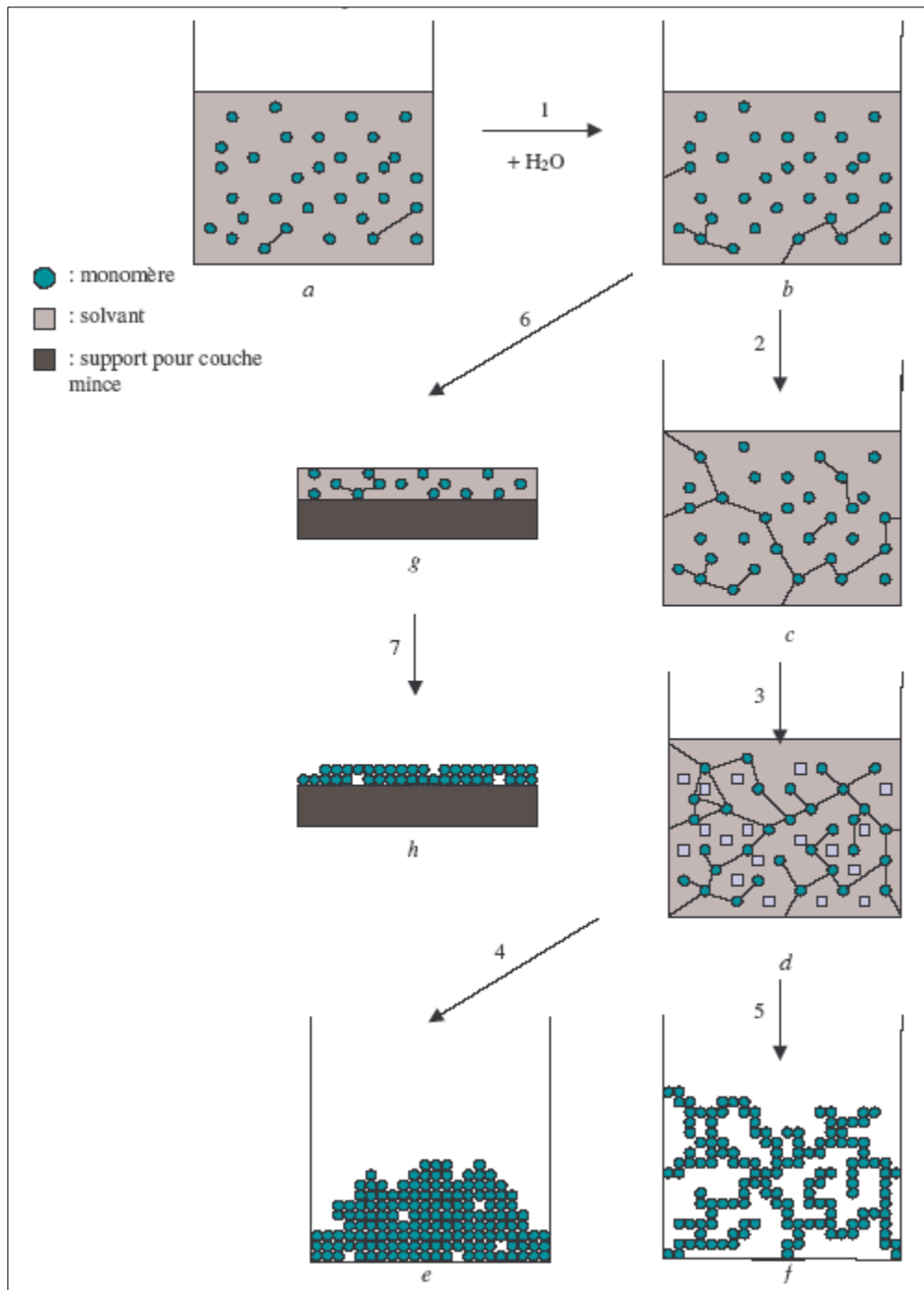


Figure. II. 1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

I.3. La méthode de Co-précipitation :

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante. [5].

I.4. Microémulsion :

Cette technique a été mise en œuvre par Gingas et Coll. Pour la préparation des pérovskites LaFeO₃ et LaMnO₃. Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure de d'hexa-décyl tri méthyl ammonium/butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajoutée une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible (microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bi continue : Eb) Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage. [6].

Tableau.1 : Caractéristiques et activité des pérovskites préparées par la méthode microémulsion.

Précurseur/méthode		Calcination 650°C-4h	Calcination 800°C-4h	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)	T55 NO (°C)
Er	LaMnO3	Résidus de La ₂ O ₃	Phase Cristalline pure	24	83	260
	LaFeO3	Phase Cristalline pure		30	67	260
Eb	LaMnO3	Résidus de La ₂ O ₃		12	166	315
	LaFeO3	Phase Cristalline pure		14	143	270

I.5.Synthèse par combustion :

Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase pérovskite. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut être une phase pérovskite pure ou nécessiter une calcination supplémentaire.

Tableau.2 : Caractéristique et activité des pérovskites par combustion.

Auteur	Pérovskite	Combustible	Calcination	Taille des grains (nm)	Phase	Surface BET
Prabhakaran	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	Saccharose	600-700°C	10-20	Phase cristalline	
Bansal	A _x Sr _{1-x} MnO ₃ (A= Sm, La)	Glycine	1000- 1200°C	12-50	Phase cristalline	
Wang	LaFeO ₃	Glycine	530°C	95	Phase cristalline	7.9
Guo	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	Acide citrique	600°C	50-60	Phase cristalline	
Clivera	LaMnO ₃	Urée	750°C			13.4

Le tableau.2 regroupe les caractéristiques des diverses pérovskites obtenus par cette méthode. Guo et Coll. ainsi que Clivera et Coll. On montre l'importance de deux paramètres dans ces synthèses : le pH qui fixe le type d'espèces en solution (ion, complexe) ou la formation d'un précipité, et le ratio φ combustible /oxydants (nitrates associées aux métaux).

Ce ratio φ influe sur le mode de combustion et la température de flamme au cours de la combustion Guo et Coll. observent avec l'acide citrique une formation de $MnCO_3$ quand le ratio augmente qui est attribuée à l'augmentation des résidus carbonés de combustion.

L'obtention de la phase cristalline est conditionnée par des valeurs optimales pour les paramètres opératoires φ et T. Clivera et Coll. ont montré l'intérêt de l'ajout de nitrate d'ammonium qui permet d'augmenter la surface spécifique.

Cependant, ce grain est fortement atténué par une calcination, même à température modérée (600°C). L'ajout de MgO ne permet pas de compenser cette tendance contrairement $LaMnO_3$ préparé par la méthode sol gel. Cette méthode permet cependant dans certains cas de générer la structure pérovskite sans calcination avec des effets bénéfiques sur la surface BET et permet également une fabrication in-situ sur le support dans le cadre de du dépôt sur monolithe [7].

I.6.Synthèse par réaction à l'état solide :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La

granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires. [8].

a) Matières premières:

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

b) Mélange, Broyage :

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

c) Calcination:

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

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées. [9].

e) Problèmes rencontrés :

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau suivant:

Tableau.3 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique.

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

I.7.Hydrolyse de flamme :

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode [10].

Les pérovskites obtenue par hydrolyse de flamme présentent des caractéristique intéressantes avec une aire spécifique moyenne d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et des phase cristallines pures. Ces composées sont préparées à partir de complexes citrates aqueux (ou autre complexant) qui sont vaporisés dans une flamme hydrogène / oxygène ($T=1600-1800^\circ\text{C}$) au centre de la flamme, temps de résidence : 3ms). La poudre obtenue et ensuite collectée par précipitation électrostatique.

**Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une

utilisation en catalyse. Le tableau.4. Reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

Tableau.4 : Etude comparatif des différentes méthodes de synthèse.

Méthode	Avantages	inconvénients
Hydrolyse de flamme	Surfaces élevées, structure a basse T	Contamination, stabilité thermique
Voie solide	Stabilité thermique	Activité plus faible
Co-précipitation	Fortes surfaces, faible contamination C, stabilité thermique	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite
Sol gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvant, résidus carbonés
Microémulsion	Résistance thermique, propriétés catalytiques	Solvant, difficulté de réalisation, coût
Synthèse par combustion	Structure basse température, mois d'étapes de synthèse, fabrication in-situ sur monolithe	Résidus carbonés, émission de gaz polluants

Cependant, l'activité catalytique est difficile à établir à partir des caractéristiques de la pérovskite comme l'ont montré Rand et Coll. Ce qui rend la comparaison parfois difficile en l'absence de tests catalytique. Toutefois, toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent des facteurs importants [11].

I.8. Influence du solvant

Le solvant [13]: les alcoxydes ne sont en général. Peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans

un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

En bref

Un solvant protique est un solvant qui est susceptible de donner un proton. Un solvant aprotique ne donne pas de proton. De plus, certains solvants doivent être manipulés avec précaution pour des raisons de toxicité (dioxane ou THF).

L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur ont été étudiées par Artaki *et al.* [12]. Il les a classés en trois catégories :

- les solvants protéiques et polaires (méthanol, formamide)
- les solvants aprotiques et polaires (diméthyle formamide, acétonitrile)
- les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Tableau.5 : Densité d'une phase silicique après séchage à 210°C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à un pH de 6.

Solvant	Densité (g/cm ³)	Temps de gel(h)	Type
Méthanol	1.3	8	Polaire - protique
Ethanol	1.6	6	Polaire-protique
Formamide	0.8	6	Polaire-protique
Acétonitrile	1.7	23	Polaire-aprotique
Dioxane	1.6	41	Apolaire- aprotique

Les solvants les plus favorables à la formation d'une phase silice sont les solvants polaires et protiques. En effet, en catalyse acide, ces solvants stabilisent d'autant mieux les intermédiaires, qu'ils forment avec eux des liaisons hydrogènes. Par contre, en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les

solvants les plus appropriés sont donc les aprotiques polaires qui stabilisent l'état de transition chargé et qui solvates les réactifs. Les plus mauvais solvants sont les aprotiques apolaires qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et qui solvates mal les catalyseurs. Artaki a également montré que la morphologie des réseaux créés était différente selon le solvant. Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grande dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité. Ceci conduit aux différences de densité indiquées dans le Tableau.5, et qui seraient dues à des porosités plus importantes après le séchage.

I.8.1. Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [13]. D'autres études [14]. Ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

II. Méthodes de caractérisations :

II.1. Diffraction des rayons x :

II.1.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D 8 utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA} \quad ; \quad \lambda_{K\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $[\theta-2\theta]$. L'ensemble du

dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT. [15].



Figure II.2 : diffractomètre de type : - BRUKER -D8

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($28^\circ < 2\theta < 10^\circ$). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$, (figure II-2).

II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [16] :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **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.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.1.3. Principe d'obtention des spectres :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

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

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

n : Nombre entier

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, " BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=1.54060\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2}=1.54443\text{\AA}$), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA. (La figure II-3) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

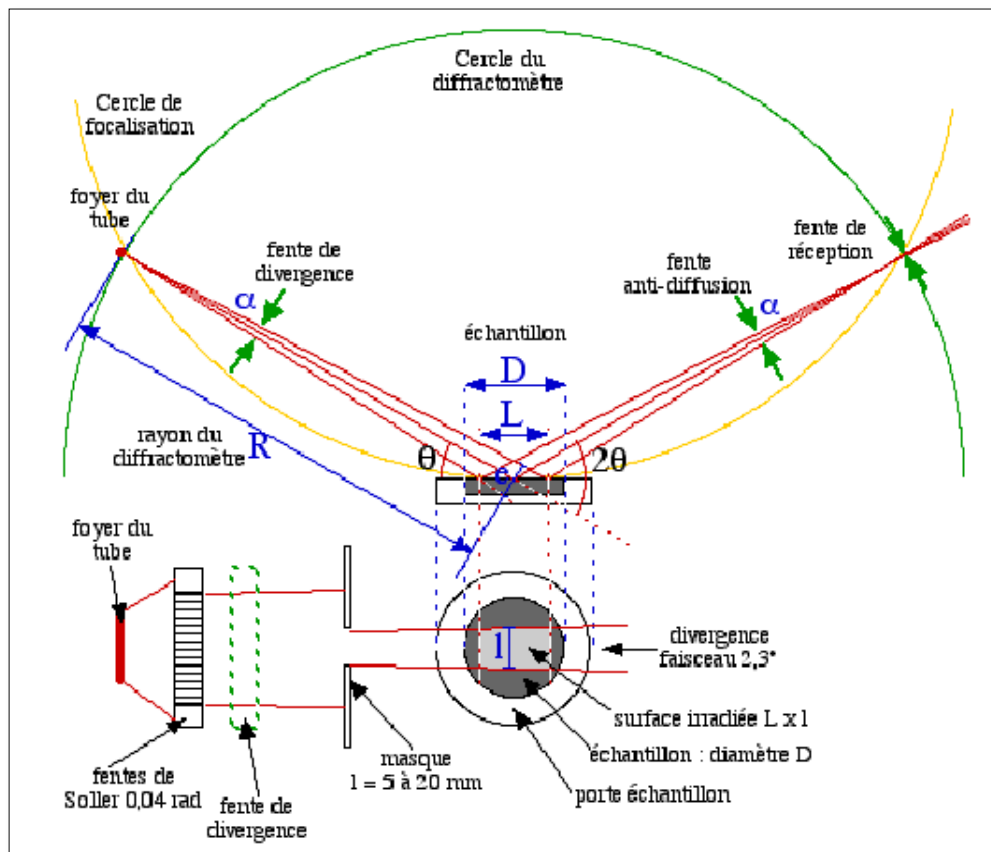


Figure II. 3 : Schéma du principe du diffractomètre.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches *ASTM* (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes de l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

La pureté et la bonne cristallinité de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante.

II.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

➤ La méthode de Scherrer

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* [17]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Où :} \quad (2)$$

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

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

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

B : est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

II.2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure.II. 4).

D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type **Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse**.



Figure II.4: Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse.

II.3. Analyse Granulométrique :

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particule) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de

Diffraction (Figure 4). L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites. Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'une granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000. L'analyse permet la détermination de la répartition Granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm .



Figure II .5 : granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

Cet appareil est constitué d'une source laser He - Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde = 632,8 nm, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition. Quand la lumière monochromatique du laser rencontre des particules, elle est diffractée. Les images de diffraction ainsi produites permettent à l'aide d'un logiciel de calculer la dimension des particules.

Les mesures sont effectuées avec une quantité de la poudre à analyser qu'on dissout dans un solvant (l'eau distillée par exemple) afin d'éviter la formation d'amas. Enfin la dispersion totale des particules est assurée par des vibrations ultrasonores au sein du liquide.

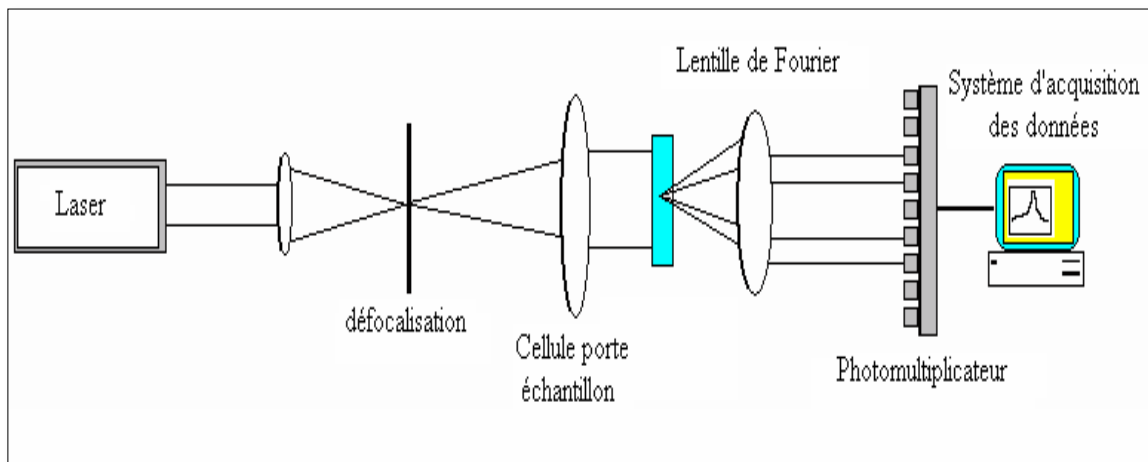


Figure.II.6 : Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser.

II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \quad (3)$$

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

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR-8400s** (Figure II-7), sur un spectromètre PYE UMCAM

PHILIPS, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.7: FTIR-8400s

II.5. Analyse microstructurale:

➤ Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon. La figure (II.8) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

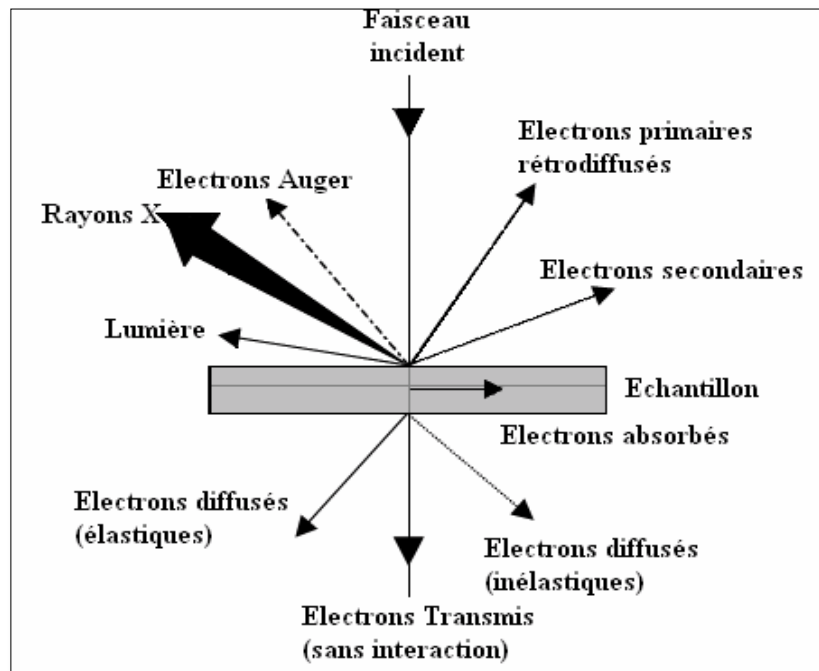


Figure. II. 8 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (Figure II. 9). Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega / m$), il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. En revanche, L'or absorbe beaucoup les rayons X, ce qui le rend inutilisable dans le cadre d'étude par microanalyse X. Dans ce cas, il est fréquent d'utiliser l'élément carbone qui a une forte résistivité ($\rho = 0.35\Omega / m$), mais qui est peu absorbant pour rayons X.

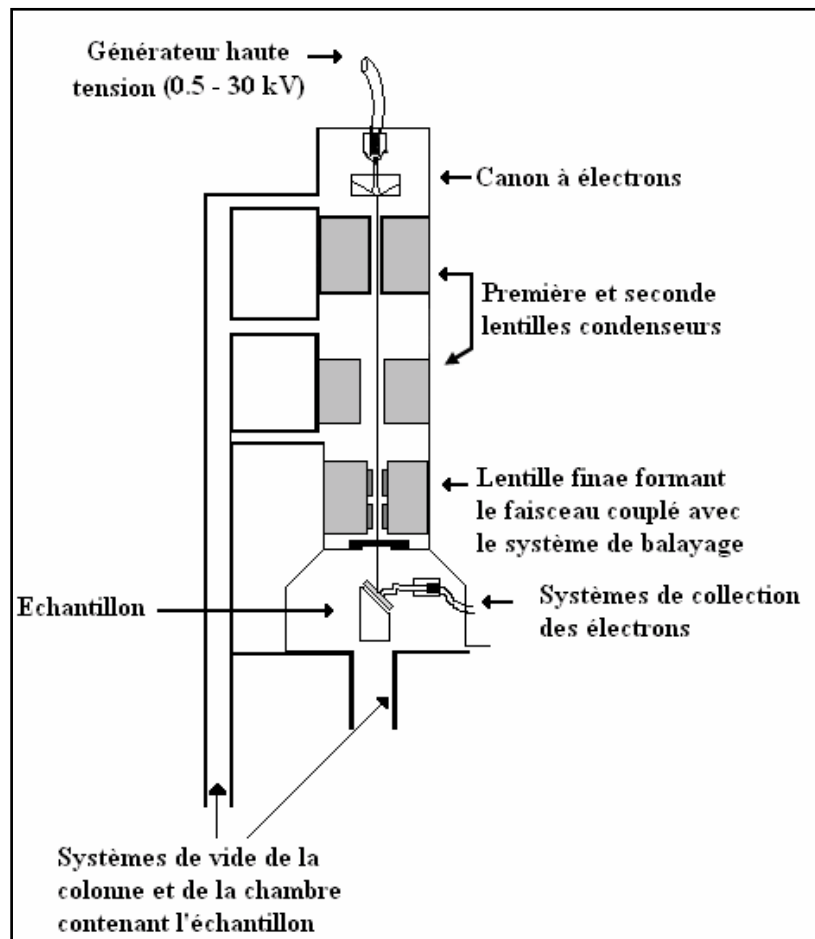


Figure. II. 9 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure II.10). [18-19].



Figure II.10: MEB JEOL JSM.6390L

II.6. Mesure de la texture :

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique SBET
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégories :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les méso pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macros pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un prosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. La quantité (v) de gaz absorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre (P), de la température (T), de la nature du gaz

utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77°K et le gaz est de l'azote comme précisé ci-dessus.

Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température. Pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux, on peut être amené à choisir des molécules plus petites que l'azote.

➤ **Mesure de surface spécifique par la méthode BET :**

Brunauer, Emmet et Teller [20]. Ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \cdot P/P_0 \quad (4)$$

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat.

C : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P₀ compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation (4) en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche V_m . La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma_{vm} \cdot N) / V_m \quad (5)$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : $1,62 \text{ nm}^2$ à 77°K pour l'azote

N : Nombre d'Avogadro

V_m : Volume occupé par une mole de gaz : $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$

III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées :

La voltammétrie hydrodynamique et la voltammétrie linéaire ou cyclique, deux techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous. Enfin, le chrono ampérométrie, correspondant à une électrolyse à potentiel imposé, représente également une méthode de choix, notamment pour l'étude de réactions chimiques couplées.

III.1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé :

III.1.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [21]. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil **volta lab 40 PGZ 301** figure (II-11) ci-dessous.



Figure.II.11 : Voltalab 40 PGZ 301.

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltammétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations. La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes.

Comme illustré sur la **Figure (II – 12)**, elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

Le potentiel est fonction de la vitesse de balayage des potentiels (r) et du temps (t) :

$$\mathbf{E = E_i \pm rt} \quad \mathbf{(I-21)}$$

E_i désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ($E_i=0$) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel.

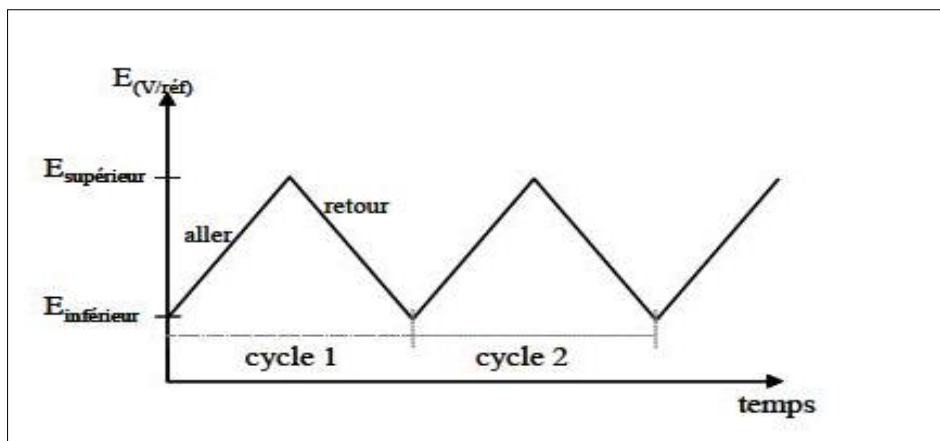


Figure.II.12 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément Voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible.

Sur la figure (II .13). Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

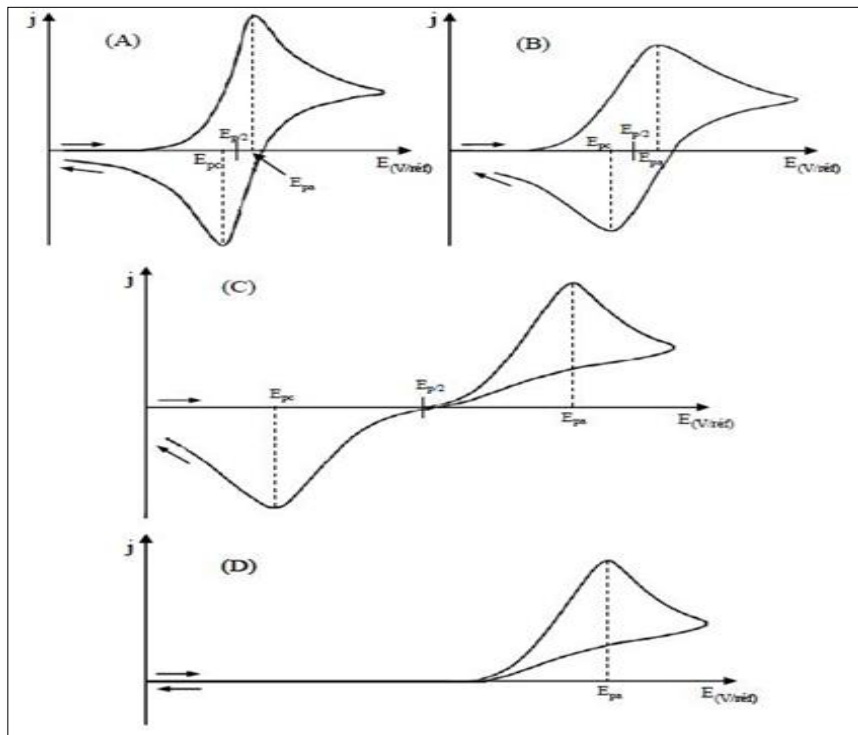


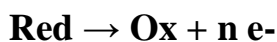
Figure.II.13 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A), quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D).

Les conditions expérimentales de mise en œuvre de cette technique sont l'utilisation d'un dispositif à trois électrodes immobiles et d'un électrolyte suffisamment concentré et non agité. Seul le transport par diffusion semi-infinie est alors à considérer. La convection naturelle est négligeable pendant le temps relativement court de la mesure.

Lors de l'application du potentiel, les espèces électro actives présentes à la surface de l'électrode s'oxydent (ou se réduisent) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à atteindre un maximum. Les courbes $I = f(E)$ ont donc la forme de pics. En effet, la concentration des espèces consommées à l'interface électrode / solution électrolytique diminue et, dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie, le courant après le pic diminue alors comme $(\frac{k}{\pi \cdot t})^{1/2}$ (**loi de Cottrell**).

L'intensité du pic obtenu est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante.

Par la suite, une réaction d'oxydation de type :



est considérée, avec uniquement l'espèce Red présente en solution au début de l'expérience.

III.1.1.2. Système réversible

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électro actives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (I-2) : qui, combinée aux équations de Butler-Vollmer (I-19 et I-20), permet d'obtenir l'expression de la densité de courant du pic (j_{pa}) :

$$j_{pa} = 0.4463 \left[\frac{F^3}{RT} \right] \eta^{3/2} \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}}^{\text{sol}} \cdot r^{1/2} \quad (\text{I-22})$$

Ce qui donne à 25°C :

$$j_{pa} = (2.69 \cdot 10^5) \cdot \eta^{3/2} \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}}^{\text{sol}} \cdot r^{1/2} \quad (\text{I-23})$$

Cette dernière équation, connue sous le nom de Randles-Sevcik, permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

A partir du potentiel de pic et du potentiel de demi-pic, noté $E_{p/2}$, correspondant au potentiel associé à la moitié de la valeur de l'intensité de pic, le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique peut être déterminé grâce à l'équation suivante :

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \cdot \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \cdot \text{mv} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{I-24})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés par la présence d'un pic anodique et du pic cathodique correspondant (Figure II -13, cas A). Les potentiels des deux pics, E_{pa} et E_{pc} , permettent de remonter à la valeur de potentiel standard apparent du couple considéré :

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{I-25})$$

Enfin, si le produit formé à l'électrode est stable et en considérant une vitesse de balayage suffisamment élevée pour négliger la rétrodiffusion de cette espèce de l'interface vers le cœur de la solution, alors le rapport en valeur absolue

$$\frac{j_{pa}}{j_{pc}} \text{ Est égal à } 1.$$

III.1.1.3. Système irréversible

Pour un système totalement irréversible, le transfert électronique hétérogène est lent et donc l'équation de Nernst n'est plus applicable. La réaction inverse peut être négligée. Il apparaît le coefficient de transfert α dans l'expression de la densité de courant :

$$j_{pa} = 0.4958 \cdot F \cdot C_{Red}^{sol} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot r^{1/2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot F}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{I- 26})$$

$$\text{Soit à } 25^\circ\text{C} : j_{pa} = (2.99 \cdot 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (\text{I- 27})$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage des potentiels. Selon la relation de Nicholson et Shain :

$$E_{pa} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{K^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F r}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{I- 28})$$

$$\text{Avec } |E_p - E_{p/2}| = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} \cdot m v \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{I- 29})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (Figure II - 13, cas D), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (Figure II -13, cas C).

III.1.2. Etude par Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macro électrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable. [22].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I(t) = nFAc_R \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad \text{Avec:} \quad \text{(I-30)}$$

I : courant (A);

t : temps (s) ;

n : nombre d'électrons échangés (mol) ;

F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) ;

A : surface de l'électrode (cm²) ;

c_R : concentration inter faciale de R (mol.cm⁻³) ;

D_R : coefficient de diffusion de R (cm².s⁻¹).

Comme illustré sur la figure. (II-14) ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

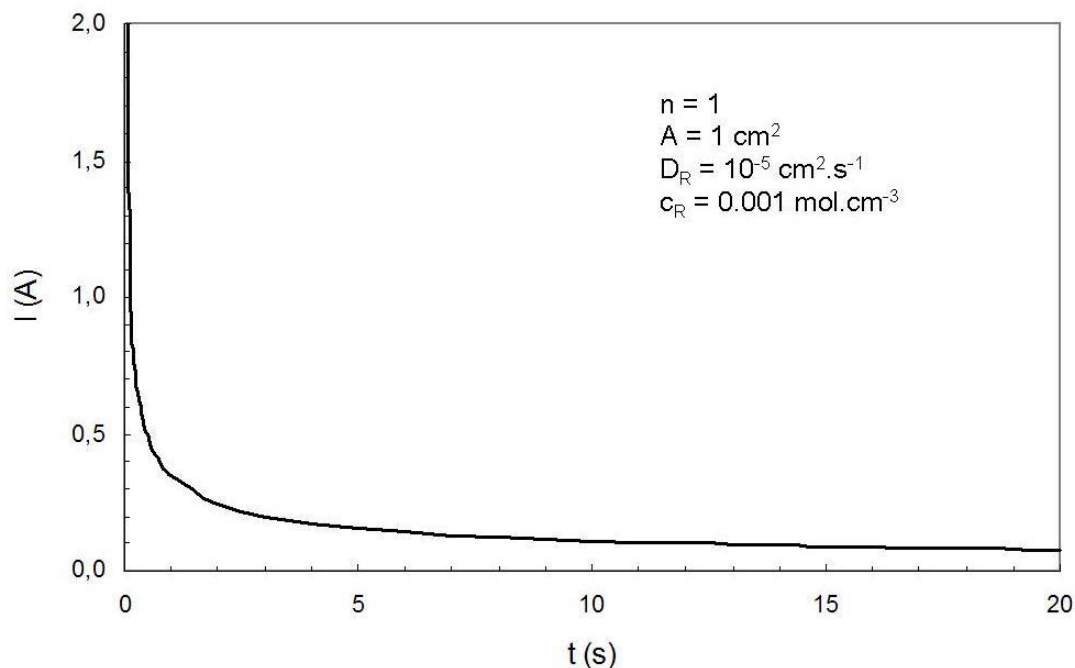


Figure.II.14 : Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (\text{I-31})$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces Oxydées ou réduites (I-7). La Chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

Bibliographiques

Références :

- [1] Yazid. Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007).
- [2] Boukechira. D et Boufroua. N << Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite >> Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005).
- [3] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002)
- [4] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001)
- [5] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., Adv. Colloid Interface Sci.69 (1996)31-62
- [6] E.Giannakas;A.K.Ladavos, P.J. Pomonis, Appl .Catal.; B, 49 (2004) 147
- [7] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today, 83 (2003) 199
- [8] Cristian PERCA << Structure cristalline et magnétique de pérovskites R_{Ba}M_n2O_{6-ä} (où ä = 0 et 0,5) >> thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [9] Abdelhadi Aydi << Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca) >> thèse doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [10] A. Gil, L.M. Gandia, S.A. Korili ; Appl.Catal. ,A, 274 (2004)229.
- [11] Wachowski, L. (1986) , “ Decomposition of 2-propanol over Binary Oxides with perovskite type srtructures”, Surf.Coat. Technol.; 29 p.303.
- [12] M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001).
- [13] I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas; Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process, J. Non-Cryst. Sol. (1986) 81; 381-395.
- [14] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.
- [15] R. Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984)
- [16] G.Beri, R. Deihez, S. Norval, B.Peplinski, E. Tolle, J. Verollet, Standardisation of X- ray powder diffraction methods, Mater. Scie. Forn. Vol. 443-444.p 31-34(2004).
- [17] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd.,414 (2006) 169.
- [18] J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod.(1997)
- [19] J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
- [20] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938)
- [21] Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèse matériau.Institut national de science appliquée, 1992.240p.
- [22] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

Chapitre



**Synthèse et caractérisation
physico-chimique
De l'oxyde LaFeO_3**

III

I. Introduction :

La méthode sèche montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique LaFeO₃, qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant Fer. Afin d'améliorer sa stabilité, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse du LaFeO₃ avec une bonne homogénéité et composition stœchiométrique [1] en utilisant une atmosphère réductrice ou par la substitution partielle d'une petite fraction de lanthane avec d'autres éléments. D'autre part, l'oxyde ferrique de lanthane a attiré relativement peu d'attention comme catalyseur de combustion une fois comparé à d'autres oxydes pérovskites à base des éléments de transition comme l'oxyde de titane, ceci est probablement dû à son activité d'oxydation inférieure [2-3]. Dans ce sens, l'activité catalytique de ce type de matériau peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé, qui peut mener à des défauts d'activation des espèces de l'oxygène et qui peut être modifié au moment du changement de la température de calcination pendant la préparation [4]. Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet du solvant et la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaFeO₃, sa granulométrie et son activité électrochimique pour la réaction d'oxydation du méthanol. À cet effet, nos échantillons préparés par la méthode sol-gel dite (aux-citrate) dans deux solvant différents (Ethanol et l'eau) puis calcinées à sept températures différentes, à savoir 400, 550, 650, 750, 850, 950, 1050 °C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse granulométrique laser, infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique du précurseur initial a été suivie par ATD-ATG. Par la suite une étude électrochimique sur les deux séries d'échantillons respectives W (eau) E (éthanol) a été réalisée. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

II. Préparation de l'oxyde LaFeO₃ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde LaFeO₃ en plusieurs étapes, comme la montre la figure.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Fe}^{+3}} + n_{\text{La}^{+3}}$, et le volume du solvant correspondant

$n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines

de grande homogénéité. Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.99%), et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.0%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.5%) sont dissoutes dans deux solvants appropriés l'éthanol et l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination : 400, 550, 650, 750, 850, 950 et 1050°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 267(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde (voir tableau.1 page 116).

