



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie des Matériaux

Filière : Chimie

Présentée Par

Lynda DJOUDI

Intitulée :

**Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de
Lanthane, Aluminium et Nickel**

Soutenu le : 02 / 11 / 2016 devant la commission d'examen :

Mr. Salah BELAIDI	Professeur, Univ. Biskra	Président
Mr. Mahmoud OMARI	Professeur, Univ. Biskra	Rapporteur
Mr. Ammar DIBI	Professeur, Univ. Batna	Examineur
Mr. Djamel BARKAT	Professeur, Univ. Biskra	Examineur
Mr. Farid NAÀMOUN	professeur, Univ. Sétif 1	Examineur
Mr. Ali SAHARI	Maître de conférences, Univ. Sétif 1	Examineur

REMERCIEMENTS

Remercions Dieu le tout puissant de m'avoir donné persévérance et volonté pour mener à bien ce travail de thèse.

*Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein du laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider de Biskra, sous la direction du professeur **Mahmoud Omari**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et l'aide précieuse qu'il m'a apporté. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Salah BELAIDI**, professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Djamel BARKAT**, professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur **Ammar DIBI**, professeur à L'université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes vifs remerciements à Messieurs **Farid NAÀMOUN** professeur à l'université de Sétif 1 et **Ali SAHARI** maître de conférences à l'université de Sétif pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait par leur participation au jury.*

*C'est avec beaucoup de reconnaissance que je remercie également Messieurs **Saâd Rahmane**, professeur à l'université de Biskra et **Brahim GUESMI**, ingénieur de laboratoire DRX de l'université de Biskra, pour m'avoir facilité de réaliser les analyses par diffraction des rayons X et photos de MEB.*

Un grand remerciement à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe du laboratoire LCME et LCA pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail, je citerai; Nadia MADOUI Malika ABBA, Zelikha NECIRA, Souad HACHANI, Rachid MAKHLOUFI, Abdelaziz TABET, et Soufiane MAKHLOUFI.....

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires de chimie, physique et de mécanique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle afin de mener à bien ce travail de recherche, je citerai Hayette Benmachiche, Saida Seghirou, Abdalatif Guamri,

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mon mari qui m'a toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques	4

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur La structure pérovskite	6
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Structure pérovskite idéale	7
I.1.3. Distorsions de la structure idéale	8
I.1.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	9
I.1.5. Types des pérovskites	12
I.1.5.1. Pérovskite tétragonale	12
I.1.5.2. Pérovskite Rhomboédrique	12
I.1.5.3. Pérovskite Orthorhombique	14
I.1.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	14
I.1.5.5. Polymorphisme	14
I.1.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	14
I.1.7. Défauts dans la structure pérovskite	15
I.1.7.1. Description des défauts dans les cristaux	15
I.1.7.2. Défauts ponctuels	15
I.1.7.3. Association des défauts ponctuels	16
I.1.7.4. Représentations des défauts ponctuels	17
I.1.7.4. Mécanisme de la diffusion des défauts	17
I.2. Propriétés et applications des matériaux pérovskites	18
I.2.1. Propriétés électriques	18
I.2.2. Propriétés catalytiques	19
I.2.3. Piles à combustible	20
I.2.3.1. Historique	20
I.2.3.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)	22

I.2.3.3. Les conducteurs	23
I.2.3.3. La réduction de l'oxygène	24
I.2.3.4. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes	25
I.2.3.5. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.	26
Références bibliographiques	28

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes	30
II.1.1. Réaction à l'état solide	30
II.1.1.1. Méthode céramique	30
II.1.1.2. Méthode par micro-ondes	31
II.1.2. Réaction à l'état liquide	31
II.1.2.1. Méthode par coprécipitation	31
II.1.2.2. méthode par voie sol-gel	32
II.1.2.3. Méthode par combustion	32
II.2. Techniques de caractérisation	33
II.2.1. Analyses Thermique Différentielle(ATD) et Thermogravimétrie (ATG)	33
II.2.2. Diffraction des rayons X	34
II.2.2.1. Introduction	34
II.2.2.2. Le principe de fonctionnement	34
II.2.2.3. La méthode des poudres	35
II.2.2.4. Technique de mesure	36
II.2.2.5. Identification des phases	36
II.2.2.6. Conditions opératoires	37
II.2.2.7. Détermination de la taille moyenne des cristallites	37
II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	38
II.2.4. Analyse granulométrique	39
II.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	40

II.2.6. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	42
II.2.6.1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé	42
II.2.6.1.1. Étude par voltammétrie cyclique à balayage	42
II.2.6.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	46
II.2.6.3. Étude par chronoampérométrie	46
Références bibliographiques	48

CHAPITRE III

ÉLABORATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POUDRES DU SYSTEME $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

III.1. Introduction	50
III.2. Travaux antérieurs	51
III.3. Synthèse et caractérisations structurale et microstructurale des poudres d'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	53
III.3.1. Synthèse des poudres par co-précipitation	53
III.3.2. Caractérisations structurale des poudres	56
III.3.2.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D)	56
III.3.2.2. Analyse par Diffraction des rayons X	59
III.3.2.2. 1. Identification des phases et les paramètres cristallins	59
III.3.2.2. 2. Taille des cristallites	62
III.3.2.2. 3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination	64
III.3.2.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	69
III.3.3. Caractérisation microstructurale des poudres d'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	73
III.3.3.1. Distribution granulométrique	73
III.3.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	75
III.4. Conclusion	78
Références bibliographiques	80

Chapitre IV

ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES POUDRES DU SYSTEME $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

IV.1. Introduction	86
IV.2. Dispositif expérimental	86
IV.3. Étude par voltammétrie cyclique	87
IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant	87
IV.3.2. Effet de la substitution de l'aluminium par le nickel sur la densité de courant	97
IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.	105
IV.3.4. Énergie d'activation	106
IV.3.5. Étude par chronoampérométrie	107
IV.4. Conclusion	111
Références Bibliographiques	112
CONCLUSION GÉNÉRALE	113
Résumé	117
Abstract	118
ملخص	119

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>figure</i>	<i>Page</i>
I.1	Description de la pérovskite ABX_3	6
I.2	Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite	7
I.3	Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3	8
I.4	Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	9
I.5	Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1	10
I.6	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .	12
I.7	La structure rhomboédrique.	13
I.8	Structure rhomboédrique hexagonal (a maille conventionnelle et b maille primitive).	13
I.9	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.	16
I.10	Image d'un défaut de Schottky.	16
I.11	Image d'un défaut de Frenkel.	16
I.12	Schéma des bandes d'un semi-conducteur.	19
I.13	Piles à combustible de Sir William Grove.	21
I.14	Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.	22
I.15	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.	23
I.16	Point triple (TPB).	25
I.17	Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.	26
I.18	Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte.	27
II.1	Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse.	33

<i>II.2</i>	Diffraction des rayons X.	35
<i>II.3</i>	Appareillage de la méthode des poudres.	35
<i>II.4</i>	Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.	36
<i>II.5</i>	Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000.	40
<i>II.6</i>	Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.	41
<i>II.7</i>	Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390LV.	42
<i>II.8</i>	Voltalab 40 PGZ 301.	43
<i>II.9</i>	Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.	44
<i>II.10</i>	allure générale d'un voltampérogramme.	44
<i>II.11</i>	Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A),quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D).	45
<i>II.12</i>	Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.	47
<i>III.1</i>	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par Co-précipitation.	55
<i>III.2</i>	Courbe thermogravimétrie et différentielle du précurseur de LaAlO_3	57
<i>III.3</i>	Courbe thermogravimétrie et différentielle du précurseur de $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.	58
<i>III.4</i>	Diffractogrammes des pérovskites de type $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$).	60
<i>III.5</i>	Evolution de position de la raie (110).	61
<i>III.6</i>	Evolution du volume en fonction du taux de nickel substitué.	62
<i>III.7</i>	Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.	64
<i>III.8</i>	Diagramme de diffraction de rayons X des poudres LaAlO_3 à différentes températures de calcination pendant 6 h.	65
<i>III.9</i>	Diagramme de diffraction de rayons X des poudres $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ à différentes températures de calcination pendant 6 h.	67
<i>III.10</i>	Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination dans les compositions LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.	68
<i>III.11</i>	Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.	69

<i>III.12</i>	Spectre d'absorption FTIR des compositions $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0$) calcinés à 700°C pendant 6h.	71
<i>III.13</i>	Spectre infrarouge de la composition LaAlO₃ calciné à 500, 600, 700, 800,900et 1000°C.	72
<i>III.14</i>	Spectre infrarouge de solide LaAl_{0,8}Ni_{0,2}O₃ calciné à 500, 600, 700, 800,900et 1000°C.	73
<i>III.15</i>	Distribution granulométrique en volume de l'oxyde de $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)	74
<i>III.16</i>	Micrographies MEB des poudres $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$ (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$ et (g) $x = 0.6$, calcinés à 700°C pendant 6h	76
<i>IV.1</i>	Voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	88
<i>IV.2</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	88
<i>IV.3</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	89
<i>IV.4</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	89
<i>IV.5</i>	voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	90
<i>IV.6</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	90
<i>IV.7</i>	Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à T=25°C.	91
<i>IV.8</i>	Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M) à T=25°C.	92
<i>IV.9</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M) à T=25°C.	92
<i>IV.10</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M) à T=25°C.	93
<i>IV.11</i>	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M) à T=25°C.	93

IV.12	Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	94
IV.13	Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	94
IV.14	Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	95
IV.15	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=100\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	98
IV.16	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=50\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	98
IV.17	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=20\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	99
IV.18	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=10\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	99
IV.19	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=100\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	100
IV.20	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=50\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	101
IV.21	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=20\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	101
IV.22	Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=10\text{mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.	102
IV.23	Variations du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	105
IV.24	Courbes d'Arrhenius de différentes compositions dans le milieu KOH (1M) et $V_b=100\text{m}$	106
IV.25	Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$ pendant 30min, ($E_{\text{imposé}} = 0.420\text{V} / \text{Hg/HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$).	108
IV.26	Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$ pendant 30min, ($E_{\text{imposé}} = 0.670\text{V} / \text{Hg/HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$).	109

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>tableau</i>	<i>Page</i>
<i>III.1</i>	Quantités des sels précurseurs pour 4g de solide en fonction du pH de coprécipitation.	54
<i>III.2</i>	Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de formule $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	61
<i>III.3</i>	Tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	63
<i>III.4</i>	Taille moyenne des cristallites de la poudre LaAlO_3 calculées selon le modèle de Scherrer.	68
<i>III.5</i>	Taille moyenne des cristallites de la poudre $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calculée selon le modèle de Scherrer.	68
<i>III.6</i>	Les diamètres de la distribution granulométrique en volume des poudres de l'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.	75
<i>III.7</i>	Les Taille moyenne des particules des poudres des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.	77
<i>IV.1</i>	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 ₃ OH (1M) des électrodes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.	95-97
<i>IV.2</i>	Effet de la substitution d'une quantité x de l'aluminium par le nickel sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.	103-104
<i>IV.3</i>	Enthalpies standard électrochimiques d'activation ΔH°_{el}	107
<i>IV.4</i>	La densité de courant finale obtenue après 10 minutes	110

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les oxydes à structure pérovskite, de formule ABO_3 , forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode ou électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydo-réduction (catalyse automobile).

La recherche de nouveaux matériaux d'interconnexion ou électrode type perovskite (ABO_3) a fait l'objet d'un nombre important d'investigation dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible.

Durant ces dernières années, les oxydes type pérovskite à base de LaGaO_3 [1-7] ont été largement étudiés pour être utilisés comme matériaux d'électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) à température intermédiaire (<800 °C). Cependant, le coût élevé de composés de gallium et de leur faible résistance mécanique sont les principaux obstacles à l'utilisation des électrolytes solides à base de LaGaO_3 dans les applications SOFC. Par conséquent, le remplacement de l'élément **Ga** avec un élément peu coûteux, tel qu'**Al**, est hautement souhaitable. Des travaux entrepris ont constaté que les aluminates de terre rare présentent une conduction ionique. La conductivité de LaAlO_3 a été significativement liée aux avantages qu'offrent leur structure pour substituer les cations dans les sous réseau A et/ou B par des cations de valence identique ou différente [8-19]. La possibilité d'utiliser des matériaux à base d'aluminate comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) a également été suggéré par Iwahara et ses collaborateurs [17].

Les recherches entreprises ont révélé que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [20-23]. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles.

Des recherches approfondies ont été effectuées pour synthétiser des poudres fines et homogènes d'oxydes pérovskite LaAlO_3 pur et substitué à des températures inférieures à l'aide de divers procédés chimiques comprenant la réaction à l'état solide, micro-ondes, la combustion et le sol-gel malheureusement, toutes ces méthodes sont complexes ou coûteuses, ce qui limite leurs applications à grande échelle. Pour remédier à ces inconvénients, le procédé par voie coprécipitation est une méthode simple pour la synthèse de ces nano poudres.

Le présent travail vise à élaborer des catalyseurs d'aluminate de lanthane substitué par le Nickel dans le sous réseau B en utilisant le procédé par coprécipitation et d'étudier l'effet du taux de substitution sur leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres principaux dans lesquels nous présentons la démarche scientifique suivie et les résultats obtenus.

- Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur les pérovskites, axée principalement sur les oxydes mixtes ABO_3 , quelques généralités sur leurs structures, propriétés physico-chimique et leurs applications.
- Le second chapitre nous décrivons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des oxydes mixtes ABO_3 , ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre.
- Le troisième chapitre est relatif à l'étude approfondie des matériaux d'oxydes élaborés $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) par la méthode co-précipitation, montrant non seulement les conditions de synthèse pour optimiser la nature et la taille de différentes Solutions solides également leurs principales caractéristiques à l'aide de plusieurs techniques expérimentales: analyse thermique (ATG/ATD), spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), granulométrie laser et microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le quatrième chapitre fait l'objet de l'étude du comportement électrochimique des performances électrocatalytiques de ces matériaux par voltamétrie cyclique, et chronoampérométrie dans les deux milieux suivants :
 - ✚ Dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).

- ✚ Dans un mélange équimolaire comportant la solution d'hydroxyde de Potassium KOH (1M) et une solution de méthanol CH₃OH (1M).

Une conclusion générale clôt ce manuscrit en présentant les principaux résultats et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994)3801–3803.
- [2] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, D.E. McCready, L.R. Pederson, W.J. Weber, J. Electrochem. Soc. 144 (10) (1997)3613–3620.
- [3]P. Huang, A. Petric, Superior Oxygen Ion Cconductivityof Lanthanium Gallate Doped With Strontium and Magnesium, *J. Electrochem. Soc.* 143 (5) (1996)1644–1648.
- [4]K.Q. Huang, R.S. Tichy, J.B. Goodenough, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 . I.Phase Relationships and Electrical Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2565–2575.
- [5] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg-Doped LaGaO_3 Perovskite, *J. Am. Ceram. Soc.* 79(1996)1100-1104.
- [6] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, M. Schmerling, characterization of Sr-Doped LaMnO_3 and LaCoO_3 as Cathode Materials for Doped LaGaO_3 Ceramic Full Cell, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3630-3636.
- [7] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakao, H. Yokokawa, A. Weber, E.-I. Tiffee, Electrode reaction of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ cathodes on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ electrolyte in solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A456-A462.
- [8] K.W. Browall, O. Muller, Doremus RH, Oxygen ion conductivity in oxygen deficient perovskite-related oxides, *Mater. Res. Bull.* 11(1976) 1475–1482.
- [9] C.B. Alcock, J.W. Fergus, L. Wang, The electrolytic properties of LaYO_3 and LaAlO_3 doped with alkaline-earth oxides, *Solid State Ionics* 51 (1992) 291–295.
- [10] T.L. Nguyen, M. Donkiya, S. Wang, H. Tagawa, T. Hashimoto, The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO_3 -based oxides, *Solid State Ionics* 130 (2000) 229–241.
- [11] J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimoyama, S. Yamauchi, K. Fueki, Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ single crystals, *J. Electrochem. Soc.* 140 (2) (1993) 467–471.
- [12] P.S. Anderson, G.C. Mather, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West, Synthesis and characterisation of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_{3-\sigma}$, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\sigma}$ and $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\sigma}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999)1665–1673.

- [13] P.S. Anderson, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West, Ionic and Electronic Conduction in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_{3-\sigma}$, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\sigma}$ and $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\sigma}$, *Solid State Ionics* 118(1999) 229–239.
- [14] K. Nomura, S. Tanase, Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{MIIIIO}_{3-\sigma}$ (MIII=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites, *Solid State Ionics* 98(1997) 229–236.
- [15] D. Lybye, F. W. Poulsen, Mogensén, Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites, *Solid State Ionics* 128(2000) 91–103.
- [16] J.A. Kilner, R.J. Brook, A study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Nonstoichiometric oxides, *Solid State Ionics* 6(1982) 237–252.
- [17] T. Takahashi, H. Iwahara, Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell, *Energy Conversion*, 11(1971) 105-111.
- [18] J.A. Kilner, P. Barrow, R.J. Brook, M.J. Norgett, Electrolytes for High-Temperature Fuel-Cell-experimental and Theoretical Studies of Perovskite LaAlO_3 , *J. Power Sources* 3(1978)67–80.
- [19] T. Ishihara, H. Matsuda, T. Takita, Oxide ion conductivity in doped NdAlO_3 perovskite-type oxides, *J. Electrochem. Soc.* 141 (12) (1994) 3444–3449.
- [20] L.E. Huesco, F. Rivadulla, R.D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon and C. Vazquez-Vazquez et al., *J. Magn. Mater.* 189 (1998) 321.
- [21] N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong and D.Y. Du, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8138.
- [22] J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 83 (1989) 52.
- [23] J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 87 (1990) 55.

Chapitre I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur La structure pérovskite

I.1.1.Introduction

La structure cristalline de type pérovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

Le minérale pérovskite a été découvert par le géologue **Gustav Rose** en **1830** à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski**[1-2]. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minérale **CaTiO₃**.

Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par **Goldschmidt (1926)** de l'université d'Oslo (**Norvège**), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que **CaTiO₃**.

La pérovskite peut être schématiquement décrite comme **ABX₃**. Le cation **A** et l'anion **X** forment ensemble une rangée empilée, comportant les rangées **AX** et **X₂**(Figure. I.1).

