

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes type pérovskite de formule ABO_3 , constituent une importante classe de composés solides possédant des propriétés physiques importantes telles qu'un haut point de fusion, une grande conductivité électrique et une excellente stabilité contre l'atmosphère réductrice etc... Beaucoup de recherches ont été réalisées depuis déjà de nombreuses années, pour utiliser ces matériaux comme électrodes dans les piles à combustible, des connecteurs haute température, les membranes céramiques.

Effet la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse (H_2+CO) constitue un enjeu majeur pour la production d'hydrogène ou de carburants (CO) propres. La production de ce gaz à l'aide d'une membrane céramique conductrice mixte (ionique et électronique) est l'un des sujets d'actualité qui ont pour but de développer ce type de membrane.

Les applications pratiques de ces matériaux sont dans beaucoup de cas en rapport avec la non stoechiométrie de l'oxyde, l'état d'oxydation variable du métal ainsi que la stabilité chimique a une conséquence directe sur l'activité catalytique et la conduction ionique et électronique de ces matériaux [1].

$LaCrO_3$ n'est pas réduit ou oxydé facilement. Cependant, quand une fraction du La^{3+} dans $LaCrO_3$ est remplacée avec un cation divalent, la baisse dans la charge positive est dédommée par oxydation de Cr^{3+} à Cr^{4+} (ou la formation d'oxygène gazeux) [2].

La conductivité électrique dans $LaCrO_3$ est essentiellement due aux bandes (3d) des ions chrome. Alors que la conductivité électrique peut être intensifiée par substitution d'un ion de valence plus faible sur les sites La ou Cr, avec la formation de Cr^{4+} . Cependant, si de telle substitution est compensée par la formation de lacunes d'oxygène, aucune contribution additionnelle à la compensation ne sera anticipée et celle-ci favorisera aussi bien la compensation électronique ou ionique.

En vue d'expliquer quelques propriétés physiques et thermodynamiques des matériaux, plusieurs approches mathématiques ont été proposées telle que celle suggérée par Spinolo [3,4] pour calculer les concentrations de défauts dans un large domaine de pressions d'oxygène mais sans applications aux oxydes actuels.

Notre présent travail a pour d'établir un modèle d'équilibre de défauts du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ mais en utilisant les données non stoechiométriques reportées dans la littérature [5,6], la relation entre la structure de défauts et la conductivité électrique, avec les différents paramètres telle que la température, la pression partielle d'oxygène et le pourcentage d'addition en magnésium. Le travail réalisé, outre l'introduction, et la conclusion générale se divise en quatre chapitres :

Le Chapitre 1, indique les concepts fondamentaux sur l'état solide des oxydes

Dans le Chapitre 2, On présentera le modèle proposé pour le système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ou l'étude de ce chapitre sera concentrée sur l'étude des diagrammes de Brouwer et la non stoechiométrie de l'oxygène δ .

Le Chapitre 3, concerne l'étude de propriétés électriques de ce système en se basant sur le modèle proposé, en variant différents paramètres tels que la température, la composition et la pression partielle d'oxygène.

Le dernier Chapitre portera sur l'étude des propriétés thermodynamiques en calculant quelques grandeurs tels que la dissolution de l'oxygène dans le réseau, l'enthalpie libre, l'entropie et l'enthalpie de la réaction de formation de défauts.

Bibliographie

- [1] K.Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, interconnects volume 4, pp 1073 - 1054.
- [2] J.Mizusaki, Solid State Ionics 52 (1992) 79 -91.
- [3] G. Spinolo and U. Anselmi - Tamburini, Bunsenges. Phys, 99, (1995), 87
- [4] G.Spinolo, U. Anselmi and P.Ghigna, Z. Fur Naturschung, A52, (1997)
- [5] H. U. Anderson, M. M. Nasrallah, B. K. Flandermeyer, and A. K. Agarwal, Solid state chemistry 56, 325-334 (1985)
- [6] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Materials Science and Engineering A348 (2003) 227- 243