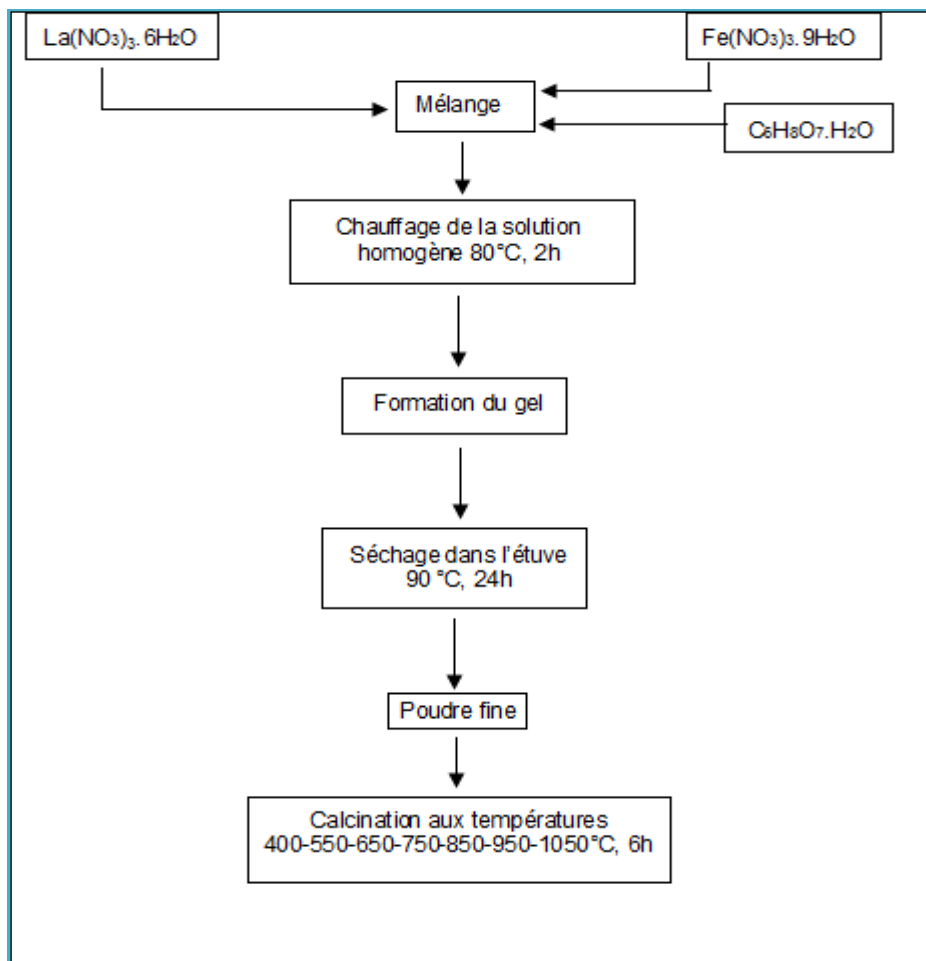


Figure .1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel.

III. Caractérisation structurale des poudres LaFeO₃ :

III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur :

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de LaFeO₃ a été analysé par thermogravimétrie (A.T.G) et par analyse de température différentielle (A.T.D) respectivement. Sur un appareil de type TG : 70/217 Thyristor- Power Supplylinse, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 900°C, en utilisant une vitesse de chauffe de 10°C / min on a analysé notre échantillon. Le résultat obtenu pour le composé précurseur élaboré dans le solvant Ethanol est représenté sur la figure.2.

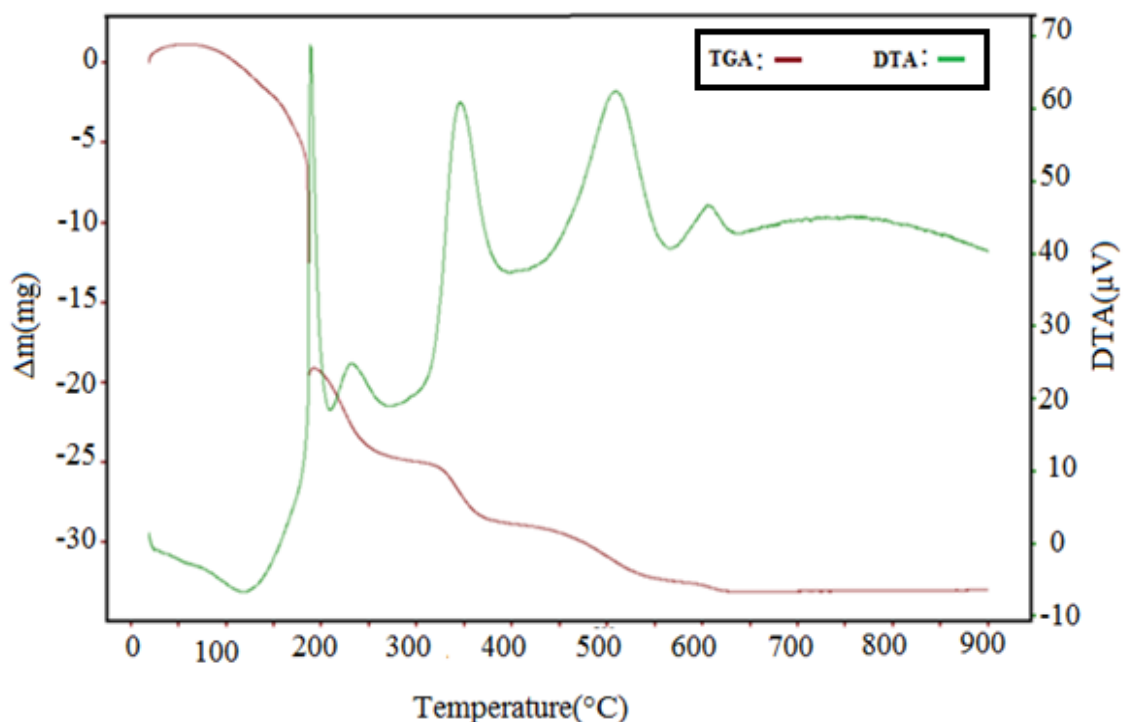


Figure. 2: Diagramme ATD-ATG à 10°C/min du précurseur lors de la synthèse de LaFeO₃ par sol-gel dans solvant Ethanol.

La courbe (TG.ATD) de poudre précurseur de gel LaFeO₃ pendant le processus de perte de poids peut être partagée en différentes parties :

La première étape de perte progressive de poids de 25 à 180 ° C, représente une perte de masse assez importante de (36 %) environ, accompagné d'un large pic endothermique et un pic fort exothermique peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [6] et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique.

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 180 et 270°C, représente une perte de masse de (11 %) environ, accompagné d'un pic exothermique faible correspond à la décomposition des citrates et certains des nitrates [7,8].

La troisième partie comprise entre 270 et 380°C, représente une perte de masse de (7 %) environ, associant avec un fort pic exothermique observée à 350°C environ, correspond probablement à la décomposition de la matière organique restante et la formation du La₂O₃ désordonnée [9].

Une quatrième partie représente une perte de masse de (6%) environ est comprise entre 380 et 550°C, accompagné avec un pic exothermique fort correspond à la combustion du carbone résiduel et les nitrates.

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 550 et 630°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible de (2%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal LaFeO₃. Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite LaFeO₃ [10]. En accord avec les résultats DRX et FTIR qui seront discutés après. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 630 ° C.

III.2. Analyse radio-cristallographique

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux.

III.2.1 Taille moyenne des cristallites :

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse du système LaFeO₃ sur la taille moyenne des cristallites, une étude par DRX a été réalisée avec un temps de comptage de 10 secondes, un pas de 0.030° (2 θ) et dans un domaine de 10 à 90 degrés (2 θ). Les figures. III. (3 et 4) représentent les diffractogrammes obtenus pour le système LaFeO₃ synthétisée par sol-gel pour les deux séries W et E

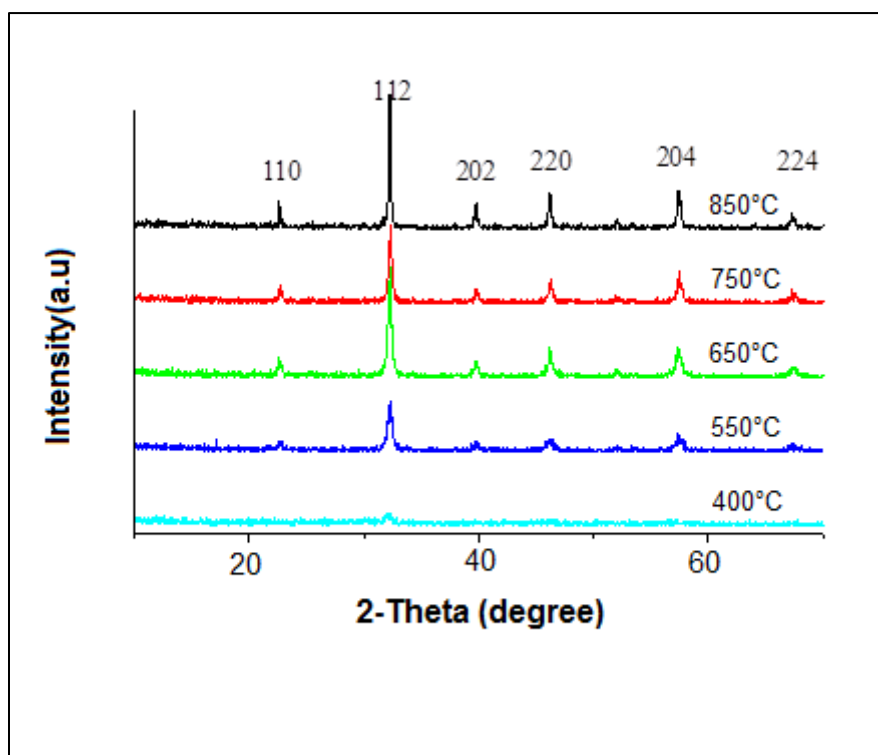


Figure.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série E.

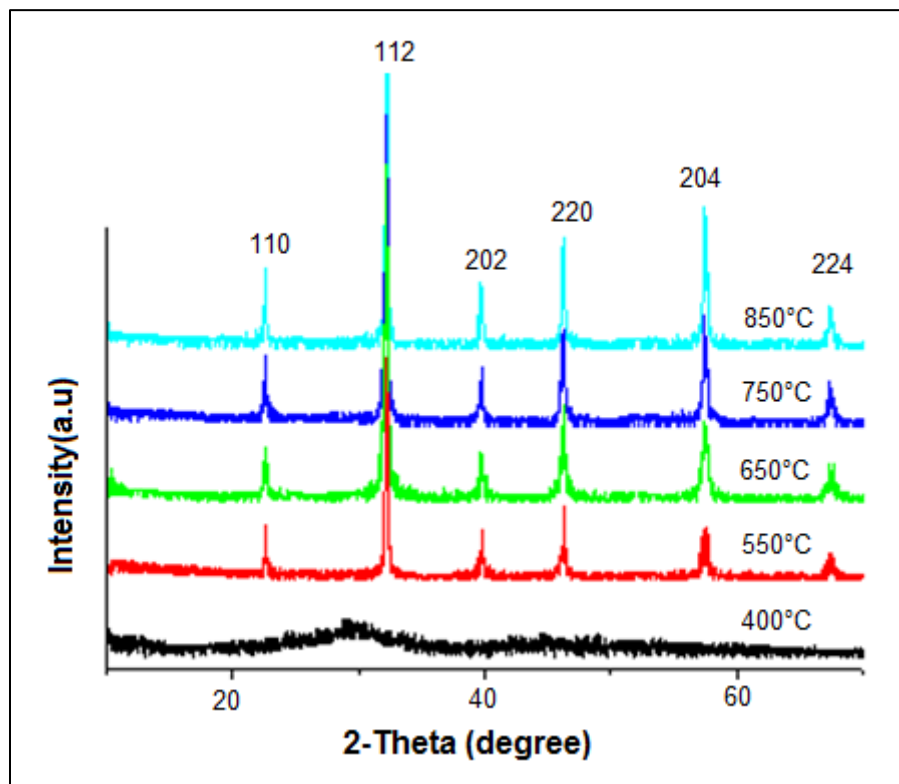


Figure. 4: Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série W.

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées pour les deux séries dans les deux figures (3 et 4) lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 400°C avec ceux des échantillons calcinés à 550 ; 650 ; 750 ; et 850°C. Tandis que les derniers indiquent la présence d'une seule phase pure pérovskite LaFeO₃. Dans les deux cas, l'état amorphe de l'échantillon clairement évident dans les diffractogrammes à 400°C. Le degré de cristallisation observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement très faible pour l'échantillon calciné à 400°C. La représentation de l'indexation des pics les plus intenses relativement, et caractéristiques de la structure pérovskite LaFeO₃ pour les deux séries W et E est regroupée dans les tableaux suivants :

Tableau.1 : Indexation de la phase LaFeO₃ de la série W.

Echantillon	Position 2 θ (°)	d _{hkl} [Å°]	Intensité relative(%)	Largeur à mi- hauteur(°)	h k l
LF₅₅₀	22.6532	3.92532	17	0.3542	0 0 2
	32.1923	2.78066	100	0.4133	2 0 0
	39.6528	2.27301	14.83	0.4723	2 0 2
	46.2136	1.96541	25.17	0.7085	2 2 0
	57.4764	1.60425	28.02	0.4723	2 0 4
	67.3859	1.38899	6.32	0.9446	2 2 4
	76.7406	1.24093	8.33	1.152	4 2 0
LF₆₅₀	22.6689	3.92264	15.08	0.2952	0 0 2
	32.2299	2.77749	100	0.3919	2 0 0
	39.8223	2.26371	10.73	0.4133	2 0 2
	46.1895	1.96442	24.36	0.1771	2 2 0
	57.444	1.60538	25.95	0.5904	2 0 4
	67.4259	1.38984	8.37	0.5904	2 2 4
	76.6592	1.24205	5.8	0.72	4 2 0
LF₇₅₀	22.7238	3.91328	17.84	0.2362	0 0 2
	32.2839	2.77297	100	0.3247	2 0 0
	39.7773	2.26618	14.29	0.2952	2 0 2
	46.264	1.96242	20.63	0.3542	2 2 0
	57.3996	1.60538	27.48	0.3542	2 0 4
	67.484	1.38794	8.94	0.5904	2 2 4
	76.6598	1.24204	7.68	0.864	4 2 0
LF₈₅₀	22.6247	3.93019	17.56	0.1771	0 0 2
	32.2039	2.77968	100	0.1771	2 0 0
	39.7717	2.26648	15.16	0.4133	2 0 2
	46.1936	1.96524	24.77	0.2952	2 2 0
	57.4255	1.60472	26.15	0.2952	2 0 4
	67.3692	1.39003	9.71	0.3542	2 2 4
	76.6599	1.24206	8.67	0.864	4 2 0

Tableau. 2 : Indexation de la phase LaFeO₃ de la série E.

Echantillon	Position 2 θ (°)	d _{hkl} [Å°]	Intensité relative(%)	Largeur à mi- hauteur(°)	h k l
LF₅₅₀	22.6849	3.91989	12.09	0.2362	0 0 2
	32.1983	2.78015	100	0.1476	2 0 0
	39.7281	2.26887	9.35	0.3542	2 0 2
	46.2844	1.96160	21.95	0.2362	2 2 0
	57.4924	1.60301	18.1	0.5904	2 0 4
	67.3709	1.38999	5.74	0.5904	2 2 4
	76.7075	1.24139	4.19	0.864	4 2 0
LF₆₅₀	22.6727	3.92198	13.85	0.3542	0 0 2
	32.2536	2.77551	100	0.2952	2 0 0
	39.7829	2.26587	13.63	0.3542	2 0 2
	46.2581	1.96666	20.23	0.4723	2 2 0
	57.4537	1.60444	21.31	0.5904	2 0 4
	67.3481	1.38841	7.61	0.9446	2 2 4
	76.7169	1.24126	6.61	0.864	4 2 0
LF₇₅₀	22.6619	3.92383	24.15	0.2066	0 0 2
	32.1992	2.78008	100	0.2362	2 0 0
	39.7784	2.26611	15.06	0.2362	2 0 2
	46.2286	1.96384	29.25	0.2362	2 2 0
	57.3871	1.60570	28.19	0.3542	2 0 4
	67.3849	1.38974	8.62	0.4723	2 2 4
	76.735	1.24101	7.02	0.576	4 2 0
LF₈₅₀	22.6789	3.92092	18.71	0.1771	0 0 2
	32.2839	2.77298	100	0.2066	2 0 0
	39.763	2.26695	12.66	0.2362	2 0 2
	46.1542	1.96883	14.43	0.2066	2 2 0
	52.1099	1.75519	4.08	0.3542	2 2 2
	57.4067	1.60520	24.77	0.2952	2 0 4
	67.4456	1.38864	7.16	0.3542	2 2 4
	76.6676	1.24296	5.78	0.5314	4 2 0

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. L'identification des quatre échantillons élaborée par la méthode sol-gel à différentes températures des deux séries **E** et **W** se fait en comparant les données expérimentales aux données de référence qui constituent le fichier JCPDS. Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase du système LaFeO₃ conformément au fichier standard JCPDS (070-7777) pour tous les échantillons. On constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les quatre échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites. Les tableaux (3et 4) montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer (2). La détermination de la largeur à mi-hauteur des raies a été réalisée par le logiciel « X'pert High Scor ».

Tableau.3 : Taille moyenne des cristallites de la série E.

Echantillon	Position de la raie la Plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
LF ₅₅₀	32,1923	0,00720	19,8129
LF ₆₅₀	32,2299	0,006839	21,0927
LF ₇₅₀	32,2839	0,005664	25,1917
LF ₈₅₀	32,2039	0.003089	46,1825

Tableau.4 : Taille moyenne des cristallites de la série W.

Echantillon	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	Largeur à mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
LF ₅₅₀	32.2536	0.0055748	25.881
LF ₆₅₀	32.1992	0.0051496	27.706
LF ₇₅₀	32.1983	0.00412037	34.622
LF ₈₅₀	32.2839	0.00360402	50.591

La figure. 5, représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de LaFeO₃ pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. D représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer (2), et T représente la température de calcination en (°C).

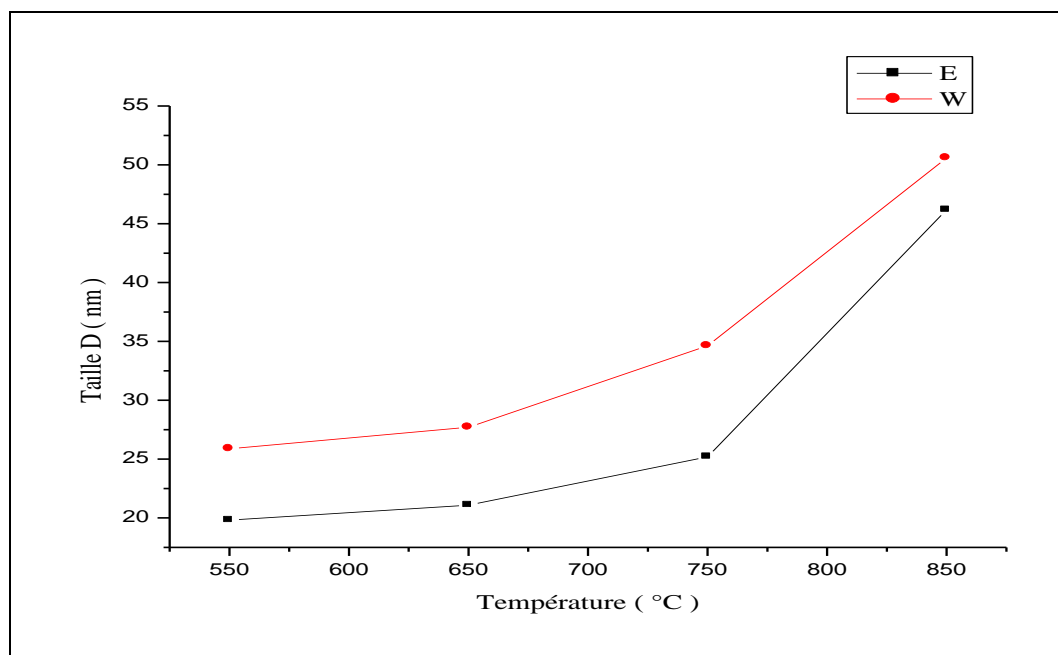


Figure. 5: Evolution de la taille des cristallites pour les deux séries W et E.

III.2.2. Evolution des paramètres de maille :

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées (expérimentales) aux valeurs classées du fichier standard. J.C.P.D.S. (070-7777) en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées. L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$, qui nous a permis d'évaluer les paramètres et le volume de la maille. On constate que le composé cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe spatial **Pb nm**, avec les paramètres angulaires $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les paramètres linéaires **a, b, c** de maille du système orthorhombique peuvent être calculé dans la plage 2θ correspond à des pics de diffraction de (220), (204) et (224) à l'aide de la formule de Bragg suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{où :}$$

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

a, b, c : les paramètres linéaires de maille.

h, k, l : les indices de Miller.

Le calcul des paramètres linéaires **a, b, c** et le volume **V (a.b.c)** de la maille à différentes températures des deux séries donne :

Tableau.5: Valeurs des paramètres et volume de maille pour les échantillons de la série W.

LF ₅₅₀	Pos [2th]	d_{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5659Å° b: 5.5521Å° c: 7.8531Å° $\alpha: 90^\circ \quad \beta: 90^\circ \quad \gamma: 90^\circ \quad z = 4$ volume : 242.68	46.2136	1.96541	2	2	0
	57.4764	1.60425	2	0	4
	67.3859	1.38899	2	2	4
LF ₆₅₀	Pos [2th]	d_{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5402Å° b: 5.5727Å° c: 7.8652Å° $\alpha: 90^\circ \quad \beta: 90^\circ \quad \gamma: 90^\circ \quad z = 4$ volume : 242.83	46.1895	1.96444	2	2	0
	57.4440	1.60342	2	0	4
	67.4259	1.38972	2	2	4
LF ₇₅₀	Pos [2th]	d_{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5589Å° b: 5.5538Å° c: 7.8663Å° $\alpha: 90^\circ \quad \beta: 90^\circ \quad \gamma: 90^\circ \quad z = 4$ volume : 242.85	46.2640	1.96442	2	2	0
	57.3996	1.60538	2	0	4
	67.4840	1.38984	2	2	4
LF ₈₅₀	Pos [2th]	d_{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5529Å° b: 5.5641Å° c: 7.8658Å° $\alpha: 90^\circ \quad \beta: 90^\circ \quad \gamma: 90^\circ \quad z = 4$ volume : 243.02	46.1936	1.96524	2	2	0
	57.4255	1.60472	2	0	4
	67.3692	1.39003	2	2	4

Tableau.6: Valeurs des paramètres et volume de maille pour les échantillons de la série E.

LF ₅₅₀	Pos [2θ°]	d _{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5157Å° b: 5.5814Å° c: 7.8798Å° α :90° β :90° γ :90° z = 4 volume : 242.58	46.2136	1.96160	2	2	0
	57.4764	1.60301	2	0	4
	67.3859	1.38999	2	2	4
LF ₆₅₀	Pos [2θ°]	d _{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5249Å° b: 5.5779Å° c: 7.8805Å° α :90° β :90° γ :90° z = 4 volume : 242.65	46.2581	1.96666	2	2	0
	57.4537	1.60444	2	0	4
	67.3481	1.38841	2	2	4
LF ₇₅₀	Pos [2θ°]	d _{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.5603Å° b: 5.5489Å° c: 7.8676Å° α :90° β :90° γ :90° z = 4 volume : 242.74	46.1542	1.96384	2	2	0
	57.3871	1.60570	2	0	4
	67.3849	1.38974	2	2	4
LF ₈₅₀	Pos [2θ°]	d _{hkl} [Å°]	h	k	l
a: 5.6013Å° b: 5.5366Å° c: 7.8355Å° α :90° β :90° γ :90° z = 4 volume : 242.99	46.1542	1.96883	2	2	0
	57.4067	1.60520	2	0	4
	67.4456	1.38864	2	2	4

Pratiquement aucun changement remarquable de volume, n'est détecté lors des changements de la température de calcination dans les deux solvants.

Il est clair que les valeurs des paramètres de maille des différents échantillons dans les deux solvants sont très proches de celle des paramètres de maille de LaFeO₃ pure (**a = 5.552 Å° ; b = 5.563 Å° ; C = 7.843 Å°**, [Volume] = **242.24** fichier JCPDS. (070-7777). Ceci indique clairement que l'écart de température de calcination qui n'est pas assez important n'a pas eu un impact fort sur les paramètres de maille de l'oxyde dans les deux séries.

III.2.3. Conclusion :

La taille des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination, en revanche les valeurs de surface spécifique diminuent d'une manière monotone, cette évolution est en accord avec celles obtenues par K.M. Parida* ; K.H.Reddy [5]. Une température de calcination plus élevée entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une surface spécifique plus faible. En particulier, l'accroissement de la taille de particule est relativement fort pour l'échantillon calcinée à 850°C pour les deux séries voir tableaux. (3et 4). Ainsi que dans la série E la taille des particules moins grandes que dans la série W (meilleures qualités de cristallisation de W), et par conséquent une surface spécifique moins grande que dans la série E.

III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge :

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier. Pye-UMCAM FT.IR- 8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 4000 – 400 cm^{-1} , pour l'infrarouge moyen. La Technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de KBr). Les températures de calcination à 400 ; 550 ; 650 ; 750 ; et 850°C pendant une durée fixée à 6heurs. Ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde. Les spectres infrarouges en transmission de ces échantillons des deux séries W et E sont représentés sur les figures. (6 et 7).

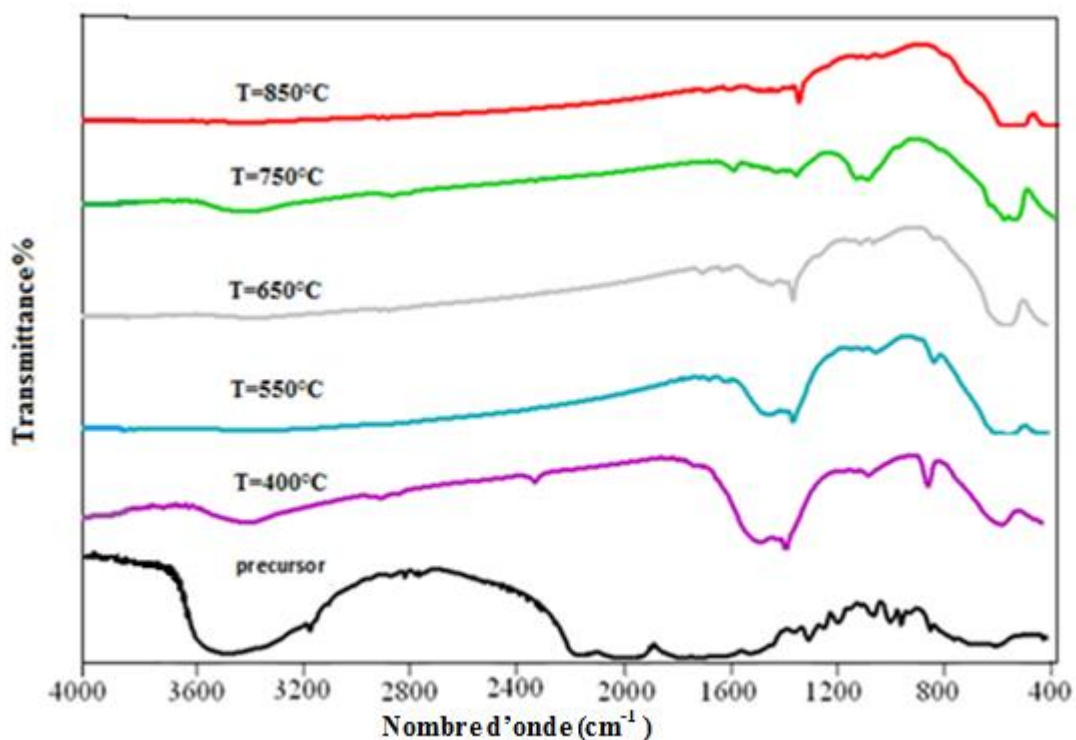


Figure. 6 : Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaFeO₃ de la série E.

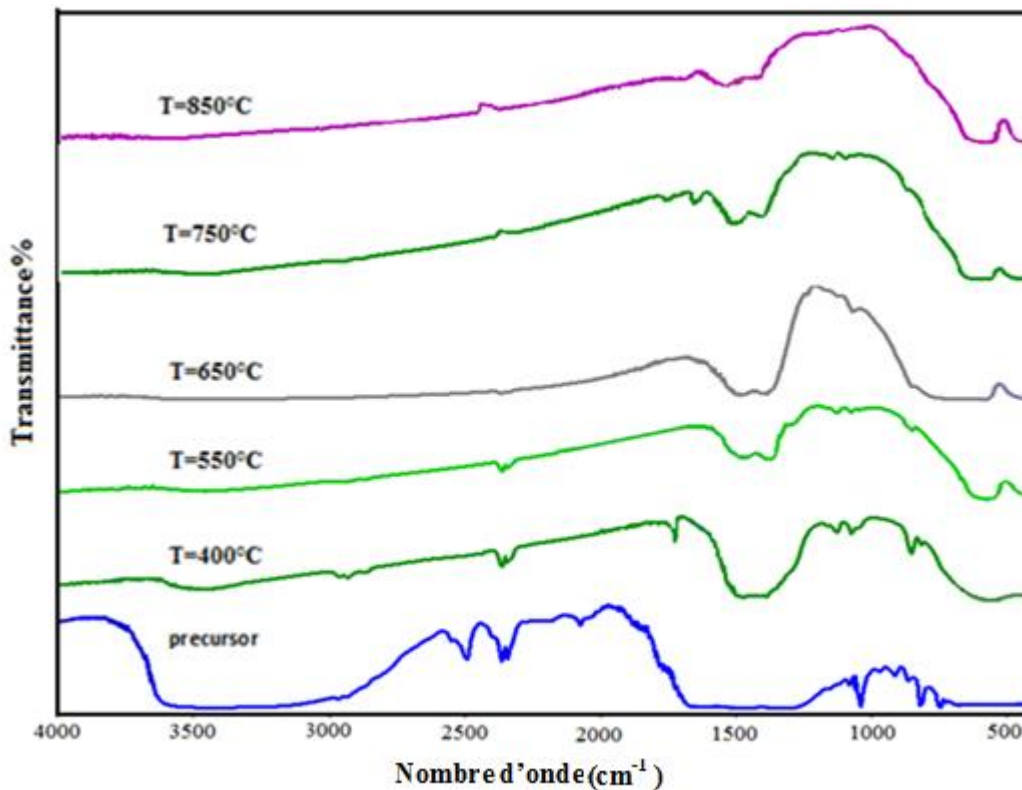


Figure. 7 : Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaFeO₃ de la série W.

- Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon précurseur présente deux larges bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont à : 1500 ; et 3500 cm⁻¹. En accord avec les données A T G, la bande à 1500 cm⁻¹ correspond aux vibrations asymétriques du carbonate de métal [11]. La large bande évidente apparaitre à environ 3500 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde [OH] de l'eau absorbée par les molécules [12].
- La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates pour les échantillons calcinés est en accord avec la perte en poids détectée sur ATG-ATD entre 120 et 500°C qui sont attribuées à la décomposition des carbonate (fig. 2). L'intensité des bandes à 560 et 1500 cm⁻¹ n'a pas été changée à 400°C, ni à des hautes températures. Ces bandes doivent être reliées aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé à basses températures comme LaFeO₃ (voir la partie DRX).
- Le spectre infrarouge des échantillons calcinés à 550. 650. 750 et 850°C montre une bande d'absorption de valence à 560 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de la liaison (Fe – O) dans la pérovskite LaFeO₃ [13]. Par comparaison, on peut conclure que les échantillons par traitement thermique égale ou supérieure à 550°C ont la même structure cristalline.

III.4. Analyse granulométrique :

L'analyse de la distribution de la taille des grains du LaFeO₃ des deux séries W et E, calcinée à différentes températures : 750, 850, 950, et 1050°C. Ont été choisies dans le but de montrer l'influence de la température de calcination sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser, montre l'existence de deux populations des tailles moyennes, représentée aux figures. (8 et 9), qui représentent la distribution des tailles des grains dans une gamme de tailles comprises entre 0.02 et 2000µm.

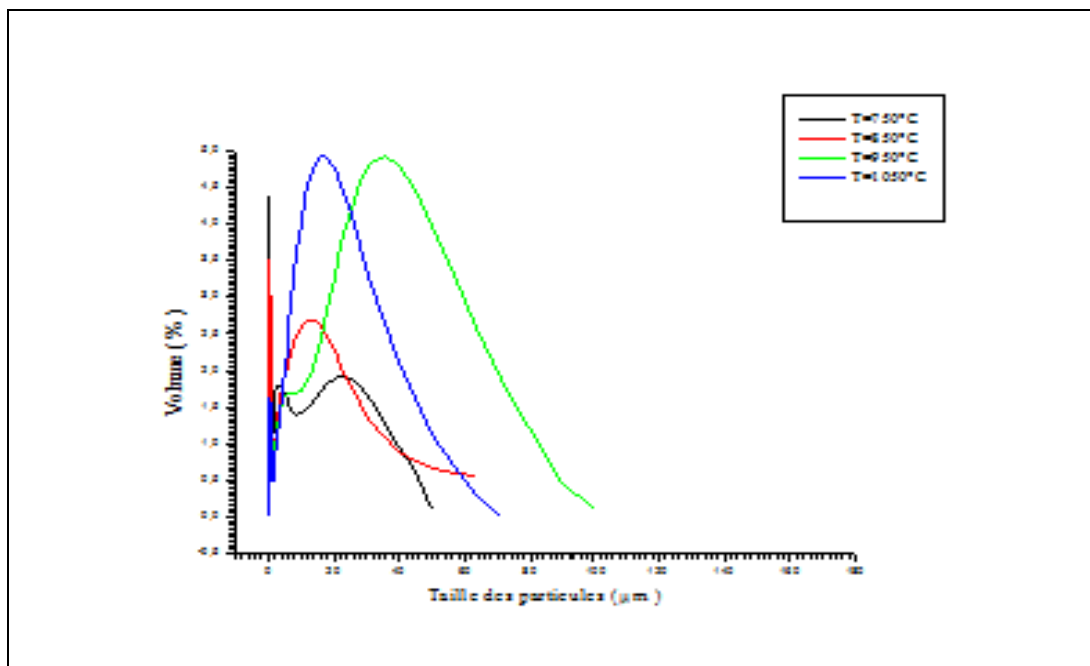


Figure. 8 : Distribution de la taille des particules du LaFeO₃ de la série E, calcinée à différentes températures.

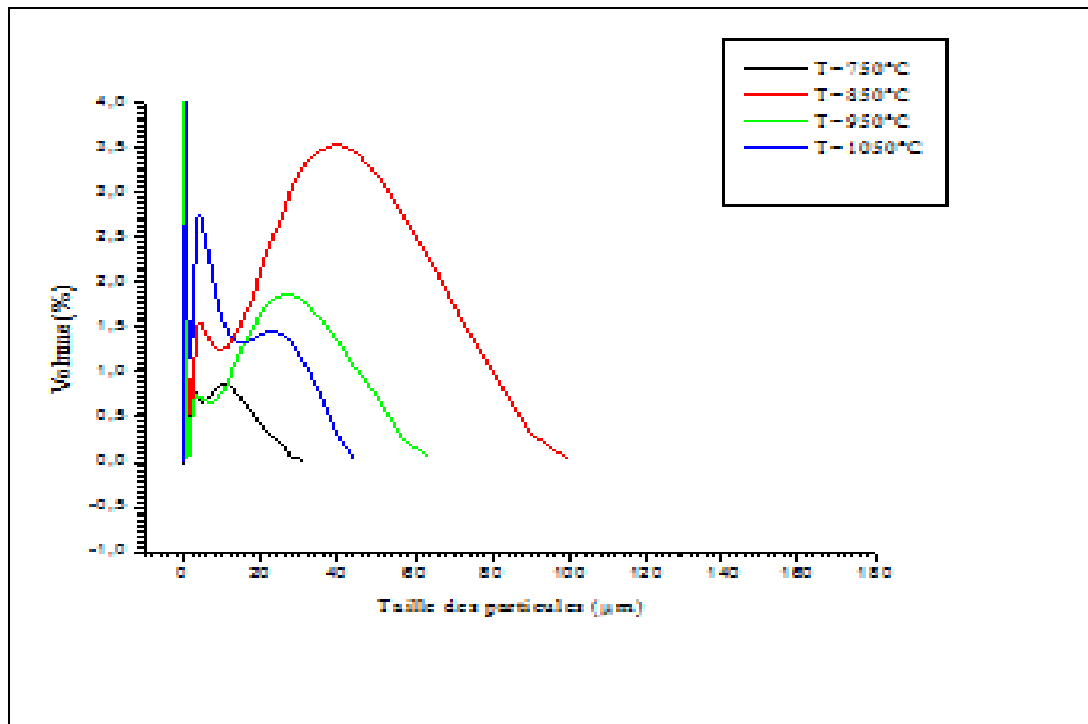


Figure. 9 : Distribution de la taille des particules du LaFeO₃ de la série W, calcinée à différentes températures.

La représentation de la distribution granulométrique des particules en fonction du diamètre des grains, à chaque température dans les deux solvants.

Tableau.7 : Evolution du diamètre des grains de LaFeO₃ de la série E, en fonction de la température de calcination.