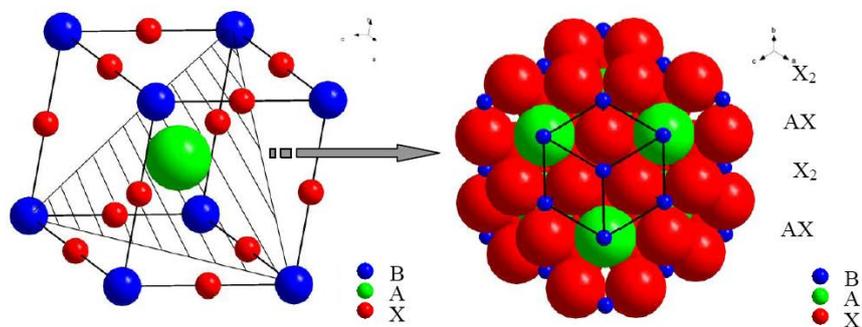


Figure. I.1 : Description de la pérovskite **ABX₃**

Les cations **B** sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions **X** des couches adjacentes. L'anion peut être l'un des ions **O²⁻**, **S²⁻**, **F⁻**, **Cl⁻** et **Br⁻**, d'où les oxydes sont les plus abondants (Figure. I.2). Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

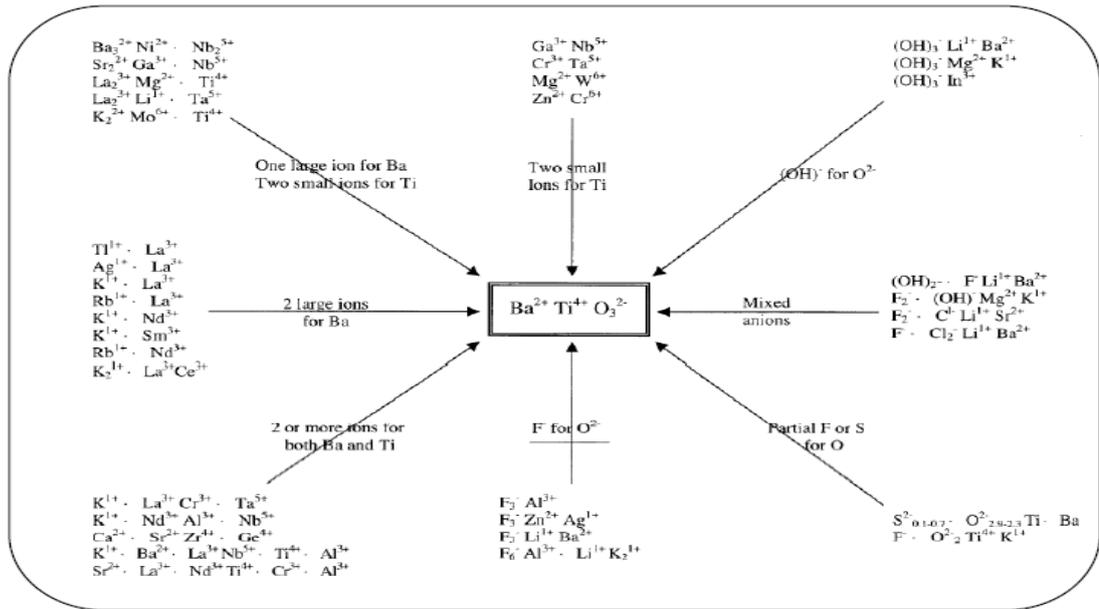
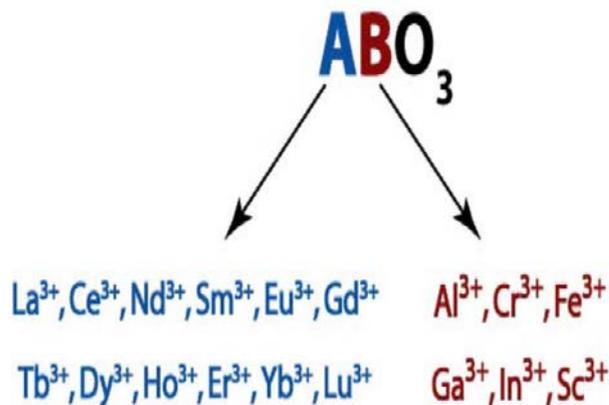


Figure. I.2 : Cristalochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite[3].

I.1.2. 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** représenté 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, Zr, Nb, Ta, ...).

O est l'ion oxygène.



La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace **Pm3m** où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure I.3).

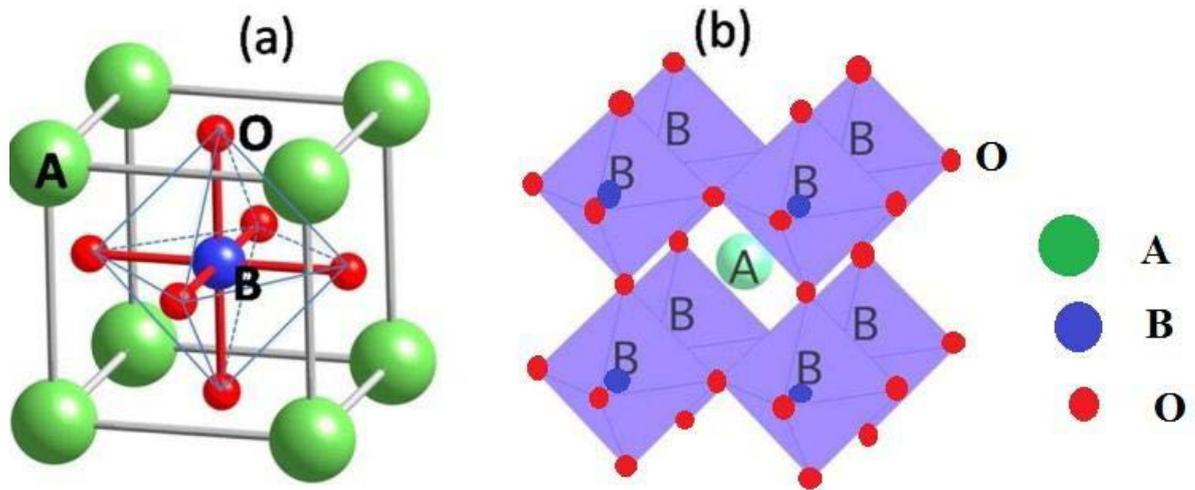


Figure I.3 : Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3

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** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,...
2. Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent **les pérovskites complexes** : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$.

I.1.3. Distorsions 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 $Pm3m$ 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.4) :

Les 3 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.

Les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.

Les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.

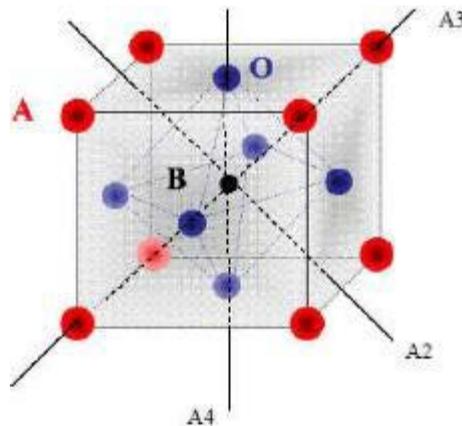


Figure I.4: Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

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'octaèdre 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**[4].

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications structurales de la température [5] ou une substitution des cations du site **A** ou **B**, ou encore une contrainte appliquée au cristal [6]. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

I.1.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

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

- **le facteur de tolérance « t »** : dans le cas de la pérovskite idéale, le paramètre de la maille cubique **a** peut-être lié aux rayons ioniques par la relation:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

Où les rayons r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des A^{m+} , B^{n+} et O^{2-} respectivement.

Les deux relations sont expliquées sur la figure I.5.

Le rapport des deux expressions est le **facteur de tolérance t** (ou **facteur de Goldschmidt** [4], le fondateur de la science de la chimie des cristaux), pour les pérovskites, devrait évidemment être 1 dans le cas idéal:

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

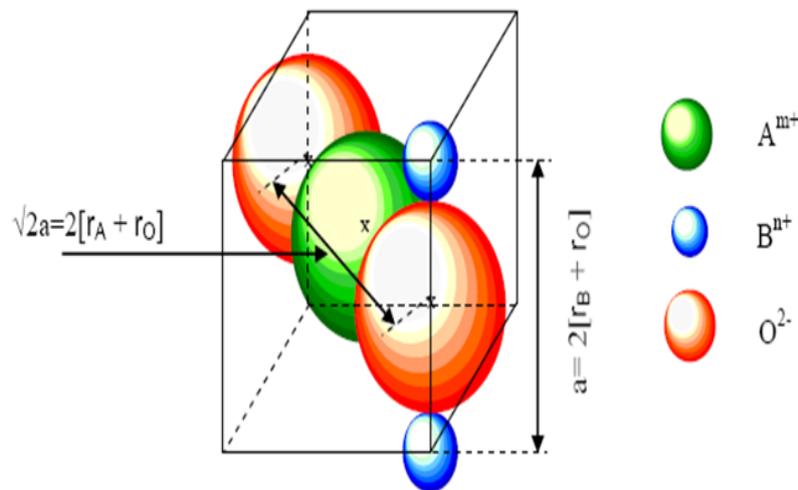


Figure. I.5 : Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à **1**

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique, dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$).
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$).
- $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$).

- $0.8 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3 , LaMnO_3).
 - **l'ionicité de la liaison anion – cation** : le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après **l'échelle de Pauling [7]** à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{\text{A-O}} - X_{\text{B-O}}}{2}$$

$X_{\text{A-O}}$: la différence d'électronégativité entre **A** et **O**.

$X_{\text{B-O}}$: la différence d'électronégativité entre **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 l'ion A^{m+} est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément de terres rares, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition. 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 **met 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 nécessite que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure. I.6). 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 de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cuboctaédrique 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 de 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 [8].

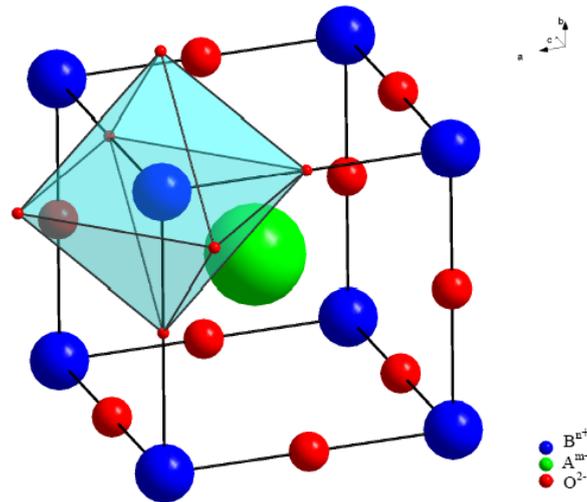


Figure. I.6: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .

I.1.5. Types des pérovskites

I.1.5.1. 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 [9].

I.1.5.2 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique (Figure. I.7). 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 $LaCoO_3$.

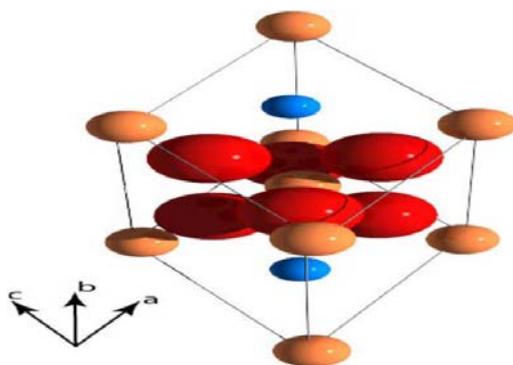
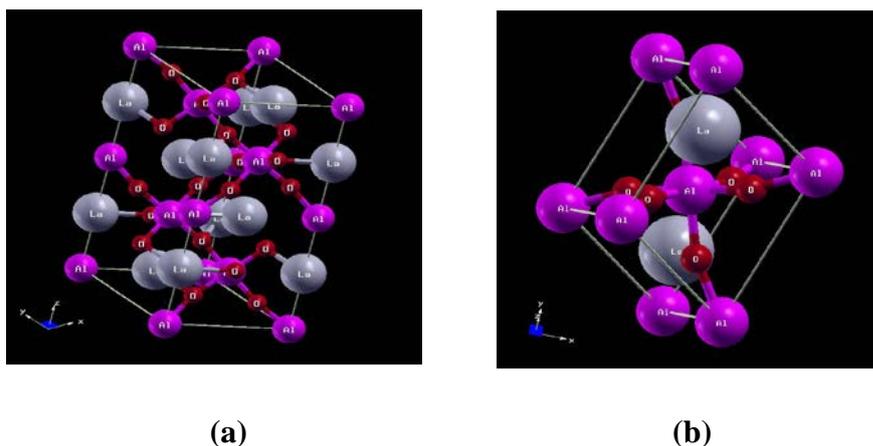


Figure. I.7: La structure rhomboédrique

Aluminate de lanthane se présente, à température ambiante, sous forme rhomboédrique ($a = b = 5,365 \text{ \AA}$ et $c = 13,11 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $\overline{\mathbf{R3C}}$ (Figure. I.8). Sa structure subit une transition de phase au-dessus de $544 \text{ }^\circ\text{C}$ en devenant cubique de type pérovskite $\text{Pm}\overline{3}\text{m}$ [10-11]. L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de 5° suivant la direction [111]. A température ambiante, sa maille peut être considérée comme pseudo-cubique de paramètre $a = 3,792 \text{ \AA}$ avec un angle $\alpha = 90,096^\circ$. Le composé massif présente une alternance de plans polaires $(\text{LaO})^+$ et $(\text{AlO}_2)^-$.

Les substrats de LaAlO_3 ont la particularité de présenter des domaines de macles de grandes dimensions provenant de la structure rhomboédrique. Au-dessus de 544°C , ces macles disparaissent lors de la transition vers la phase cubique, puis d'autres réapparaissent lors du refroidissement.



(a)

(b)

Figure. I.8. Structure rhomboédrique hexagonal (a maille conventionnelle et b mailles primitives)

I.1.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est **Pnma** 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 $c \sim 2a'$ [12].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc. [13].

I.1.5.4. 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'une Pseudo- maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [14].

I.1.5.5. Polymorphisme

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** ↔ **Tétraгонаle** ↔ **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.

I.1.6. 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 : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$... etc.

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

I.1.7. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de **A** ou 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 [13].

I.1.7.1. 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.1.7.2. 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.9 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : 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 autre 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.

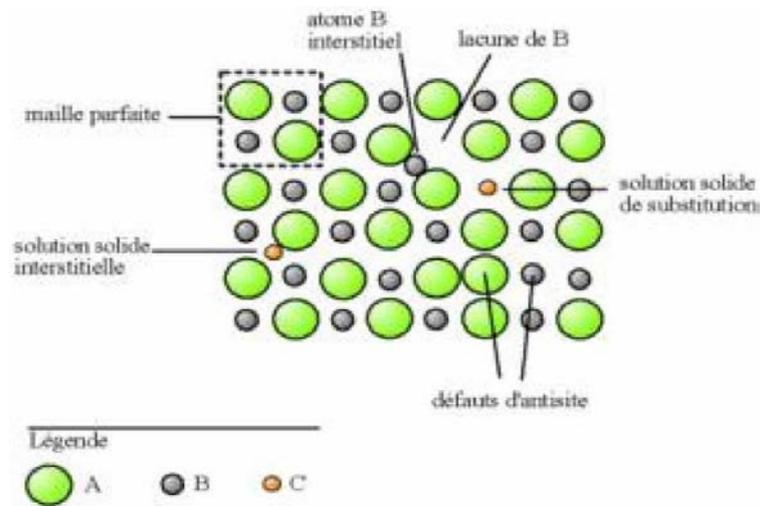


Figure. I.9: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.1.7.3. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques (figure I.10).
- **Défaut de Frenckel** : 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 (figure I.11).
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle «amas» ou de «complexes».

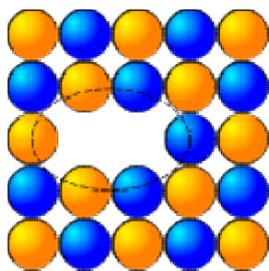


Figure I.10: Image d'un défaut de Schottky

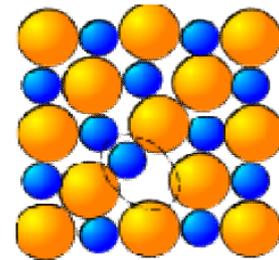


Figure I.11: Image d'un défaut de Frenkel

I.1.7.4. 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.1.7.4. 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.

I.2. Propriétés et applications des matériaux pérovskites

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. [14-15].

Cependant, le rendement photocatalytique de ces matériaux a été rarement signalé jusqu'à ce jour par les journaux. Parmi les divers photos catalyseurs 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 répandues, en raison de son exceptionnelle propriétés optiques et électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photo corrosion [16-17]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de largeur de bande interdite (3,2 eV) de TiO_2 [17]. Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer TiO_2 , la technique de TiO_2 oxydation photo catalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photo catalyseur. Dong et al. [18] et Yin et al. [19] ont rapporté dans certains journaux sur l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, LaAlO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels qu'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [20-21].

I.2.1. 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 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.

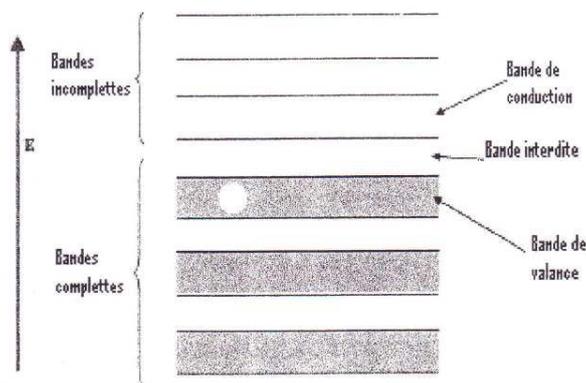


Figure I.12 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur

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 [22]. Elles ont révèlè un rôle électrocatalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

I.2.2. Propriétés catalytiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensibilisées 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 (chimiosorbe 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). Arai 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 45000-50000h⁻¹), LaMnO_3 (579°C) et LaFeO_3 (571°C) ont aussi des bonnes activités.

I.2.3. Piles à combustible

L'intérêt grandissant pour le respect de l'environnement et la vision des stocks limités des énergies fossiles nous poussent à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à perfectionner celles déjà existantes comme l'énergie créée par les piles à combustible.

Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur.

I.2.3.1. 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 [23]. 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.

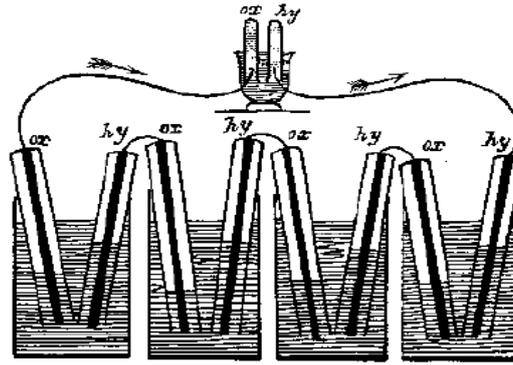


Figure .I.13: Piles à combustible de Sir William Grove

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[24]. 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. A 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 une « stack » (ou module) comme illustré à la (Figure. I.14).

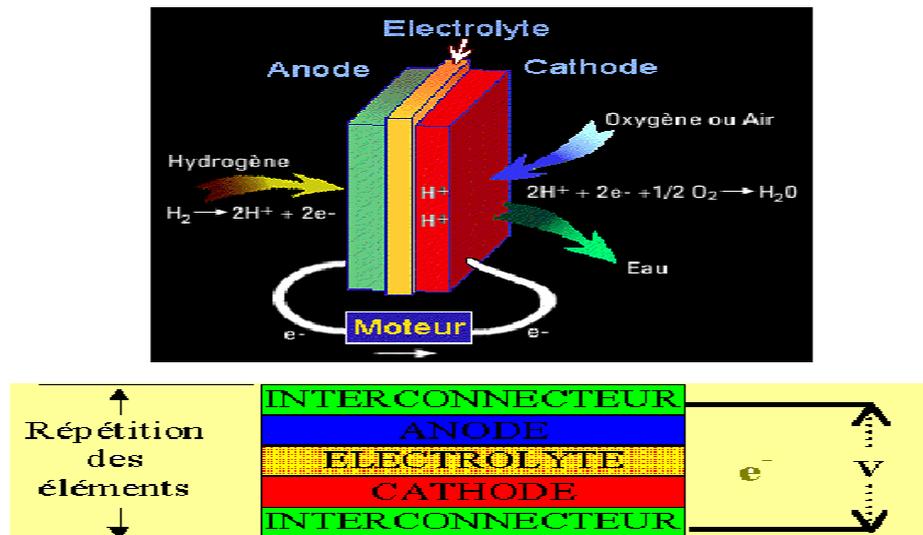


Figure .I.14: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

I.2.3.2. 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 [25].

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%).

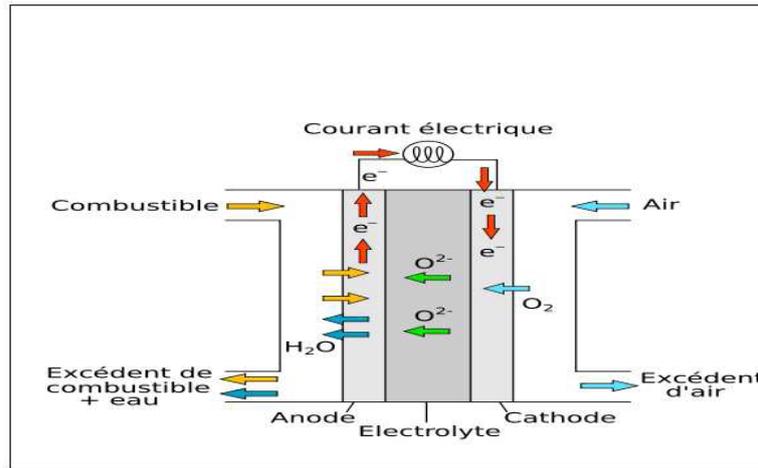


Figure .I.15: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté sur la Figure.1.15.

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 :



I.2.3.3. 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

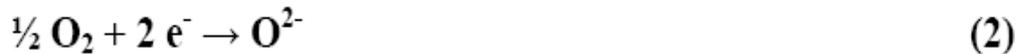
rare et **B** un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes 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 ($10\text{-}15 \text{ S.m}^{-1}$) 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.

I.2.3.3. 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.15. Et peut-être résumé par la réaction (4) selon la notation de Kröger et Vink [26].



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.

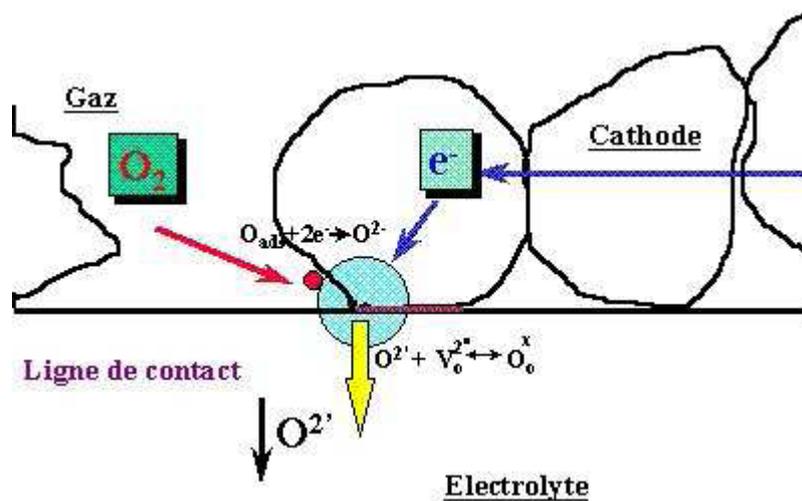


Figure. I.16: Point triple (TPB).

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [27-28].

I.2.3. 4. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

Ainsi que détaillé à la figure I.16, 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.17).

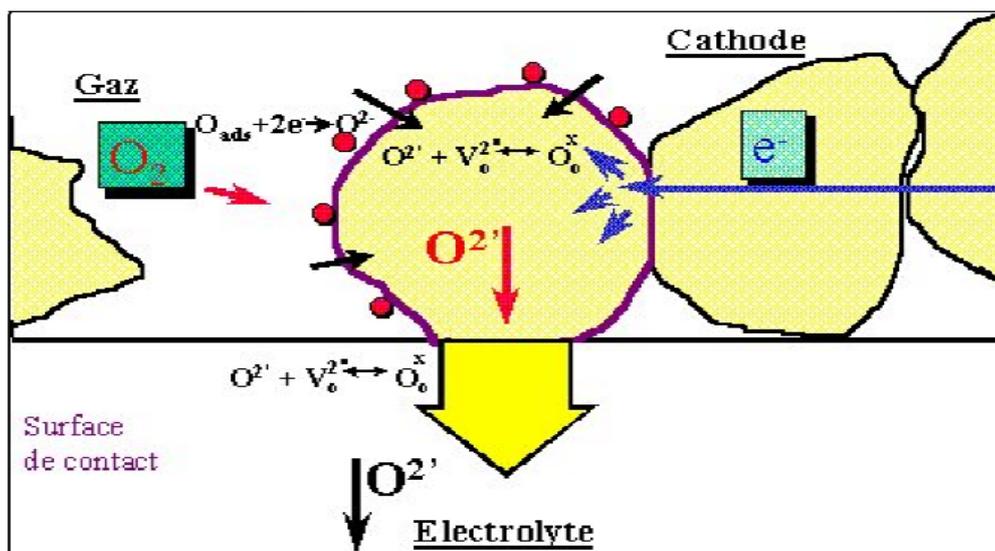


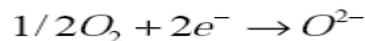
Figure I.17: Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes

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 électrocatalytiques 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, ext.). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $LaCrO_{3-\delta}$. Récemment, de nouveaux matériaux de structure pérovskite.

I.2.3. 5. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène [29].

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



Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.18. [30]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

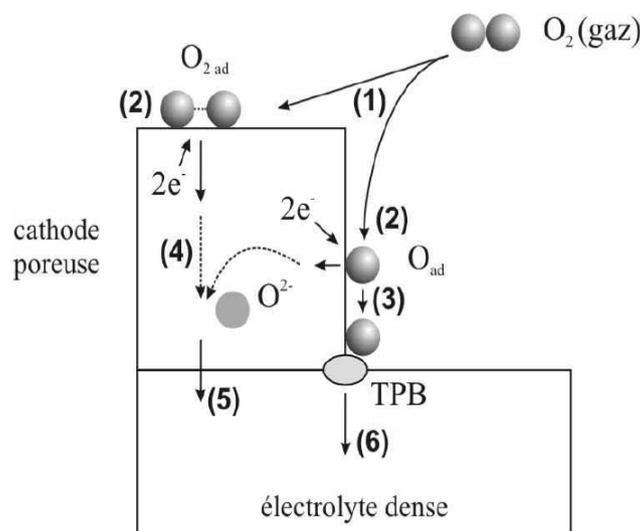


Figure. I.18: Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte

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 [31] :

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.

Références bibliographiques

- [1] R. M. Hazen, perovskites, *Sci. Am.* (6) 52-61(1988).
- [2] R. H. Mitchell, *Perovskites modern and ancient*. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) Almaz Press.
- [3] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 581.
- [4] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 (1926)
- [5] E. Boucher (2002). Thèse doctorat, Université de Lyon, N°02 ISAL 0088.
- [6] K. Kakegawa, J. Mohria. *Sild State. Communication* 24(1977)769-772.
- [7] L. Pauling. *The nature of chemical bonds*. New York: Cornell University Press (1967) 267.
- [8] Smyth, D. M., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors*, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 18, 1-3(1989) 355-375.
- [9] E.J Baran, P J Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [10] S. Geller and V.B. Bala. *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth aluminates*. *Acta Cryst.*, 9(1956) 1019.
- [11] S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, and al. *Influence of the ferroelastic twin domain structure on the 100 surface morphology of LaAlO₃ HTSC*.
- [12] S.Geller, E.A.Wood, *ActaCrystallogr.* 9 (1956) 563.
- [13] O.MDller, R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [14] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 88.
- [15] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc* 125 (2003) 15718.
- [16] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [17] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [18] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2093.
- [19] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12790.
- [20] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 239.

- [21] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 269.
- [22] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ singlecrystals. Journal of Applied Physics.90, 7 (2001) 3471-3475.
- [23] GROVE W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum.Philosophical Magazine and Journal of Science 14(1839) 127-130.
- [24] MINH N., Q.Takahashi T. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science Ltd, Amsterdam. Lausanne. New York. Oxford. Shannon .Tokyo (1995).
- [25] Interconnects, K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, vol 4 (1995) 1073- 1054.
- [26] F.A. Kröger ,H.J. Vink, Solid State Physics, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press, (1956).
- [27] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, Ionics 8 (2002) 155.
- [28] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, Solid State Ionics, 167(2004) 17.
- [29] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, Solid State Ionics31-37(2000) 136.
- [30] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbristrit, D, J. Eur. Ceram. Soc21 (2001) 1805-1811.

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ÉLABORATION ET

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre, j'aborderai les principales méthodes de préparation et parmi elles, celles que j'ai utilisé dans ce travail. Ensuite je décrirai un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations.

II.1.Méthodes de préparation des oxydes mixtes

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites.

Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèque.

L'effet du mode de synthèse a été mis en évidence lors d'études sur les pérovskites

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Bell et al [1] et $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [2] Royer et al. Ces travaux ont montré que le choix du mode de synthèse affecte l'activité catalytique des pérovskites pour l'oxydation du méthane. Il est possible de classer les modes de synthèse selon les réactions observées lors de la préparation [3-4]: les réactions à l'état solide et les réactions à l'état liquide.

II.1.1. Réaction à l'état solide

II.1.1.1. Méthode céramique

La synthèse des oxydes (pérovskites) par voie céramique 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 assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs

Inconvénients [5-7] :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie

- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

II.1.1.2.Méthode par micro-ondes

Plus récemment, une nouvelle méthode par les micro-ondes a été développée par Panneerselvam et al[8]. Celle-ci fonctionne par irradiation (2.45 GHz) d'un mélange de précurseurs oxydes pendant 3 à 10 minutes Une série de pérovskite LaMO_3 (M = Co, Cr, Ni) a ainsi été réalisée. Même si les températures atteintes atteignent 1300°C pendant un court laps de temps, les cristaux obtenus sont nanométriques.

Cependant aucune information concernant les surfaces spécifiques de ces composés n'a été donnée par les auteurs. Ainsi il est difficile de savoir si ce mode opératoire permet la synthèse de catalyseurs possédant une surface spécifique suffisamment élevée.

II.1.2.Réaction à l'état liquide

Les réactions à l'état liquide regroupent la majeure partie des voies de synthèse de pérovskite. De nombreuses variantes de ces modes opératoires existent, ici seules les méthodes les plus répandues seront présentées.

II.1.2.1.Méthode par coprécipitation

Ce procédé est le plus ancien dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La coprécipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. 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. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température

II.1.2.2.méthode par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années. Elle consiste à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

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

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [9]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

II.1.2.3.Méthode 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.

II.2. Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes;

II.2.1. 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.

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 [10].

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 supply**linse qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.(Figure II.1).



Figure II.1: Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse

II.2.2. Diffraction des rayons X

II.2.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [11]. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

II.2.2.2. le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est :

$2d \sin\theta$ (figure II.2). D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

Où:

d : distance interatomique

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

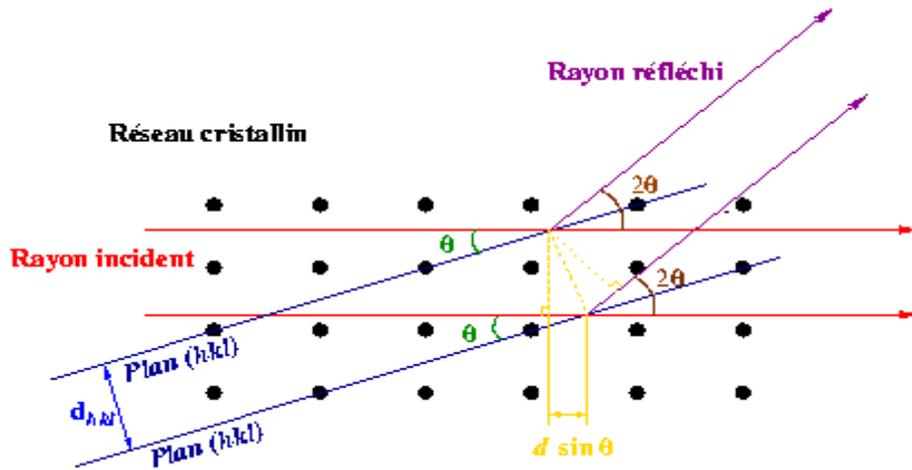


Figure II. 2 Diffraction des rayons X.

II.2.2.3. La méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X puis d'enregistrer l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue est appelée le diffractogramme (diagramme de diffraction).

L'échantillon utilisé est une poudre cristallisée très finement broyée contient un très grand nombre de monocristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0.01 mm à 0.001 mm (figure II.3).

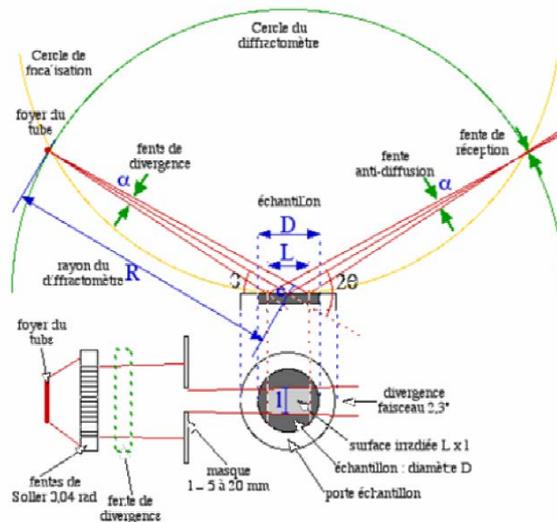


Figure II. 3 Appareillage de la méthode des poudres.

II.2.2.4. Technique de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg-Brentano. Le faisceau des rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Le détecteur effectue une rotation 2θ tandis que celle de l'échantillon est θ .

Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse, la figure II.4 montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique .

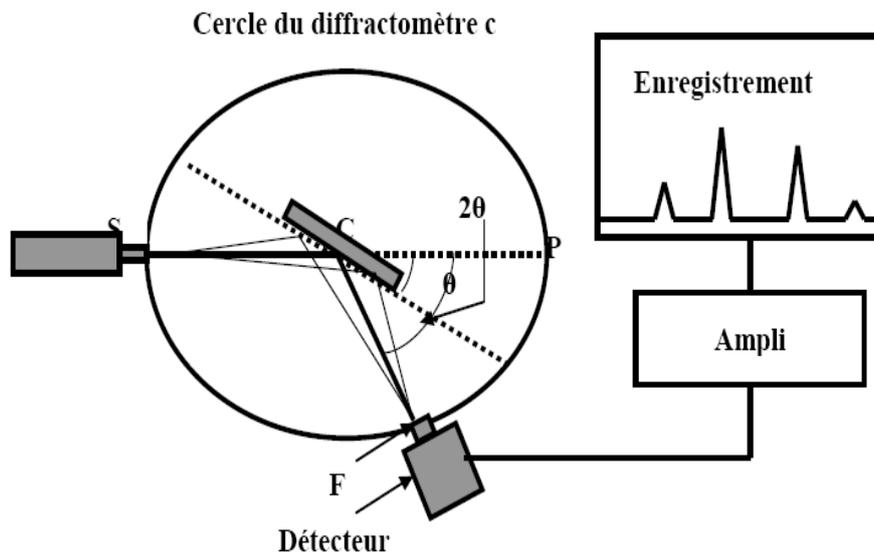


Figure II.4. : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

II.2.2.5. Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité.

II.2.2.6. Conditions opératoires

Dans notre étude, l'analyse radio cristallographique des échantillons a été réalisée à l'aide du diffractomètre de marque BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui était installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.

Ce diffractomètre est caractérisé par une source X des rayons produits par une anticathode de cuivre Cu K α ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ et alimenté par un générateur fonctionnant sous 40KV et 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour l'affinement des paramètres de maille est le programme CELREF.