Echantillon	d (0.1) (µ m)	d (0.5) (µ m)	d (0.9) (µ m)
LF ₇₅₀	0.205	1.251	22.655
LF ₈₅₀	0.316	3.742	29.345
LF ₉₅₀	0.675	18.681	55.544
LF ₁₀₅₀	0.707	12.023	33.599

Tableau. 8 : Evolution du diamètre des grains de LaFeO₃ de la série W, en fonction de la température de calcination.

Echantillon	d (0.1) (μ m)	d (0.5) (μ m)	d (0.9) (μ m)
LF ₇₅₀	0.168	0.232	4.995
LF ₈₅₀	0.422	6.061	52.634
LF ₉₅₀	0.152	0.260	26.033
LF ₁₀₅₀	0.132	0.179	2.933

Tableau. 9 : Diamètre des grains, et des cristallites obtenus par analyse granulométrique et DRX, pour l'oxyde LaFeO₃ des deux séries W et E, calcinée à différentes températures pendant une durée fixée de 6 heures.

Echantillon	LF ₇₅₀	LF ₈₅₀	LF ₉₅₀	LF ₁₀₅₀	solvant
Granulométrie Laser (Grains ou agrégats (μ m)	Deux populations de taille moyennes				
	4 et 22 μm	2 et 12 μm	6 et 38 μm	2 et 16 μm	Série E
	1 et 10 μm	2 et 42 μm	4 et 26 μm	6 et 24 μm	Série W
DRX (cristallites) D (nm)	19.8129	21.0927	25.1917	46.1825	Série E
	25.881	27.706	34.622	50.591	Série W

L'explication de ce résultat réside dans le fait que la poudre du LaFeO₃ synthétisée par sol-gel dans les solvants (Ethanol et Eau), est formée de deux populations d'agrégats de tailles moyennes. Celles-ci seraient composées de plusieurs cristallites agrégats de diamètre donné par DRX.

Pour chaque série on observe une augmentation de la taille des cristallites en augmentant la température de calcination. En comparant les deux séries on remarque également que les échantillons de la série E sont relativement plus faibles que ceux de la série W. La variation de la taille moyenne des grains pour les deux séries avec la température de calcination est en accord avec la taille des grains obtenus par des mesures de BET. Egalement l'effet du solvant éthanol sur l'homogénéité et la dispersion des poudres est bien clair par rapport à celui du solvant eau.

La figure .10 donne une présentation schématique de la texture d'un agrégat.

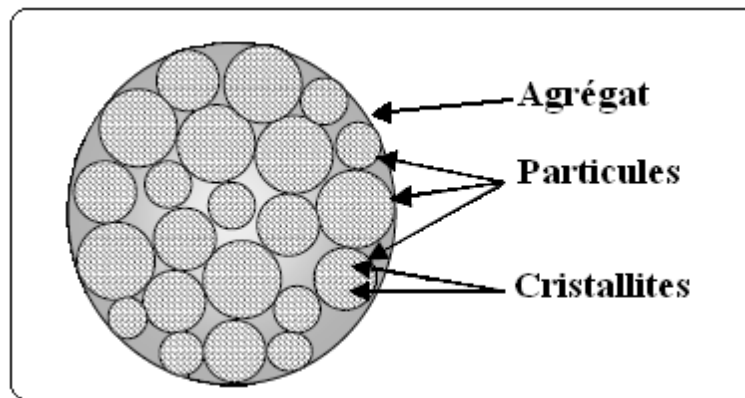


Figure. 10 : Représentation schématique de la texture d'un agrégat.

IV. Etude électrochimique :

IV.1.Introduction :

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. L'étude de l'influence de multiples paramètres physicochimiques a permis d'appréhender les caractéristiques de la réaction d'électrode (vitesse de transfert électronique, phénomène de diffusion, transport de matière,.....). Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde. Afin d'obtenir une détection électrochimique plus spécifique, plusieurs protocoles de modification de surface d'électrode ont été développés [14 ; 15]. Dans l'étude présentée ici, un matériau d'électrode du système LaFeO₃ a été choisi afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH (1M) et, KOH (1M) + CH₃OH (1M)).

IV.2.Dispositif expérimental

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (298°K) dans une cellule Metro hm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40. L'interface est pilotée par ordinateur, utilisant le logiciel voltaMaster4. Un système à trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences. Quatre échantillons des deux séries W et E à différentes températures de calcination à savoir : 750 ; 850 ; 950 et 1050°C pour l'électrode de travail ont été testés. La surface d'électrode utilisée pour les expériences en voltammétrie cyclique, est de 1*1 cm². Une contre électrode en platine et une électrode de référence (Hg / HgO).

Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M). Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potential, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et +1.5 V. On trace la courbe intensité-potential du solvant contenant uniquement l'électrolyte support, et entre chaque expérience, un nettoyage systématique de l'électrode de travail est réalisé. Il consiste à polir la surface de l'électrode avec du papier abrasif. Après rinçage à l'eau distillée. Enfin, des voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV. s⁻¹ entre - 1.5 V et + 1.5 V, jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potential reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

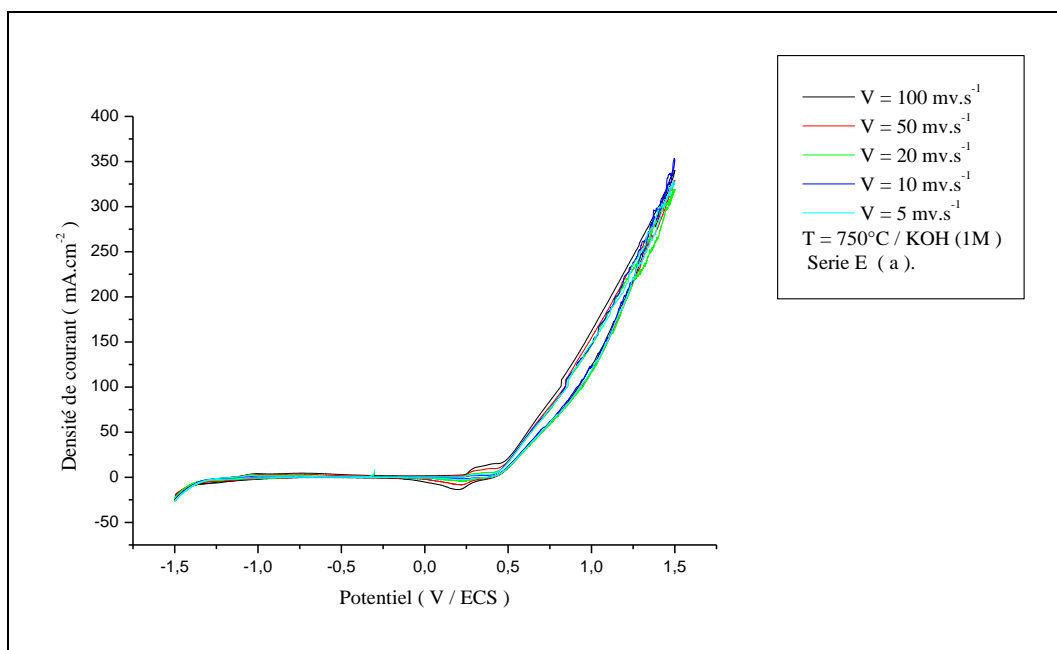
IV.3. Etude par voltammétrie cyclique :

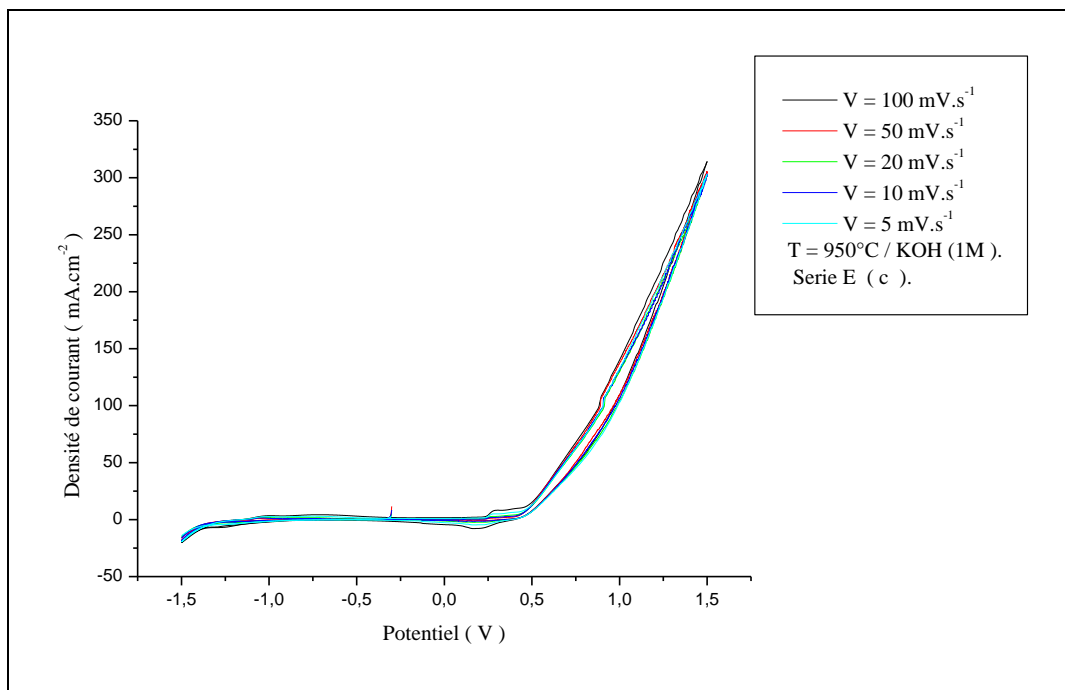
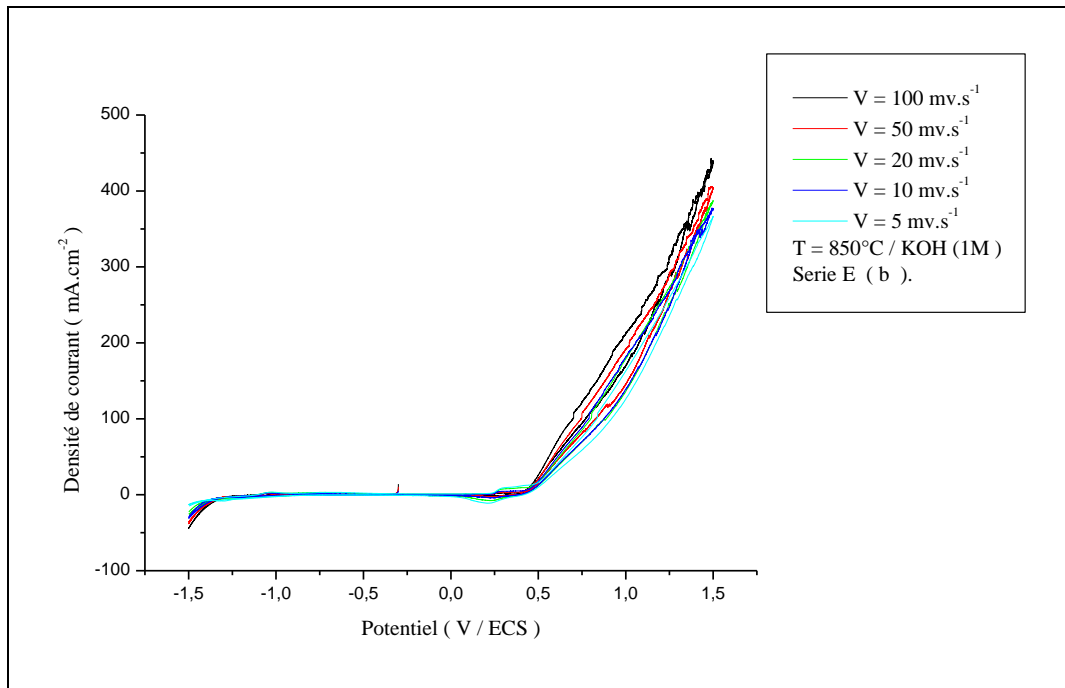
IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels :

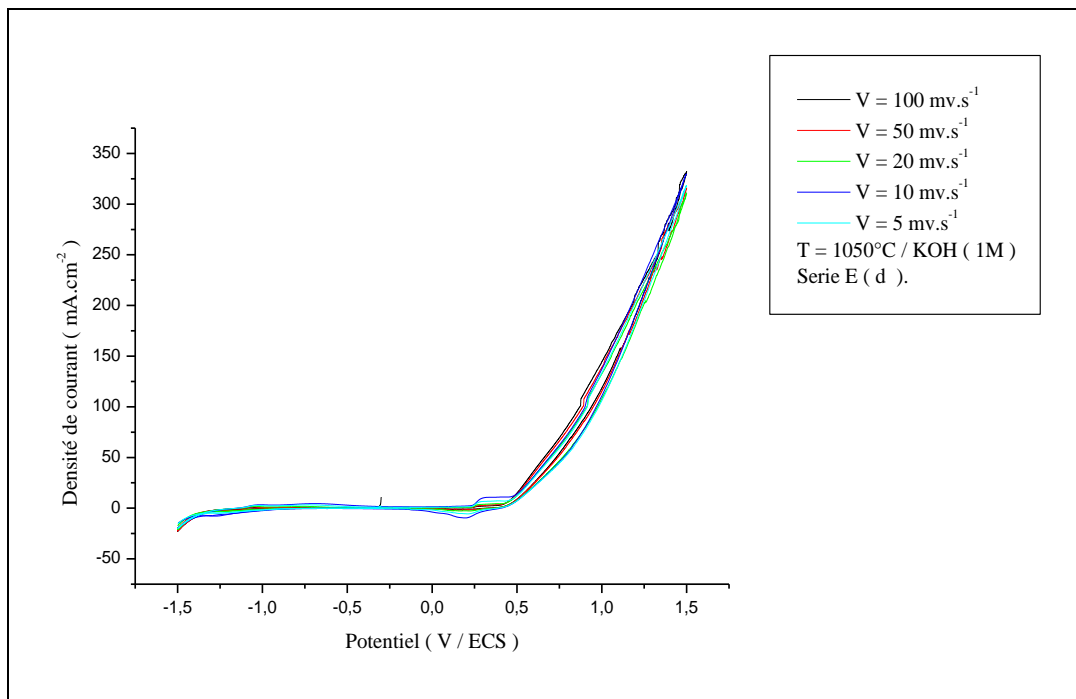
➤ Sur la densité de courant

Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cycliques dans le milieu de KOH (1M) et dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M), pour diverses vitesses de balayage des potentiels des deux séries W et E.

- Les Voltammogrammes cycliques pour la série E dans la solution KOH (1M).

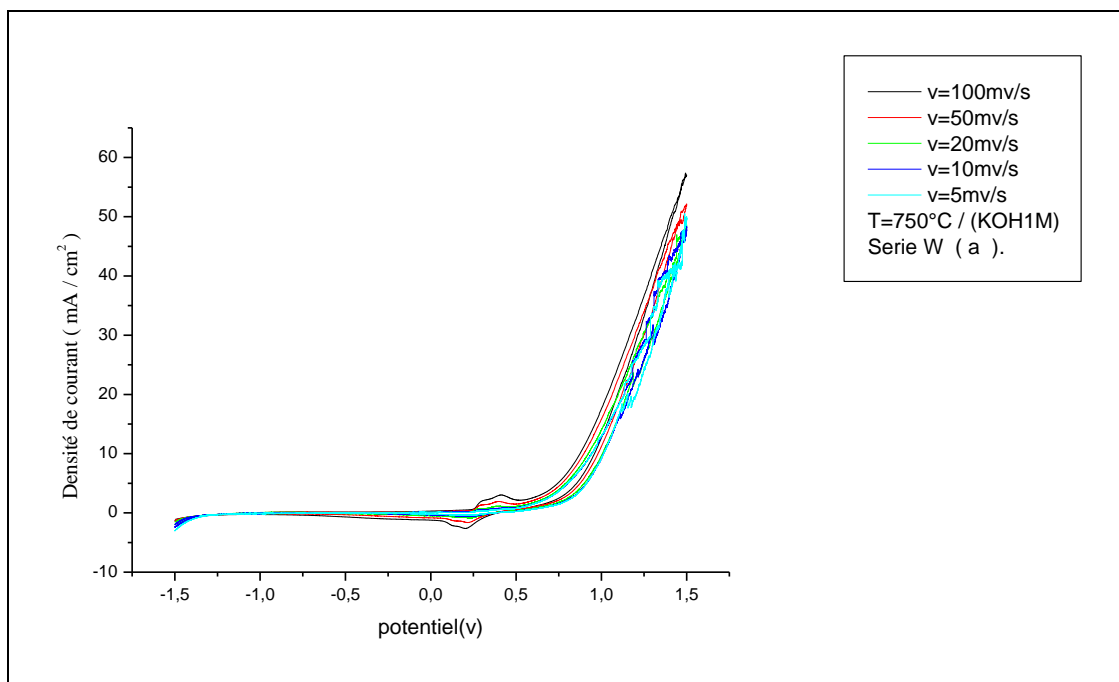


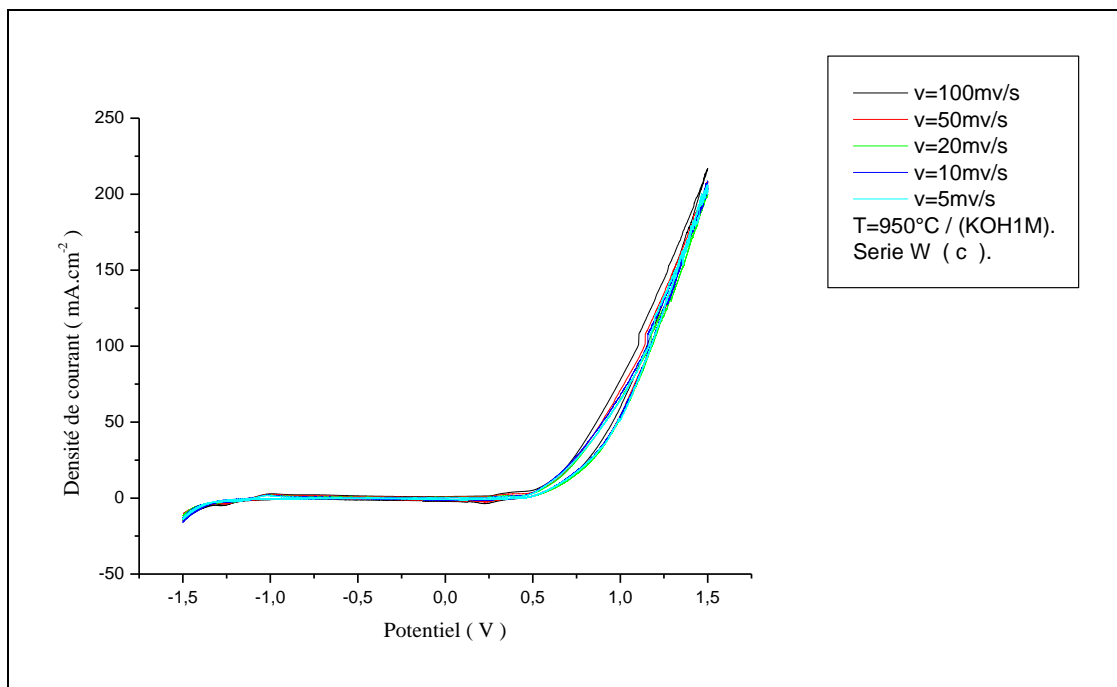
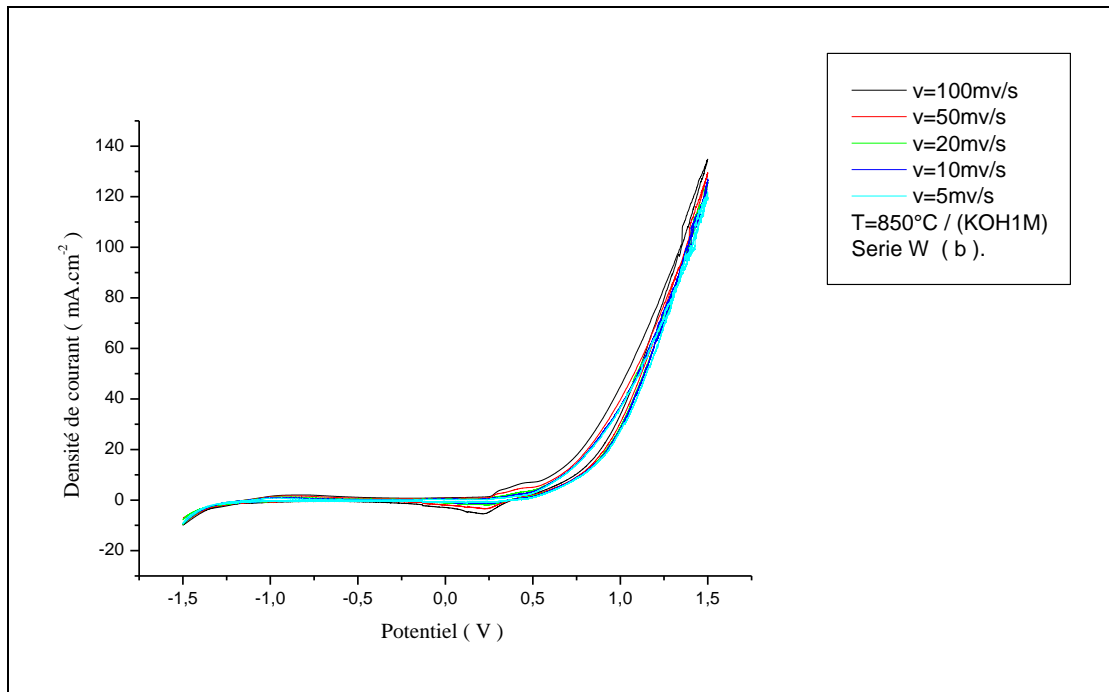


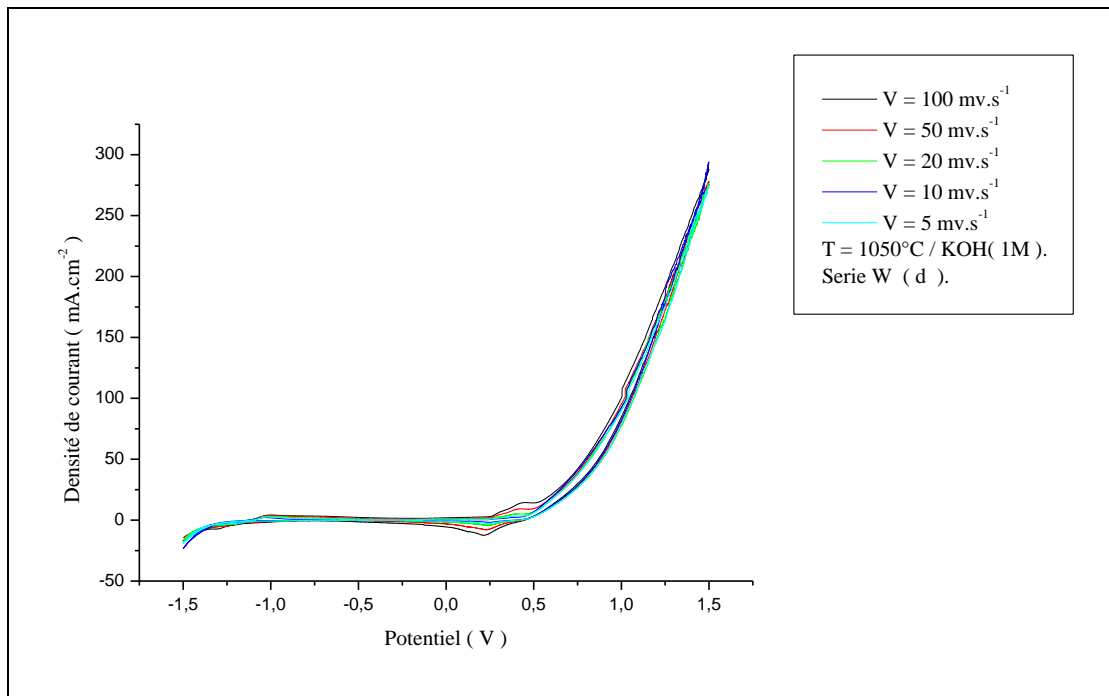


Figures.IV.1 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 mV. s⁻¹ calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans la solution KOH (1M).





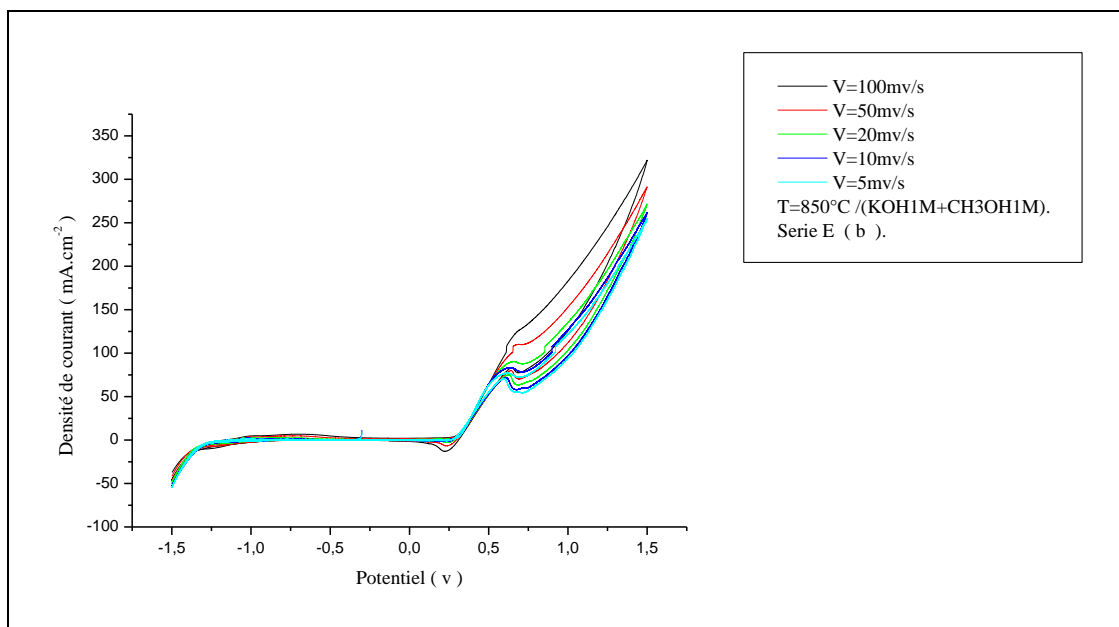
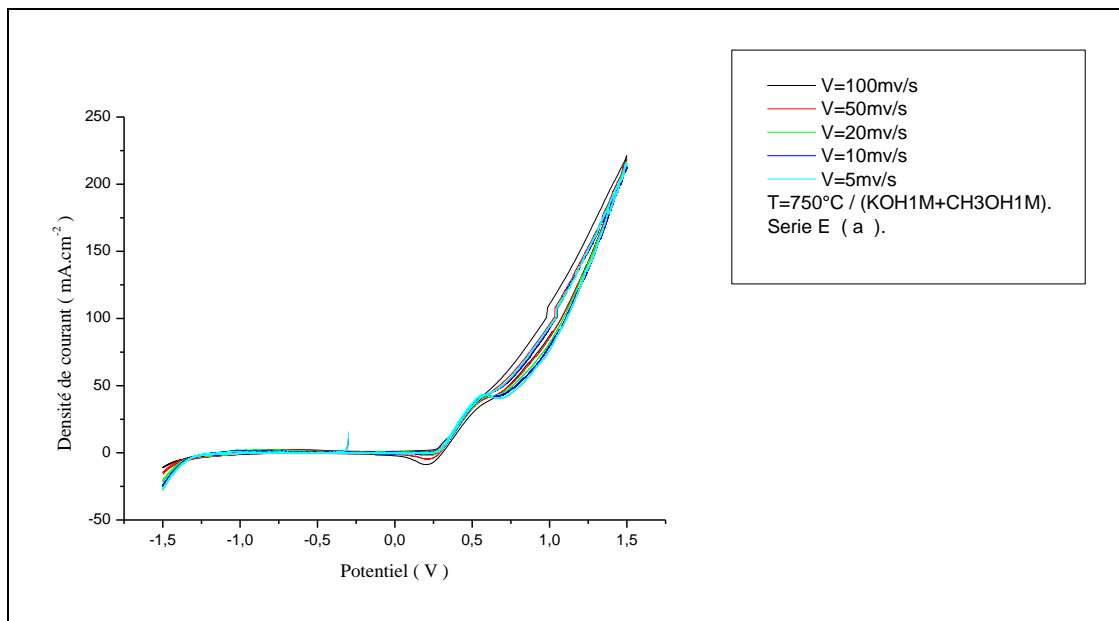


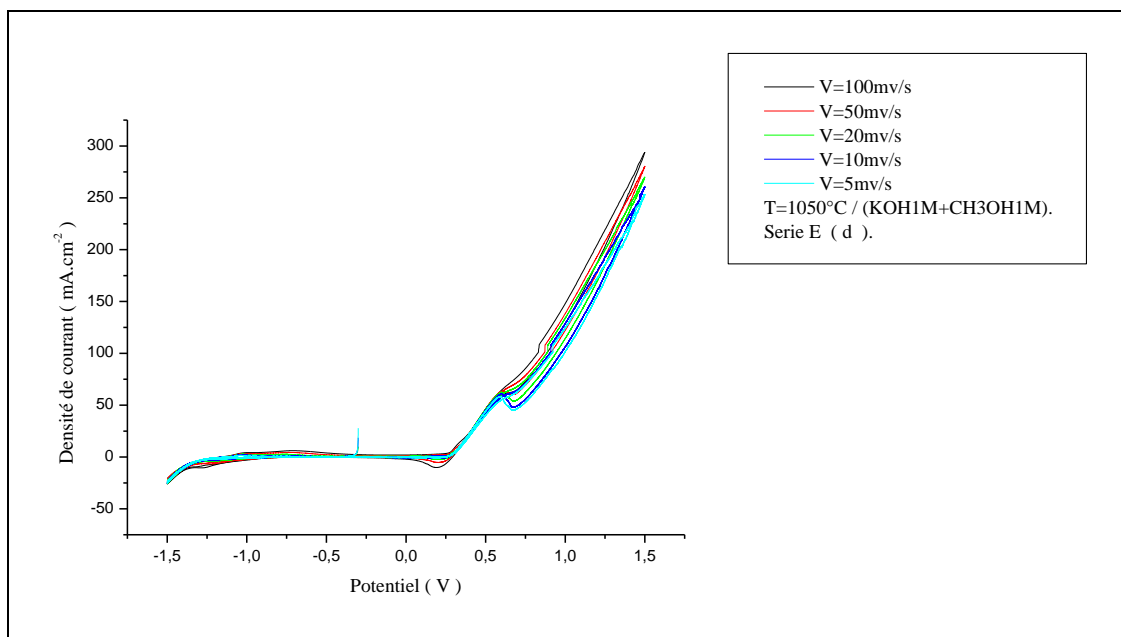
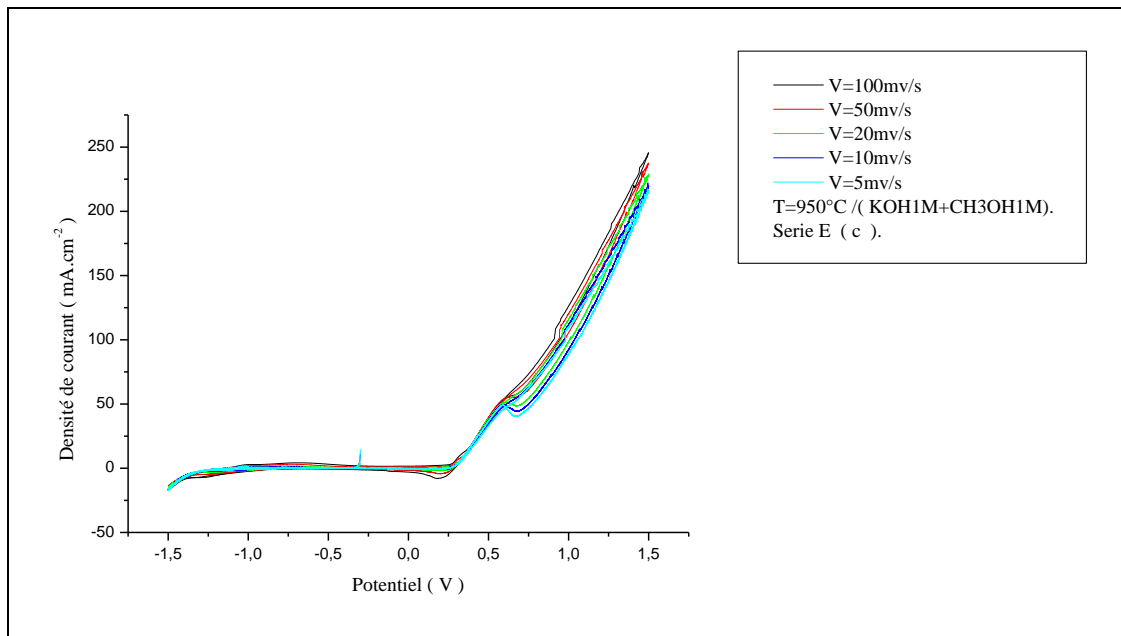
Figures.IV.2: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 mV. s⁻¹, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C.

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à $350 \leq E_{P_a} \leq 500$ mV et l'autre cathodique correspondant à $20 \leq E_{P_c} \leq 100$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [16].

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel [17]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH⁻ sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

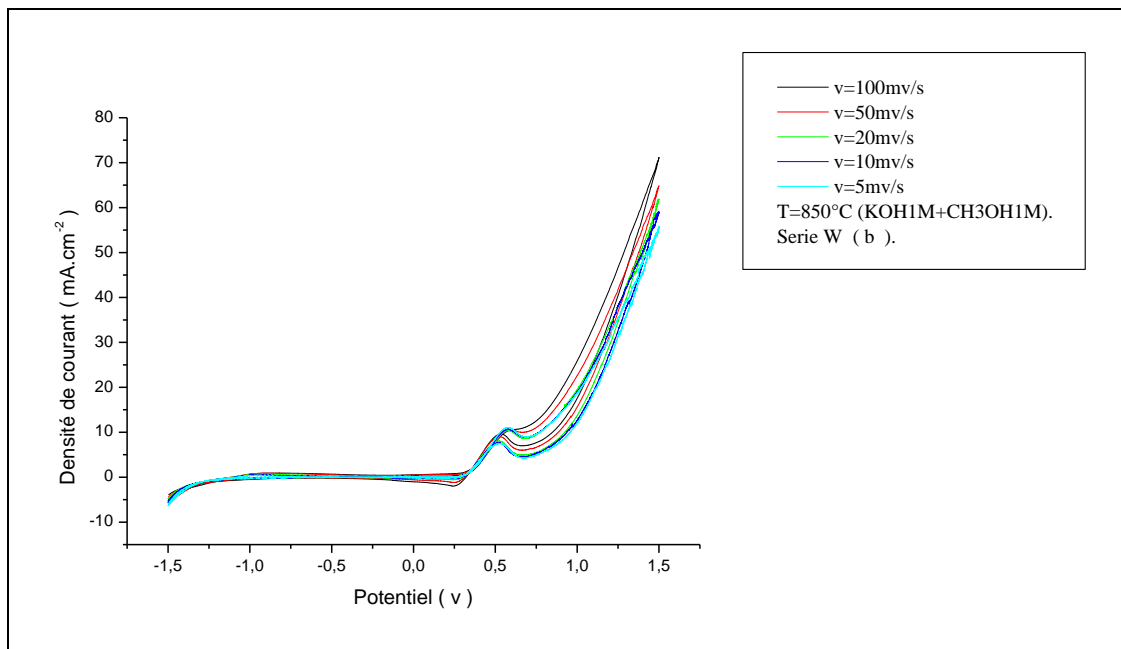
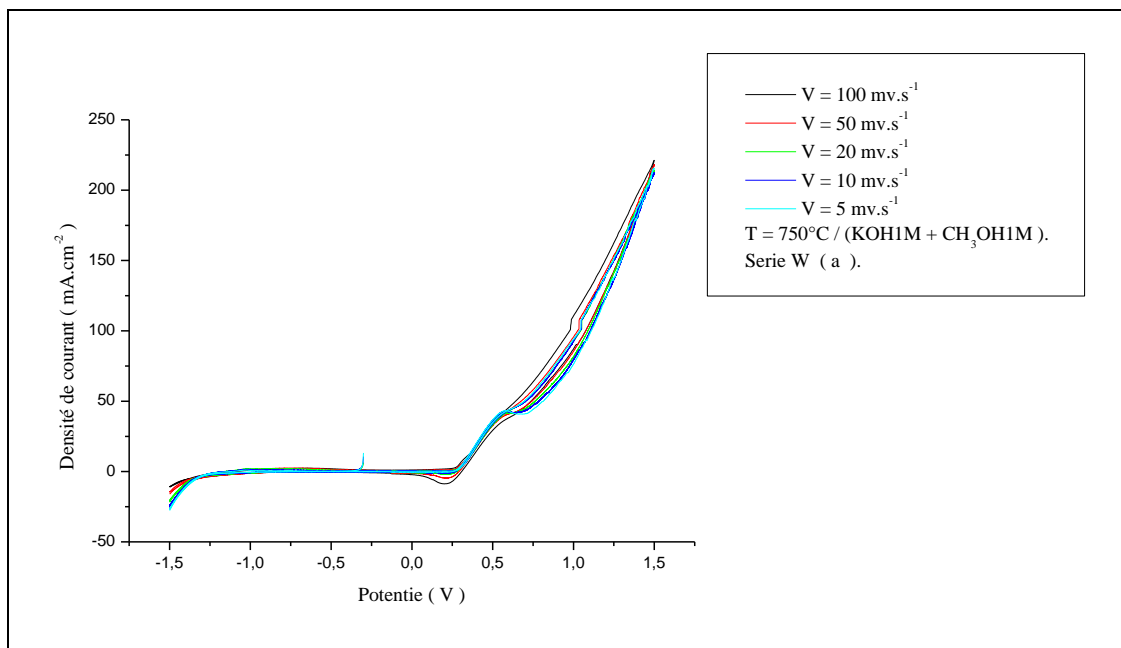
- Les Voltammogrammes cycliques de la série E dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M).

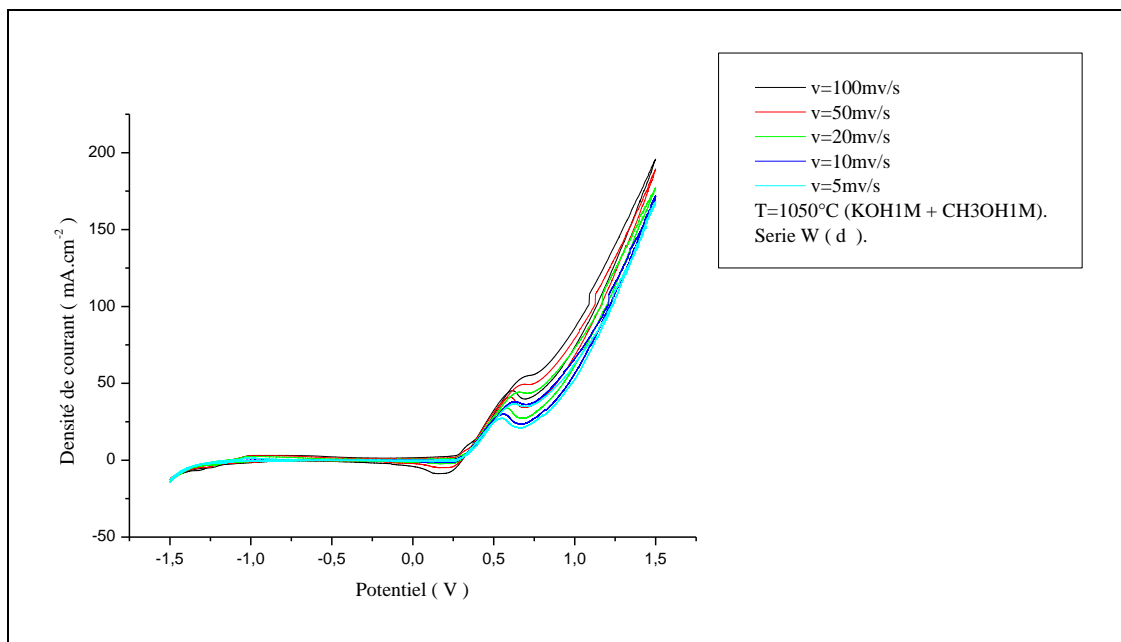
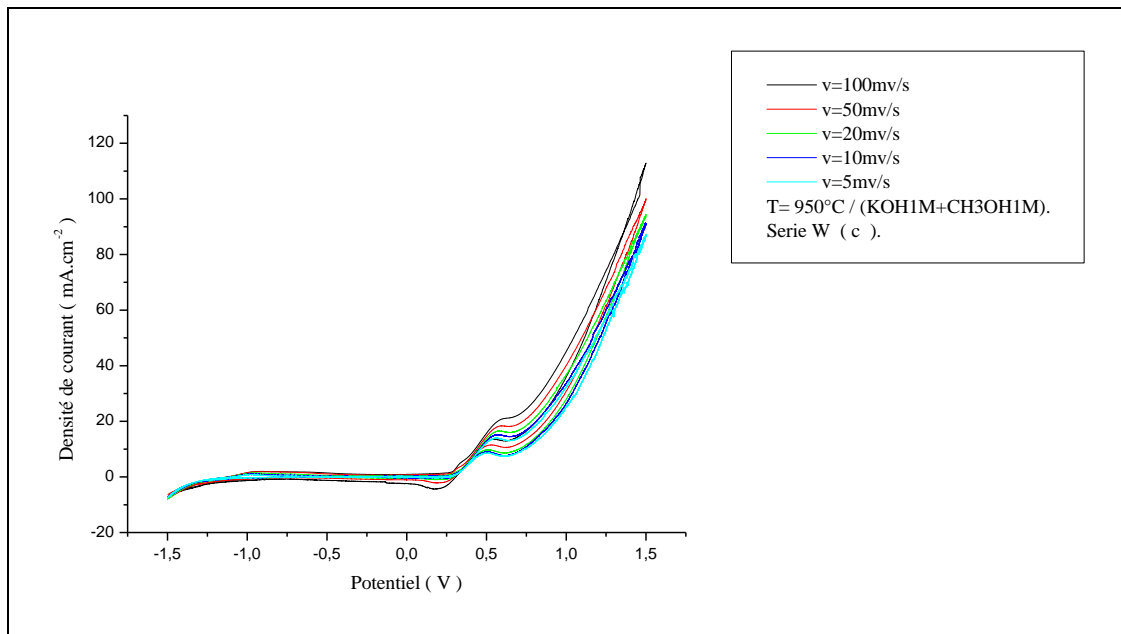




Figures.IV.3 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 mV. s⁻¹, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M).





Figures.IV.4 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 mV. s⁻¹, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique que l'on indique par (A) apparaît aux environs de 0.5 — 0.7 V.

Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique (B) plus faible. Après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel.

La comparaison du pic de courant anodique A et le potentiel de pic d'oxydation des différents catalyseurs, est donné dans les tableaux (10 et 11) ci-dessous. Les données montrent que pour un catalyseur calciné à la même température que le pic de courant est élevé dans le cas de la série (E) par rapport à la série (W). Il apparait également des tableaux (10 et 11) que le catalyseur **LF₁₀₅₀** donne le pic de courant le plus élevé dans les deux séries. Ces résultats montrent l'effet des deux paramètres solvant et température de calcination sur le courant. En effet le solvant éthanol a un rôle important dans la préparation de poudre plus homogène avec des tailles de grains plus petites et donc de surface spécifique plus élevée. Ce qui influe sur l'activité catalytique de la poudre.

Tableaux.10: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (série E).

L F ₇₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
5	0.4754	130.1266	0.2832	0.6044	64.9800
10	0.4779	131.0062	0.2908	0.6143	64.0950
20	0.4786	132.8000	0.3161	0.6191	61.8150
50	0.4855	135.4453	0.3363	0.6362	56.5350
100	0.4906	144.9421	0.3414	0.6486	57.7650

L F₈₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.4790	142.5141	0.30166	0.6120	115.245
10	0.4875	149.7796	0.31113	0.6297	125.175
20	0.4878	164.8590	0.31807	0.6354	132.195
50	0.4915	184.1715	0.33867	0.6651	162.150
100	0.4956	187.8445	0.35130	0.6732	170.850

L F₉₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.4550	107.1984	0.3136	0.6044	139.960
10	0.4855	108.5578	0.3186	0.6120	145.510
20	0.4906	169.4578	0.3313	0.6445	156.905
50	0.5010	174.3750	0.3616	0.6495	161.270
100	0.5110	197.1828	0.3894	0.6798	173.925

L F₁₀₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.4517	170.1266	0.3313	0.6968	183.030
10	0.4522	177.8920	0.3338	0.7094	189.330
20	0.4935	180.1703	0.3464	0.7120	192.980
50	0.4947	186.8969	0.3890	0.7195	193.110
100	0.5121	199.3484	0.3940	0.7199	194.915

Tableaux.11 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (série W).

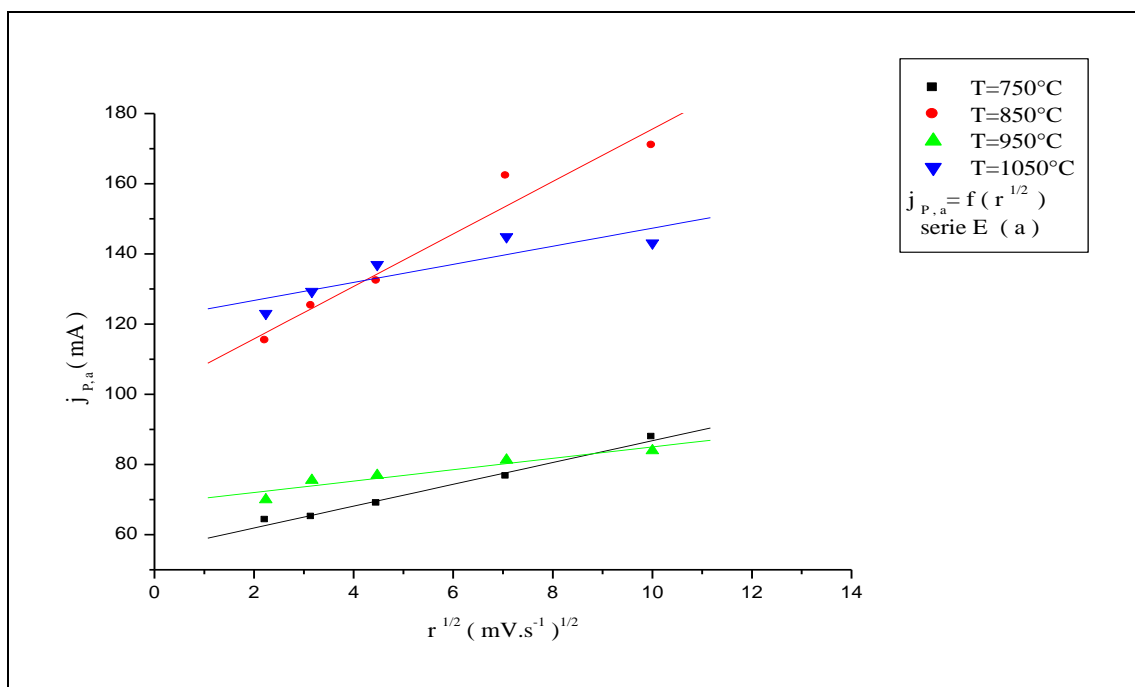
L F₇₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.2390	7.36875	0.3110	0.5215	9.3755
10	0.2506	7.44609	0.3120	0.5240	10.089
20	0.2552	7.89984	0.3810	0.5315	10.4205
50	0.2569	8.99345	0.4200	0.5340	10.4520
100	0.2595	10.15546	0.4430	0.5366	10.6045

L F₈₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.2500	26.4234	0.3000	0.5752	15.5750
10	0.2505	26.8782	0.3500	0.5805	16.0219
20	0.4500	26.9671	0.3512	0.5870	16.5100
50	0.5000	28.4766	0.3555	0.5904	16.9900
100	0.6560	32.8921	0.3590	0.5920	17.6450

L F₉₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	E_{Initiation} (V)	I_{app} (mA) E = 0.8 V	E_{Initiation} (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.4794	47.8125	0.3011	0.5559	20.5950
10	0.4927	48.6891	0.3108	0.5685	22.9050
20	0.5149	50.9016	0.3133	0.5736	24.6300
50	0.5230	51.6141	0.3158	0.5840	27.3150
100	0.5300	56.8875	0.3346	0.5931	30.4200

L F ₁₀₅₀	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
5	0.2310	60.8775	0.2870	0.6265	54.0750
10	0.3035	68.5828	0.3010	0.6279	57.4650
20	0.3255	70.0407	0.3325	0.6539	65.4900
50	0.4932	72.2859	0.3648	0.6661	71.7450
100	0.5378	77.3391	0.3774	0.6995	81.3750

- Le tracé de la densité de courant du (pic anodique) avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [KOH(1M) et CH₃OH(1M)] des deux séries ; (a) : série E ; (b) : série W, sont représentée dans les figures suivantes :



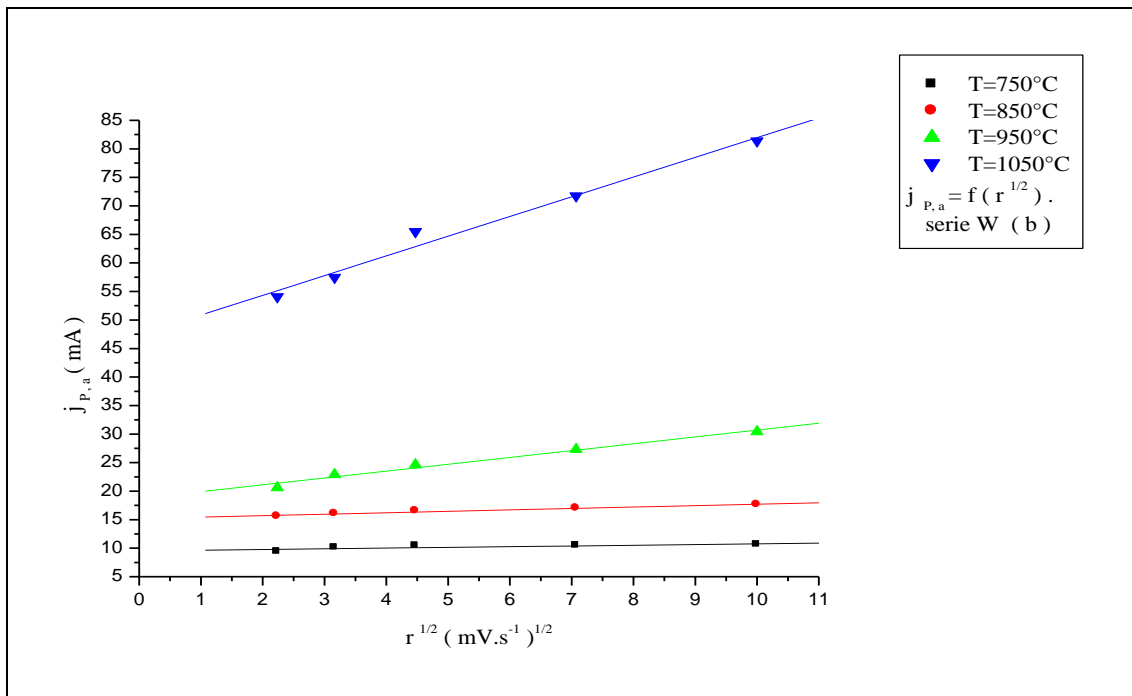
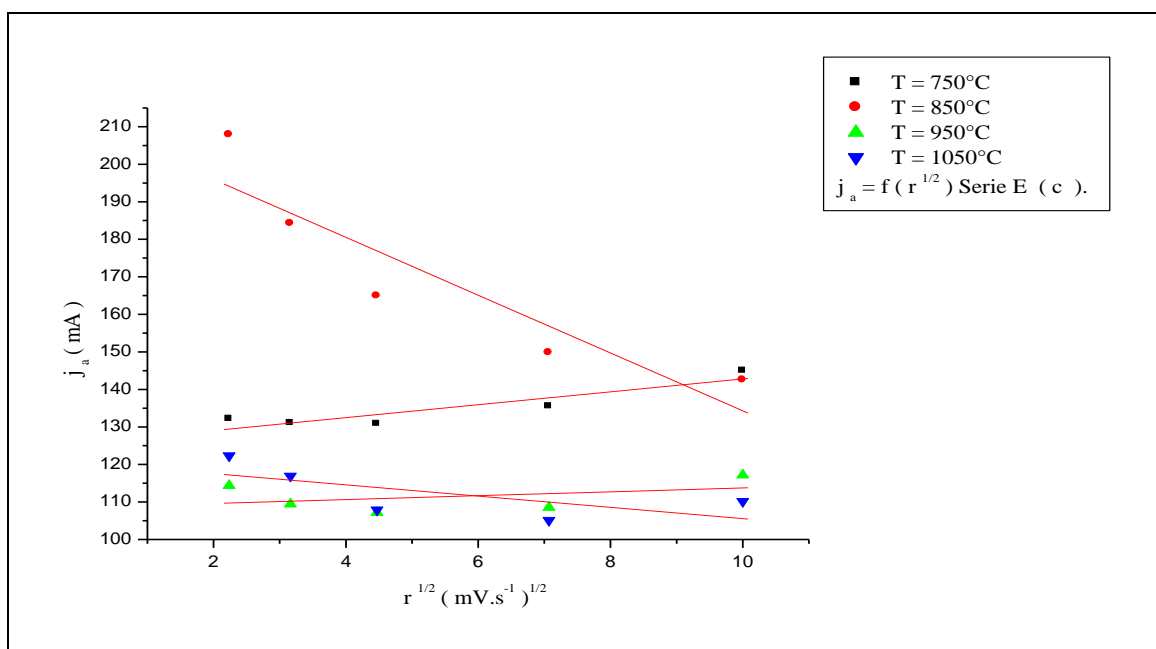


Figure.IV.5 : Evolution de la densité de courant (pic anodique) avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [KOH(1M) et CH₃OH(1M)] ; (a) : série E ; (b) : série W.



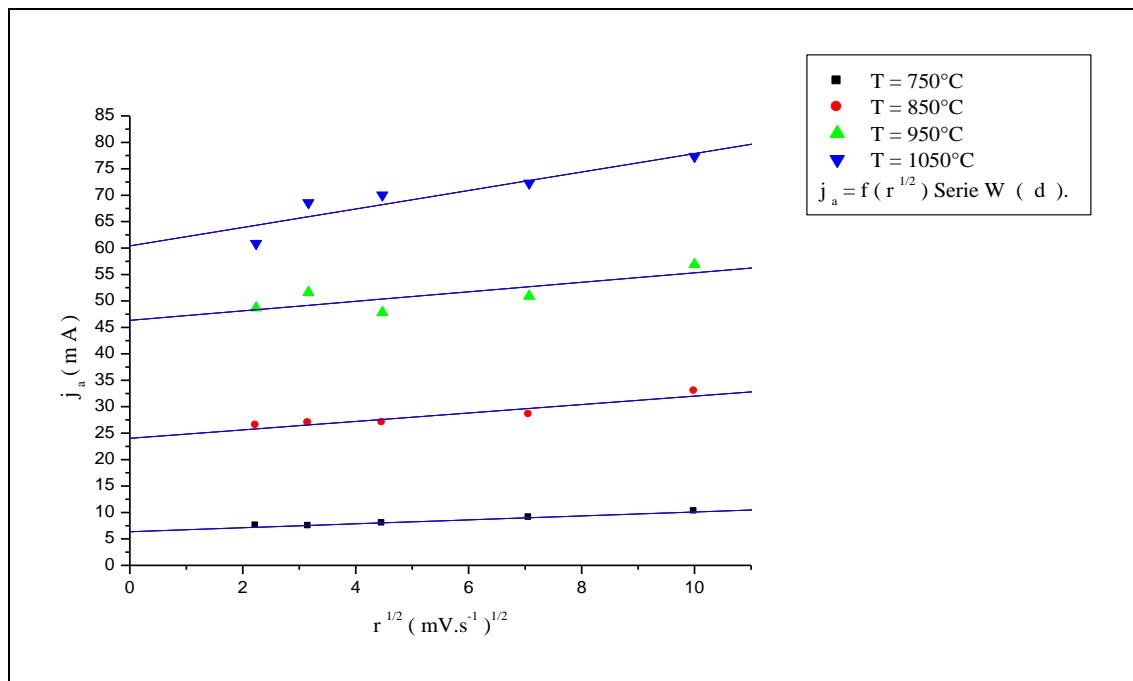


Figure.IV.6: Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, pour ($E = 0.8 \text{ V}$) dans KOH (1M) ;(c) : Série E ; (d) : Série W

Les résultats obtenus pour les deux séries W et E sont similaires et montrent une corrélation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant est obtenue pour le pic (aller). Donc La densité de courant de pic ($j_{p,a}$) est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage pour le pic anodique (aller) dans les deux séries W et E. Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

IV.3.2.Effet de la température de calcination

➤ Sur la densité de courant

Les courbes montrent les voltammogrammes cycliques dans le milieu de KOH (1M) et dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et $\text{CH}_3\text{OH (1M)}$, pour les vitesses de balayage des potentiels constantes ($V = 20 \text{ mV. s}^{-1}$ et $V = 100 \text{ mV. s}^{-1}$, à différentes températures), des deux séries W et E.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série E dans la solution KOH (1M).

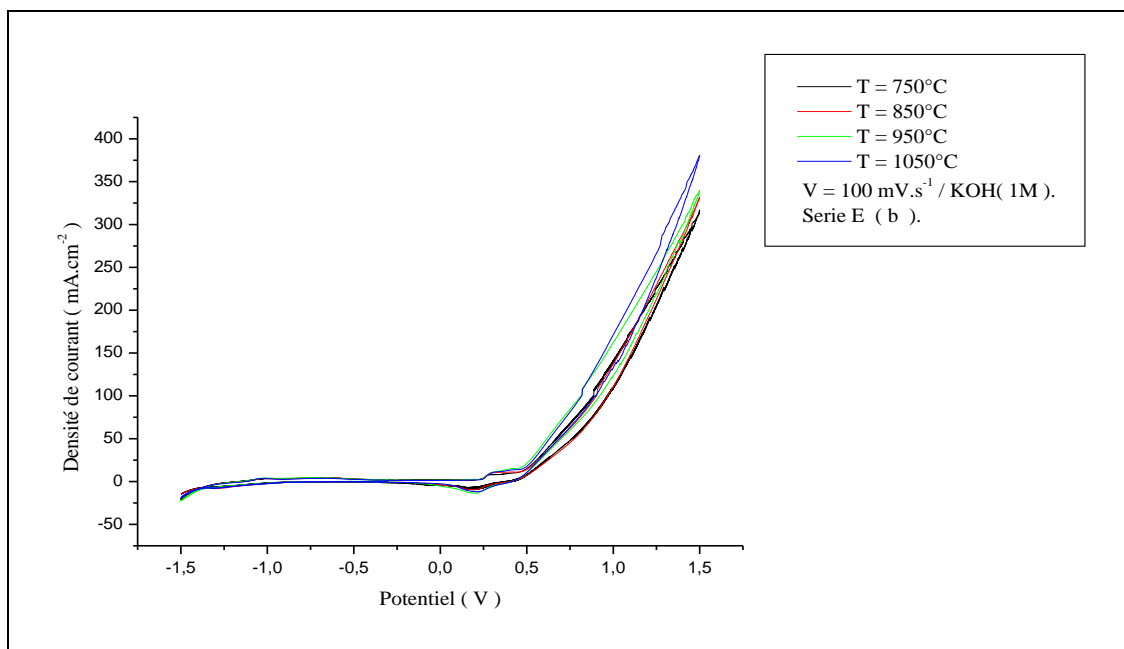
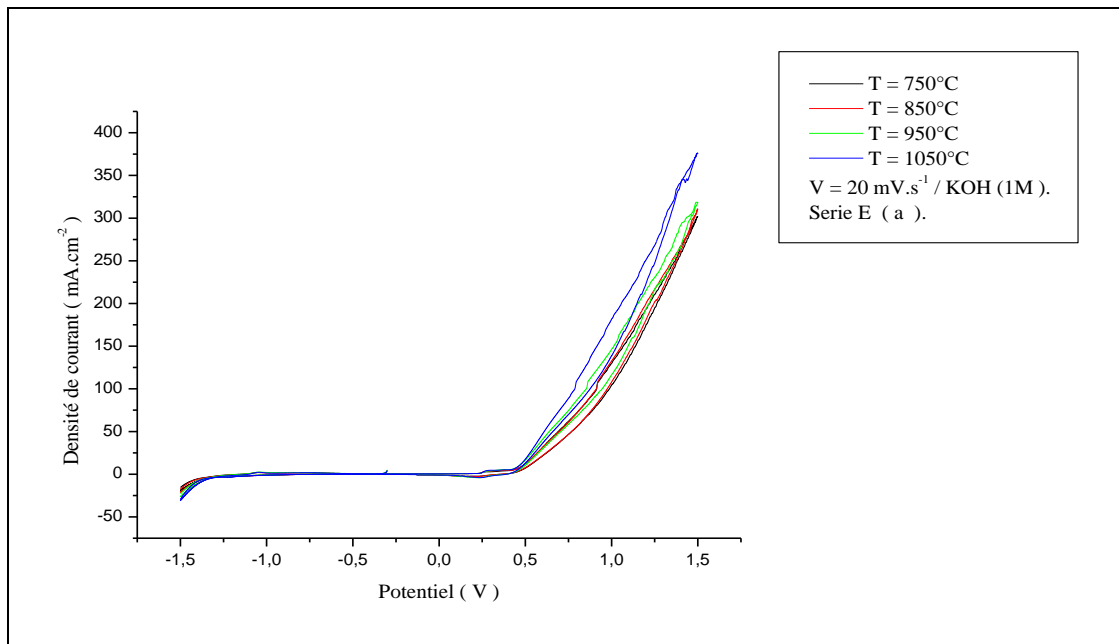


Figure.IV.7 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels: (a) : 20 mV. s⁻¹ ; (b) : 100 mV. s⁻¹.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série E dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M).

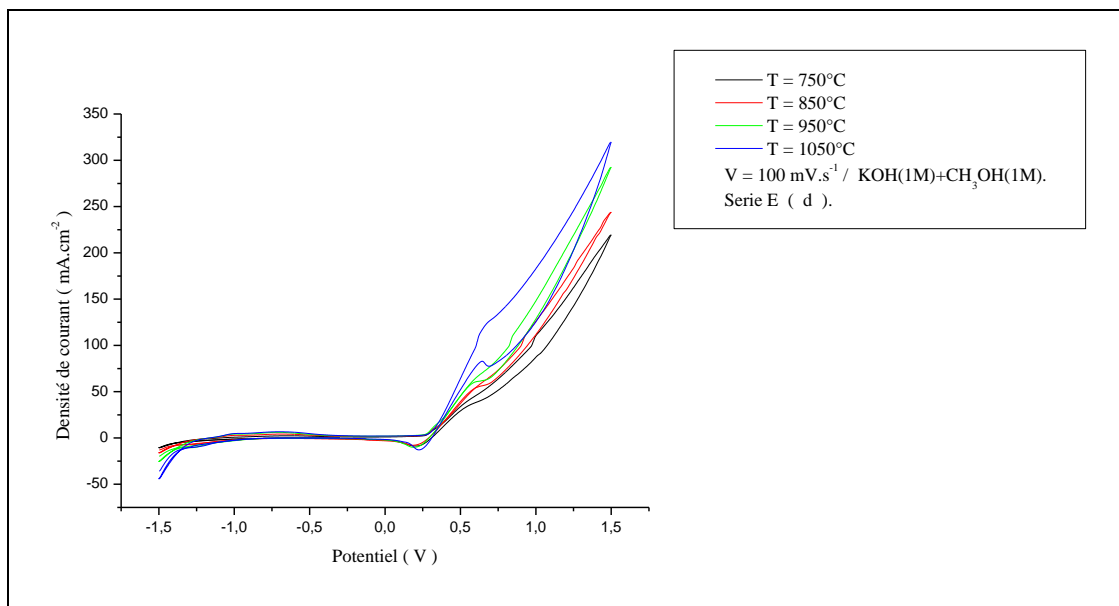
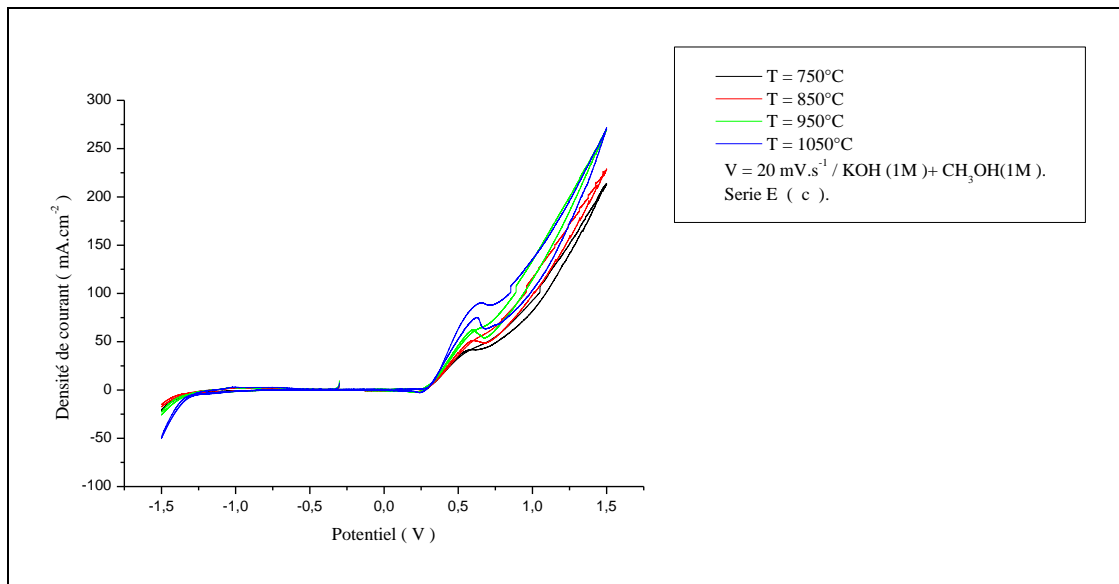


Figure.IV.8 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels: (c) : 20 mV. s⁻¹ ; (d) : 100 mV. s⁻¹.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans la solution KOH (1M).

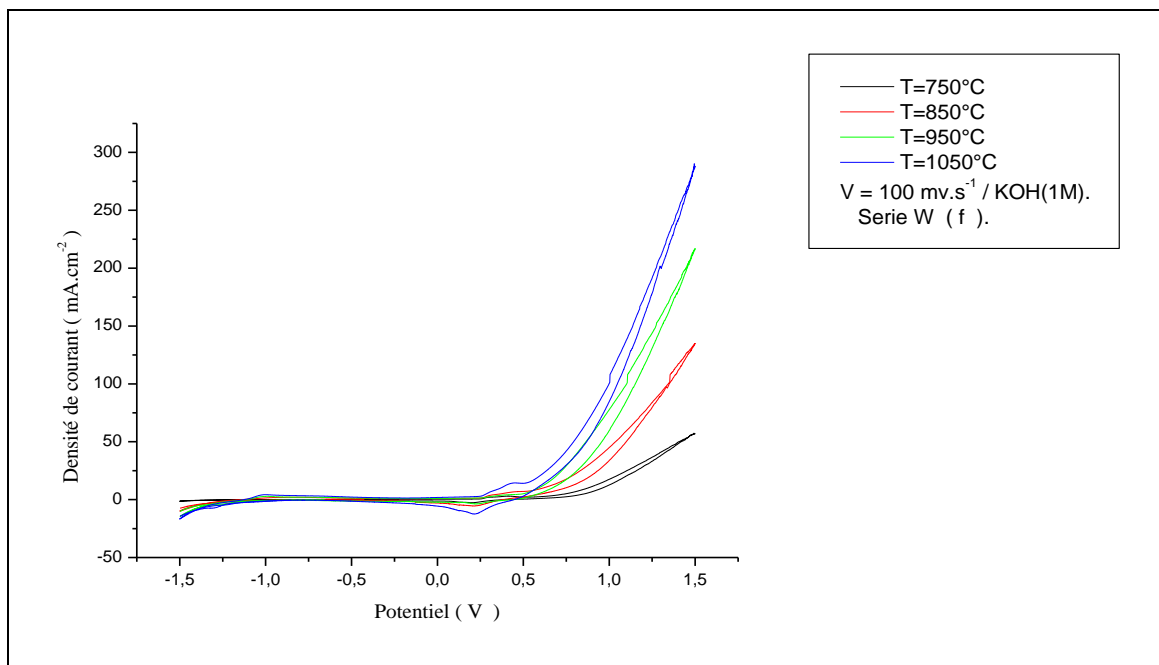
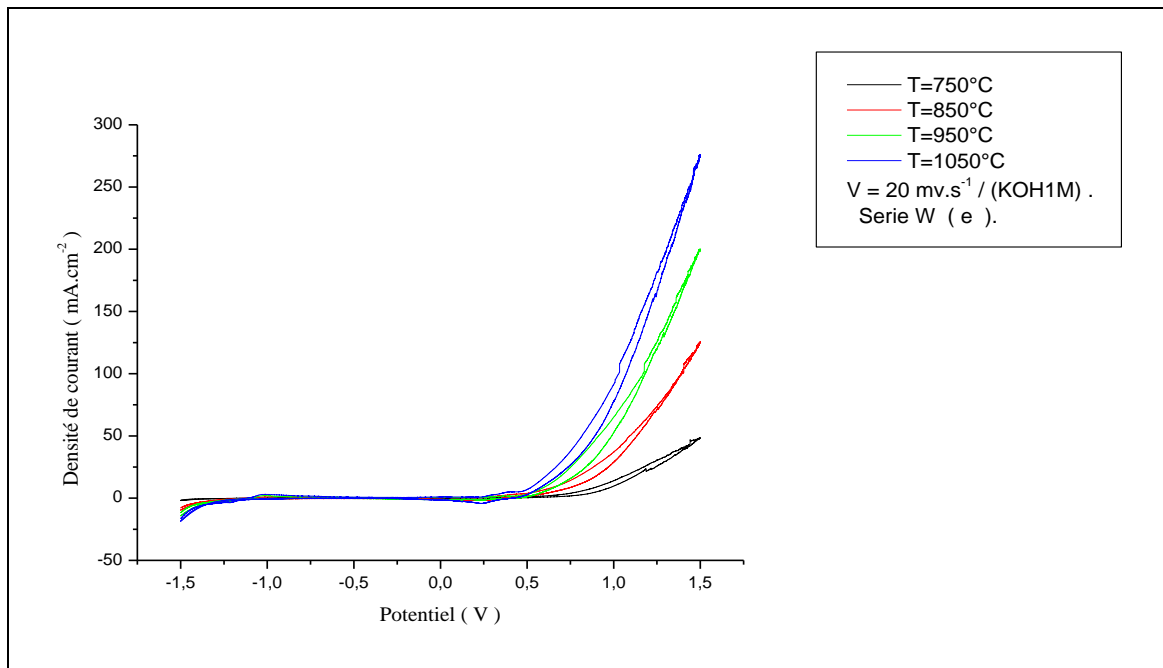


Figure.IV.9 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : (e) : 20 mV. s⁻¹ ; (f) : 100 mV. s⁻¹.

- Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M).