➤ Celref :

Celref est un logiciel qui permet d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre. Le programme permet de choisir graphiquement ou automatiquement les raies et les indices de Miller correspondants. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles vas 'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës. Puis après affinement et simulation du programme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté est levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation.

II.2.2.7. Détermination de la taille moyenne des cristallites

II.2.2.7. 1. La méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer [12] permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

D: Taille moyenne des cristallites en \AA

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

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

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée ne diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures pérovskites puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 S qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

II.2.4. Analyse granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres ainsi d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution, les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).

La technique de mesure est basée sur différentes types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000G (figure II.5.). Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 μm . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.



Figure II .5 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000

II.2.5. 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.

Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (Figure II.6).

Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.

Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [13].

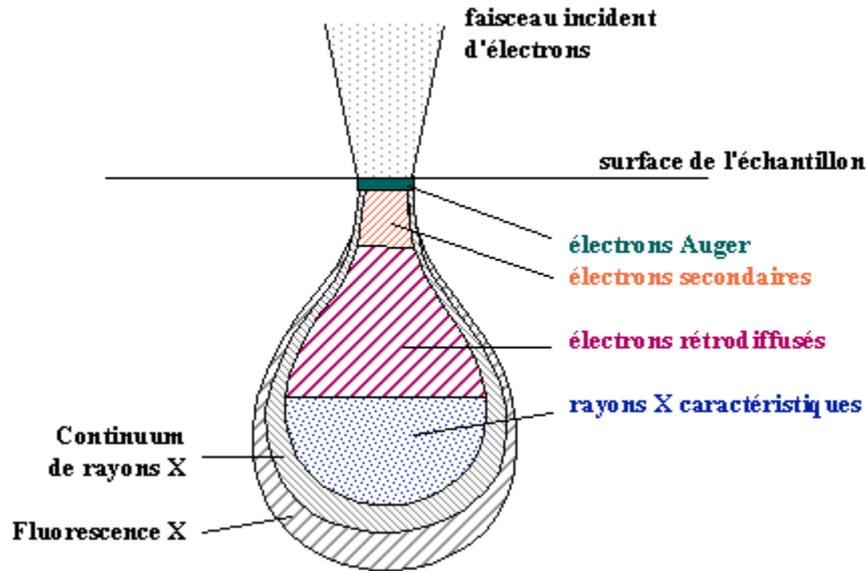


Figure II.6 Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

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 [14].

L'appareil utilisé dans notre travail pour observer nos nanoparticules est un **JEOLJSM.6390LV** (Figure II.7).



Figure II.7: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390LV

II.2.6. 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, la chronoampérométrie, correspondant à une électrolyse à potentiel imposé, représente également une méthode de choix, notamment pour l'étude de réactions chimiques couplées [15].

II.2.6.1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

II.2.6.1.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [16]. 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.8) ci-dessous.



Figure II.8 : 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.9), 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) :

$$E = E_i \pm rt$$

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.

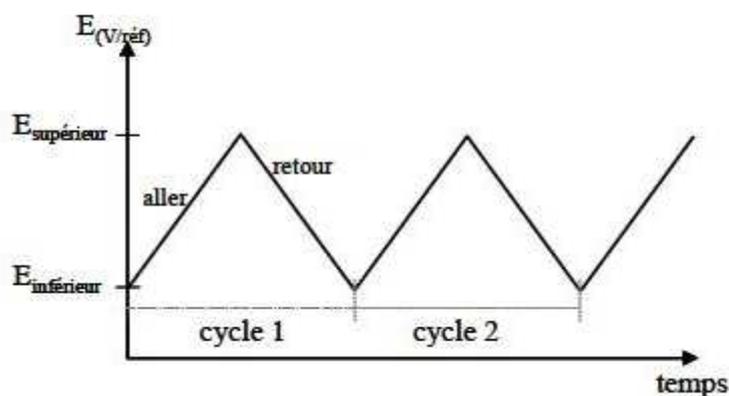


Figure.II.9 : Évolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques Figure (II .10), rend compte des caractéristiques du système étudié.

Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible.

Sur la Figure (II .11).Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

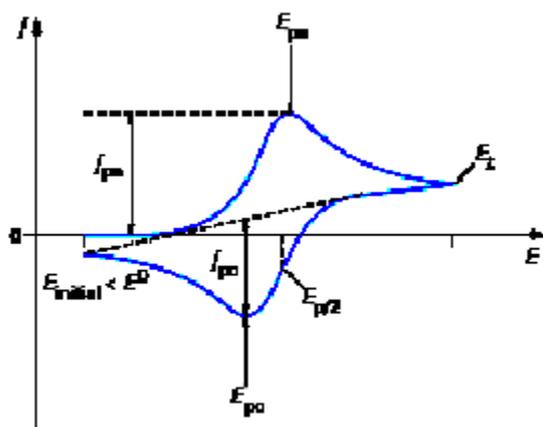


Figure II.10: Allure générale d'un voltampérogramme

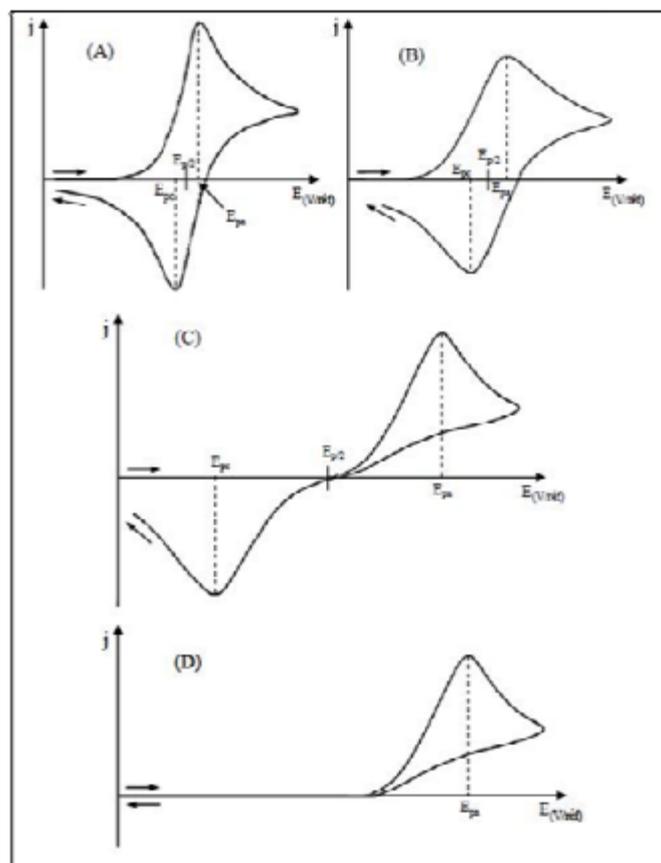
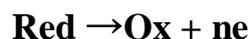


Figure II.11 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)

Les conditions expérimentales de mise en 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 électroactives 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 $(K/\pi t)^{1/2}$ (**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.

II.2.6.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_P=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log } V_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique sur le mécanisme de la réaction à l'électrode :

- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge [17].

II.2.6.3. Étude 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 [18]. La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n.F.A.C.\sqrt{\frac{D}{\pi.t}}$$

Où:

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molécule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

D = coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C = concentration ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la **figure.II.12**.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

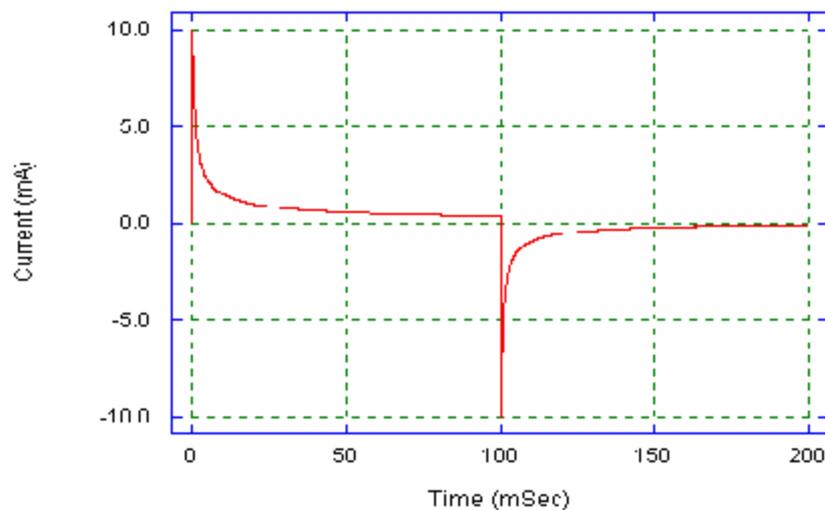


Figure.II.12 : Évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites. La chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

Références bibliographiques

- [1] Bell, R.J.; Millar, G.J. & Drennan. "Influence of Synthesis Route on the Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ " *Journal of Solid State Ionics*, Vol. 131, No. 3, 4(2000) 211-220.
- [2] Royer, S.; Berube, F.S. & Kaliaguine, S. "Effect of the Synthesis Conditions on the Redox And Catalytic Properties in Oxidation Reactions of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 282, No. 1-2(2005)273-284
- [3] T.Twu, PKGallagher, L.G.Tejuca, J.L.G.Fierro, "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides", MarcelDekker, New york, (1993).
- [4] L.G.Tejuca, J.L.G.Fierro, *adv.Catal*, 36(1989) 237.
- [5] L .Smart et E.Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997)
- [6] A .Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France), (1989)
- [7] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [8] Panneerselvam, M., Agrawal, A., & Rao, K. J. "Microwave sintering of MoSi_2 -SiC composites". *Materials Science and Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, 356(2003) 267-273.
- [9] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « *Comprehensive treatise of Electrochemistry*», Ed Plenum press New York (1982).
- [10] A.G.Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002)
- [11] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [12] R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 169.
- [13] Toufik Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'universitéLouis Pasteur, Strasbourg (France), (2007)
- [14] S.Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).

- [15] M. Diafi «Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium». Thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. (2013).
- [16] Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèse matériau. Institut national de science appliquée (1992)p 240.
- [17] R .Nicholson. I. Schain; J.Anal.chem.36 (1964)706.
- [18] H.H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J.Bard; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

Chapitre III

ÉLABORATION ET

CARACTERISATION PHYSICO-

CHIMIQUE DES POUDRES DU

SYSTEME $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

III.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique et la microstructure. L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés. Bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site atomique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confèrent aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables.

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement la nature des ions A et B et de leur état de valence [2-5], bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalent peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs (transport d'oxygène, transfert d'électron...etc.) [6-10].

Des recherches approfondies ont été effectuées pour élaborer des poudres fines et homogènes des oxydes pérovskite à des températures inférieures à l'aide de divers procédés chimiques comprenant la réaction à l'état solide, la coprécipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freezedrying) et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [9].

La présente étude est placée dans une approche globale de l'élaboration d'oxyde pérovskite aluminates de lanthanes substitués par le nickel dans le sous réseau B à basse température et leur caractérisations ainsi que l'effet du taux de substitution dans le site B sur leurs propriétés physico-chimiques.

III.2. Travaux antérieurs

Aluminate de lanthane ($LaAlO_3$) a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières années en raison de ses variétés d'applications [11-18]. $LaAlO_3$ avec une structure de type pérovskite [19] est largement utilisé comme substrat et des tampons d'isolation électrique pour le dépôt des films supraconducteurs à haute température en raison de son facteur de qualité élevé [12, 16]. Son utilisation en tant que matériau diélectrique de grille a également été étudiée [20,21]. En outre, la poudre $LaAlO_3$ a été étudiée en tant que catalyseur pour le couplage oxydatif du méthane et de l'hydrogénation et hydrogénolyse d'hydrocarbures en raison de sa haute activité catalytique [11]. Aluminate de lanthane a été généralement préparé par un procédé de réaction à l'état solide à température supérieure à 1550 °C [19,22-24]. La formation de la phase cristalline $LaAlO_3$ a été exercée par chauffage de l'échantillon à 1600 °C puis réchauffage à 1750 °C pendant 3 h. La préparation d'un disque de tampon de $LaAlO_3$ d'épaisseur 123 nm par pulvérisation magnétron radiofréquence a également été rapportée par Sung et al. [22]. Bien que la réaction à l'état solide est très simple, ce processus n'est pas entièrement satisfaisant en raison de plusieurs inconvénients comme l'introduction d'impuretés lors du frittage, la température de réaction élevée, limite de la réaction complète de l'oxyde et de l'homogénéité chimique, de grandes tailles de particules et une faible capacité de frittage [25, 26]. Par conséquent, des investigations approfondies ont été réalisées pour la préparation des poudres plus fine et plus homogènes à des températures inférieures à l'aide de divers procédés chimiques. Vidyasagar et al. ont obtenu des poudres pures $LaAlO_3$ par calcination du précurseur à 947 °C pendant 12 h dans l'air par voie solution d'urée. Des poudres purs $LaAlO_3$ ont été synthétisées en utilisant le polyacrylamide à 860 °C par Douy et Odier [27]. Lux et al. [28] ont également tenté de préparer des poudres $LaAlO_3$ par une technique aérosol-four, à l'aide des sels de lanthane et d'aluminiums soluble dans l'eau et la température du calcination entre 1200 et 1500 °C où la formation de $LaAlO_3$ a été signalé comme étant partielle et l'échantillon contient encore La_2O_3 et Al_2O_3 . En outre, Taspinar et Tas [24] ont également rapporté des poudres de $LaAlO_3$ pur synthétisées et calcinées à 750 °C pendant 16 h, en utilisant un procédé combustion auto-propagée à partir de solutions aqueuses contenant CH_4N_2O , des nitrates de lanthane et d'aluminium respectivement ainsi ils ont également synthétisé des poudres de $LaAlO_3$ purs à 850 °C par la précipitation homogène d'une solution aqueuse contenant des sels de nitrate dans CH_4N_2O [25]. Kakihana et Okubo [29] ont signalé que $LaAlO_3$ perovskite pur a été obtenu par la méthode de polymérisation de l'acide citrique et l'éthylène glycol lorsque le précurseur est traité thermiquement dans un four

à 700 °C pendant 8 heures ou à 750 °C pour 2 h. En outre, Behera et al. [30] ont produit des nanoparticules sphériques de $LaAlO_3$ par une nouvelle synthèse ultrasons assistée et combinée de gel de la solution $LaCl_3$ et $AlCl_3$ avec le déstabilisant ammoniac. D'autre part le mécanisme de formation des poudres de $LaAlO_3$ à partir de l'hydroxyde d'aluminium et l'oxyde de lanthane à l'aide d'un processus d'évaporation a été étudié par Danchevskaya et al. [31]. Ils ont démontré que la $LaAlO_3$ est formé par les substances cristallines intermédiaires $LaOOH$ et $La(OH)_3$.

Récemment, Li et al. [25]; Nair et al. [32]; et Kuo et al. [18-35] ont utilisé la méthode de coprécipitation pour synthétiser $LaAlO_3$ pur en utilisant la solution mixte de NH_4OH et calciné à 700, 800 et 1000 °C, respectivement. Cependant, la synthèse de monoaluminate du lanthane a été rarement rapportée en utilisant un mélange d'hydroxyde de sodium comme agent de précipitation de base. Dans la présente étude, les poudres nanocristallines $LaAlO_3$ ont été synthétisées avec succès en utilisant la solution mixte de $NaOH$.

Les propriétés physico-chimique et électro-catalytique de $LaAlO_3$ ont été significativement affectées par l'addition des cations aliovalents [36-47]. La possibilité d'utiliser des matériaux à base d'aluminate comme électrolytes pour SOFC a également été suggéré par Iwahara et ses collaborateurs [45]. Ces dernières années, des recherches approfondies ont été effectuées pour préparer des poudres fines et homogènes de $LaAlO_3$ substitué à des températures inférieures à l'aide de divers procédés chimiques. Les séries de catalyseurs de type pérovskite $La_{1-x}M_xAlO_3$ ($M = Na, K, Ca, Ba, x = 0,1$) et $LaAl_{1-x}M_xO_3$ ($M = Li, Mg, x = 0,1$) ont été préparés à partir de précurseurs citrate [48, 49] et calcinés à 800 °C pendant 5 h qui présentent une structure pérovskite rhomboédrique ont été signalés par Spinicci et al [50], de plus Ciambelli et al. [51] ont obtenu $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pure par calcination des poudres précurseurs à 800 °C pendant 5 h, par procédé citrate [49]. En outre, la formation des solutions solides de $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) en utilisant la méthode citrate ont été étudiés par Cimino et al. [52].

Récemment Parvary et al. et Moradi et M. Parvary [53,54] ont proposé la méthode sol-gel pour produire les poudres $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ pures par calcination des précurseurs à 750 °C pendant 4 h, en utilisant l'acide propionique en tant que solvant, avec des valeurs de x variant de 0 à 1 avec 0,2 intervalles suivants les méthodes développées dans [55]; le point critique de cette méthode est la décomposition des anions nitrates avec violente production de NO_2 qui est particulièrement observés dans des préparations à grande échelle lors de l'évaporation du solvant.

À cet égard, cette méthode est encore plus dangereuse que la voie originale basée sur la citrate en raison de la présence d'acide propionique à la place de l'eau.

Malheureusement, toutes ces méthodes sont complexes ou coûteuses, ce qui limite leurs applications à grande échelle. La méthode de coprécipitation est une méthode simple pour la synthèse des nanopoudres [56], peu coûteuse, aucuns déchets de pollution pour l'environnement par rapport à la voie sol-gel.

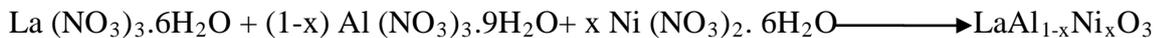
III.3. Synthèse et caractérisations structurale et microstructurale des poudres d'oxyde $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$.

III.3.1. Synthèse des poudres par coprécipitation

La méthode de coprécipitation des hydroxydes est basée sur la précipitation simultanée des sels précurseurs l'objectif étant d'obtenir un coprécipité homogène ; une agitation soutenue est donc nécessaire pour réaliser une répartition aléatoire des précurseurs dans le précipité. Nous avons choisi de précipiter les précurseurs par la soude NaOH (12N) et le pH de coprécipitation est généralement déterminé à partir des cations utilisés.