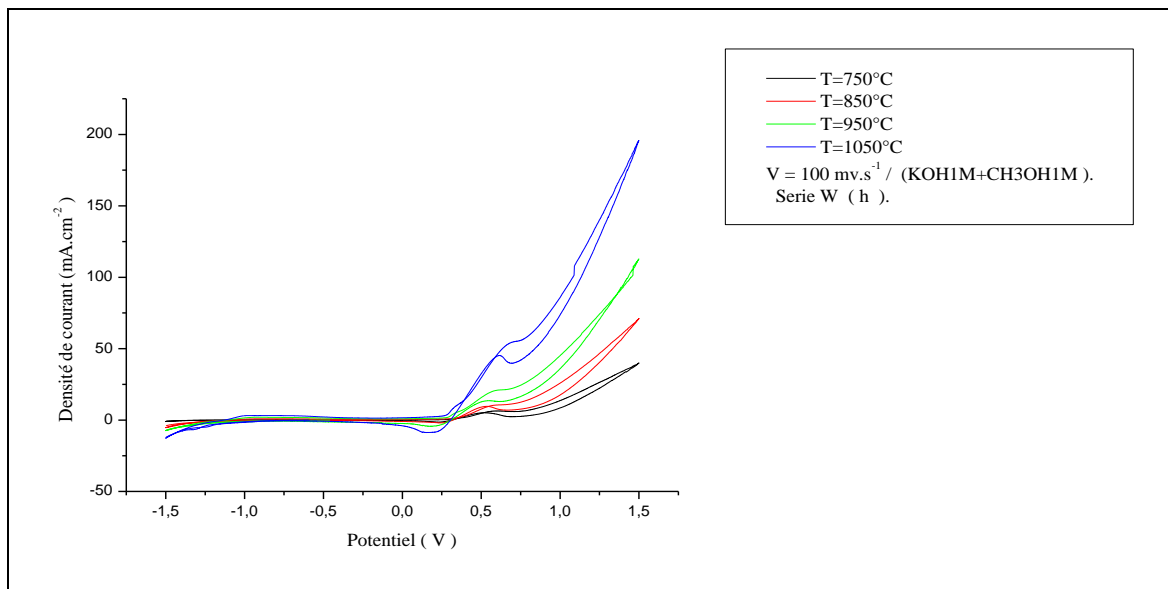
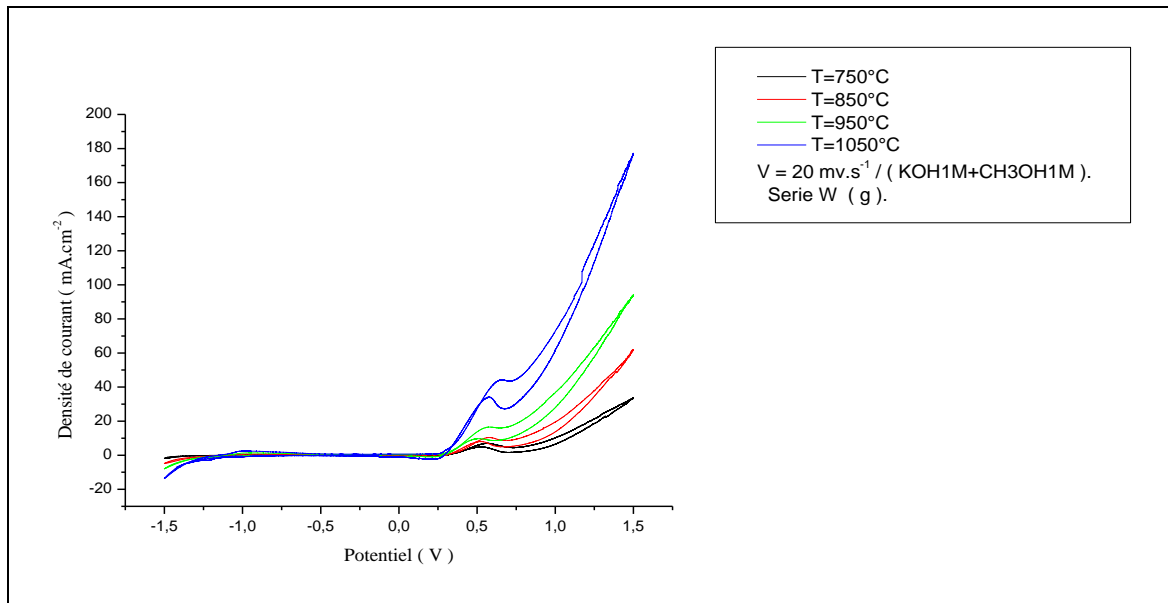


Figure.IV.10 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO₃, à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : (g) : 20 mV. s⁻¹ ; (h) : 100 mV. s⁻¹.

Tableaux.12 : Effet de la température de calcination sur la vitesse de balayage des potentiels des deux séries W et E.

Vitesse (mV.s ⁻¹)	Echantillons Série E	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
		E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA)	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
20	LF ₇₅₀	0.4786	132.800	0.3161	0.6191	61.815
	LF ₈₅₀	0.4878	164.859	0.3181	0.6354	132.195
	LF ₉₅₀	0.4906	169.458	0.3313	0.6445	156.905
	LF ₁₀₅₀	0.4935	180.170	0.3464	0.7120	192.980

Vitesse (mV.s ⁻¹)	Echantillons Série E	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
		E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA)	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
100	LF ₇₅₀	0.4906	144.942	0.3414	0.6486	57.765
	LF ₈₅₀	0.4956	187.845	0.3513	0.6732	170.850
	LF ₉₅₀	0.5110	197.183	0.3894	0.6798	173.925
	LF ₁₀₅₀	0.5121	199.348	0.3940	0.7199	194.915

Vitesse (mV.s ⁻¹)	Echantillons Série W	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
		E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA)	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
20	LF ₇₅₀	0.2552	7.899	0.3800	0.5693	10.4205
	LF ₈₅₀	0.4500	26.967	0.4655	0.5752	16.511
	LF ₉₅₀	0.5149	57.812	0.5133	0.5776	65.490
	LF ₁₀₅₀	0.5632	70.041	0.5925	0.6661	81.375

		KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
Vitesse (mV.s ⁻¹)	Echantillons Série W	E _{Initiation} (V)	I _{app} (mA)	E _{Initiation} (V)	E _P (V)	I _P (mA)
100	LF ₇₅₀	0.2595	10.155	0.443	0.6046	10.6045
	LF ₈₅₀	0.4601	32.892	0.480	0.6920	17.645
	LF ₉₅₀	0.5300	66.887	0.541	0.7031	30.420
	LF ₁₀₅₀	0.6310	77.339	0.627	0.7199	54.075

Les voltammogrammes cycliques intensité-potential obtenus, pour les deux séries W et E dans les deux milieux pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (20 et 100 mV.s⁻¹), montrent que la densité de courant j croît avec l'élévation de la température de calcination de l'oxyde. Il est clair que l'échantillon calciné à haute température a un meilleur comportement électrochimique. Concernant l'effet de la température de calcination ; une augmentation de cette dernière favorise la création de lacunes anioniques ; Ceci intensifie l'adsorption du méthanol sur ces sites et donc participe positivement dans le courant produit.

IV.4. Etude par chronoampérométrie :

La chronoampérométrie à potentiel constant est préférée pour cette étude. Cette technique offre une fenêtre de temps de manipulation beaucoup plus grande que la voltammétrie cyclique, et permettrait d'observer l'oxydation de molécules diffusant très lentement. Les électrolytes sont effectués durant 60 minutes au même potentiel 500 mV, pour l'ensemble des deux séries W et E, ce qui permet une comparaison des différents résultats obtenus. Ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électro active utilisée dans cette étude.

Avec les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au chapitre II, les chronoampérogrammes obtenus pour le système LaFeO₃ des deux séries W et E, dans les milieux considérés en phase aqueuse sont présentés sur les figures ci-dessous respectivement. Le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique est de 0.6 V environ.

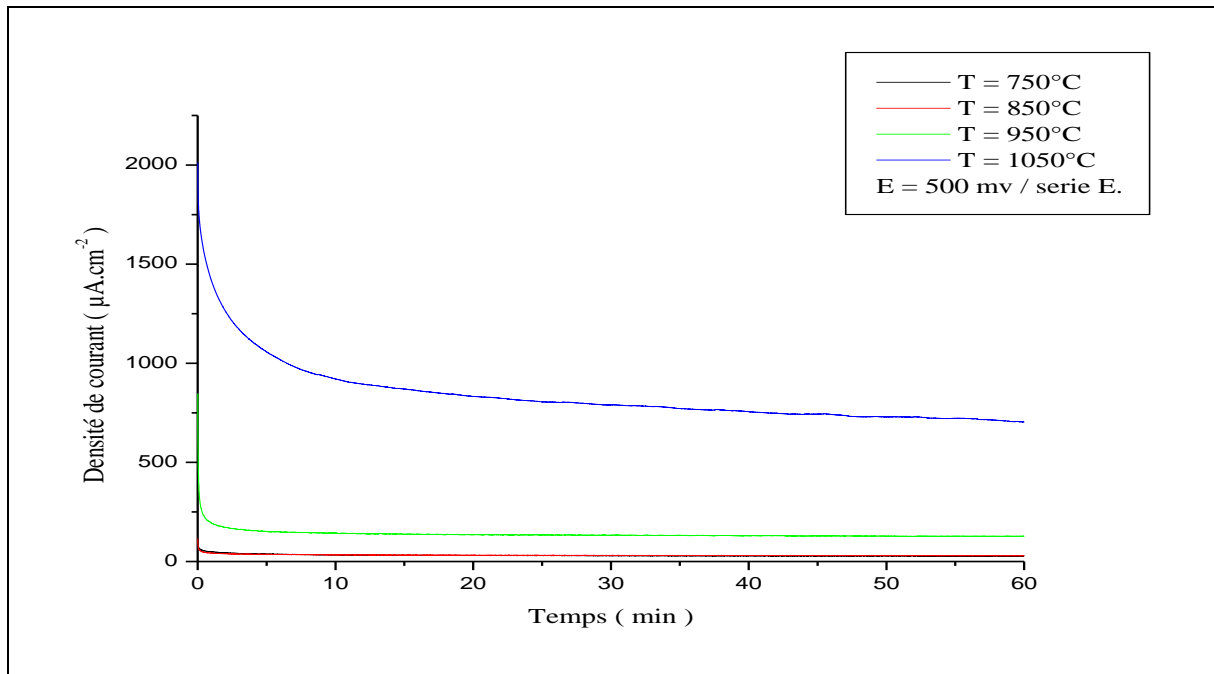


Figure.IV.11 : Chronoampérogrammes de l'oxyde LaFeO₃ pendant 60 min immergée dans le milieu équimolaire [KOH (1M) + CH₃OH (1M)], T = 25°C potentiel imposé E = 500 mv pour la série E.

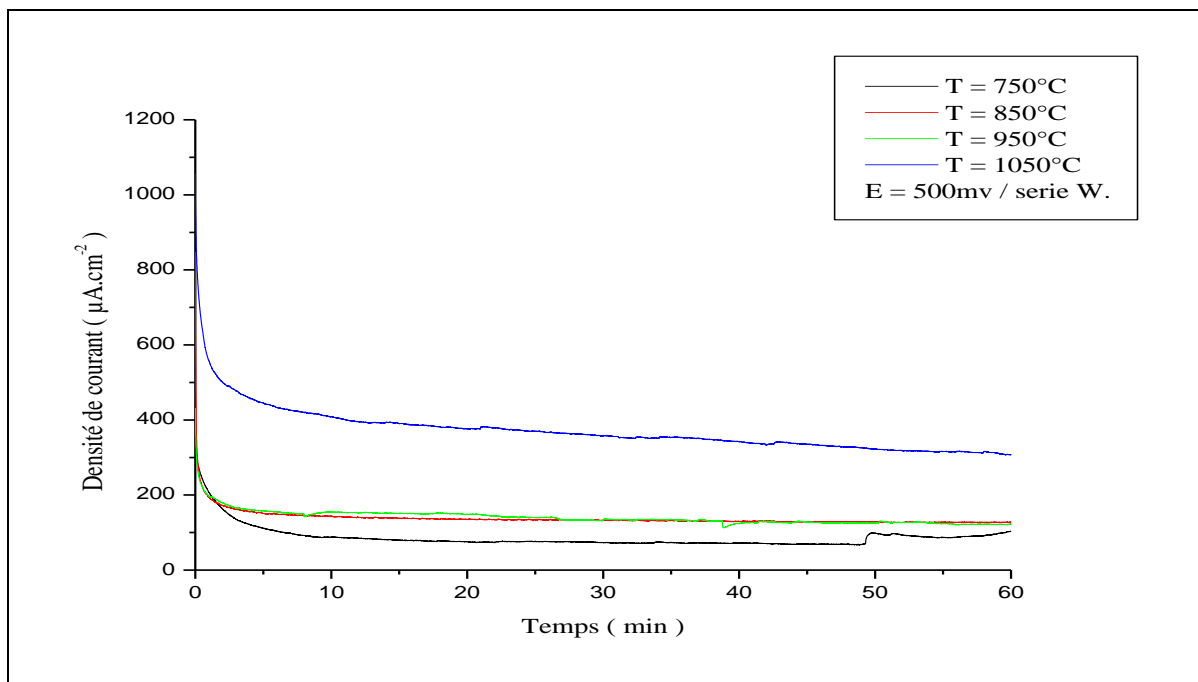


Figure.IV.12 : Chronoampérogrammes de l'oxyde LaFeO₃ pendant 60 min immergée dans le milieu équimolaire [KOH (1M) + CH₃OH (1M)], T = 25°C potentiel imposé E = 500 mv pour la série W.

Sur les figures ci-dessus, les courbes sont obtenues pour le système composé uniquement d'électrolyte correspondant à l'oxydation du méthanol dans la phase aqueuse.

Dans tous les cas, on observe chute importante dans les cinq premières secondes puis une diminution progressive de la densité de courant résultante de la désactivation de l'électrode donc de la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. Au-delà de dix secondes on observe une stabilité relative surtout pour les électrodes LF₇₅₀, LF₈₅₀ LF₉₅₀ alors que pour LF₁₀₅₀ met plus de temps pour se stabiliser. La densité de courant des électrodes de la série E est plus élevée que celle de la série W. l'activité de l'échantillon **LF₁₀₅₀** est la plus performante dans les deux séries, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

IV.5. Cinétique des courbes de polarisation :

Afin d'étudier les propriétés électro catalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction à savoir la pente de Tafel (coefficient de Tafel β_A), le coefficient de transfert α , et la densité de courant d'échange J_0 . La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction constituent l'étape limitante [18].

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler-Vollmer. Une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation est représentée dans les figures ci-dessous des deux séries W et E.

- Les courbes de polarisation anodique des séries W et E pour la vitesse de balayage 20 mV. s⁻¹.

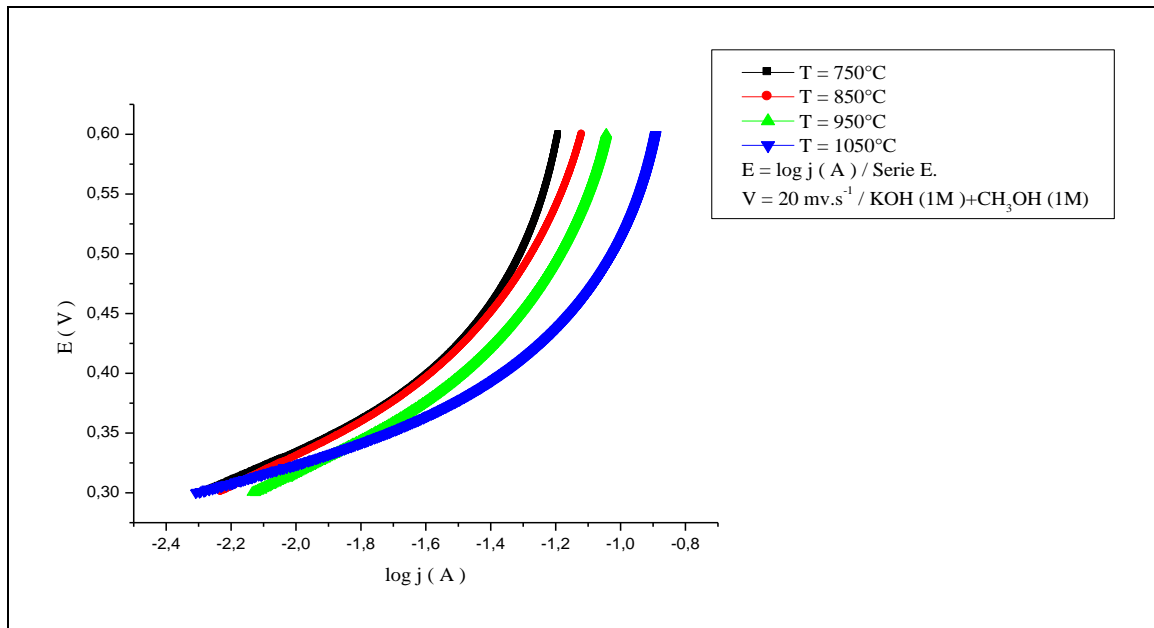


Figure.IV.13: Tracé $E = f(\log j)$ à $V = 20\text{mv/s}$ à différentes températures pour la série E dans le mélange [KOH (1M) et CH₃OH (1M)].

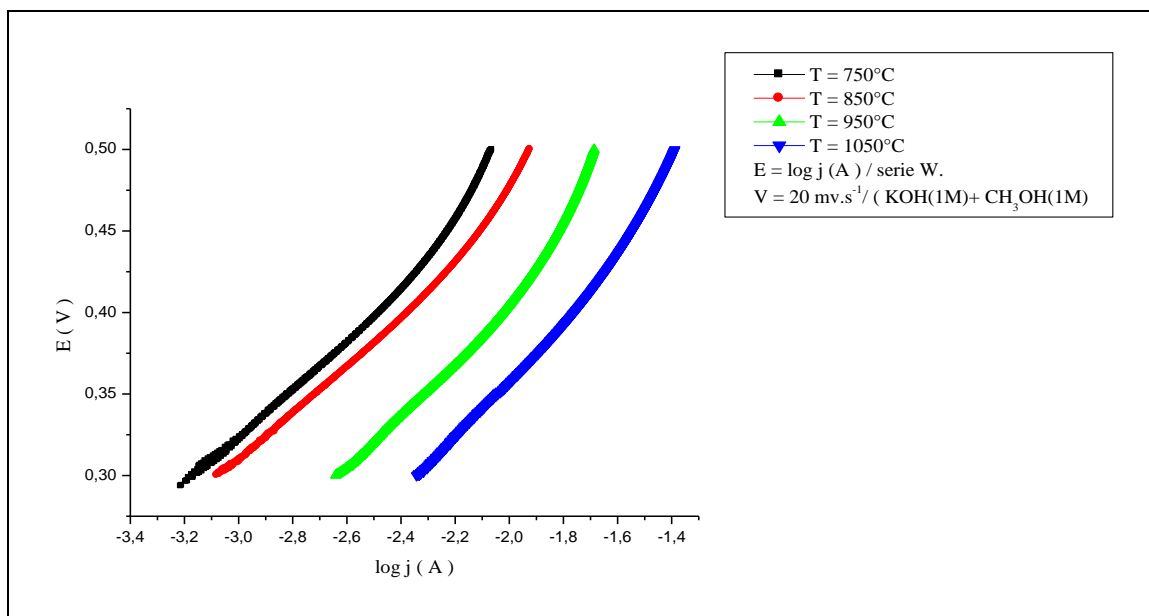


Figure.IV.14 : Tracé $E = f(\log j)$ à $V = 20\text{mv/s}$, à différentes températures pour la série W dans le mélange [KOH (1M) et CH₃OH (1M)].

Les paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur électrode d'oxyde des deux séries W et E sont rassemblés dans les Tableaux suivants.

Tableau.13 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde, pour la vitesse de balayage ($V = 20 \text{ mV. s}^{-1}$), pour la série E dans le mélange de KOH(1M) et CH₃OH(1M).

Echantillon	LF ₇₅₀	LF ₈₅₀	LF ₉₅₀	LF ₁₀₅₀
Pente (coefficient de Tafel) $\beta_A = 2.3 RT / \alpha F$	0.13303	0.13027	0.12084	0.1184
L'ordonné à l'origine a (V) $a = -2.3 RT / \alpha F [\log J_0]$	0.5930	0.58069	0.57026	0.55817
Coefficient de transfert de charge anodique : $\alpha = 0.059 / \beta_A$	0.44351	0.45290	0.48825	0.49831
Densité du courant d'échange $J_0 = 10^{-a/\beta_A} (\mu \text{ A.cm}^{-2})$	23.24167	23.24446	12.72840	12.8716

Tableau.14 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde, pour les vitesses de balayage ($V = 20 \text{ mV. s}^{-1}$), pour la série W dans le mélange de KOH(1M) et CH₃OH(1M).

Echantillon	LF ₇₅₀	LF ₈₅₀	LF ₉₅₀	LF ₁₀₅₀
Pente (coefficient de Tafel) $\beta_A = 2.3 RT / \alpha F$	0.17412	0.16136	0.14680	0.14150
L'ordonné à l'origine : a (V) $a = -2.3 RT / \alpha F [\log J_0]$	0.70656	0.72419	0.73149	0.74703
Coefficient de transfert de charge anodique : $\alpha = 0.059 / \beta_A$	0.33884	0.36564	0.40190	0.41696
Densité du courant d'échange $J_0 = 10^{-a/\beta_A} (\mu \text{ A.cm}^{-2})$	58.3468	21.6705	6.9343	3.5038

On observe, pour l'ensemble des électrodes, une évolution de l'électro activité vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. Les résultats démontrent dans les deux séries que les échantillons LF₁₀₅₀ présentent le plus d'activité électro catalytique. Ceci est confirmé par les pentes de Tafel obtenues qui diminuent en augmentant la température de calcination et selon la nature du solvant. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre qu'une augmentation de la température génère des lacunes anioniques de manière intrinsèque. Ces derniers jouent probablement de nouveaux sites actifs agissant favorablement sur les performances catalytiques de cet oxyde. De même l'activité électro catalytique des électrodes de la série E est supérieure à celle des électrodes de la série W, montrant ainsi l'effet positif du solvant éthanol par rapport au solvant eau qui est en accord avec la taille moyenne des cristallites obtenus par RX.

Bibliographie

Références :

- [1] S.Li et al. *J. Materials Research Bulletin* 42 (2007) 203- 212.
- [2] N.Serpone, E.Pellizzeui, photocatalytique: Fundamental and applications, wiley publisher 1989
- [3] M.R.Hoffmann.s.T.Martin.W.chor.D.W.Bahnemann. *chem.Rev.*95 (1995)69.
- [4] Z.Marcos, L.David, *chem.Mater.*12 (2000)2763.
- [5] Colloids and Materials chemistry department, CSIR of minerals Materials technology, Bherbanes war 751013, Orissa, India.
- [6] P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure,J.Eur, *ceram.soc.*24(2004) 2619.
- [7] Z.Marcos, L.David. *chem.Mater.*12 (2000)2763.
- [8] P.Irena.M.Darko, D.Miha, *chem..Mater*, 17(2005)2953.
- [9] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [10] N.Yoshio.K.Mitsou.N.Junichi.J.Phys, *chem...B.*102 (1998) 10279.
- [11] G.Busca, V.Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7(1982) 89.
- [12] T.Yosuke.S.Hiromi.N.Kazuya.S.Wataru.S.Yoshiyuki. *Mater.Res.Bull.*41 (2006)834.
- [13] K.Maths.M.Aleksander.B.Pedro.B.Lars. *Solid.State Ionics*176 (2005)2971.
- [14] H.Han,H.Tachikawa; Electrochemical of thiols at single-wall carbon nanotubes and PQQ modified electrodes. *Front.Biosci*, 10(2005)931.939.
- [15] W.T.Suarez,L.H.Marcolino Jr.,O.Fatibello-Filho, voltammetric determination of N-acetyl cystéine using a carbon poste electrode modified with copper(II) Hexacyano ferrate(III) *Microchem.J.*82(2006)163-167.
- [16] M.A.Aberrahim,R.M.Abdelhameed,M.W.Khalil,J. *Power Sources*,134(2004),160.
- [17] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.*, 142(1995), 148.
- [18] A.Bard. J, Faulker L.R., *Electrochemical methods*, 2^o ed, J.Wiley.New York, 2001, p.669.

Chapitre



**Synthèse et caractérisation
physico-chimique
des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$
($0 \leq x \leq 0.6$)**

IV

I. Introduction :

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode Cryo chimique (freeze-drying) et la méthode sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [2,3]. Dans le but d'avoir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique pour nos oxydes, la méthode sol-gel a été choisie. Dans ce chapitre, les objectifs sont d'analyser les propriétés électrochimiques pour la réaction d'oxydation du méthanol sur la série de matériaux LaFe_{1-x}Mg_xO₃ préparés par la méthode sol-gel et pour lesquels les résultats sur leurs propriétés électrochimiques sont relativement rares malgré leur potentiel technologique significatif. À cette fin, l'évolution du précurseur de catalyseur dérivé par sol-gel a été étudiée par TG-ATD afin de choisir les paramètres optimaux de préparation pour les divers catalyseurs. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX, IR, Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie afin de rationaliser le comportement électrochimique des matériaux.

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de LaFeO₃, à la substitution partielle du fer par le magnésium dans le système LaFe_{1-x}Mg_xO₃ (jusqu'à 60 % dans les oxydes). [1].

II. Préparation des oxydes La Fe_(1-x)Mg_x O₃ par voie sol-gel :

Pour la préparation des oxydes précurseurs les nitrates des métaux de La, Fe, Mg sont dissous séparément dans un volume de V (ml) d'éthanol. Qui a conduit à l'obtention du précurseur amorphe Nitro-hydroxyde.

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes La Fe_(1-x)Mg_x O₃ en plusieurs étapes, comme le montre la figure. 1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$, et le volume du solvant correspondant à $n_{\text{Ethanol}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Synthèse et caractérisations des oxydes La Fe_{1-x} Mg_x O₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Les proportions stœchiométriques de La(NO₃)₃.6H₂O (pureté 99.99%), et Fe(NO₃)₃.9H₂O (pureté 99.0%) et Mg(NO₃)₂.6H₂O (pureté 99.0%) ; C₆H₈O₇. H₂O (pureté 99.5%) sont dissoutes dans le solvant approprié l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné pendant 6 heures dans un four électrique à une température de 750 °C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Le choix de cette gamme de température est justifié par les résultats de l'analyse ATG/ATD. L'organigramme de la synthèse par sol-gel est reproduit sur la figure.1.

Tableau.1: Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 267(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde.

Oxydes	m La(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O (g)	m Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O (g)	m Mg(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O (g)	m C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O (g)
LaFeO ₃	7.135	6.657	0	6.925
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	7.228	6.070	0.428	7.016
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	7.325	5.467	0.867	7.109
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	7.424	4.849	1.319	7.206
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	7.526	4.213	1.782	7.304
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	7.630	3.559	2.259	7.406
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	7.738	2.887	2.749	7.510

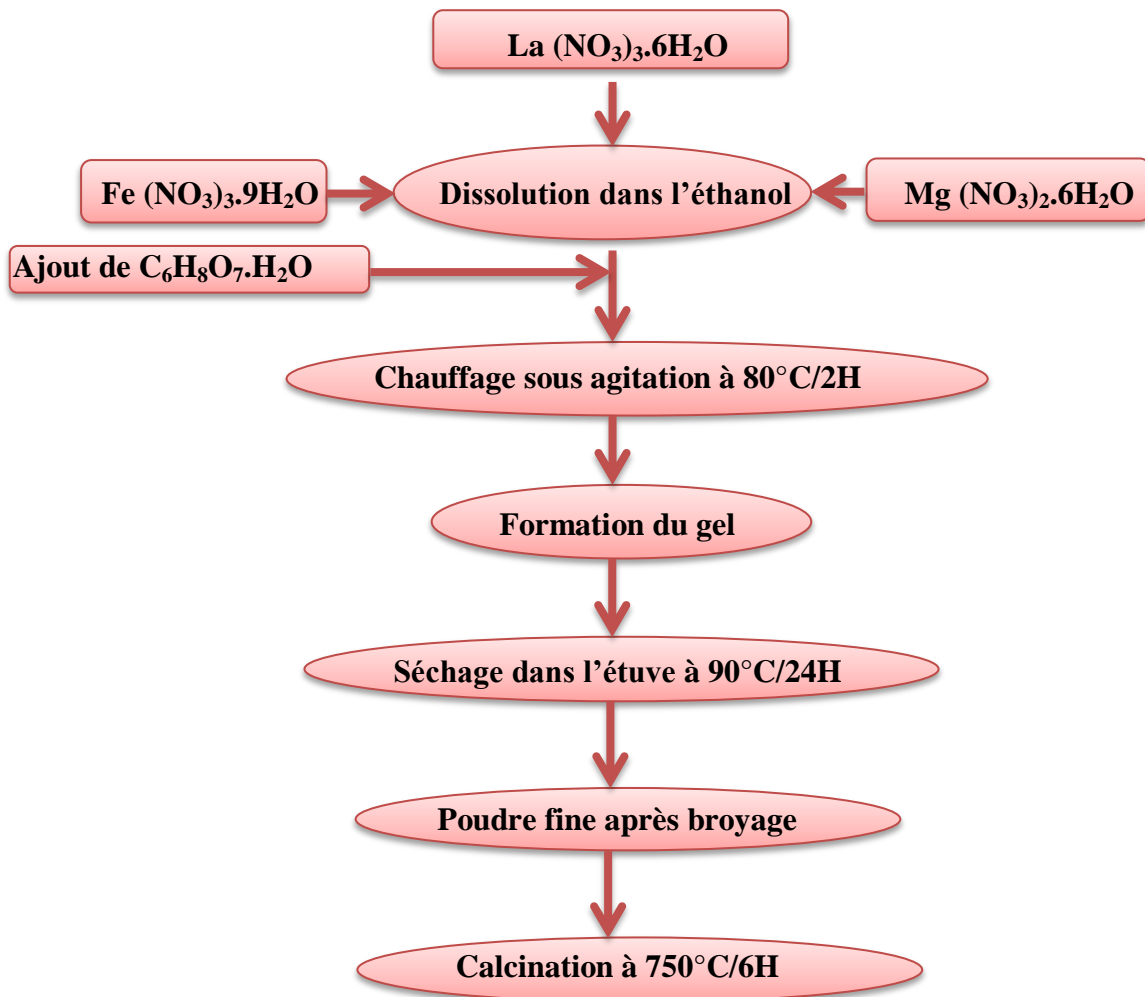


Figure. 1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

III. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La Fe}_{(1-x)} \text{Mg}_x \text{O}_3$

III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D)

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle des poudres $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, obtenu après séchage à l'étuve à 90°C , durant une nuit sont superposées sur la figure.2, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, La courbe TGA présente cinq étapes de perte de poids dans les gammes de température de 25-270, 270-380, 380-450 et $450-630^\circ\text{C}$.

La courbe DTA montre un petit pic exothermique entre 630 et 660°C.

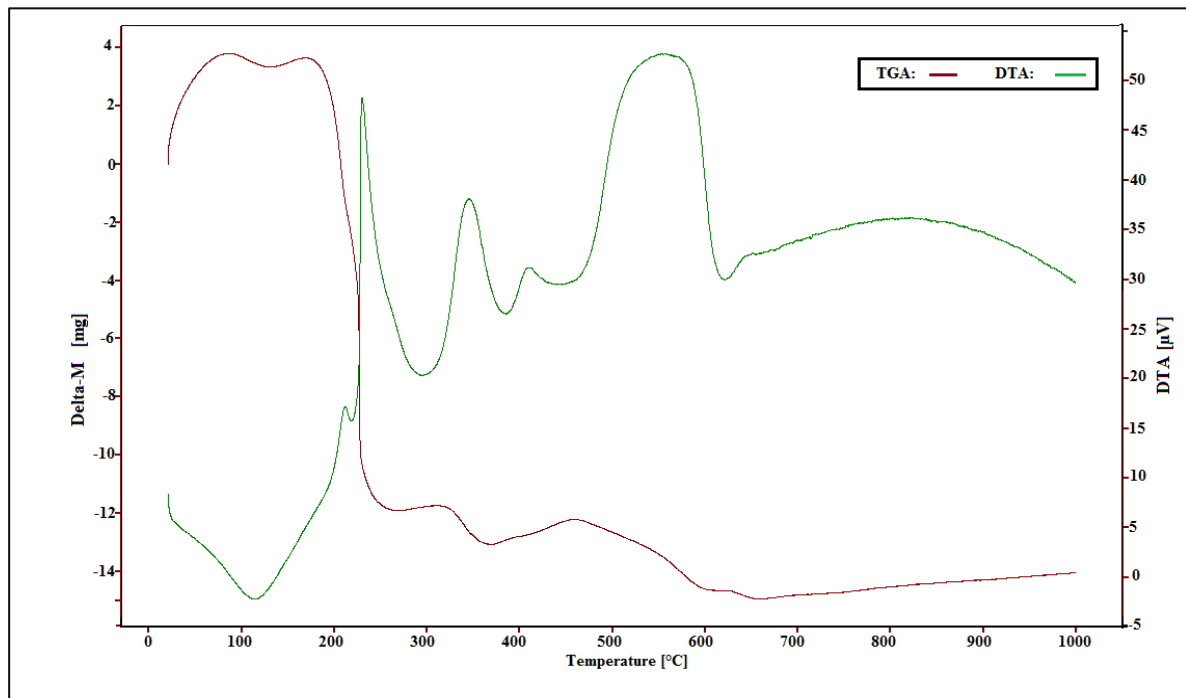


Figure.2 : courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$.

La première perte de poids d'abord progressive durant l'étape de 25 à 270 ° C, avec un large pic endothermique et un petit pic exothermique peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [11].

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 270 et 380°C, représente une perte de masse, associant avec un fort pic exothermique correspond à la décomposition des citrates et certains des nitrates [8,9].

La troisième partie comprise entre 380 et 450°C, représente une perte de masse, associant avec un pic exothermique observée à 400°C environ, correspond probablement à la décomposition de la matière organique restante et la formation du La_2O_3 désordonnée [10].

Une quatrième partie représente une perte de masse assez importante est comprise entre 450 et 630°C, accompagné avec un large pic exothermique fort correspond à la combustion du carbone résiduel et les nitrates.

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 630 et 660°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$. Ce dernier

petit pic exothermique est imputable. Au début de formation de l'oxyde a également été trouvé pour LaFeO_3 . Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [11].

En accord avec les résultats DRX et FTIR qui seront discutés après. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 660°C .

III.2. Analyse par diffraction des rayons X :

III.2.1. Détermination des paramètres de maille

Selon les résultats d'analyse thermique nous avons défini le cycle de calcination suivant (figure 3). La poudre issue de ce traitement thermique a fait l'objet de plusieurs caractérisations.

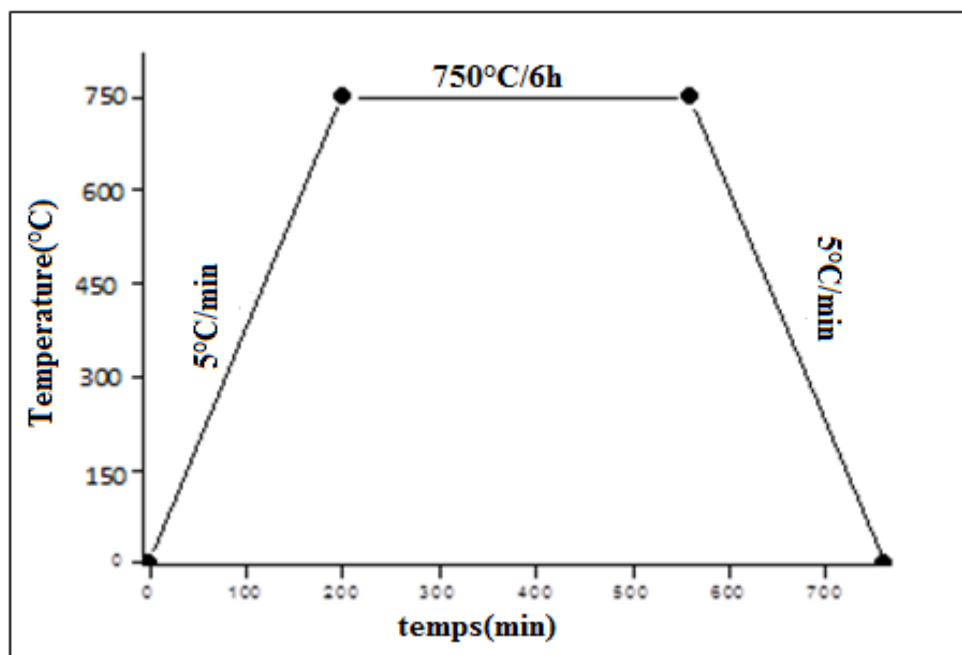


Figure.3: Cycle thermique de recuit du précurseur.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $1,54056 \text{ \AA}$. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.03° pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre $10-90^\circ$ (2θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu à l'aide du logiciel celref.

Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été déterminés à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux pour ce faire, en utilisant la relation suivante [13]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{où :}$$

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

a, b, c : les paramètres linéaires de maille.

h, k, l : les indices de Miller.

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer [15]. Les différents spectres présentés sur la figure.4 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie sol-gel de formule LaFe_{1-x}Mg_xO₃.

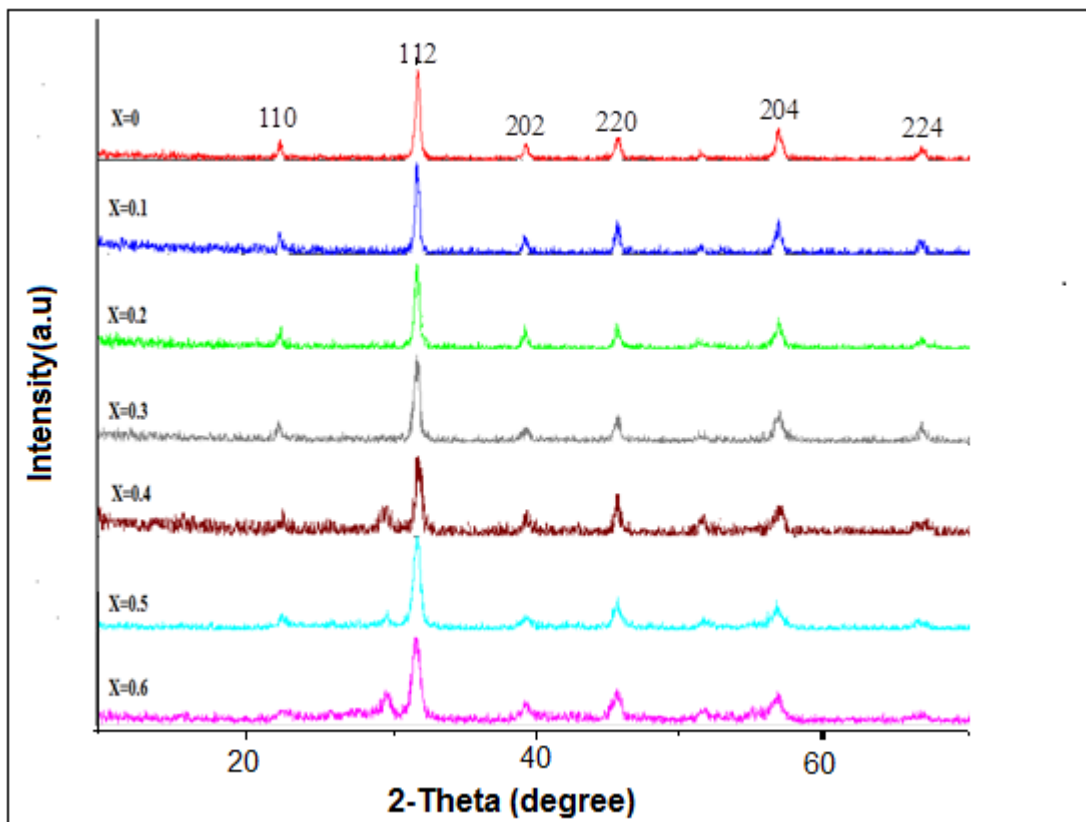


Figure.4: Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaFeO₃, LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O₃, LaFe_{0.8}Mg_{0.2}O₃, LaFe_{0.7}Mg_{0.3}O₃, LaFe_{0.6}Mg_{0.4}O₃, LaFe_{0.5}Mg_{0.5}O₃ et LaFe_{0.4}Mg_{0.6}O₃.

On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le degré de la substitution du fer. Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure orthorhombique, N°PDF [01-070-7777]. On remarque qu'il existe des pics non identifiés détectable pour les spectres de diffractions des oxydes $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$, c'est-à-dire la présence d'une phase secondaire.

Les paramètres linéaires **a**, **b**, **c** de maille du système estimées en supposant que $a \neq b \neq c$, avec les paramètres angulaires $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Etaient très proches de ceux rapportés pour le LaFeO_3 ($a = 5,552 \text{ \AA}$; $b = 5,563 \text{ \AA}$ et $c = 7,843 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille des composés $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ sont calculés dans la plage 2θ correspondant à des pics de diffraction de $\{224\}$; $\{204\}$ et $\{220\}$.

En outre, le déplacement progressif du pic (112) observé sur les spectres des rayons X de diffraction pour le magnésium dopé lanthane fer en poudre (figure.4), est due à l'incorporation d'ions Mg avec un rayon ionique ($0,65 \text{ \AA}$) un peu grand par comparaison avec le rayon de Fer ($0,64 \text{ \AA}$) [14,15].

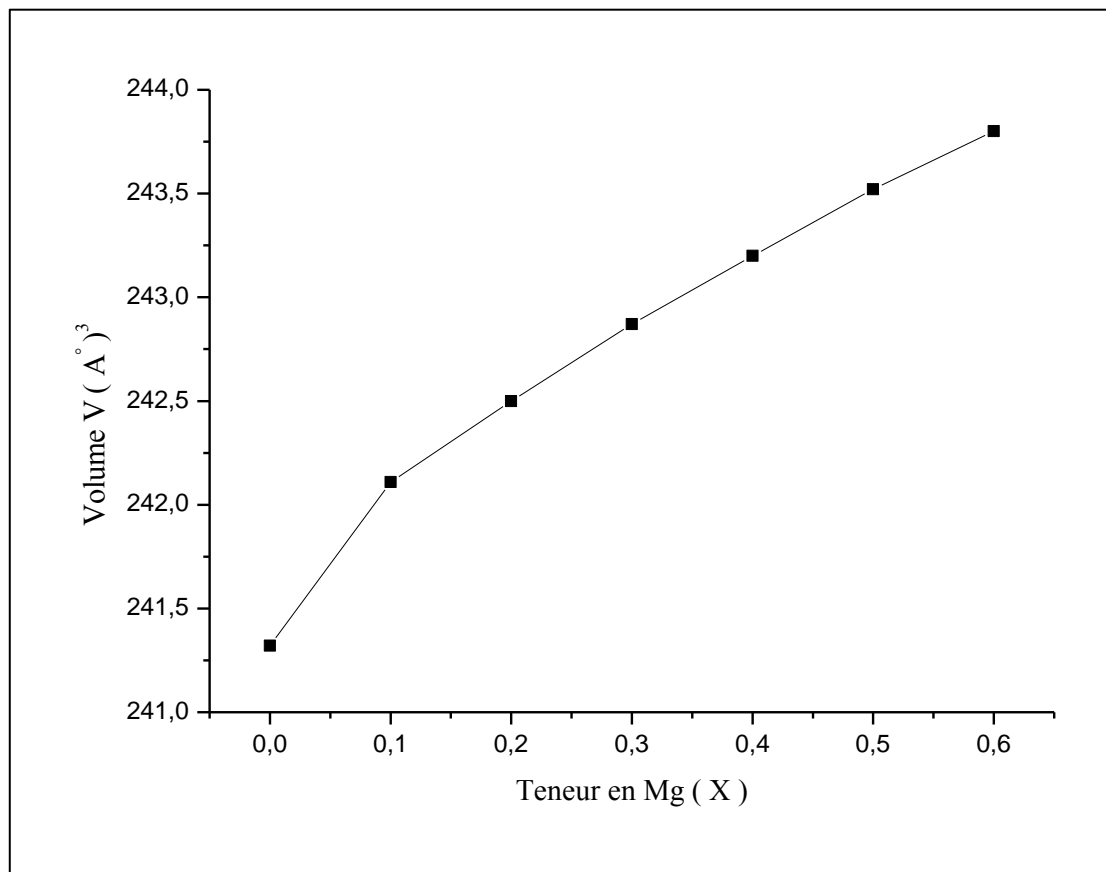


Figure.5 : Evolution du volume en fonction du taux en magnésium.

Les paramètres de maille sont représentés dans Le tableau.2.

Tableau. 2 : Les paramètres de la maille des oxydes LaFe_{1-x}Mg_xO₃.

oxydes	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
LaFeO ₃	5.5517	5.5376	7.8496	241.32
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	5.5560	5.5512	7.8499	242.11
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	5.5564	5.5543	7.8575	242.50
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	5.5577	5.5599	7.8598	242.87
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	5.5595	5.5632	7.8633	243.20
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	5.5610	5.5645	7.8696	243.52
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	5.5662	5.5656	7.8698	243.80

En effet, l'augmentation légère des paramètres de maille des poudres dopés au magnésium (tableau. 2) par rapport à celle de LaFeO₃ pur, s'engage avec la déclaration suivante :

La variation de volume suit la loi de Vegard (figure. 5). Ce léger désaccord suggère une structure plus complexe qu'une simple solution solide où une dépendance linéaire du volume en fonction de la teneur en magnésium est observée.

III.2.2. Détermination de la taille des cristallites :

Le tableau.4 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

On constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Tableau. 3 : Taille moyenne des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

oxydes	Position de la raie la plus intense 2θ ($^\circ$)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (Å)
LaFeO_3	32.2839	0.009418	165.933
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	32.2140	0.009099	171.780
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	32.2220	0.008697	179.773
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	32.3319	0.008239	189.770
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	32.3452	0.007928	197.230
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	32.2304	0.006238	250.610
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	32.1202	0.005284	295.960

On constate que la taille des cristallites augmente en fonction du taux de magnésium, elle passe de 16.593 nm pour LaFeO_3 à 29.596 nm pour $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ (figure. 6).

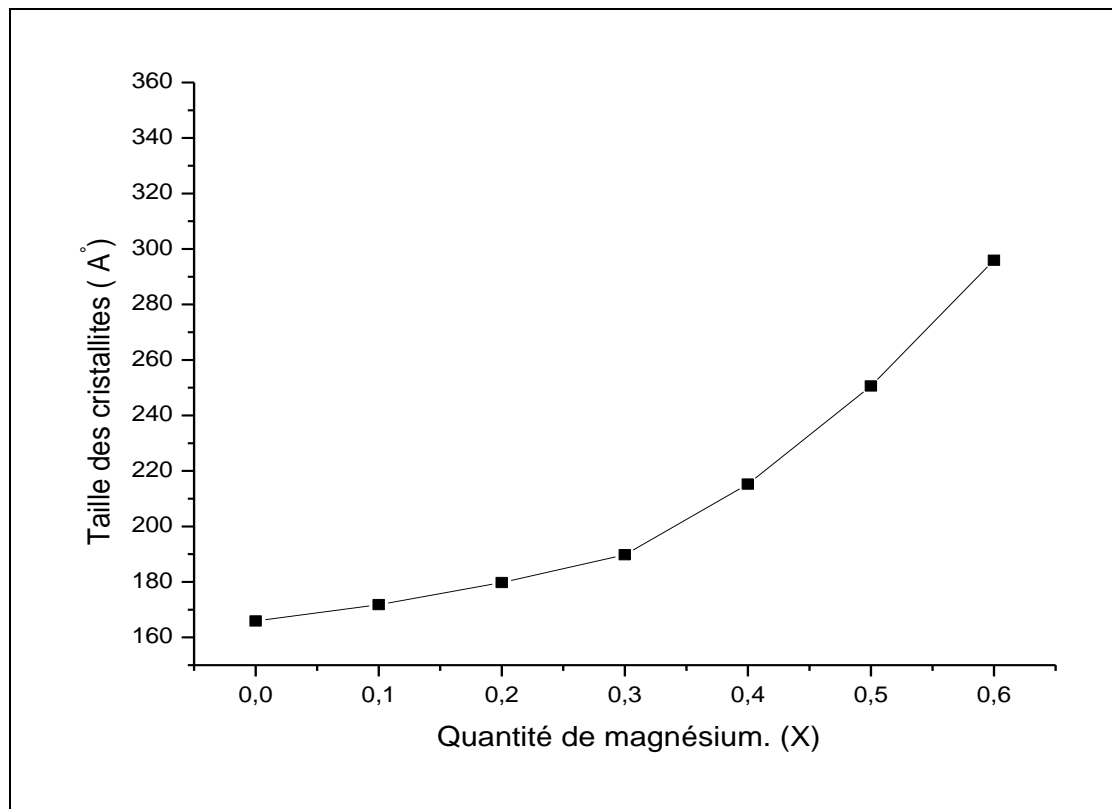


Figure.6 : Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de magnésium.

III.2.3. Conclusion :

La taille des particules augmente avec l'élévation du taux de magnésium, en revanche les valeurs de surface spécifique diminuent d'une manière monotone, cette évolution est en accord avec celles obtenues dans les littératures. Est due à l'incorporation d'ions Mg avec un rayon ionique (0,65 Å) peu grand par comparaison avec le rayon de Fer (0,64Å), entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une surface spécifique plus faible. En particulier, l'accroissement de la taille de particule est relativement fort pour l'échantillon LaFe_{0,4}Mg_{0,6}O₃ voir tableau.4 (meilleures qualités de cristallisation), et par conséquent une surface spécifique moins grande.

III.3. Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400- 4000 cm⁻¹ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde LaFe_{1-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) obtenu après une calcination à 750°C/6h sont représentés sur la figure 7.

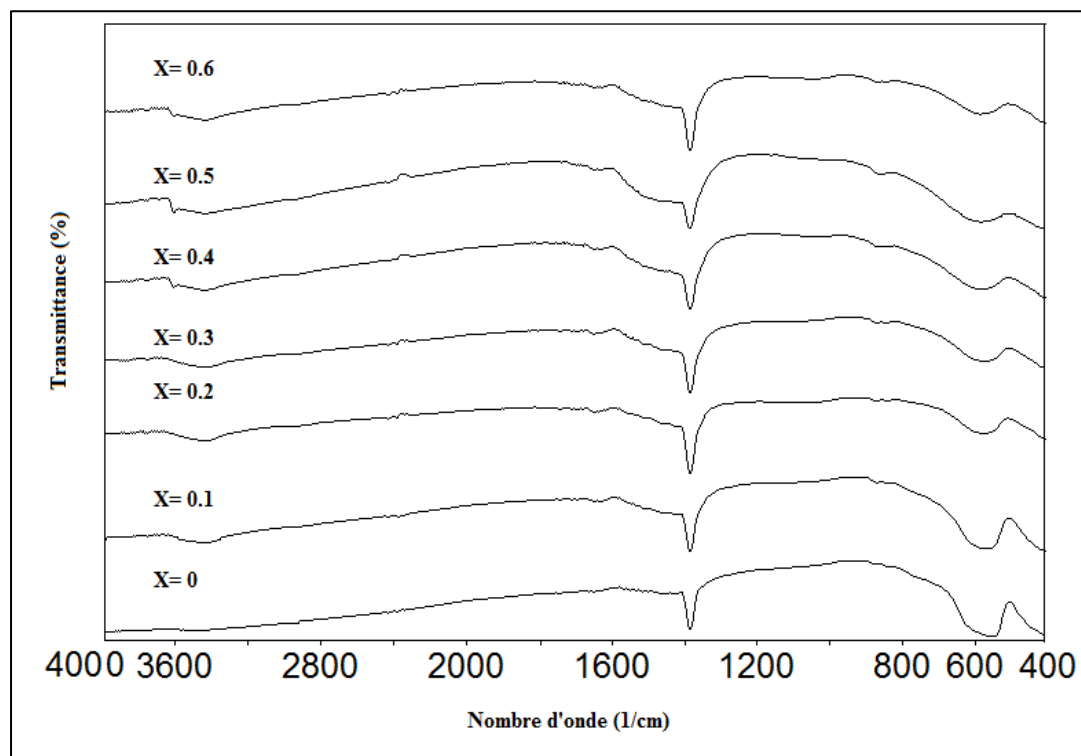


Figure 7: Spectres d'absorption infrarouge des oxydes La Fe_{1-x} Mg_x O₃ (0 ≤ x ≤ 0.6).

Les spectres des pérovskites substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ sont similaires à celle de la structure de LaFeO_3 . A partir des spectres, une bande est observée autour de 560 cm^{-1} caractéristique d'une phase pérovskite pure [15].

En accord avec les données A T G, la bande à 1500 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques du carbonate de métal [12].

- Le spectre infrarouge des échantillons montre une bande d'absorption de valence à 560 cm^{-1} attribuée aux vibrations de la liaison (M – O) dans la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [14]. Par comparaison, on peut conclure que les échantillons par traitement thermique égale à 750°C ont la même structure cristalline.

Une faible bande apparait à environ 3500 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde $[\text{OH}^-]$ de l'eau absorbée par les molécules [13]. L'intensité de la bande à 560 n'a pas été changée pour tous les oxydes. Cette bande doit être reliée aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé (voir la partie DRX).

II.4. Analyse granulométrique :

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) a été choisie dans le but de montrer l'influence du dopant de magnésium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 750°C la poudre a été dispersée dans l'eau d'ionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure.8, donne la distribution des tailles de grains de LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre $0,02$ et $50\mu\text{m}$.

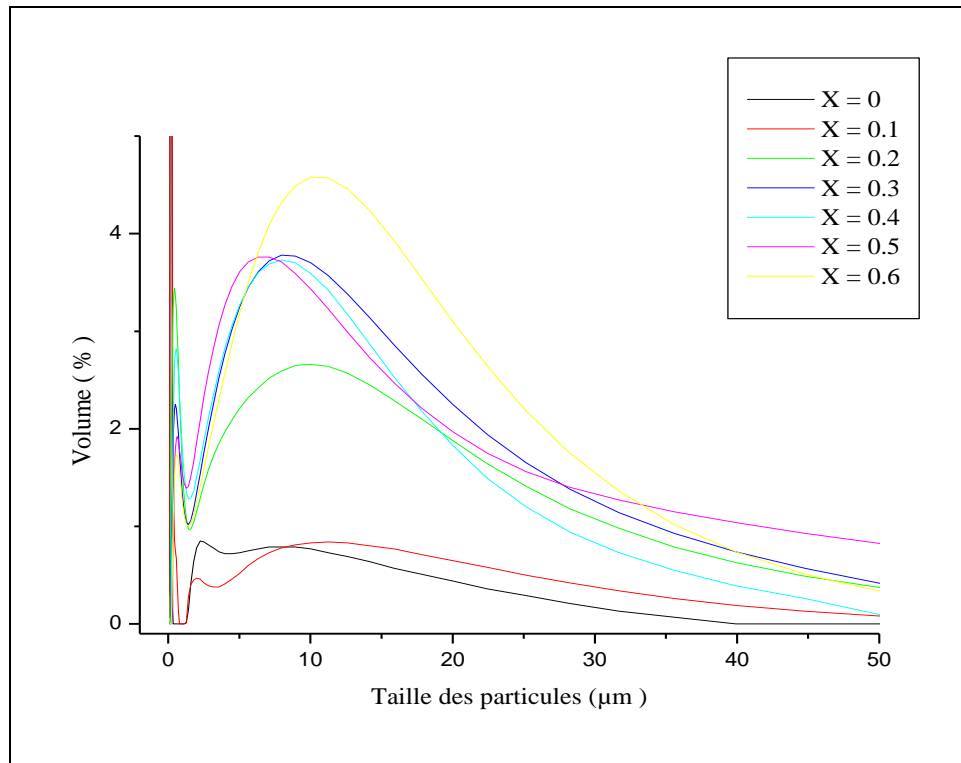


Figure.8: Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0.6$).

Les résultats portés sur la figure.8 montrent une répartition granulométrique en trois modes, en nombres de particules. Le premier mode dont le pic est centré à $0.71 \mu\text{m}$ de la distribution volumique est 1.65%, il suit le deuxième mode de 7.096% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules.

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des oxydes sont rassemblées dans le tableau.4.

Les distributions des diamètres moyens des grains présentent trois populations pour les oxydes de LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ et deux populations pour les oxydes de $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.

Tableau.4: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.

Composition X(Mg)	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
X = 0	0.140	0.195	5.038	1.650
X = 0.1	0.146	0.216	7.465	2.270
X = 0.2	0.304	2.521	19.937	7.130
X = 0.3	0.452	5.446	21.517	8.726
X = 0.4	0.473	4.437	17.563	8.970
X = 0.5	0.675	5.609	26.159	10.540
X = 0.6	0.681	7.505	23.030	10.890

On constate que l'évolution de la variation du volume moyenne augmente en fonction du taux de magnésium selon la figure.9.

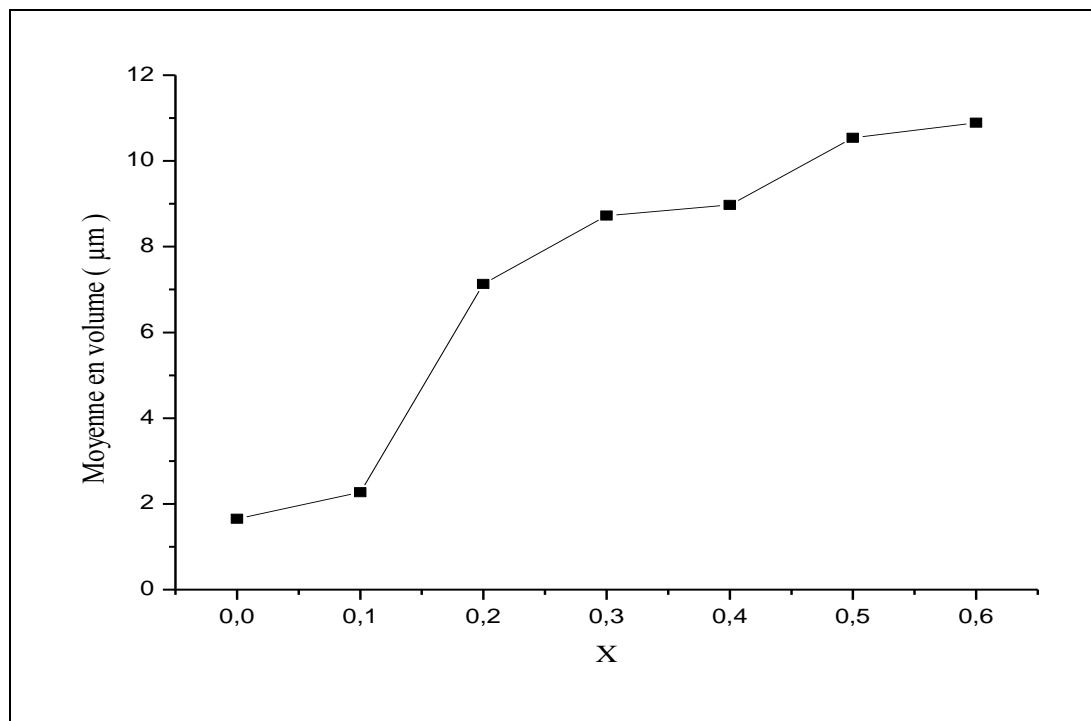


Figure.9: Variation du volume moyenne en fonction de la composition x en magnésium.

IV. Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) :

IV.1. Introduction :

Les électrodes à oxygène bi fonctionnels jouent un rôle clé dans le développement de métal électriquement rechargeables air/piles. De nombreux types d'électro catalyseurs ont été étudiés pour réduction de l'oxygène et les réactions de l'évolution. Par rapport aux catalyseurs de métaux nobles, les oxydes métalliques sous la forme de pérovskites, pyrophores et des spinelles présentent les avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme bi fonctionnels électrodes pour la réduction de l'oxygène et réactions évolution [3]. Les Pérovskites, ayant une formule générale d' ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [4, 5]. La Substitution de Fe^{+3} par Mg^{+2} augmente la vacante d'oxygène la concentration et, ainsi, d'ions oxygène support de conductivité [6]. Pour cela nous avons étudié les performances électrochimiques selon le degré de dopage de magnésium des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

IV.2. Dispositif expérimental :

L'étude électrochimique a été réalisé avec des électrodes de travail d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1 \times 2 \text{cm}^2$.

Des études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. Les trois autres orifices permettent de fixer les trois électrodes nécessaires : le potentiel de l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure et l'électrode de référence c'est une électrode de mercure $\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{M KOH}$ ($E=0.098 \text{ V}$) Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ce qui permet d'imposer un potentiel.

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metro hm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301. L'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel voltaMaster4. Les solutions électrolytiques sont

constituées d'une solution de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant chaque mesure les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et 1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique:

IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant :

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers le film d'oxyde de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage 5,10 et 20,50, 100 mV/s dans les deux milieux KOH et $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{OH}$.

IV.3.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M) :

Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur les figures suivantes : dans le Milieu en KOH (1M).

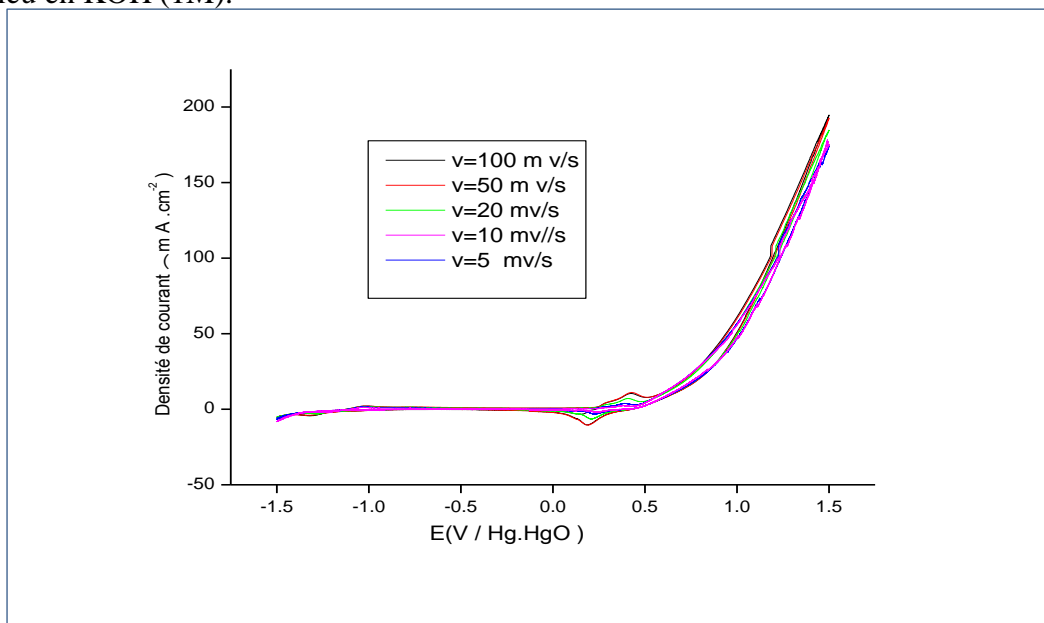


Figure.IV.1: Voltammogrammes de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}]=1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

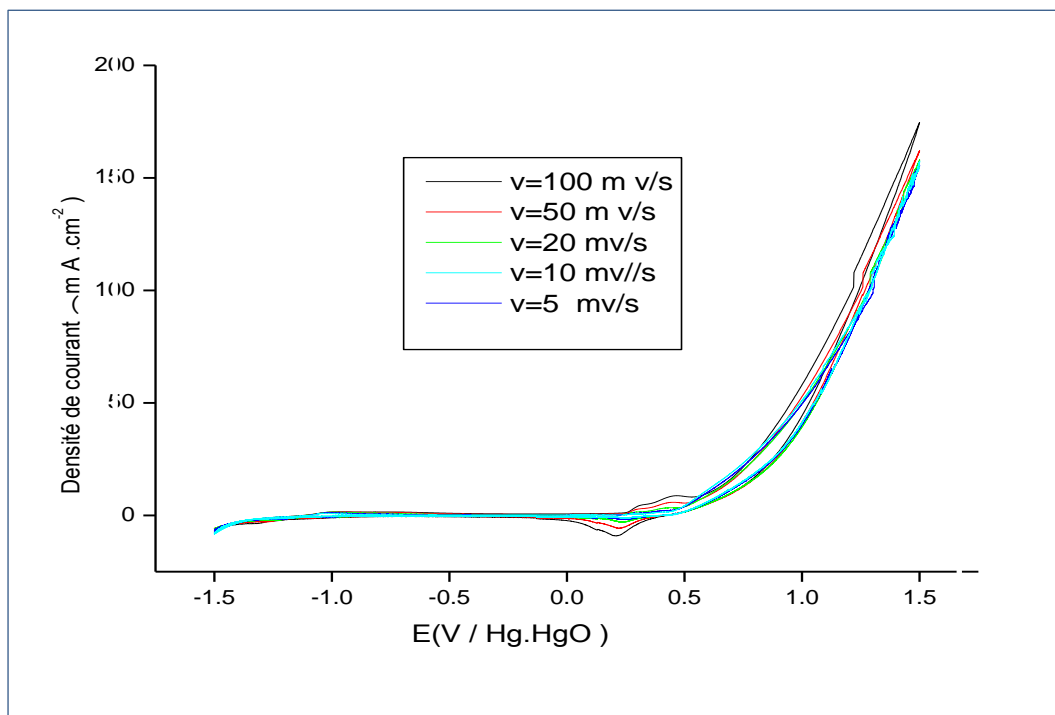


Figure.IV.2: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

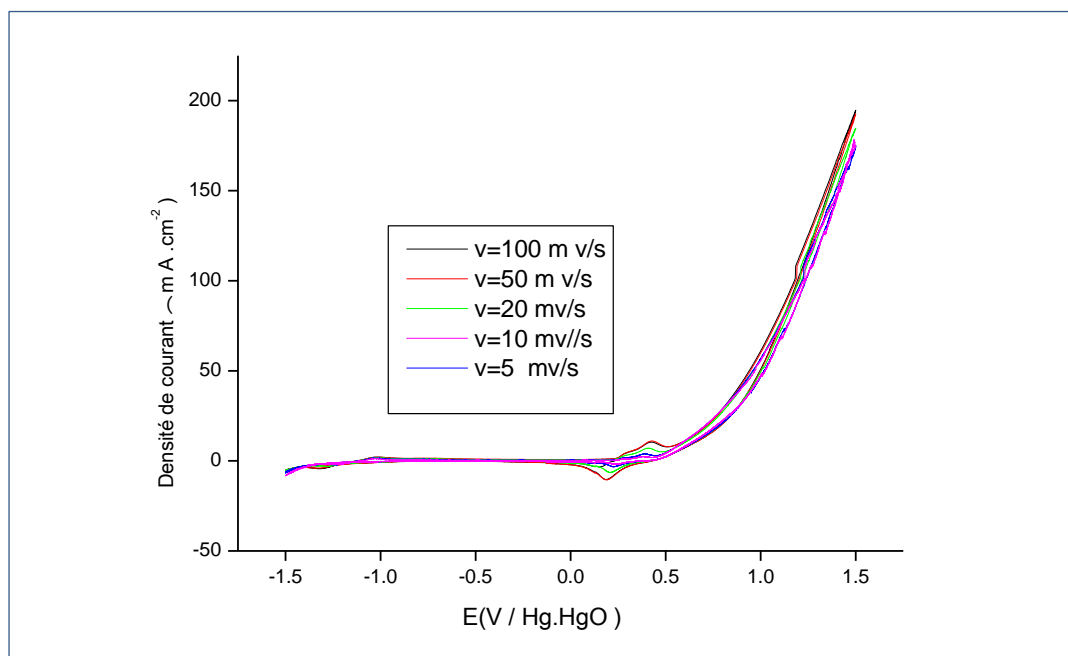


Figure.IV.3: Voltammogrammes de l'oxydes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

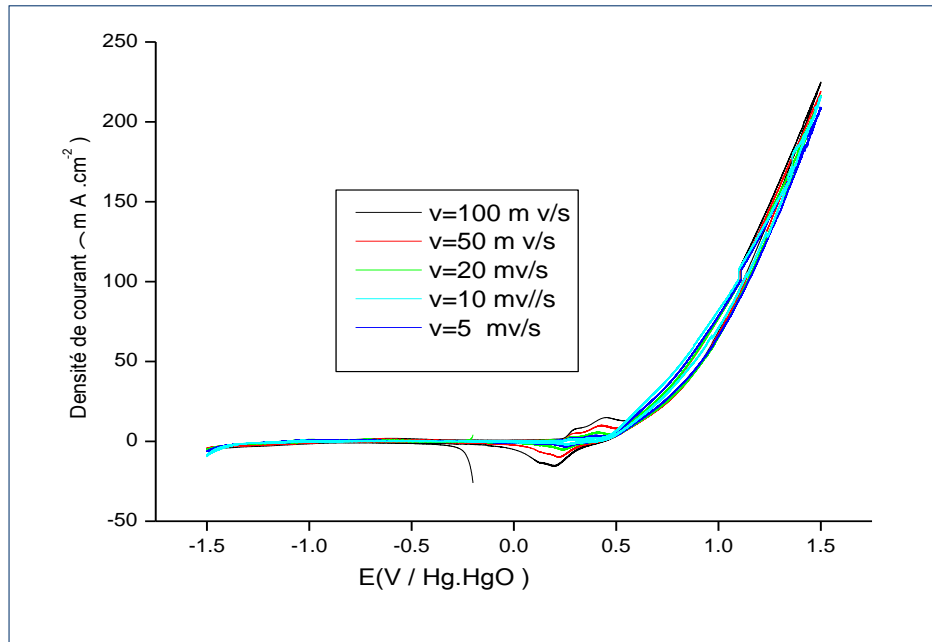


Figure.IV.4: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

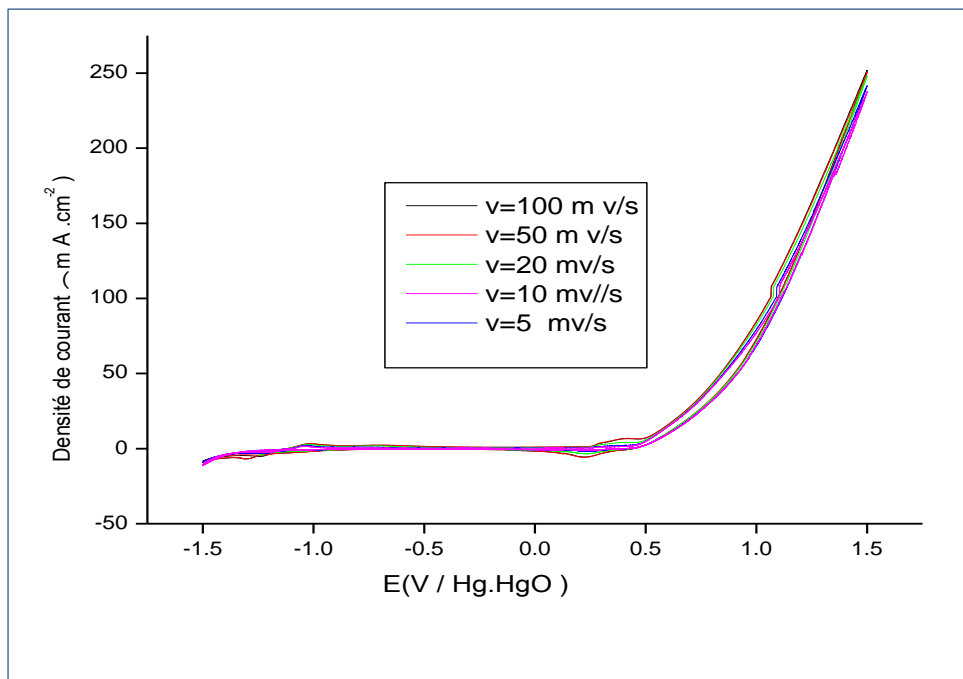


Figure.IV.5: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

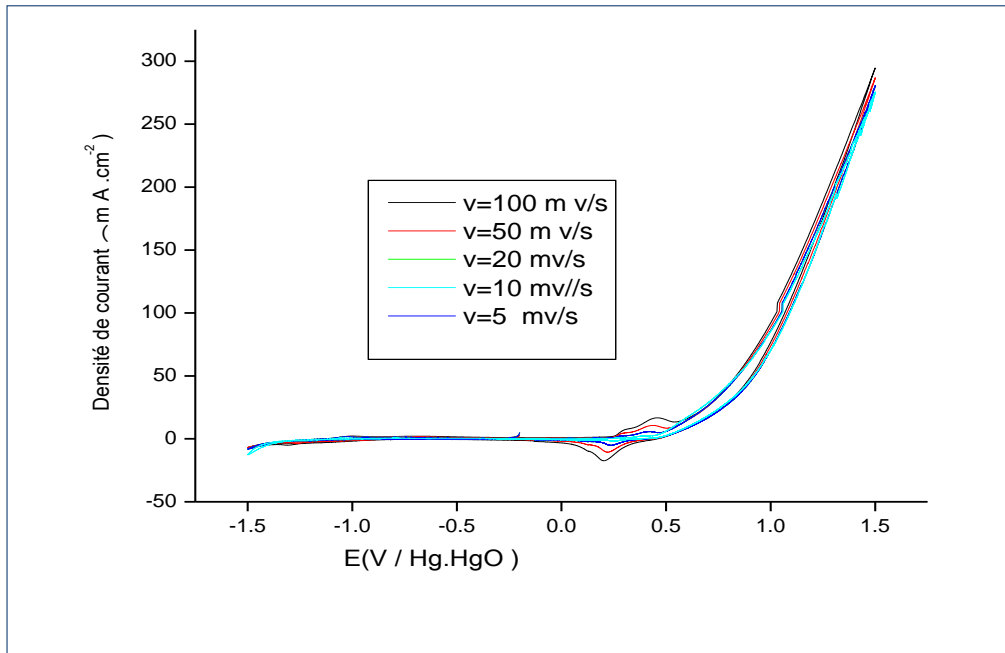


Figure.IV.6: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

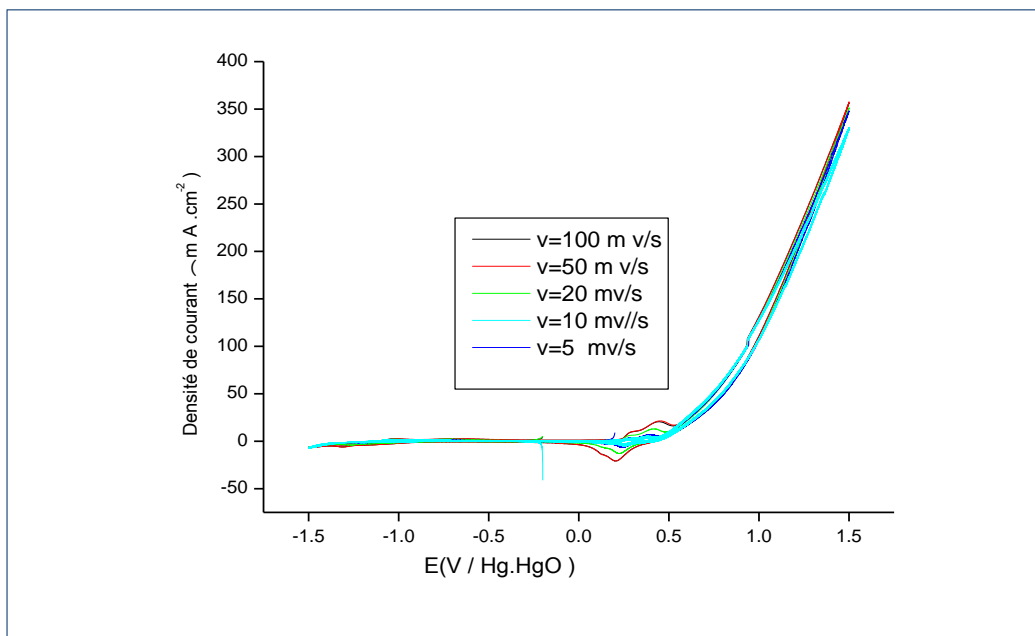


Figure.IV.7: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

On constate que dans chaque courbe de toutes les figures présentées, la nature des voltampérogrammes est presque la même quelle que soit la vitesse de balayage. Un seul pic anodique $350 \leq E_{pa} \leq 500$ mv et un pic correspondant cathodique $100 \leq E_{pc} \leq 350$ mv Avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés, une évolution de la position des pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand la vitesse de balayage augmente. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui de pic de réduction vers des valeurs plus électro négatives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées [8]. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur, ces pics d'oxydation et réduction sont probablement dû au couple Ni(II)/Ni(III) du support nickel [9]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro adsorbés sur les sites actifs Ni(II) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène [9].