Nous présentons ici la démarche de préparation des poudres $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) :

- Les précurseurs métalliques utilisés pour élaborer les aluminates du lanthane pures et substituées sont des nitrates hydratés de Lanthane, aluminium et nickel : $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Les nitrates sont dissous dans 25 ml de l'eau distillée séparément.
- Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques selon l'équation bilan de la synthèse de pérovskite :



- on ajoute goutte à goutte de l'agent précipitant (La soude 12N) au mélange sous agitation pendant 2h en ajustant la valeur souhaitée du PH (voir tableau III.1).
- Après deux heures d'agitation ("mûrissement" du précipité), la solution est filtrée de façon à éliminer le surnageant par centrifugation, le coprécipité est ensuite lavé à l'eau distillée à 4 reprises puis avec de l'éthanol à deux reprises.
- Le précipité est séché à 110 °C durant une nuit.

- La poudre obtenue est légèrement broyée puis calcinée à température 700 °C pendant 6h afin d'obtenir la poudre cristallisée.

Les quantités choisies des sels précurseurs pour 4g de solide en fonction du pH de précipitation sont résumées dans le tableau III.1

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres de la série $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ est représenté sur la figure III.1.

Tableau III.1: Quantités des sels précurseurs pour 4g de solide en fonction du pH de coprécipitation.

Oxyde	m La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O (g)	m Al (NO ₃) ₃ .9H ₂ O (g)	m Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	pH
LaAlO ₃	8,0982	7,01571	0	9.30
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	7.9798	6.2218	0.5359	10.81
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	7.8648	5.4508	1.0562	10.84
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	7.75312	4.70172	1.5620	10.90
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	7.6444	3.9736	2.0534	11.10
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	7.5389	3.2656	2.5315	11.25
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	7.4363	2.5769	2.9964	11.35

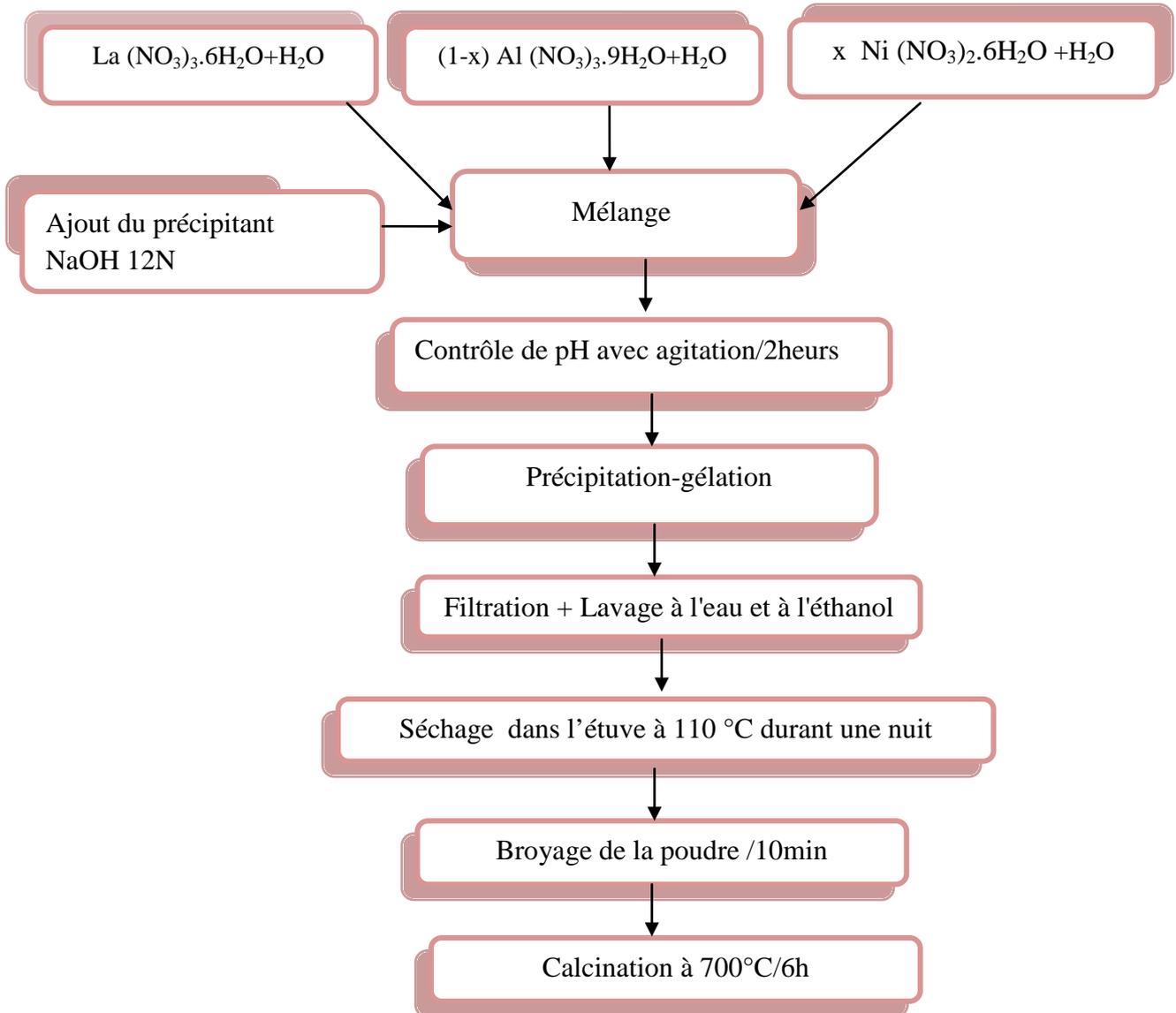


Figure III.1: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par coprécipitation.

III.3.2. Caractérisations structurale des poudres d'oxyde $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$

III.3.2.1. 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 du précurseur $LaAlO_3$ et $LaAl_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ obtenues après séchage à l'étuve à 110 °C, durant une nuit sont superposées sur la figure III.2 et III.3, 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°C/min. Pour une masse initiale de 50 mg, les résultats obtenus pour les composés précurseurs sont représentés sur la figure III.2 et III.3

■ $LaAlO_3$

Dans la figure III.2, la courbe TG montre la première perte de poids à 330 °C (18,80%) peut être attribuée à la perte de l'eau aussi à la décomposition et l'élimination du nitrate de sodium dans la poudre de précurseur. La seconde perte de poids (8,8%) entre 400 et 520 °C est principalement due à la déshydratation des hydroxydes d'aluminium et de lanthane. La perte de poids entre 520 et 750 °C avec un plateau clair est probablement due au réarrangement de ces oxydes afin de former la pérovskite $LaAlO_3$. Une petite perte de poids entre 750 et 790 °C correspond à la formation de l'oxyde.

La courbe ATD sur la figure III.2 révèle également deux principaux événements endothermiques à 130 et 490 °C, respectivement. À la température inférieure à 130 °C est associé à la perte de l'eau résiduelle à partir des poudres de précurseur lavées [30].

Le second pic endothermique à 490 °C est attribué à la décomposition des hydroxydes de lanthane et d'aluminium. Un pic apparent exothermique à 790 °C est dû à la formation du cristal $LaAlO_3$.

Kakihana et Okubo [29] ont synthétisé les poudres de $LaAlO_3$ par voie polymérisation in situ utilisant de l'acide citrique et de l'éthylène glycol, ils n'ont trouvé aucun pic exothermique apparent correspondant à cristallisation de $LaAlO_3$. D'autre part, Taspinar Tas et [24] ont rapporté que la température de cristallisation de la $LaAlO_3$ mesuré par ATD est 992 °C pour les poudres précurseurs préparés par le procédé de précipitation homogène; ainsi que Kuo et al [11,35] ont indiqué que la température de cristallisation de $LaAlO_3$ mesuré par ATD est 810 °C pour les poudres précurseurs préparés par un procédé de coprécipitation. La différence entre la température de cristallisation trouvée et d'autres rapports [11, 24, 29,35] peut être

causée par des voies de traitement différentes créant diverses températures de cristallisation dans les courbes ATD [11] ; en outre ils ont constaté que les changements du pic exothermique vers les températures élevées avec augmentation du taux de chauffage ce qui est démontré par Kuo et al. Ce phénomène suggère que les ions de lanthane et d'aluminium sont réarrangés de manière irrégulière dans le réseau périodique du cristal en croissance. Lorsque la vitesse de chauffage augmente le réarrangement est retardé vers les hautes températures [35].

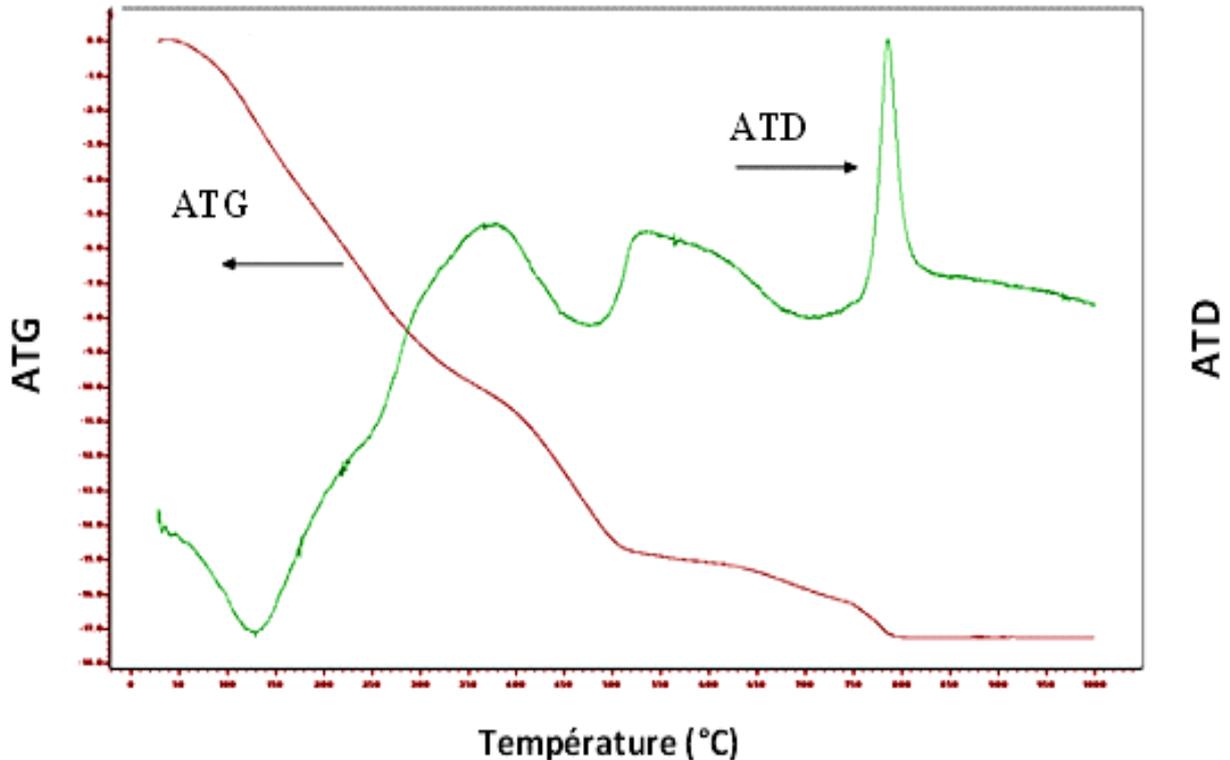


Figure III.2: Courbes thermogravimétriques et différentielles du précurseur de $LaAlO_3$

■ $LaAl_{0.8}Ni_{0.2}O_3$

Dans la figure III.3, la courbe TG montre la première perte de poids au-dessous de 140 °C (9,09%) correspond à la désorption d'eau chimisorbée. La seconde perte de poids entre 140 et 320 °C (20,45%) peut être attribuée à la décomposition des nitrates de sodium dans la poudre de précurseur, en accord avec les rapports précédents [57-58].

La troisième perte du poids (50%) entre 320 et 520 °C est due principalement à la formation d'oxydes de La, Al et Ni par déshydratation des hydroxydes de lanthane, d'aluminium et de nickel, ce résultat est en accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs [58- 61].

La perte de poids (15,91%) entre 520 et 760 °C peut être attribuée au réarrangement de ces oxydes afin de former la pérovskite $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, ceci en accord avec les résultats de DRX (Figure III.9). La perte de poids finale (4,54%) entre 760 et 780 °C est probablement due à la formation de solide cristallisé.

Le comportement de décomposition thermique associé à des effets endothermique et exothermique est montré sur la courbe ATD (Figure III.3), révèle que la première étape de décomposition est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée et chimisorbée qui est corrélée par un large pic endothermique au-dessous de 140 °C. Un faible pic exothermique à environ 320 °C est attribué à la décomposition des hydroxydes de lanthane, aluminium et de nickel. Le pic exothermique à 780 °C est dû à la formation du cristal $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Ce dernier pic exothermique attribué à la formation de solide cristallisé a également été trouvé pour LaAlO_3 synthétisés par la voie de coprécipitation [62,63].

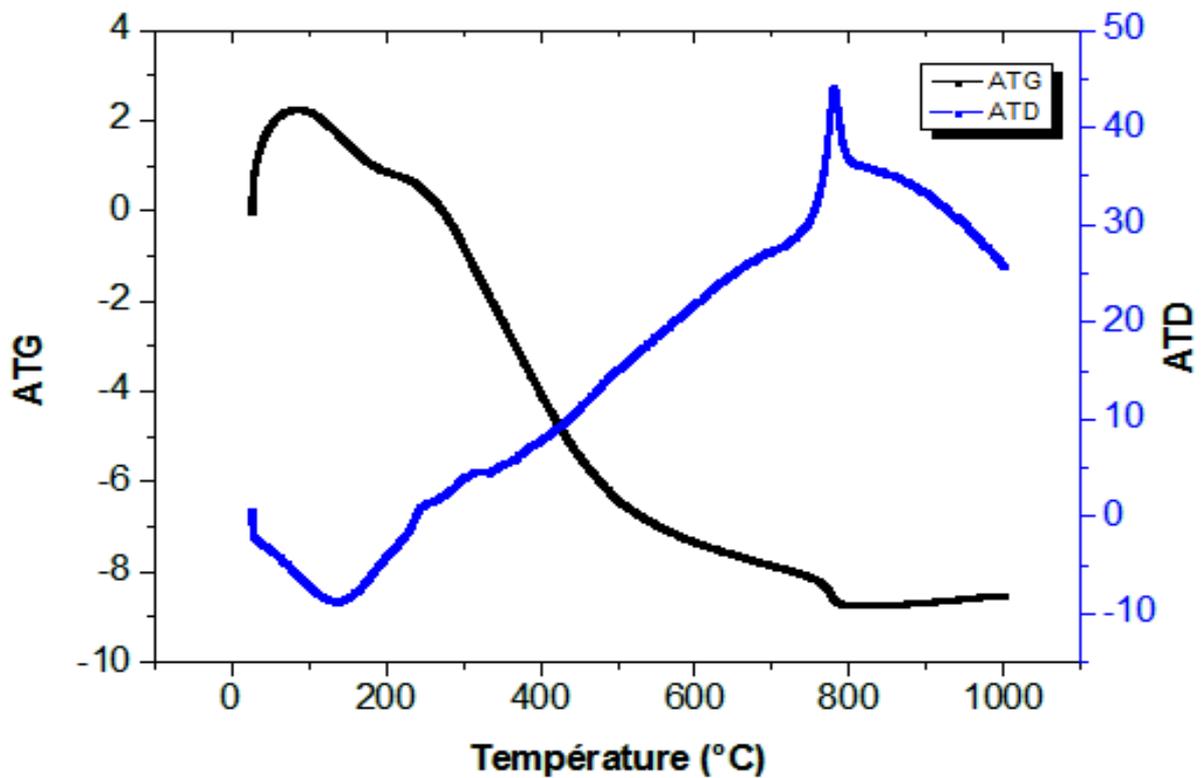


Figure III.3: Courbes thermogravimétriques et différentielles du précurseur de $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

III.3.2.2. Analyse par Diffraction des rayons X

III.3.2.2. 1. Identification des phases et détermination des paramètres cristallins

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins. Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du logiciel EVA, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon. Les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciel d'affinement appelé celref3.

Les diagrammes de diffraction des Poudres $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) obtenus par la méthode de coprécipitation après calcination à 700 °C pendant 6h enregistrés et reportés dans la figure III.4, révèlent que tous les échantillons $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont une structure de type pérovskite sans phase secondaire détectable; par conséquent, tous les principaux pics de diffraction ont pu être indexés dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3C (n°167), en excellent accord avec la fiche ASTM JCPDS 31-0022. Ce résultat indique que la structure pérovskite est bien entretenue après substitution.

En outre, les poudres préparées par le procédé de coprécipitation avec un taux de nickel x variant de 0 à 0,6 pour 0,1 d'intervalles présentent une structure similaire par rapport aux mêmes poudres préparées par la méthode sol-gel rapporté par M. Parvary et al [53] et P.Moradi et M. Parvary [54], avec les valeurs x variant de 0,1 à 0,9 avec 0,2 d'intervalles.