IV.3.1.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) :

L'effet de la vitesse sur les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont présentés dans les figures. IV. (8-14).

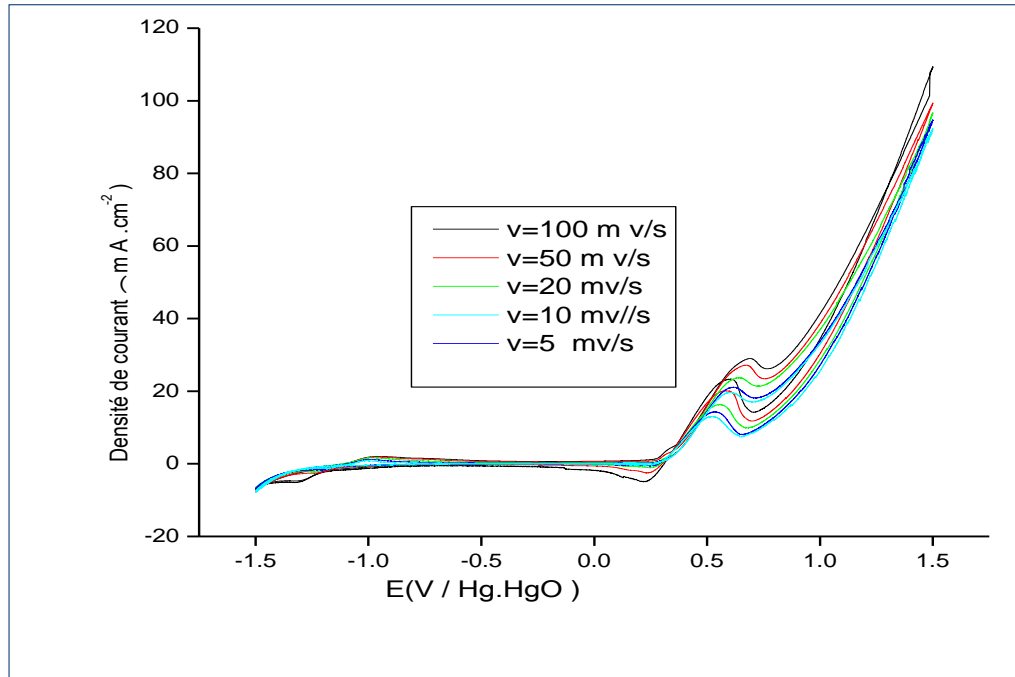


Figure.IV.8: Voltammogrammes de l'oxyde LaFeO_3 dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

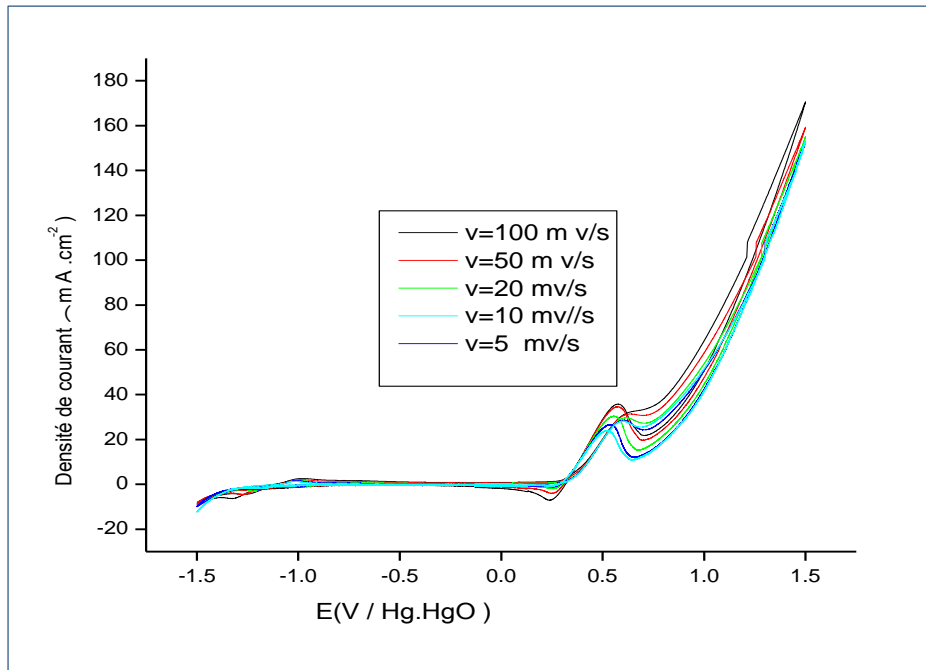


Figure.IV.9: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

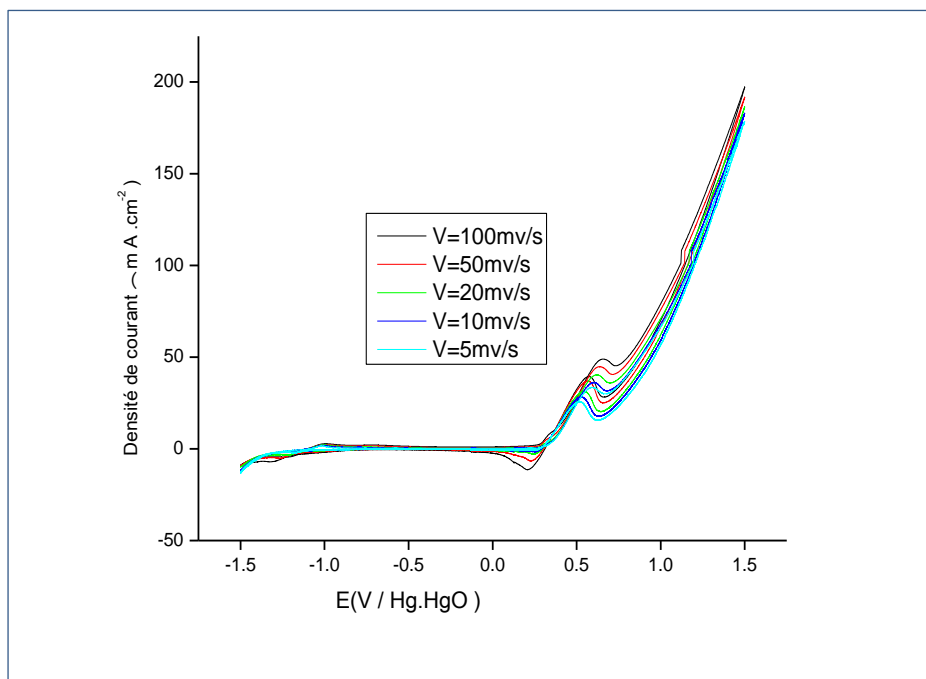


Figure.IV.10: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

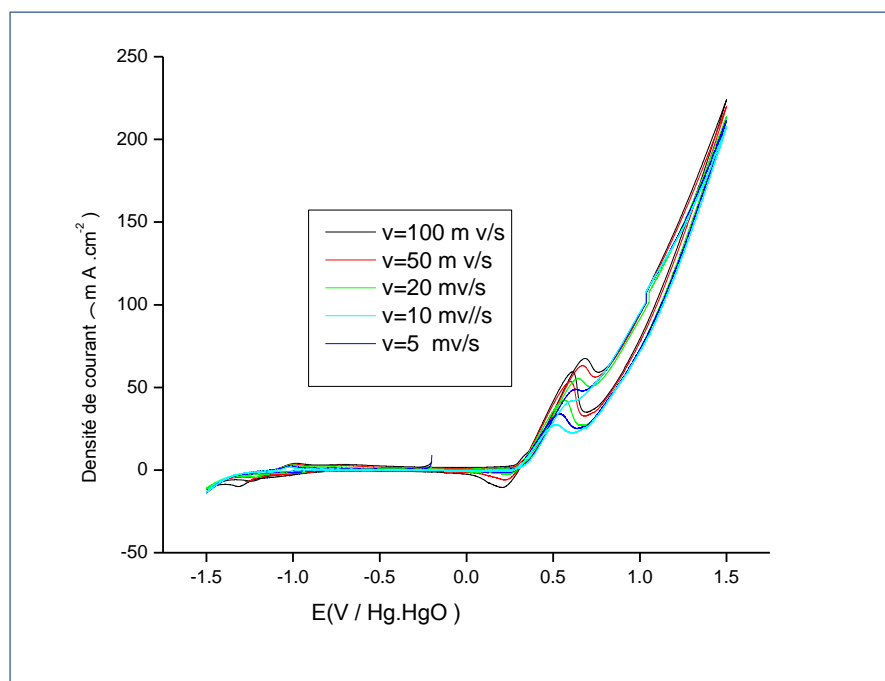


Figure.IV.11: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

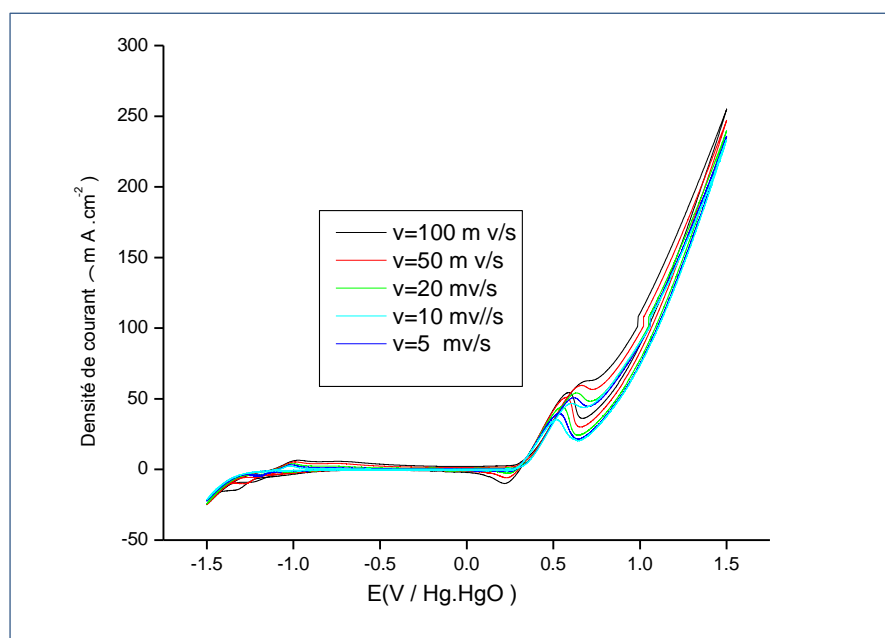


Figure.IV.12: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

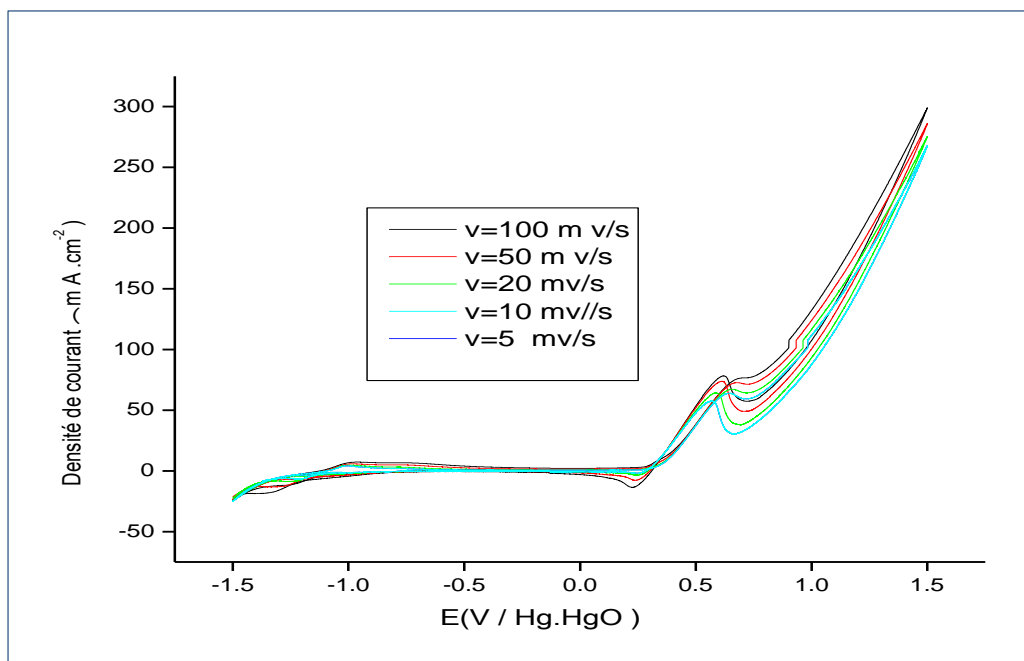


Figure.IV.13: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

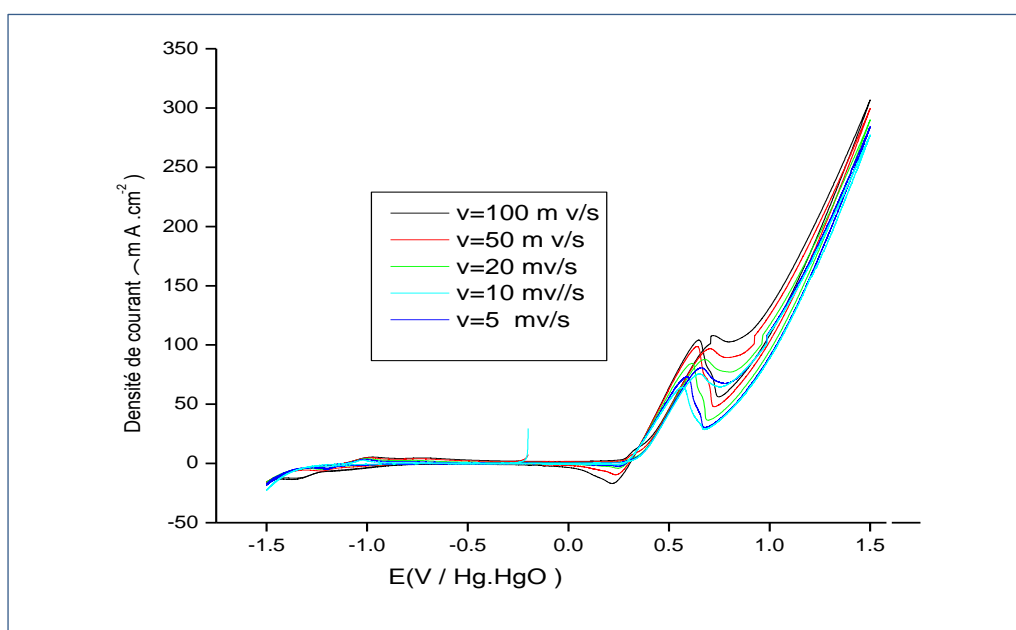


Figure.IV.14: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La Fe}_{1-x} \text{Mg}_x \text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs 0.5-0.6V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène. Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [11]. La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau .5 ci-dessous. Les données montrent que l'électrode $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableaux. 5: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

LaFeO_3	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	I_a (mA) $E = 0.8 \text{ V}$	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	E_P (V)	I_P (mA)
5	0.475	13.012	0.283	0.604	64.980
10	0.477	13.100	0.291	0.614	64.095
20	0.478	13.280	0.316	0.619	61.815
50	0.485	13.544	0.336	0.636	56.535
100	0.490	14.494	0.341	0.648	57.765

LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.211	28.084	0.2825	0.598	28.150
10	0.249	26.646	0.2515	0.607	28.680
20	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
50	0.243	25.362	0.277	0.625	31.284
100	0.255	27.475	0.302	0.63	32.096

LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.269	29.034	0.264	0.585	33.415
10	0.269	29.040	0.251	0.590	35.965
20	0.224	27.337	0.277	0.617	40.325
50	0.224	28.600	0.246	0.635	44.828
100	0.156	29.134	0.269	0.653	48.959

LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.311	45.662	0.269	0.608	41.831
10	0.230	42.156	0.255	0.621	48.659
20	0.211	39.384	0.277	0.634	55.096
50	0.243	38.746	0.269	0.666	59.403
100	0.255	39.234	0.269	0.656	63.153

LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.305	40.725	0.269	0.603	46.759
10	0.224	41.178	0.282	0.617	50.778
20	0.211	42.431	0.277	0.634	54.153
50	0.261	43.146	0.277	0.621	39.003
100	0.280	43.209	0.264	0.675	66.368

LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.391	43.375	0.277	0.6345	50.321
10	0.299	41.884	0.275	0.634	55.096
20	0.261	41.884	0.277	0.635	63.746
50	0.261	42.084	0.278	0.685	72.684
100	0.236	43.056	0.269	0.684	76.109

LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mv.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8 V	E _{Initiation} (V)	E _P (V)
5	0.267	62.503	0.264	0.648	75.462
10	0.255	61.215	0.273	0.648	80.100
20	0.230	60.496	0.270	0.684	87.731
50	0.249	62.096	0.251	0.701	96.765
100	0.230	62.975	0.264	0.71	97.590

IV.3.2. Effet de la substitution du Fer par le magnésium sur la densité de courant :

L'activité d'un matériau ABO_3 type pérovskite peut être modifiée par dopage des positions A et B. Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cyclique pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 50 mV/s, 20mv/s ,10 mV/s ,5mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V. Avec une électrode de référence (Hg/HgO).

IV.3.2.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M) :

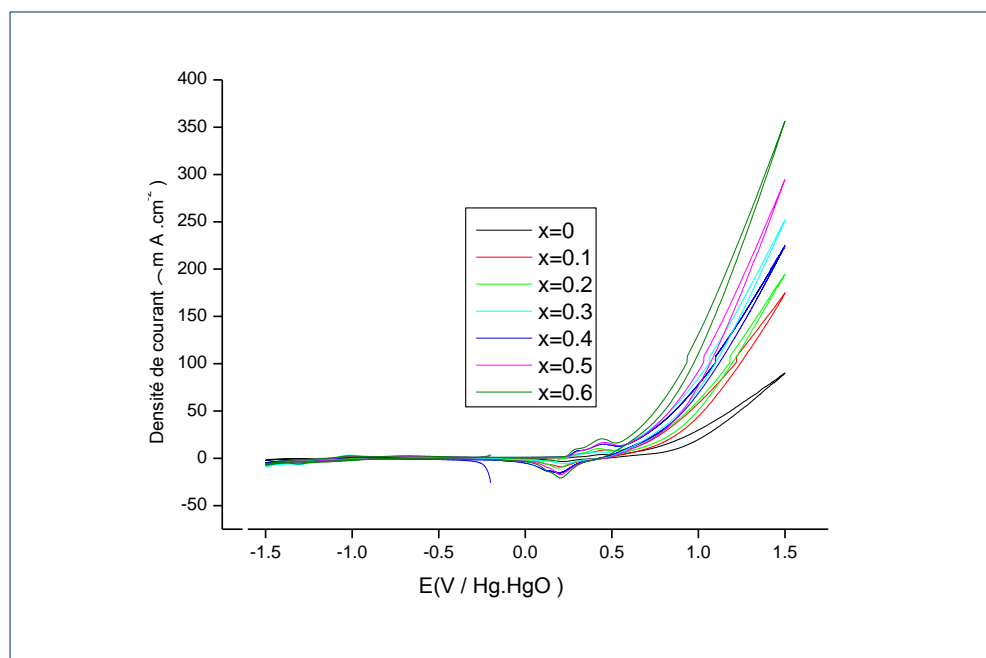


Figure.IV.15: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

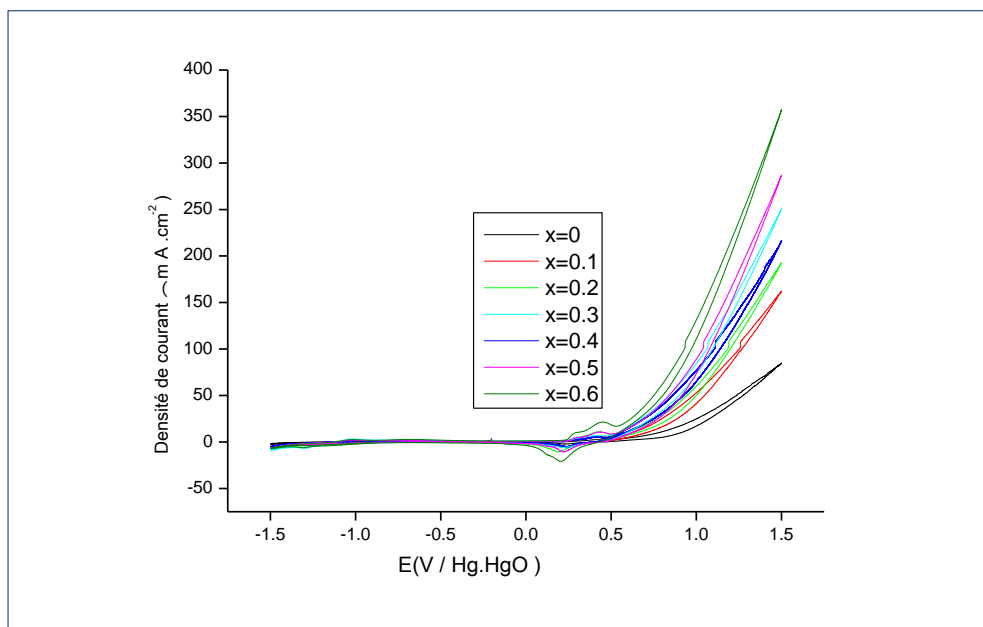


Figure.IV.16: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

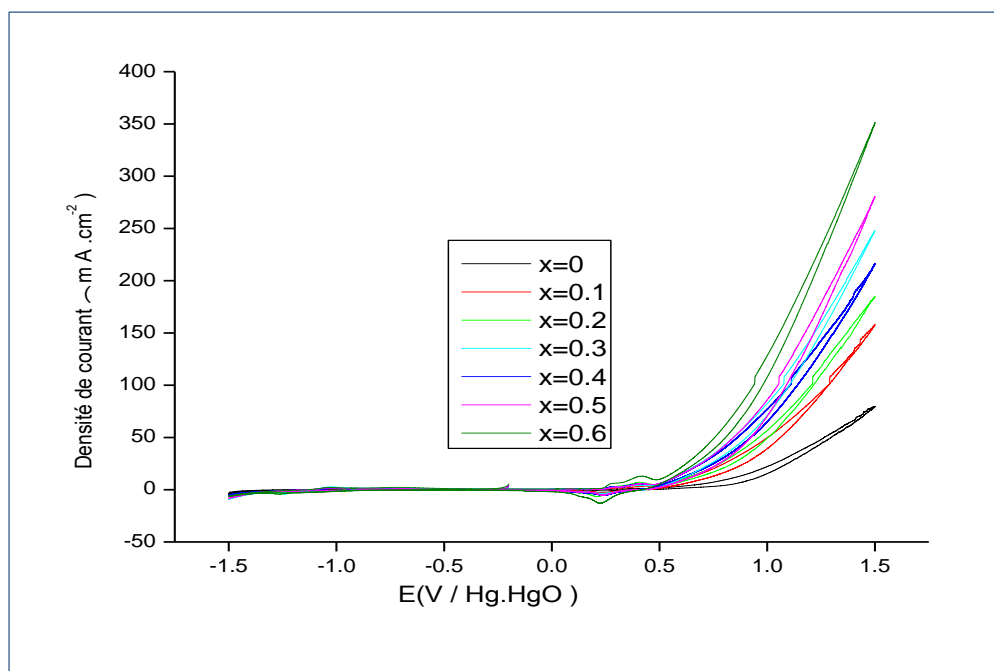


Figure.IV.17: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

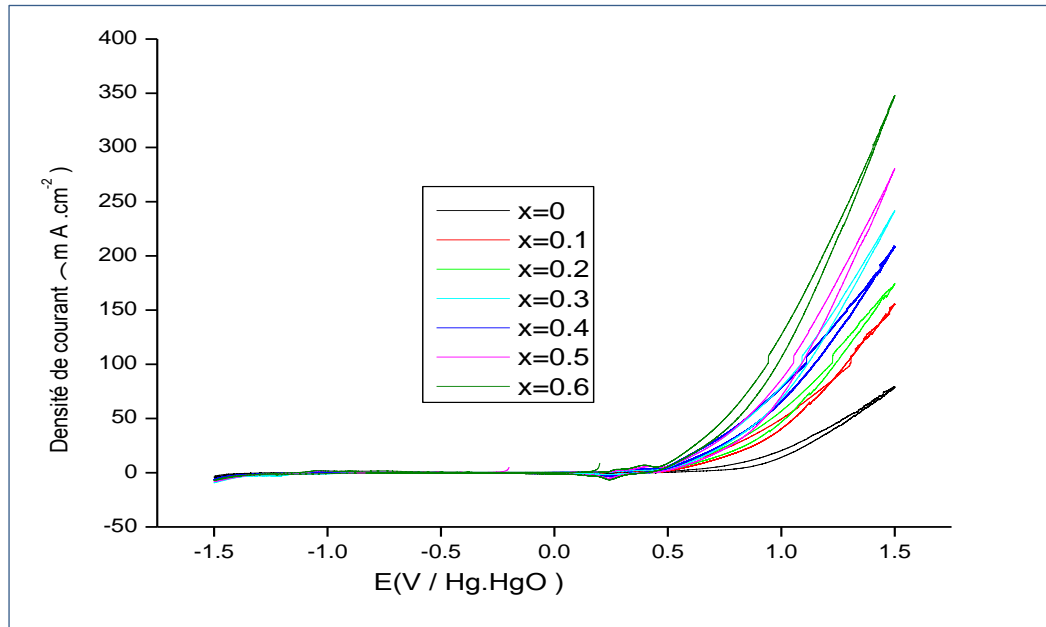


Figure.IV.18: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

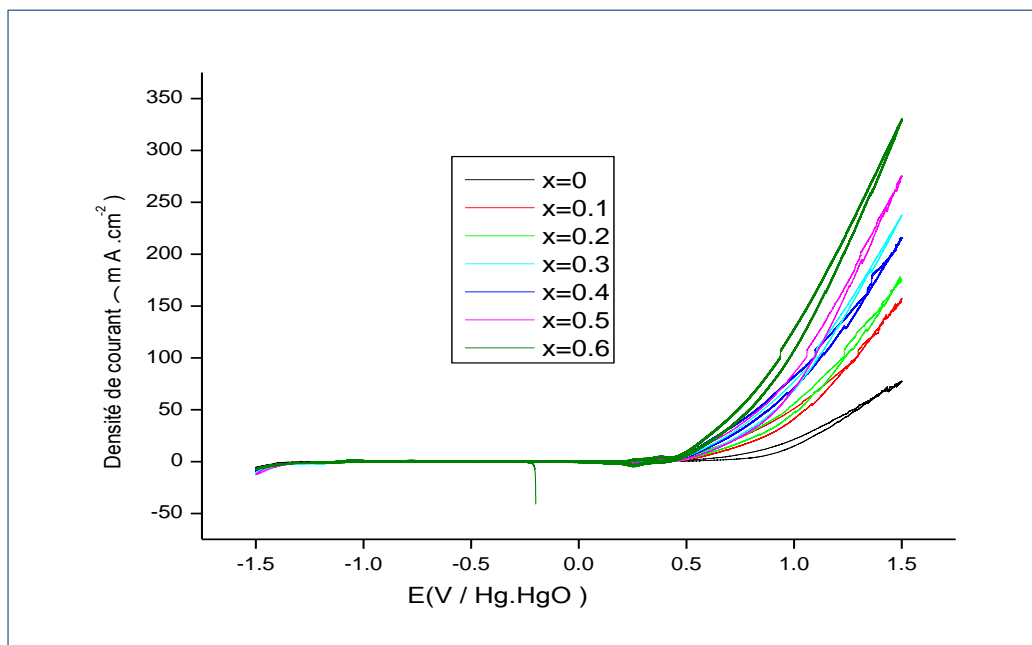
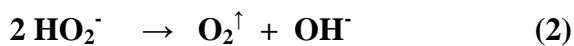
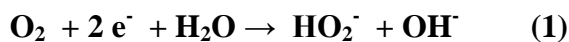


Figure.IV.19: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=5\text{mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec le taux calcium, ces résultats signifient que $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais LaFeO_3 a la plus basse.

Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est: $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaFeO}_3$. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. HO_2^- est produit intermédiaire et OH^- est le produit final [11]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [13,14].

IV.3.2.2. Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont représentés sur les figures .IV. (20 – 24) :

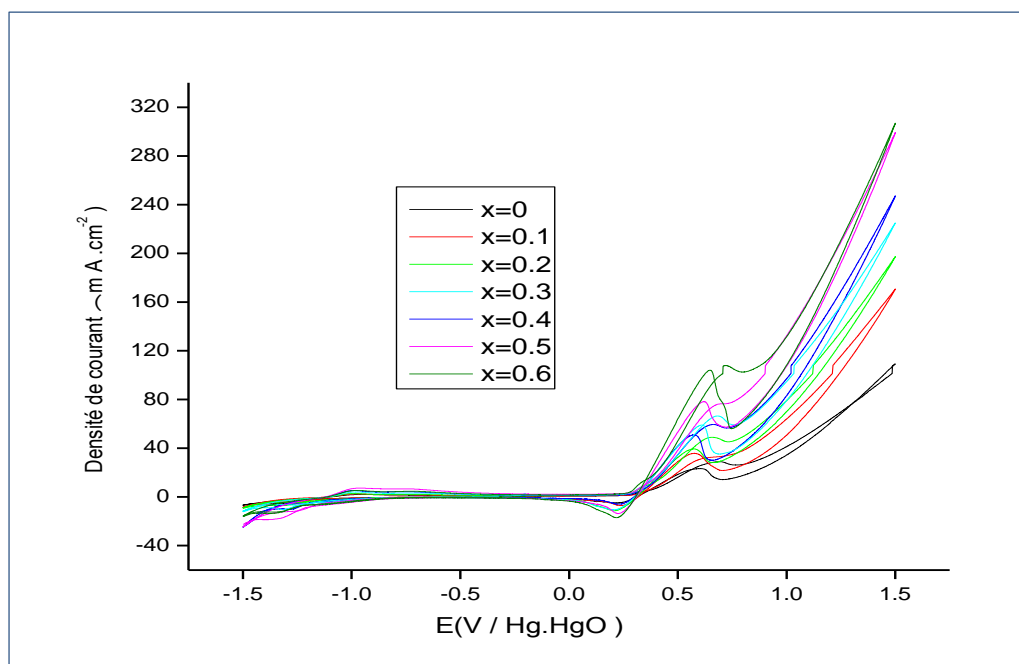


Figure.IV.20: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=100 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

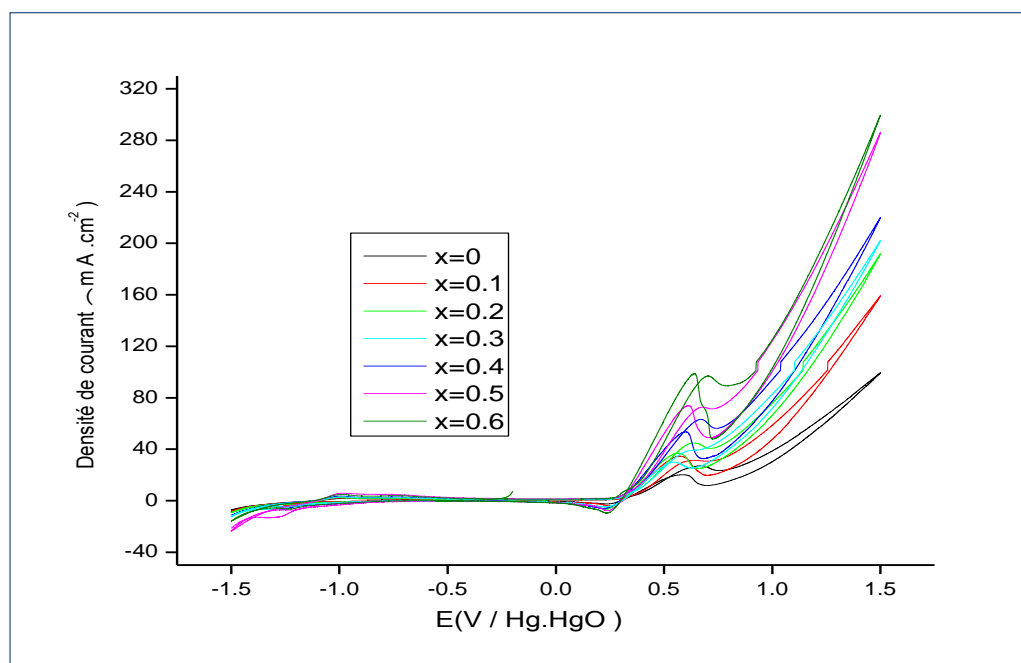


Figure.IV.21: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=50 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

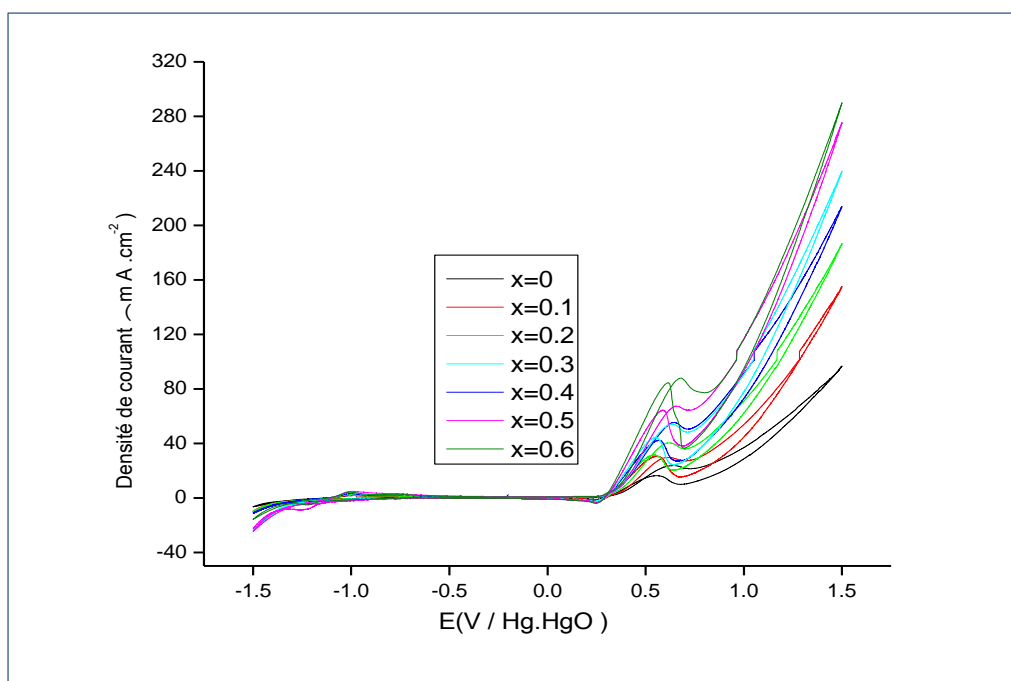


Figure.IV.22: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=20 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