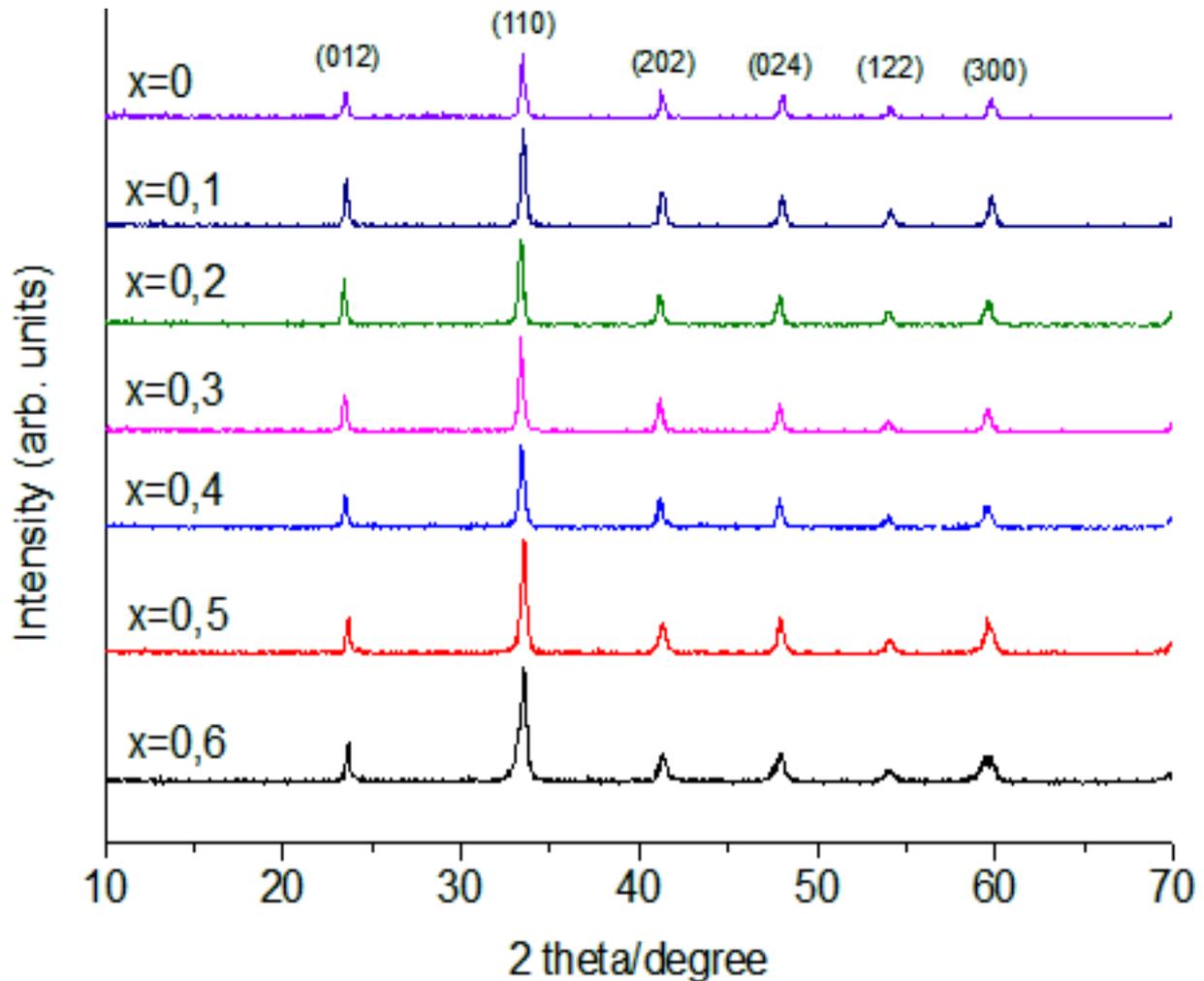


Figure III.4: Diffractogrammes des pérovskites de type $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$).

Autrement un zoom dans le domaine angulaire [$33,1^\circ - 33,5^\circ$ (2θ)] dans le Diagramme DRX, montre la raie de diffraction la plus intense (110) qui se déplace régulièrement vers les bas angles avec l'augmentation des valeurs de x et l'élargissement de la zone peuvent être attribués à l'évolution progressive de solutions solides $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ voir "Figure III.5".

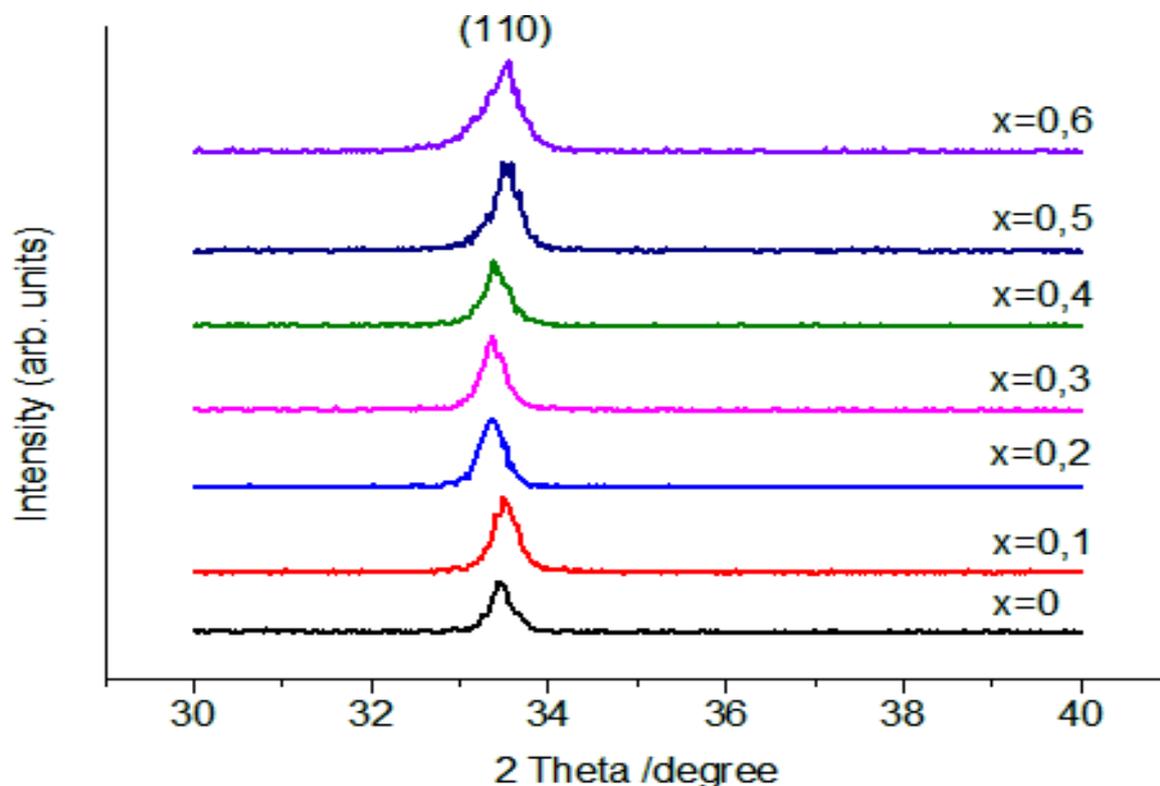


Figure III.5: Évolution de position de la raie (110)

Les paramètres de maille des composés $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été calculés à l'aide de programme Celref version 3.0 sont regroupés dans le tableau III.2.

III.2: Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de
formule $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Teneur en nickel x	paramètres de maille(Å)		Volume(Å ³)
	a=b (Å)	c(Å)	
0	5.3640	13.1100	326.671
0.1	5.3685	13.1171	326.885
0.2	5.3695	13.1183	327.569
0.3	5.3739	13.1193	327.856
0.4	5.3764	13.1199	328.186
0.5	5.3806	13.1640	329.301
0.6	5.3817	13.2029	330.180

Nous observons que les paramètres de maille augmentent avec la teneur en Ni dans les échantillons, cette fonction est expliquée en considérant que les ions Al^{3+} sont plus petits substitués par de plus grandes espèces Ni^{2+} dans les sites octaédriques de la structure pérovskite (rayon ionique de Al^{3+} et Ni^{2+} sont égales à 0,535 et 0,69Å respectivement calculé par Shannon [66]).

Une variation linéaire du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en nickel est observée sur la figure III.6. Elle obéit à la loi de Vegard, ce qui confirme la formation de solutions solides entre ces systèmes ternaires dans toute la gamme des compositions étudiées [65]. Une observation similaire a été trouvée par Ciambelli et al. [51] dans les systèmes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) et Valderrama et al [66] dans les systèmes $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

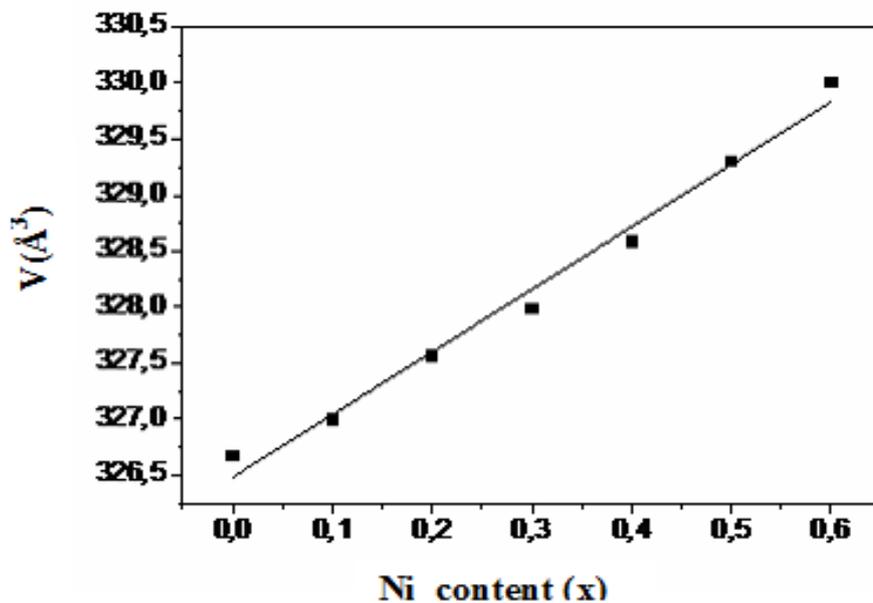


Figure III.6: Évolution du volume en fonction du taux de nickel substitué

III.3.2.2. 2. Taille des cristallites

L'identification des phases par la diffraction des rayons X repose principalement sur les positions des raies dans un profil de diffraction et dans une certaine mesure sur les intensités relatives de ces raies. Les formes des raies, cependant, contiennent des informations supplémentaires et souvent précieuses. La forme, en particulier la largeur de la raie est une mesure de l'amplitude des oscillations thermiques des atomes dans leurs sites du réseau

régulier. La diminution de la taille des cristallites peut aussi causer l'élargissement de la raie. L'équation bien connue de Scherrer explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident, ce qui permet de satisfaire la condition de Bragg pour les plans de diffraction non-adjacents. Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (spécifiée comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'intensité maximale de la raie), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée.

Les différentes tailles des cristallites dans les composés LaAl_{1-x}Ni_xO₃ sont déterminées à partir de la formule de Scherrer et sont données dans le tableau III.3.

La largeur utilisée à mi-hauteur FWHM de raie est (110). Dans nos calculs il est pris en compte l'erreur sur la position des raies et l'élargissement de la raie dû à l'appareillage.

Tableau III.3 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes LaAl_{1-x}Ni_xO₃

Oxydes LaAl _{1-x} Ni _x O ₃ 0 ≤ x ≤ 0.6	(110)		
	Position de la raie la Plus intense. 2θ(°)	Largeur à mi-hauteur. FWHM Net(°)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
LaAlO ₃	33.43	0.26739	31
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	33.40	0.2873	28.85
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	33.37	0.29185	28.40
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	33.34	0.29364	28.23
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	33.31	0.32438	25.55
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	33.28	0.34066	24.33
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	33.1	0.35067	23.62

La taille moyenne des cristallites estimées, est représentée sur la figure III.7. On constate que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel. Ceci est probablement dû à l'incorporation de Ni²⁺ dans le réseau LaAlO₃ ce qui conduit à la diminution des cristallites. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs sur les systèmes La_{1-x}Sr_xMnO₃ synthétisés par coprécipitation d'acétates [67] et par voie précurseur polymère [68] ainsi que pour La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} [69], La_{1-x}Eu_xMn_{0.9}Zn_{0.1}O₃ [70] et LaCo_{1-x}Ru_xO₃ [71] préparés par Pechini procédé sol-gel.

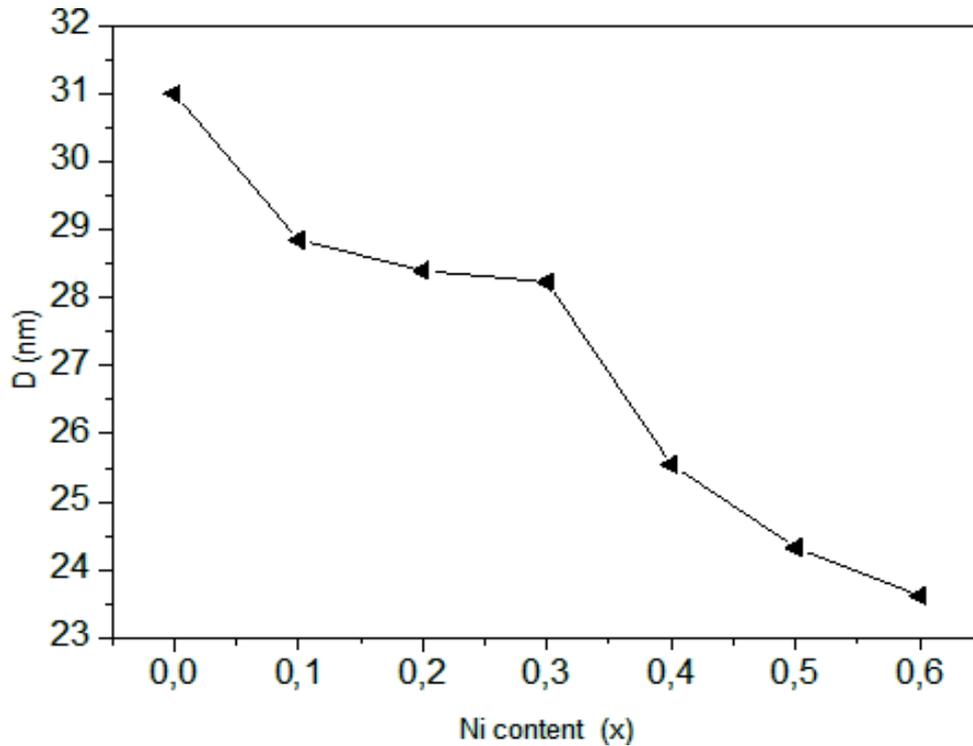


Figure III.7: Évolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

III.3.2.2. 3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en principe au fur et à mesure que la température augmente. Les figures III.8 et III.9 présentent l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour les échantillons LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ aux températures de calcination (500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C) afin de déterminer les phases en présence pour chacune des compositions.

■ LaAlO_3

La figure III.8 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de LaAlO_3 calcinées à différentes températures pendant 6 heures.

On constate que la poudre calcinée à 500 °C est toujours amorphe donc la formation de la phase désirée n'a pas commencé à cette température. L'absence de pics correspondant $\text{La}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ indique la nature amorphe des hydroxydes précipités. Après calcination à 600 °C, la phase cristalline rhomboédrique de LaAlO_3 est mal cristallisée (voir figure III.8). Les poudres de précurseurs LaAlO_3 calcinés à 700-1000 °C (Figure III.8) montrent une bonne

crystallinité, ces pics correspondent à des réflexions rhomboédriques de $LaAlO_3$ pur avec une structure de pérovskite. Ils sont en bon accord avec la fiche ASTM (JCPDS 31-0022). De plus le résultat de la figure III.8 confirme également que le pic exothermique de la figure III. 2 allant de 740 à 820 °C, est due à la formation de nanopoudres $LaAlO_3$. En outre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de précurseurs $LaAlO_3$ calcinées sont représentatives de $LaAlO_3$, et aucune réflexion des pics de La_2O_3 et de Al_2O_3 sont observés comme phases intermédiaires pour la formation de $LaAlO_3$ au cours de la décomposition thermique des poudres précurseurs même à 1000 °C [30]. Selon Kakihana et Okubo [29] qui ont souligné qu'aucune détection de La_2O_3 et Al_2O_3 ce qui implique que le mélange est presque parfait de cations constitutifs des poudres précurseurs. Ils ont également indiqué que $LaAlO_3$ n'est pas synthétisé par une réaction à l'état solide entre La_2O_3 isolé et de fines particules Al_2O_3 mais il se forme directement à partir de la poudre de précurseur amorphe sans ségrégation importante des matériaux particuliers [29]. En outre, les phases cristallines secondaires de $LaOOH$ et $La(OH)_3$ ne sont pas détectés ce qui est cohérent avec les résultats de Kuo et al [11, 37]. D'autre part des résultats contradictoires ont été rapportés par Danchevskaya et al. [31] qui ont révélé la présence des phases secondaires de $LaOOH$ et $La(OH)$ avec une prédominance de la dernière.

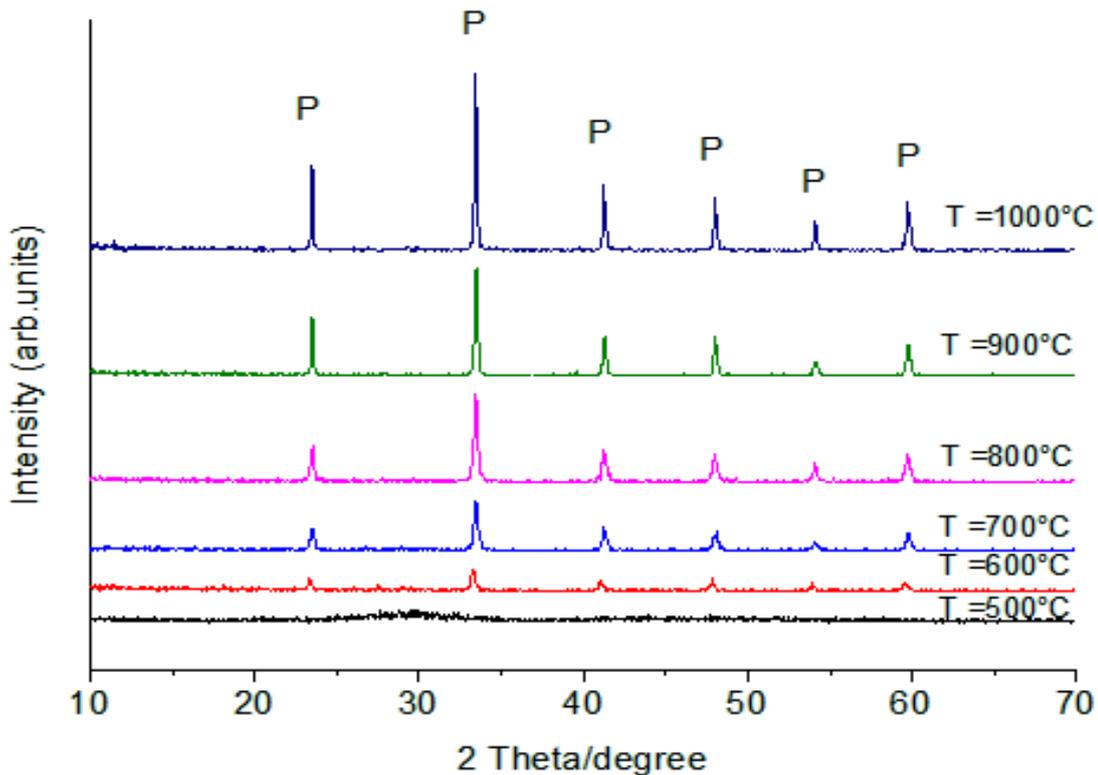


Figure III.8 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres $LaAlO_3$ à différentes températures de calcination pendant 6 h : (p) phase de structure pérovskite

■ $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

La figure III.9 représente les diffractogrammes de diffraction des rayons X des poudres de $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calcinées à différentes températures pendant 6 heures.