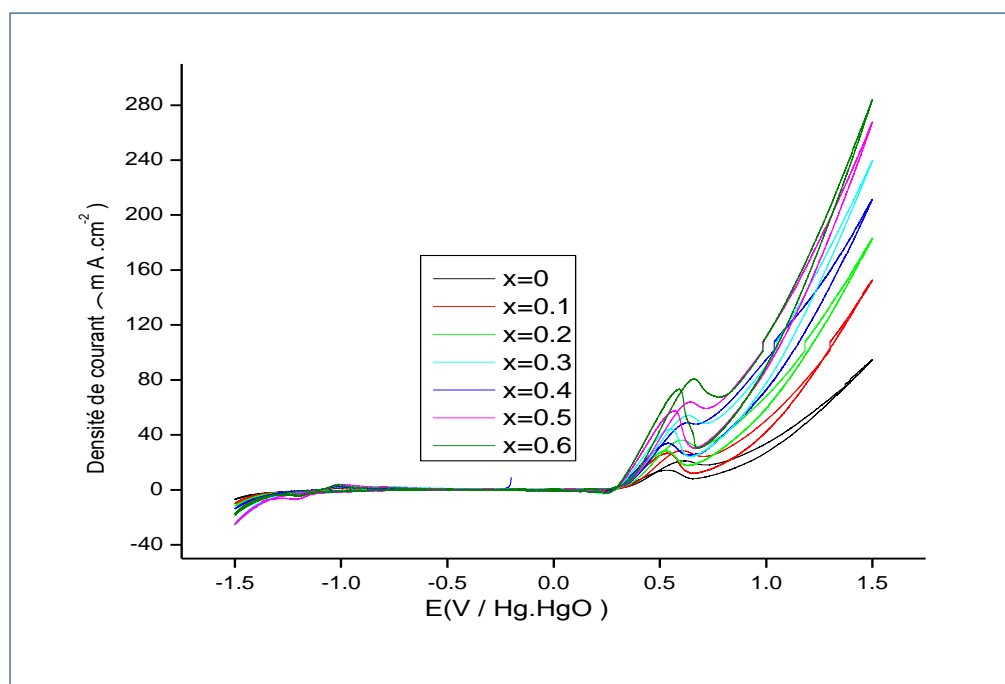


Figure.IV.23: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=10$ mV/s ; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

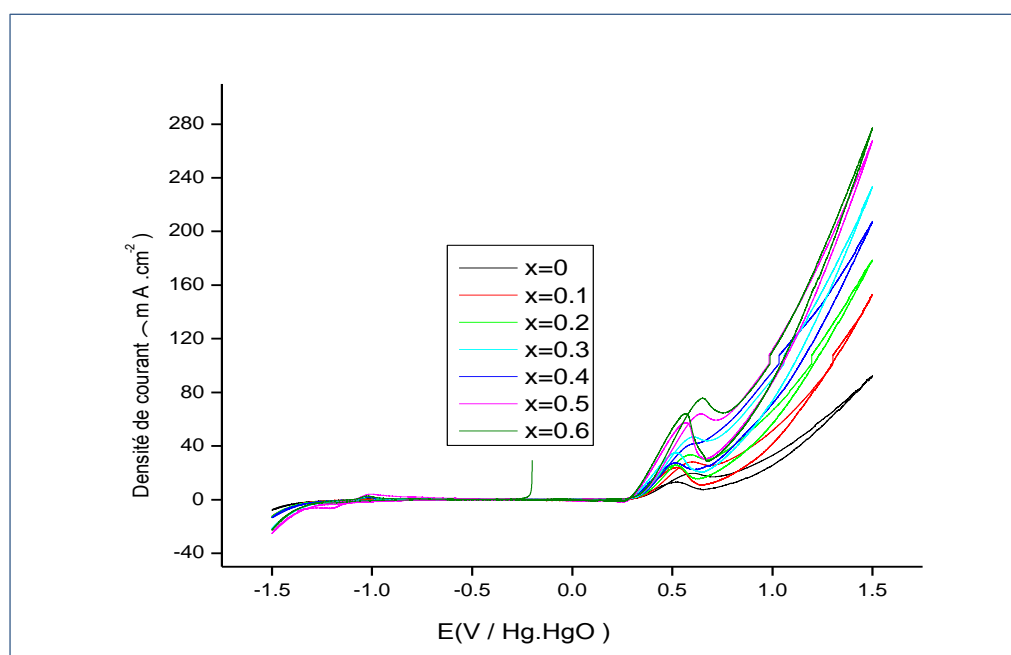


Figure.IV.24: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=5$ mV/s ; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Synthèse et caractérisations des oxydes La Fe_{1-x} Mg_x O₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Les voltammogrammes cycliques intensités-potential obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20, 10,5 mV/s) et les données du tableau.6 montrent que l'addition de magnésium a permis d'élever la densité de courant, il est claire que l'échantillon le plus dopé a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (magnésium) dans le sous réseau cationiques B du système favorise la création de lacunes anioniques .On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant le taux de magnésium, on observe un déplacement du pic vers les potentiels positifs et une augmentation de la densité de courant correspondant à l'oxydation du méthanol. Ceci montre bien que l'augmentation des lacunes a probablement un effet favorable sur le nombre de sites de surface qui servent comme sites d'adsorption des molécules du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

Tableaux. 6: Effet de la substituions d'une quantité x de Fer par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

V=100mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO ₃	0.490	14.494	0.341	0.648	29.765
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	0.265	27.575	0.312	0.630	32.096
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	0.266	39.234	0.369	0.643	48.859
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	0.265	34.334	0.369	0.656	63.193
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	0.290	44.309	0.364	0.675	65.368
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	0.246	44.156	0.369	0.684	76.219
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	0.240	62.975	0.374	0.710	98.790

V=50mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO ₃	0.485	13.544	0.336	0.636	56.535
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	0.244	25.462	0.287	0.625	31.384
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	0.254	28.512	0.286	0.635	43.338
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	0.263	38.646	0.299	0.656	58.403
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	0.271	43.746	0.277	0.661	69.213
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	0.281	42.884	0.288	0.683	72.684
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	0.289	62.986	0.278	0.701	96.765

V=20mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO ₃	0.479	13.280	0.316	0.619	6.181
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	0.224	27.337	0.285	0.617	40.325
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	0.211	39.384	0.277	0.624	55.096
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	0.211	42.431	0.288	0.635	54.153
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	0.261	41.884	0.279	0.644	63.746
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	0.230	60.496	0.271	0.684	87.731

V=10mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO ₃	0.477	13.101	0.291	0.614	6.409
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	0.249	26.646	0.281	0.627	28.680
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	0.269	29.040	0.271	0.619	35.965
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	0.230	42.156	0.275	0.621	48.659
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	0.224	41.178	0.282	0.617	50.778
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	0.299	41.884	0.287	0.634	55.096
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	0.255	61.215	0.293	0.648	80.100

V=5mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO ₃	0.475	13.012	0.283	0.604	6.498
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	0.311	27.184	0.282	0.598	26.155
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	0.369	28.034	0.264	0.585	32.414
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	0.311	44.562	0.269	0.608	42.833
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	0.315	41.625	0.269	0.603	45.744
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	0.371	42.275	0.277	0.634	51.301
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	0.387	60.403	0.264	0.648	75.461

IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant du pic anodique en fonction de la racine de carrée de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

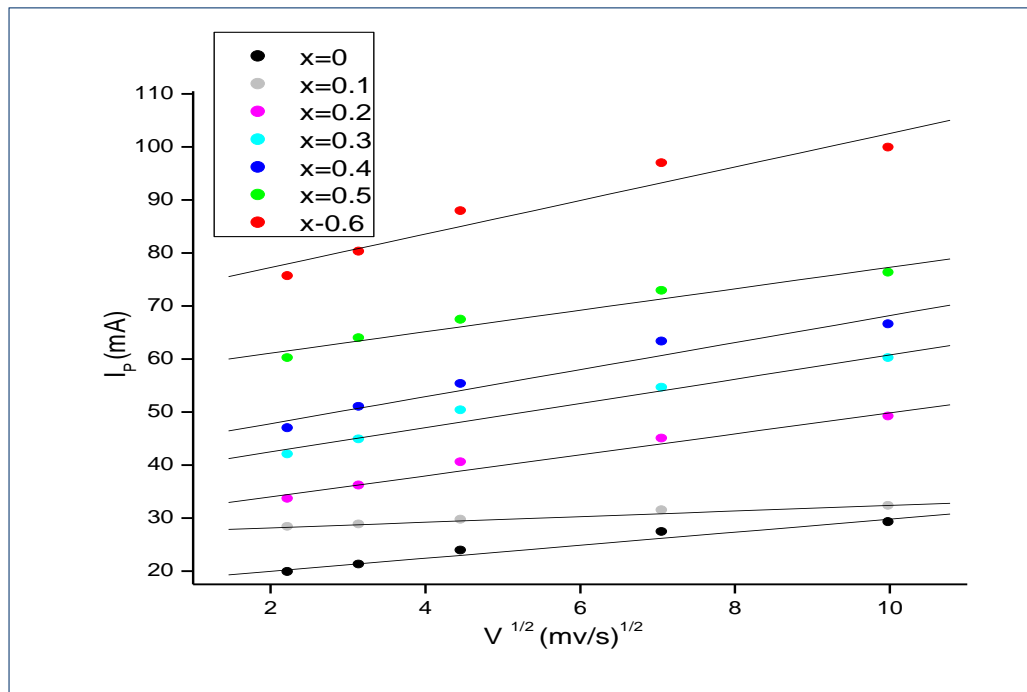


Figure.IV.25: Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans [KOH] =1M et [CH₃OH] =1M , T=25°C).

La figure.IV.25 ; $I_p = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

IV.4. Etude par Chronoampérométrie :

La stabilité de l'électrode LaFe_{1-x}Mg_xO₃ a été étudiée par des mesures chrono ampérométriques qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'application d'un potentiel constant dans le cas où le courant est contrôlé par la diffusion,

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

l'allure des courbes renseigne sur la nature (d'oxydation ou de réduction) et le comportement électrochimique des échantillons (passivation, dissolution).

Les variations du courant de l'électrode avec le temps au cours de la polarisation anodique sont illustrées dans la figure.IV.26 pour $E=500$ mV/s et figure.IV.27 pour $E=600$ mv appliqués durant 30 min, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électro-active utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique).

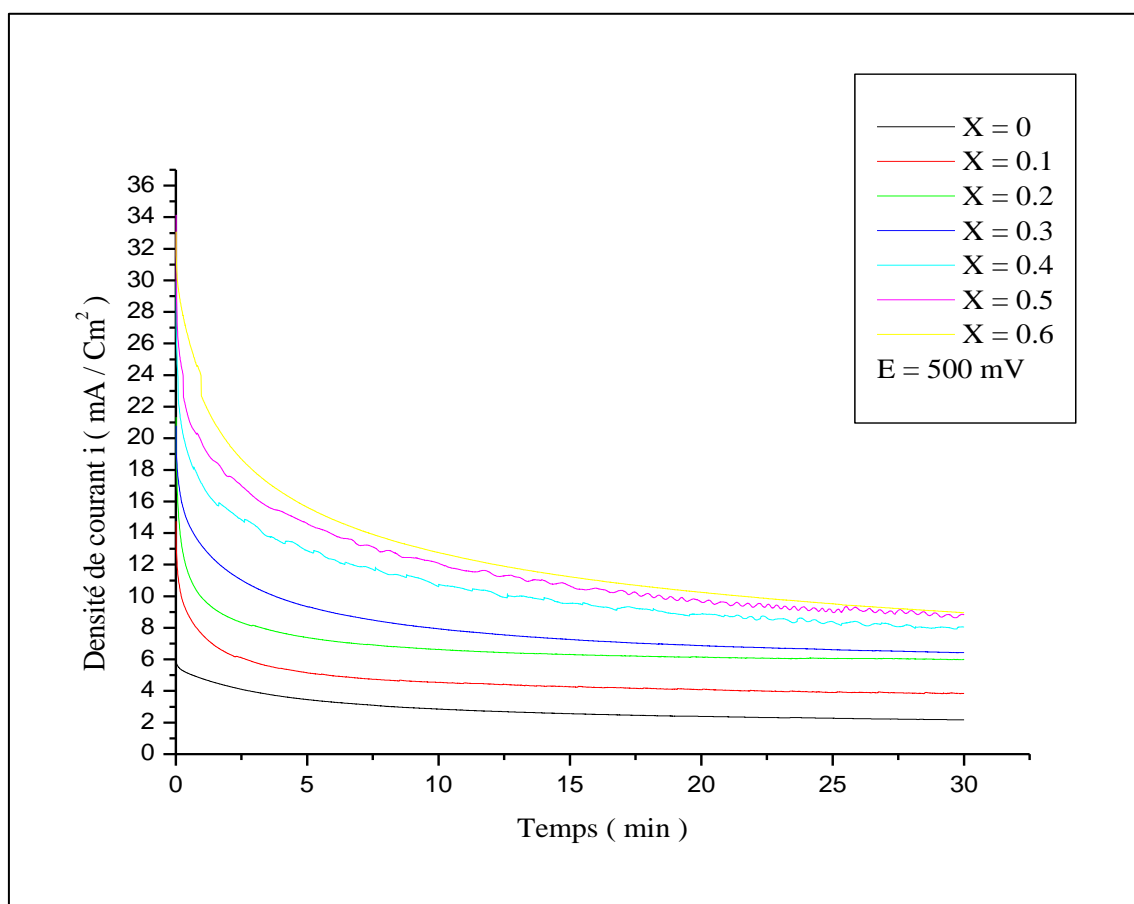


Figure.IV.26 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 500$ mV.

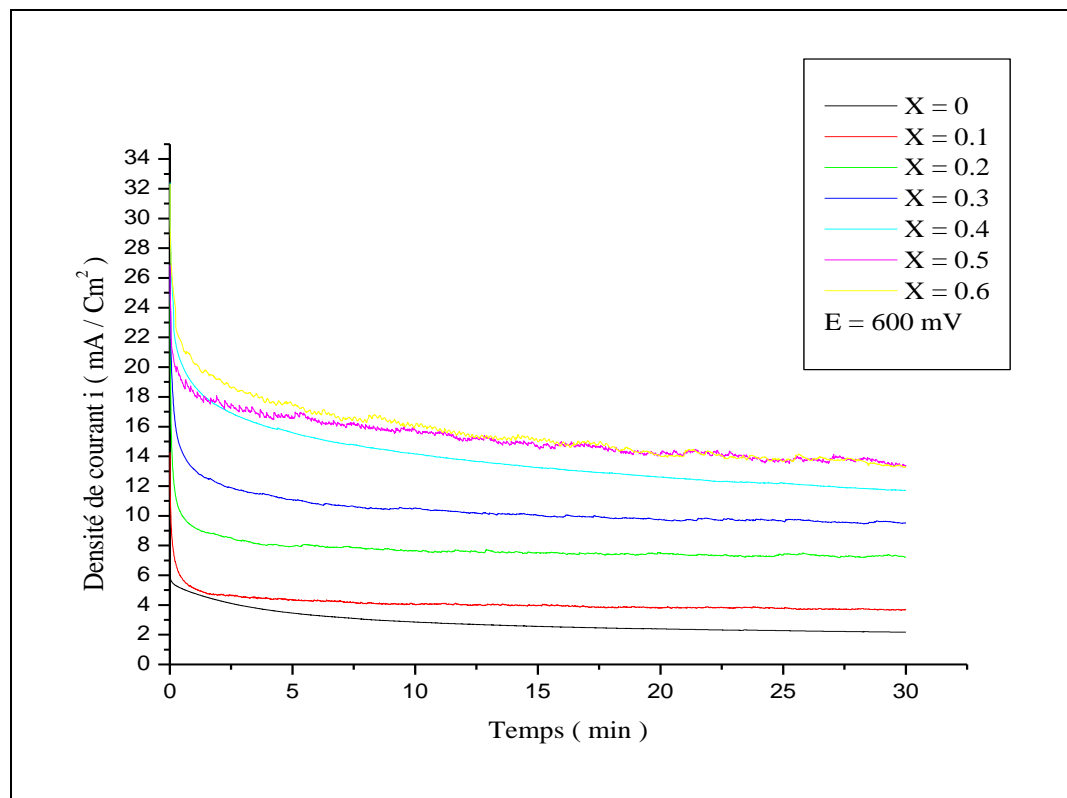


Figure.IV.27: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergé dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$.

En milieu anodique un courant d'oxydation est relevé puis on observe une chute importante durant la première minute puis une diminution progressive de la densité de courant résultante, de la désactivation de l'électrode donc de la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. Au-delà de dix minutes on observe une stabilité relative surtout pour les électrodes LaFeO_3 ; $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, alors que pour $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ mettent plus de temps pour se stabiliser. La densité de courant des électrodes $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ est plus élevée que celle des électrodes $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, LaFeO_3 , l'activité de électrode $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ est la plus performante qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique; Donc l'augmentation de la stabilisation d'électrodes est obtenue avec l'augmentation des quantités de magnésium.

La densité de courant finale obtenue après 10 minutes est représentée dans le tableau suivant :

Tableau.7: La densité de courante finale obtenue après 10 minutes.

Les électrodes	I (mA / Cm ²)	
	E=500mV	E=600 mV
LaFeO ₃	2.854	2.855
LaFe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	4.539	4.017
LaFe _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	6.639	7.635
LaFe _{0.7} Mg _{0.3} O ₃	7.935	10.529
LaFe _{0.6} Mg _{0.4} O ₃	10.604	14.162
LaFe _{0.5} Mg _{0.5} O ₃	12.089	15.764
LaFe _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	12.765	16.045

Bibliographie

Références :

- [1] K. Kammer Hansen, E.M.Skou, H.Christensen and T.Turekz, J.Catal, 199(2001).132
- [2] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [3] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [4] N. Wu, W. Liu, S. Su, Electrochimica. Acta. 48, 1567 (2003).
- [5] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, (John Wiley and Sons, Ltd., England,2003)
- [6] L. Jorissen, J. Power Sources 155, 23 (2006).
- [7] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, Solid state Ionics 101–103 (1997)
- [8] M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, J. Power Sources, 134(2004), 160.
- [9] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, J.Electrochem. 142(1995), 148.
- [10] Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H.Tamura, J.electro.chem.80, 155(1977).
- [11] M.Jafarian,M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi Electrochim. Acta 48 (2003) 3423.
- [12] L.D. Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, J. of Power Sources, 2004, 130: 286–290.
- [13] H.M.Zhang, Shimizu Teraoka. Y. J. of Catal. 1990, 121: 432–440.
- [14] A.Kahoul, A. Hammouche, F. N[^]aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1955.
- [15] J.W. Yao, F. Wu, X.P. Qiu, N. Li, Y.F. Su, Electrochim. Acta 56 (2011) 5587.Y. Liu, C.H.Mi, C.Z.Yuan, X.G. Zhang, J.Electrochem. 628 (2009) 73



Conclusion générale

Conclusion :

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) dans les deux solvants (Ethanol et L'eau) à différentes températures de calcination et la caractérisation physicochimique du système LaFeO_3 ; ainsi les oxydes substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,6$) nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ❖ Dans la première partie (chapitre. III), le travail vise l'étude de l'effet des conditions de synthèse telle que le solvant et la température de calcination sur le système LaFeO_3 .
 - L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système LaFeO_3 à différentes températures, et de calculer la taille des cristallites. Ainsi nous avons montré que les oxydes ont une structure de pérovskite. L'existence de la structure orthorhombique pour les échantillons de différentes températures de calcination T. (550°C - 650°C – 750°C – 850°C) dans les deux solvants (l'éthanol / l'eau). Les paramètres de maille **a**, **b**, **c** et le volume(V) ajusté par le programme X' Pert High Score pratiquement constante à différentes températures de calcination et sont proches de celles de la littérature.
 - L'analyse chimique élémentaire par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde LaFeO_3 à différentes températures et de les confirmer avec la proche des celles de la littérature ; afin d'obtenir la composition de la structure des échantillons préparés initialement à partir des différents sels précurseurs utilisés, et d'optimiser leurs performances catalytiques.
 - L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis de d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 550°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.

Conclusion générale

- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde LaFeO_3 pour différentes températures (400°C - 550°C - 650°C – 750°C – 850°C) réalisés montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande intense observées vers 560 cm^{-1} correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Fe-O dans la structure des octaèdres de FeO_6 dans tous les échantillons de l'oxyde LaFeO_3 élaborée dans les deux solvants (éthanol- eau) à différentes températures de calcination pour former la structure pérovskite.
- D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes à base d'oxyde LaFeO_3 élaborée à différentes températures (750°C – 850°C – 950°C – 1050°C) dans deux solvants (Ethanol / eau), caractérisés par deux techniques montrent que:
 - La voltammétrie cyclique, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées en deux milieux : dans la solution de KOH 1M ; et dans le mélange équimolaire formée par KOH (1M) et le méthanol CH_3OH (1M) .L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons de l'oxyde vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands quand la température de calcination dans le matériau d'électrode est élevée, et les meilleurs valeurs de densités de courant sont dans le solvant éthanol.
 - La chronoampérométrie, confirme elle aussi que pour les températures de calcination élevée l'activité catalytique diminue est la meilleure électrode d'après les valeurs expérimentales à 550°C , dans les deux solvants.
- ❖ Dans la deuxième partie (chapitre. IV), notre travail concerne l'étude de l'effet de la substitution du fer par le magnésium dans les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x$ avec ($x= 0, 0.1, 0.2$ et $0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). Les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinée à la température 750°C . Ont été caractérisé par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX, et granulométrie laser, voltammétrie cyclique, chronoampérométrie).
 - L'étude par diffraction des rayons X , nous a permis d'identifier la phase orthorhombique du système $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ à la température de calcination 750°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c

Conclusion générale

et le volume (V) varient avec la teneur en magnésium et sont proches de celles de la littérature.

- La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant de magnésium augmente.
- L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimique, montre qu'à 750°C les oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ monophasées ont la même phase que le système LaFeO_3 . Une telle phase coexiste avec la formation d'une phase secondaire dans les autres oxydes telle que $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 630°C, de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans la température étudié.
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ montrent qu'une bande observée autour de 560 cm^{-1} . Elle est attribuée aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé. Par comparaison, on peut dire que les échantillons par traitement thermique égale ou supérieure à 630°C ont la même structure cristalline que LaFeO_3 .
- L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde. On note que les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux à trois populations pour les oxydes.
- La limite de stabilité de la phase pure pérovskite des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ est de 30% de l'élément dopant en magnésium.
- Nous avons caractérisé, dans la seconde partie, par voltammétrie cyclique, l'interface des électrodes dans deux milieux ; dans la solution de KOH 1M ; dans le mélange formée par KOH 1M et CH_3OH 1M.
- L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grandes que le taux de dopant magnésium est élevé.

Conclusion générale

- L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en magnésium présente la meilleure activité catalytique, les valeurs de l'intensité de courant pour l'évolution d'oxygène sont de l'ordre de 14.494 mA et 62.975 mA respectivement pour l'oxyde de base et à $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ pour la vitesse ($V= 100$ mv/s) et pour l'oxydation du méthanol LaFeO_3 ($I_a= 57.76$ mA) et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ ($I_a =97.59$ mA) à la même vitesse de balayage

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

Liste de symboles

ΔE	L'ionicité des liaisons anions-cations
t	Facteur de tolérance
Series W	Séries dans le solvant eau
Series E	Séries dans le solvant éthanol
σ	conducteurs protoniques
$V_{\ddot{O}}$	lacune d'oxygène
β_A	Coefficient de tafel
A (cm ²)	surface de l'échantillon
α	Coefficient de transfert de charge anodique
J ₀	Densité du courant d'échange
$\theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
$\lambda (\text{Å})$	Longueur d'onde du rayonnement
$\rho(\mu\Omega/m)$	Résistivité
F(96500 C/ mole)	Faraday constante
R	Constante des gaz parfaits ($R= 8,314 \text{ J. }^{\circ}\text{k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
C _R (mol.cm ⁻³)	Concentration inter faciale de R (mol.cm ⁻³)
n (molécule/courant)	nombre d'électrons transférer
Q	la quantité totale d'électricité
η	surtension appliquée à l'électrode
D _R	coefficient de diffusion de R (cm ² .s ⁻¹).
CH ₃ OH	méthanol
KOH	hydroxyde potassium
CV	voltammétrie cyclique
r (mv/s)	la vitesse de balayage
LaFeO ₃	l'oxyde ferrique de lanthane
ABO ₃	oxydes type pérovskite
A.T.G	analyse thermogravimétrique
A.T.D	analyse thermique différentielle
d (hkl)	de la distance entre les plans réticulaires
a, b, c	Le paramètre de maille de la structure pérovskite
V (Å)	Volume de maille
α, β et γ	les angles formés
D	Taille moyenne des Cristallites nm
RX	Diffraction des rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	microscopie électronique à balayage
S(cm ²)	Surface de l'échantillon
Hg/HgO/1M	électrode de mercure
V _b (mV/s)	vitesse de balayage
E _{pa} (V)	le potentiel du pic d'oxydation
I _a (mA)	l'intensité de courant
j _a	Densité de courant du pic anodique
I _p	Intensité de courant du pic d'oxydation
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conducting

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 (P6).

Figure I.2 : Maille élémentaire de la Pérovskite simple cubique ABO_3 (P7).

Figure I.3 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre (P 8).

Figure I.4 : Vue stéréographique de la structure de $LaFeO_3$ (P12).

Figure I.5 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB (P16).

Figure I.6 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur (P19).

Figure I.7 : Piles à combustible de Sir William Grove (P21).

Figure I.8 : Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible (P22).

Figure I.9 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC (P23).

Figure I.10 : Définition du Point triple (TPB) (P25).

Figure I.11 : Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes (P26).

Figure I.12 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte (P27).

Figure I.13 : Schéma des Différentes étapes d'une réaction électrochimique (P30).

Figure I.14 : Détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel (P36).

Figure I.15 : Représentation de la relation Bulte-Vollmer, droite de Tafel, dans un diagramme $E=f(\log j)$ (P37).

Chapitre II

Figure II.1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel (P42).

Figure II.2 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker (P51).

- Figure II.3 :** Schéma du principe du diffractomètre (P53).
- Figure II.4:** Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse (P55).
- Figure II.5:** Appareil granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (P56).
- Figure II.6 :** Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser. (P57).
- Figure II.7 :** Spectromètre PYE UMCAM PHILIPS FTIR-8400s (P58).
- Figure II.8 :** Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon (P59).
- Figure II.9 :** Microscopie électronique à balayage JEOL JSM.6390LV(P60).
- Figure II.10 :** MEB JEOL JSM.6390L (P61).
- Figure II.11 :** Voltalab 40 PGZ 301(P64).
- Figure II.12 :** Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique (P65).
- Figure II.13 :** Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D).du système (P65).
- Figure II.14 :** Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell (P69).

Chapitre III

- Figure.1:** Les différentes étapes de synthèse d'oxyde LaFeO_3 par sol-gel (P72).
- Figure .2:** courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde LaFeO_3 (P73).
- Figure .3:** Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série E (P75).
- Figure.4 :** Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série W (P75).
- Figure.5:** Evolution de la taille des cristallites pour les deux séries W et E (P80).
- Figure.6:** Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaFeO_3 de la série E (P83).
- Figure.7:** Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaFeO_3 de la série W (P84).
- Figure.8 :** Distribution de la taille des particules du LaFeO_3 de la série E, calcinée à différentes températures(P85).
- Figure.9 :** Distribution de la taille des particules du LaFeO_3 de la série W, calcinée à différentes températures (P 86).

Figure.10 : Représentation schématique de la texture d'un agrégat (P88).

Figure.IV.1 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C. (Série E dans KOH1M) (P89-91)

Figure.IV.2: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C. (Série W dans KOH1M) (P 91-93).

Figure.IV.3 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C. (Série E dans KOH1M et $\text{CH}_3\text{OH1M}$) (P94-P95).

Figure.IV.4 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, calciné à : (a) : 750°C ; (b) : 850°C ; (c) : 950°C ; (d) : 1050°C. (Série W dans KOH1M et $\text{CH}_3\text{OH1M}$) (P96-P97).

Figure.IV.5 : Evolution de la densité de courant (pic anodique) avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [KOH(1M) et $\text{CH}_3\text{OH}(1M)$] ; (a) : série E ; (b) : série W.(P101-P102).

Figure.IV.6 : Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, pour ($E = 0.8 \text{ V}$) dans KOH (1M) ;(c) : Série E ; (d) : Série W. (P102-P103).

Figure.IV.7 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels: (a) : 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) : 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (Série E dans KOH1M). (P104).

Figure.IV.8 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels: (c) : 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) : 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (Série E dans KOH1M et $\text{CH}_3\text{OH1M}$) (P105).

Figure.IV.9 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : (e) : 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (f) : 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (Série W dans KOH1M). (P106).

Figure.IV.10 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : (g) : 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (h) : 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (SérieW dans KOH1M et $\text{CH}_3\text{OH1M}$). (P107).

Figure.IV.11 : Chronoampérogrammes de l'oxyde LaFeO_3 pendant 60 min immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel imposé $E = 500 \text{ mv}$ pour la série E. (P110).

Figure.IV.12 : Chronoampérogrammes de l'oxyde LaFeO_3 pendant 60 min immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel imposé $E = 500 \text{ mv}$ pour la série W. (P110).

Figure.IV.13 : Tracé $E = f(\log j)$ à $V = 20 \text{ mv/s}$ à différentes températures pour la série E dans le mélange $[\text{KOH} (1\text{M}) \text{ et } \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$. (P112).

Figure.IV.14 : Tracé $E = f(\log j)$ à $V = 20 \text{ mv/s}$, à différentes températures pour la série W dans le mélange $[\text{KOH} (1\text{M}) \text{ et } \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$. (P112).

Chapitre IV

Figure.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. (P117).

Figure.2: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$. (118).

Figure.3: Cycle thermique de recuit du précurseur. (119).

Figure.4: Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$. (P120).

Figure.5: Evolution du volume en fonction du taux en magnésium. (P121).

Figure.6 : Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de magnésium. (P123).

Figure.7: Spectres d'absorption infrarouge des oxydes $\text{La Fe}_{1-x} \text{Mg}_x \text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$). (P124).

Figure.8: Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0.6$). (P126).

Figure.9: Variation du volume moyenne en fonction de la composition x en magnésium. (P127).

Figure.IV.1: Voltammogrammes de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (P129).

Figure.IV.2: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (P130).

Figure.IV.3: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P130).

Figure.IV.4: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P131).

Figure.IV.5: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P131).

Figure.IV.6: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P132).

Figure.IV.7: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P132).

Figure.IV.8: Voltammogrammes de l'oxyde LaFeO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P133).

Figure.IV.9: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P134).

Figure.IV.10: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P134).

Figure.IV.11: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P135).

Figure.IV.12: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P135).

Figure.IV.13: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P136).

Figure.IV.14: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P136).

Figure.IV.15: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$. (P140).

Figure.IV.16: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$;

[KOH] =1M et T=25°C. (P141).

Figure.IV.17: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$;

[KOH] =1M et T=25°C. (P141)

Figure.IV.18: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$;

[KOH]=1M et T=25°C. (P142).

Figure.IV.19 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=5\text{mV/s}$;

[KOH] =1M et T=25°C. (P142).

Figure.IV.20: Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=100\text{ mV/s}$;

[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C. (P143).

Figure.IV.21 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=50\text{ mV/s}$;

[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C. (P144).

Figure.IV.22 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=20\text{ mV/s}$;

[KOH]=1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C. (P144).

Figure.IV.23 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=10\text{ mV/s}$;

[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C. (P145).

Figure.IV.24 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=5\text{ mV/s}$;

[KOH]=1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C. (P145).

Figure.IV.25 : Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans [KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C).(P148).

Figure.IV.26 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergée dans le milieu équimolaire [KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{ M}$, T=25°C potentiel appliqué $E = 500\text{ mV}$. (P149).

Figure.IV.27 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergé dans le milieu équimolaire [KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{ M}$, T=25°C potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$. (P150).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t (P9).

Tableau I.2: Fichier de référence JCPDS (070-7777) de la phase pur de LaFeO_3 (P13).

Chapitre II

Tableau.1 : Caractéristiques et activité des pérovskites préparées par la méthode microémulsion (P44)

Tableau.2 : Caractéristique et activité des pérovskites par combustion (P44).

Tableau.3 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique (P47).

Tableau.4 : Etude comparée différent méthodes de synthèse (P48).

Tableau.5 : Densité d'une phase silicique après séchage à 210°C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à un pH de 6 (P49).

Chapitre III

Tableau.1: Indexation de la phase LaFeO_3 de la série E (P77).

Tableau.2 : Indexation de la phase LaFeO_3 de la série W (P78).

Tableau.3 : Taille moyenne des cristallites de la série E (P79).

Tableau.4 : Taille moyenne des cristallites de la série W (P80).

Tableau.5 : Valeurs des paramètres et volume de maille pour les échantillons de la série E (P81).

Tableau.6 : Valeurs des paramètres et volume de maille pour les échantillons de la série W (P82).

Tableau.7 : Evolution du diamètre des grains de LaFeO_3 de la série E, en fonction de la température de calcination (P86).

Tableau.8 : Evolution du diamètre des grains de LaFeO_3 de la série W, en fonction de la température de calcination (P87).

Tableau.9 : Diamètre des grains, et des cristallites obtenus par analyse granulométrique et DRX, pour l'oxyde LaFeO_3 des deux séries W et E, calcinée à différentes températures pendant une durée fixée de 6 heures (P87).

Tableau.10 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (série E) (P98-99).

Tableau.11 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (série W) (P100-101).

Tableau.12 : Effet de la température de calcination sur la vitesse de balayage des potentiels des deux séries W et E (P108-109).

Tableau.13 : paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde, pour la vitesse de balayage ($V = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), pour la série E dans le mélange de KOH (1M) et CH_3OH (1M) (P113).

Tableau.14 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde, pour les vitesses de balayage ($V = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), pour la série W dans le mélange de KOH (1M) et CH_3OH (1M) (P113).

Chapitre IV

Tableau.1: Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 267(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde (P116).

Tableau.2: Les paramètres de la maille des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (P122).

Tableau.3: Taille moyenne des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$. (P123).

Tableau.4: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ (P127).

Tableau.5 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH_3OH (1M) $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (P137-139).

Tableau.6 : Effet de la substitutions d'une quantité x de Fer par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (P146-147).

Tableau.7 : La densité de courante finale obtenue après 10 minutes (P151).

Résumé :

Les oxydes de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ont été synthétisés par la méthode sol-gel. L'identification des phases obtenues a été réalisée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons x. L'analyse thermogravimétrique et différentielle a permis de caractériser les différentes transformations des précurseurs qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux a été réalisée par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Les résultats obtenus montrent que l'activité catalytique s'améliore en augmentant la concentration en magnésium. Les densités de courant anodiques varient de 4.12 à 58.49 mA/cm² à une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹ et un potentiel de 0.7 V pour les différentes compositions étudiées.

Mots clés: oxydes, Synthèse sol-gel , analyse thermique, diffraction X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

The oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ were synthesized by the sol-gel method. The identification of the obtained phases was performed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The thermogravimetric analysis was used to characterize the different transformations of precursors that occur during a heating cycle. The study of electrochemical behavior of these materials was carried out by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that the catalytic activity improved by increasing the concentration of magnesium. The anodic current densities ranging from 4.12 to 58.49 mA / cm² at a scan rate of 20 mV.s⁻¹ and a potential of 0.7 V for the different compositions investigated.

Keywords : Oxide , synthesis by sol-gel , X-ray diffraction , thermal analysis , electrochemical properties.

ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير عينات من الأكاسيد $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ بطريقة sol-gel, وتم تحديد المراحل التي تحصلنا عليها بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية x . التحليل الحراري الوزني و التفاضلي مكننا من وصف تحولات السلانف المختلفة التي تحدث خلال دورة التدفئة, وتبين نتائج الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات باستخدام طرق السيكلوفولتامترية و الكرونومبرومتري ان النشاط التحفيزي يزداد تحسنا بازياد تركيز المغنسيوم في العينة. و ان الكثافة الكهربائية المصعدية تتراوح ما بين 4,12 و 58,49 ملي امبير/ سم² خلال سرعة المسح الضوئي 20 ملي فولط / ثا وامكانية الذروة 0,7 فولط لمختلف العينات المختبرة .

الكلمات المفتاحية: تركيب sol-gel، أشعة X ، تحليل حراري ، الخصائص الكهروكيميائية