Le diffractogramme de l'échantillon $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à 500 °C révèle que la poudre est pratiquement amorphe et le pic caractéristique de la phase pérovskite apparaît avec une faible intensité, ce qui indique un début de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible pour l'échantillon calciné à 600 °C. Cependant la formation de l'oxyde pérovskite est clairement reconnue à la température de calcination supérieure à 600 °C. En outre une phase secondaire a été identifiée correspond à l'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS 01-074-2430), aucune réflexion pour Al_2O_3 et NiO n'ayant été indexée comme phase intermédiaire pour la formation de l'oxyde pérovskite $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Lorsque la poudre est calcinée à 700-1000 °C, les diffractogrammes révèlent une bonne cristallinité de la structure pérovskite de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ "Figure III.9". Ces pics de diffraction rayons X des échantillons sont bien identifiés, et sont en concordance avec la fiche ASTM (JCPDS 31-0022).

Par ailleurs les résultats du DRX et ATD révèlent que les deux températures correspondantes à la cristallisation sont respectivement 700 et 780 °C pour les deux composés LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (voir figure III.2, III.3 et III.4) ; cet écart de la valeur pourrait être due à la différence de programme de chauffage à partir des deux échantillons. Le spectre DRX a été enregistré sur des échantillons qui ont eu lieu à un traitement thermique pendant 6 h à 700 °C, l'analyse ATD a été faite sans aucune attente isotherme ainsi le traitement isotherme à 700 °C a accéléré la transformation de LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ à plus basse température. Une situation similaire a été rapportée aussi pour LaAlO_3 préparé par EDTA et la méthode de coprécipitation et LaCoO_3 synthétisée par la méthode d'activation mécano-chimique [18, 30, 63, 72, 73].

Avec l'augmentation de chauffage à 700-1000 °C, les pics de diffraction deviennent plus forts et plus nettes reflétant plus la cristallisation.

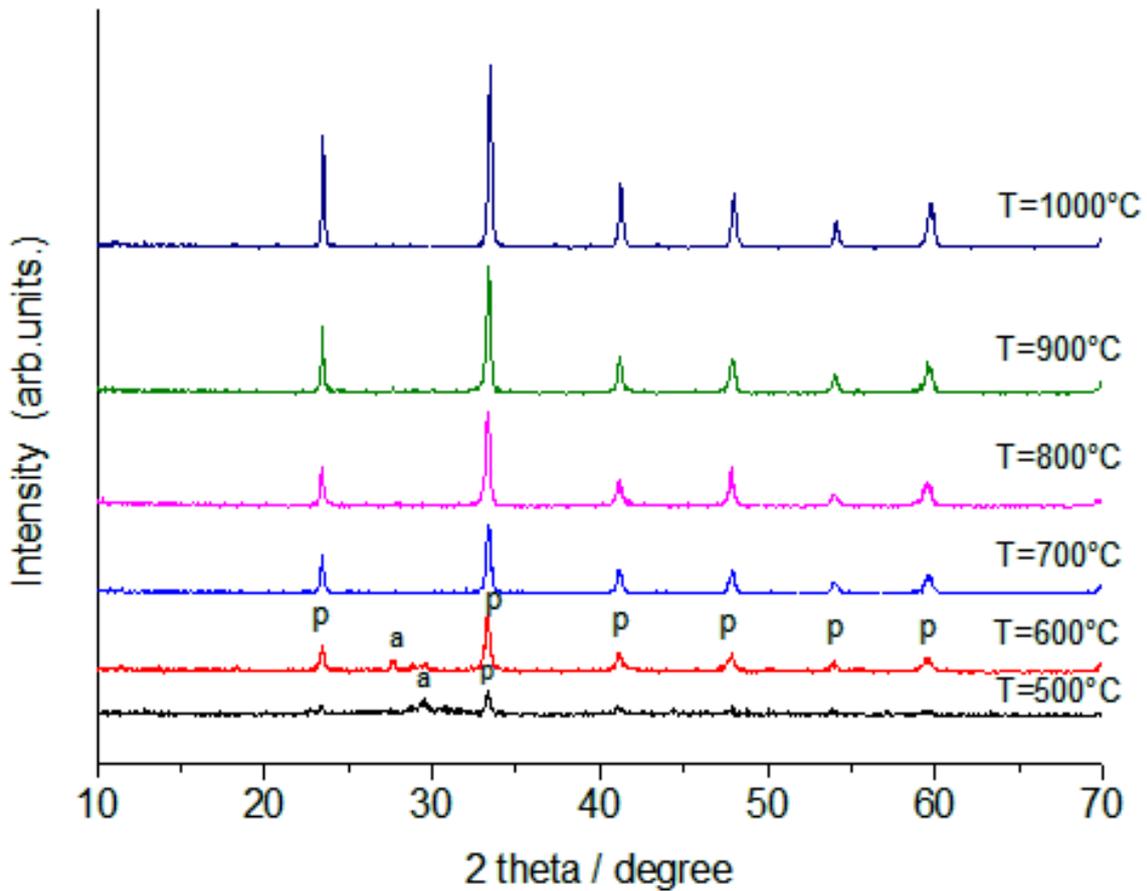


Figure III.9 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures de calcination pendant 6 h : (a) La_2O_3 ; (p) phase de structure pérovskite.

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X montre que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Les différentes tailles des cristallites dans les composés LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calcinées à différentes températures pendant 6h, sont déterminées à partir des largeurs des raies de diffraction X et la formule de Scherrer, sont données dans le tableau III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites de la poudre LaAlO_3 calculées selon le modèle de Scherrer.

Température (°C)	Position de la raie la Plus intense. $2\theta(^{\circ})$	Largeur à mi-hauteur. FWHM Net($^{\circ}$)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
700	33.43	0.26739	31
800	33.45	0.24188	34.28
900	33.46	0.20201	41.04
1000	33.49	0.18756	44.21

Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites de la poudre $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calculée selon le modèle de Scherrer.

Température (°C)	Position de la raie la Plus intense. $2\theta (^{\circ})$	Largeur à mi-hauteur. FWHM Net($^{\circ}$)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
700	33.37	0.29185	28.40
800	33.39	0.2809	29.51
900	33.4	0.26053	31.82
1000	33.46	0.2345	35.36

Nous avons étudié la variation de la taille moyenne des cristallites pour les compositions LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ en fonction de la température de calcination. Les variations de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination sont représentées sur la figure III.10.

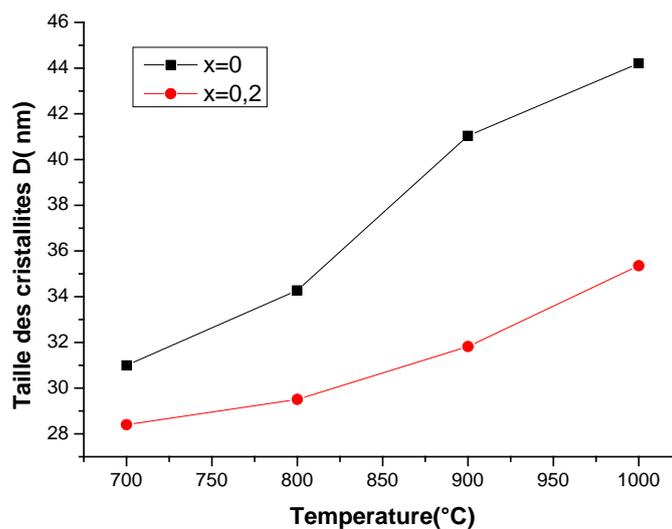


Figure III.10 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination dans les compositions LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$.

Selon la Figure III.10, on constate que l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhenius : $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, où D est la taille des particules, D_0 le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation de la cristallisation, k_B la constante de Boltzmann et T est la température absolue (Figure III.11).

La taille D tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [74, 75]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur $E_a = 0.13 \text{ eV}$ pour LaAlO_3 et 0.08 eV pour $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Ce résultat montre que l'énergie d'activation de cristallisation a diminué avec un taux de substitution de 0% et 20% dans la formule $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Ceci révèle que la substitution a un effet notable sur l'énergie d'activation de cristallisation de l'oxyde pérovskite.

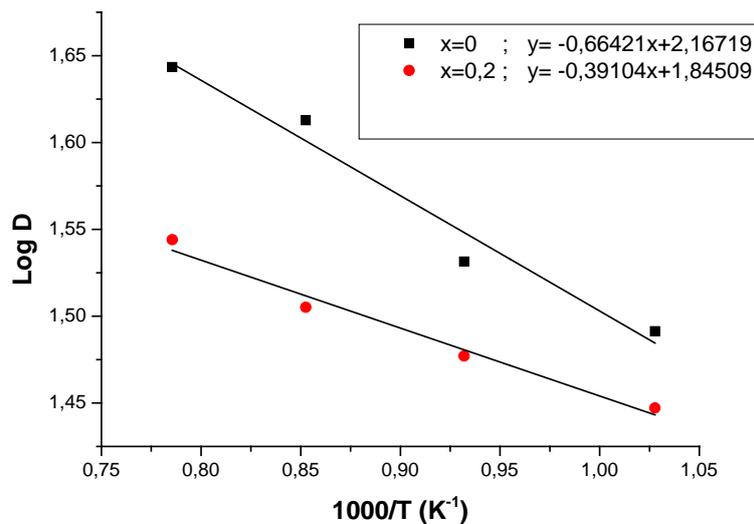


Figure III.11 : Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.

III.3.2.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet une analyse cristallographique en attribuant les liaisons chimiques formées à des bandes d'absorption. L'évolution de ces bandes en fonction d'une variable, telle que la température, permet de renseigner sur le départ ou la formation des espèces chimiques au cours du processus réactionnel du produit étudié.

Les spectres infrarouges des échantillons $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ sont illustrés sur la figure III.12 dans la région de 700 à 400 cm^{-1} deux bandes d'absorption fortes ont été observées autour de 670 et 447 cm^{-1} sur le spectre IR. Une bande de fréquence plus élevée d'environ 670 cm^{-1} a été attribuée au mode de vibration d'élongation MO (La-O, Al-O ou Ni-O fréquences de vibration d'élongation), qui implique le mouvement interne d'un changement de la longueur de la liaison M-O et la bande de fréquence inférieure d'environ 447 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison MOM (M = Al ou Ni). Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [76].

Les pics spécifiques de résidus inorganiques n'ont pas été observés, ce qui suggère la grande pureté des poudres obtenues. Ces résultats sont à corréler avec l'analyse par DRX "Figure III.4" qui a confirmé la formation d'une seule phase cristalline dans les composés $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$.

Les spectres IRTF pour l'ensemble des échantillons de la série $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ montrent des tendances similaires, par ailleurs, il convient d'observer que les bandes liées au groupement métal oxygène à 447- 420; 670-643 cm^{-1} s'élargissent lorsque la teneur en nickel augmente ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X "figure III.5". Ceci a supposé être le résultat de deux positions cristallographiques différentes de cations B qui existe dans la distorsion rhomboédrique du réseau pérovskite. Les mêmes constatations ont été rapportées pour les systèmes $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ [77], $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ et $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ [78].

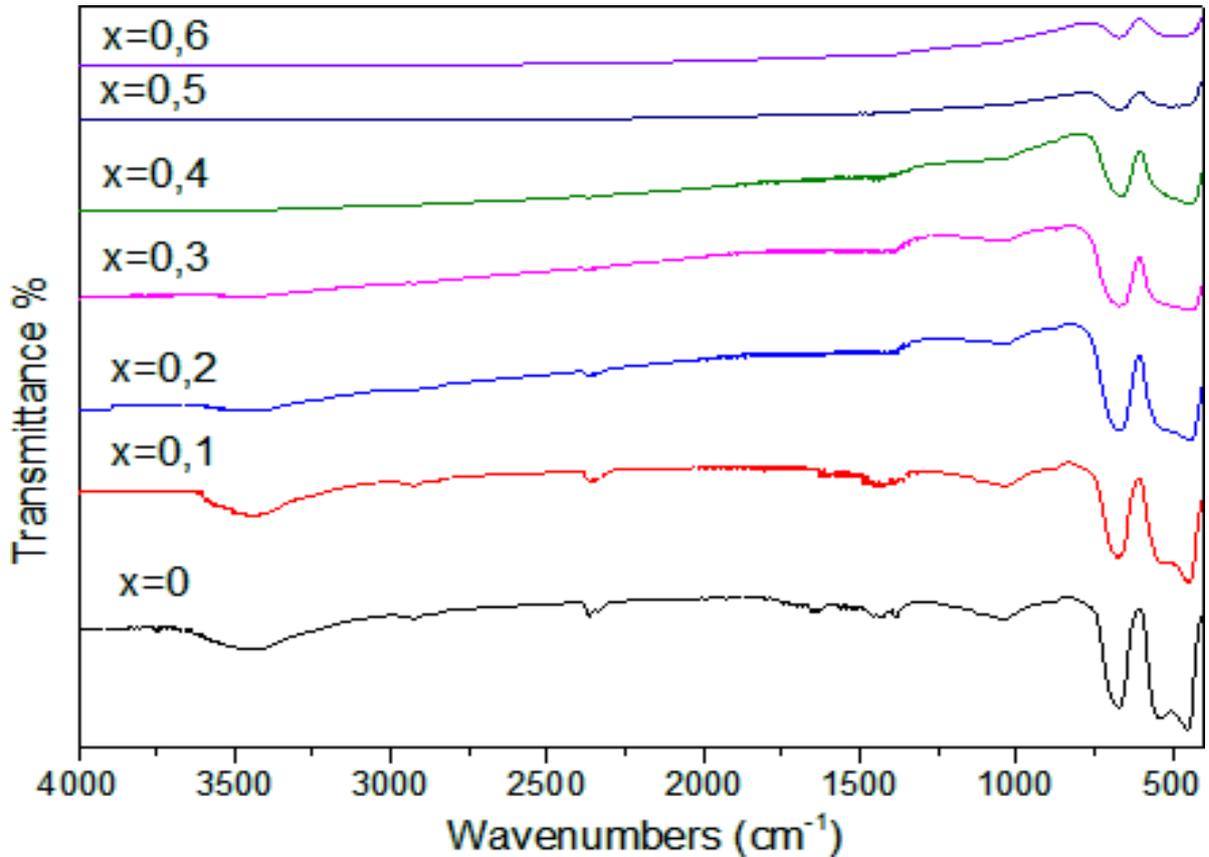


Figure III.12 Spectre d'absorption FTIR des compositions $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.6 \geq x \geq 0$) calcinés à 700 °C pendant 6h

Les spectres d'absorption IRTF de la poudre de précurseur LaAlO_3 , calciné à différentes températures pendant 6 heures sont présentées dans la Figure III.13. Les bandes d'absorptions entre 3600 et 3200 cm^{-1} pour les échantillons calcinés à 500°C et 600°C sont liées à la vibration de valence du groupe hydroxyle. Toutefois, les bandes dues aux vibrations d'élongation de NO_3^- à 1410-1360 cm^{-1} (bandes fortes) [79, 80] sont représentées sur la Figure III.13 à 500 et 600°C. Les bandes caractéristiques observées à 681, 676, 667, 596, 458, et 447 cm^{-1} sont assignées à la liaison oxygène-métal de la structure pérovskite [1].

Les seules bandes de transmission détectées pour Les poudres LaAlO_3 calcinées à 700, 800, 900 et 1000 °C (bandes caractéristiques à 447 et 667 cm^{-1}) [81, 82] sont attribuées pour la pérovskite LaAlO_3 (voir Figure.III.13). Ces résultats sont en accord avec les observations par DRX (voir Figure III.8).

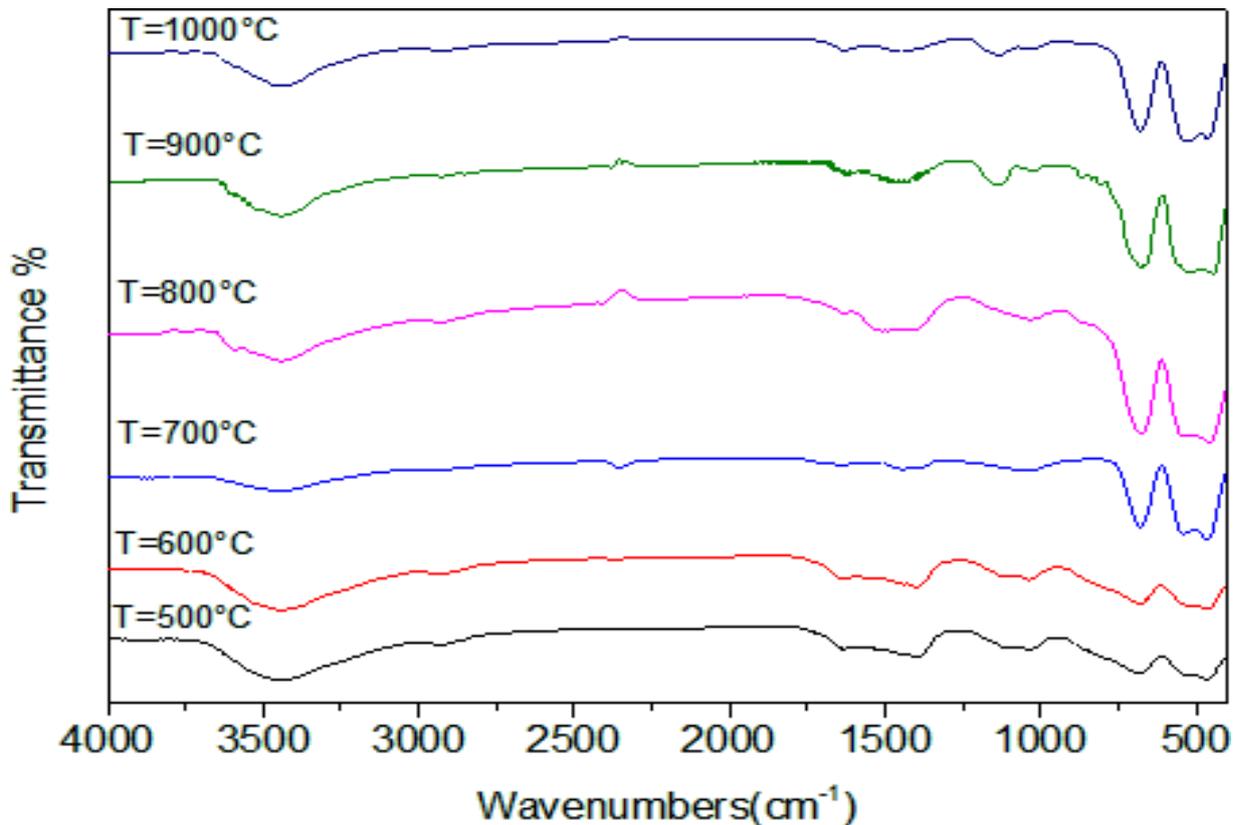


Figure III.13: Spectre infrarouge de la composition $LaAlO_3$ calciné à 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C.

La Figure III.14 montre les spectres infrarouges des poudres précurseurs $LaAl_{0,8}Ni_{0,2}O_3$, calcinés à différentes températures pour 6h. Une large bande d'absorption dans le spectre de la poudre de précurseur à environ 3400 cm^{-1} à 500 et 600 °C sont liées à la vibration de valence du groupe hydroxyle libre qui indique également la présence d'eau adsorbée [79]. Cependant, les bandes d'absorptions dues aux vibrations d'élongation de NO_3^- à $1480\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ (bandes fortes) [83, 84] sont représentés sur figure III.14 à $T = 500$ à 600 °C. Ces bandes de nitrates disparaissent également avec l'augmentation de température, ce qui suggère la décomposition des espèces résiduels du procédé de synthèse. Ces résultats sont en accord avec les courbes ATG/ATD.

Dans la région du spectre IR 700 à 400 cm^{-1} représentée sur la figure III.14, les bandes caractéristiques observées à 670 , 676 , 679 , 667 , 459 , 453 , 450 , 434 et 447 cm^{-1} , peuvent être attribuées à un mode de déformation de M-O-M et d'élongation de M-O [64,85].

Pour les poudres $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à 700 - 1000 °C " Figure III.14 " , les seules bandes de transmission détectées à 679, 676, 670,667,459, 458, 453 et 450 cm^{-1} sont caractéristiques pour les vibrations M - O de la structure pérovskite [64, 76] en conformité avec les résultats de la diffraction des rayons X "Figure III.9 " qui ont confirmé la formation d'une seule phase cristalline dans $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ nanopoudre.

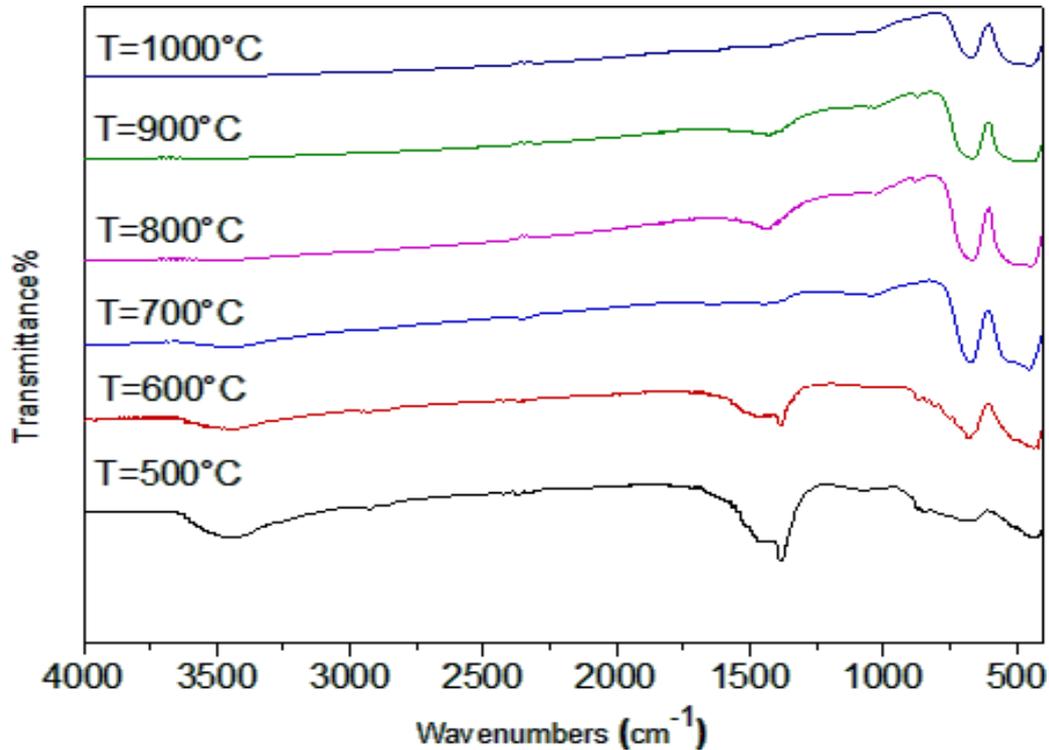


Figure III.14. Spectre infrarouge de solide $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à 500, 600, 700 800, 900 et 1000 °C.

III.3.3. Caractérisation microstructurale des poudres d'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

III.3.3.1. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des poudres a été établie par granulométrie à diffusion laser. La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau additionnée d'hexamétophosphate de sodium (dispersant) ensuite la suspension est soumise pendant 15 minutes à l'action des ultrasons afin d'homogénéiser la dispersion de la poudre.

L'analyse granulométrique des poudres de l'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ est rassemblée dans la figure III.15 et le diamètre de la distribution granulométrique en volume est récapitulé dans le tableau III.6.

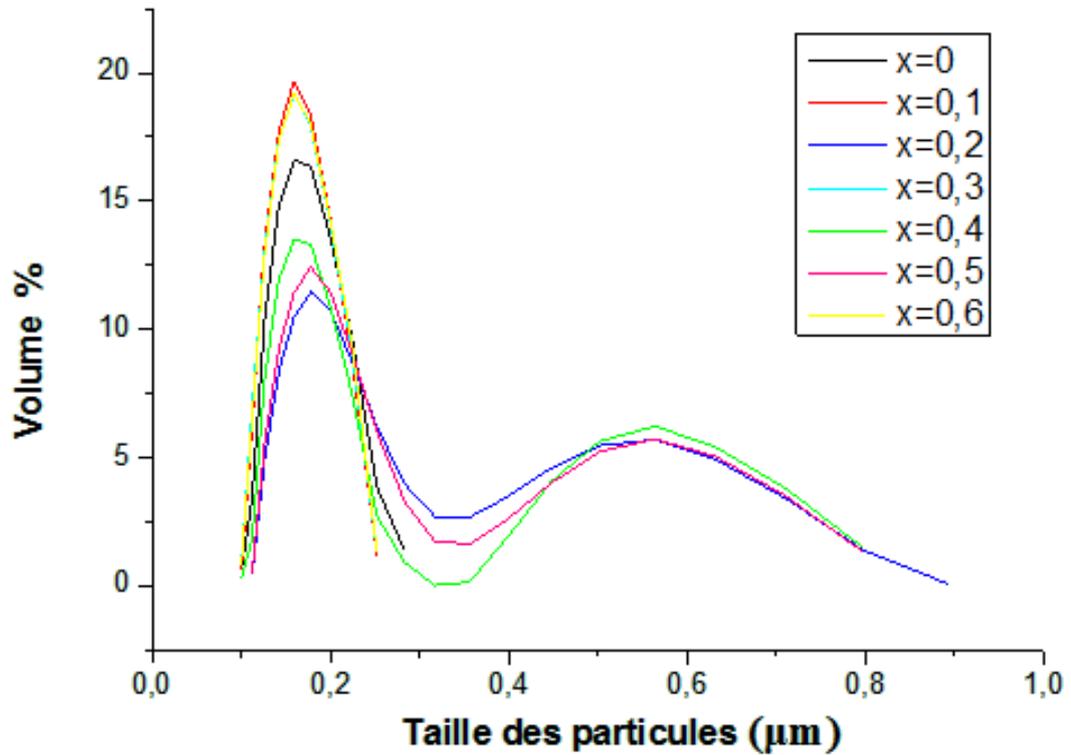


Figure III.15 : Distribution granulométrique en volume de l'oxyde de $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$).

La figure III.15 montre que la répartition granulométrique en volume des tailles des particules des poudres de l'oxyde de $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ calcinées à température 700°C pendant 6h présente une répartition granulométrique unimodale pour $x=0$; 0.1 ; 0.3 et 0.6 et bimodale en nombre de particules pour $x=0.2$; 0.4 et 0.5 dont les diamètres moyens en volume $d_v(0.5)=0.183$; 0.170 ; 0.234 ; 0.172 ; 0.202 ; 0.223 ; 0.170 μm respectivement ou $x=0$; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; et 0.6 (voir tableau III.6). Ces valeurs sont différentes de celles de tailles des cristallites calculés par la méthode DRX. Ceci révèle que des agglomérats sont présents dans la suspension.

Tableau.III.6 : Les diamètres de la distribution granulométrique en volume des poudres de l'oxyde LaAl_{1-x}Ni_xO₃.

Teneur en nickel x	Diamètre (µm)		
	d (v, 0.1) (µm)	d (v, 0.5) (µm)	d (v, 0.9) (µm)
0	0.136	0.183	0.291
0.1	0.130	0.171	0.224
0.2	0.151	0.234	0.631
0.3	0.128	0.172	0.225
0.4	0.141	0.202	0.642
0.5	0.149	0.223	0.632
0.6	0.131	0.170	0.226

Pour apporter plus d'informations sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats, nous avons observé nos échantillons au microscope électronique à balayage.

III.3.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des composés LaAl_{1-x}Ni_xO₃ sont présentées sur la figure III.16. Les micrographies montrent clairement que les particules des échantillons sont à peu près de forme sphérique et les poudres sont partiellement agglomérées. Les tailles moyennes des grains varient entre 0.16-0.27µm environ. Les observations microscopiques (figure III.16), confirment les hypothèses émises par les mesures granulométriques.

La formation d'agglomérat est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation du précipité. Le même résultat a également été trouvé pour les poudres d'oxyde de cérium dopé au samarium [86]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'éthanol et de l'eau permet des interactions entre particules lors du séchage qui conduisent à la formation de liaisons chimiques.

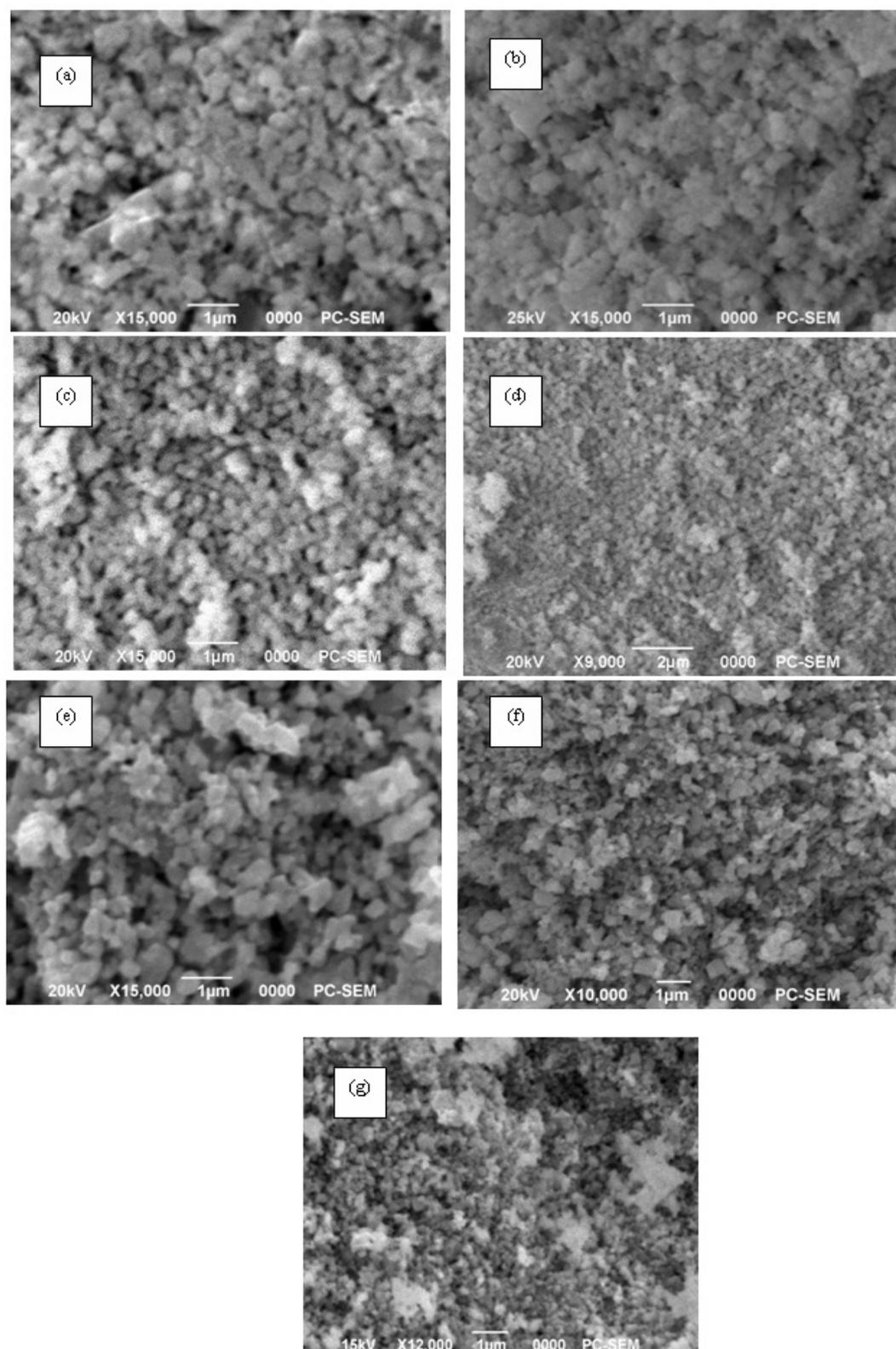


Figure III.16 : Micrographies MEB des poudres $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$ et (g) $x = 0.6$, calcinés à 700 °C pendant 6 h.

Dans le tableau ci-dessous nous résumons la taille moyenne des particules des oxydes $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ données par les trois méthodes (DRX, MEB et granulométrie)

Tableau.III.7 : Les tailles moyennes des particules des poudres des oxydes $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$

Teneur en nickel x	Taille moyenne des particules par les trois méthodes de mesures		
	DRX (nm)	MEB (nm)	Granulométrie laser \leq (nm)
0	31.00	269.34	183
0.1	28.85	260.71	171
0.2	28.4	205.19	234
0.3	28.23	168.77	172
0.4	25.55	168.44	202
0.5	24.33	163.40	223
0.6	23.62	150.97	170

Les résultats donnés par le MEB sont en bon accord avec ceux obtenus par granulométrie laser, contrairement aux résultats de la diffraction aux rayons X. Cette différence est probablement due à l'agrégation de cristallites. Une tendance similaire a été observée pour les échantillons dont la composition $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$ [87].

III.4. Conclusion

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution de l'aluminium par le nickel dans la série des oxydes type pérovskite $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ et 0.6) préparés par la méthode coprécipitation et l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et microstructurales.

La série des oxydes type pérovskite $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ et 0.6) caractérisés par plusieurs techniques (ATD/ATG, IRTF, DRX, granulométrie laser et MEB), les principaux résultats obtenus sont :

- Les oxydes obtenus par la méthode de coprécipitation sont cristallographiquement purs, ils se cristallisent dans le système rhomboédrique de type pérovskite, les particules sont de taille nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer pour les deux compositions $LaAlO_3$ et $LaAl_{0.8}Ni_{0.2}O_3$, les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C).
- Aluminate de lanthane monphasé à structure pérovskite a été formé à la température de calcination $T=700^\circ C$.
- la composition $LaAl_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ calcinée à $500^\circ C$ est pratiquement amorphe et le pic caractéristique de la phase pérovskite apparaît avec une faible intensité. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible à $600^\circ C$ avec une phase secondaire identifiée. En revanche une bonne cristallinité de la structure pérovskite de l'oxyde a été observée à $T=700-1000^\circ C$.
- la taille des particules des oxydes diminue avec l'augmentation du taux de dopant Ni et augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- Les spectres infrarouges relatifs aux compositions de solution solide $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ montrent une bande de fréquence plus élevée d'environ 670 cm^{-1} a été attribué au mode de vibration d'élongation M-O (La-O, Al-O ou Ni-O fréquences de vibration d'élongation), qui implique le mouvement interne d'un changement de la longueur de la liaison M-O et la bande de fréquence inférieure d'environ 447 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison M-O-M ($M = Al$ ou Ni). Ces deux

bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3

- La distribution granulométriques a été établie par granulomètre à diffusion laser montre que la répartition granulométrique en volume des tailles des particules des poudres des oxydes présente des diamètres moyens en volume $d_v(0.5)$ entre 0,17 à 0,23 μ m.
- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains varient entre 0.16-0.27 μ m environ .les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Références bibliographiques

- [1] R.Kamel « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine. (2008).
- [2] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [3] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni. *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55.
- [4] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia. *J. Catal. B* 229 (2005) 459.
- [5] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [6] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi. *Appl. Catal. B* 8 (1996) 229.
- [7] K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3009.
- [8] F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezes, T. Hahn, H-G. Lintz. *Appl. Catal. B* 35 (2002) 175.
- [9] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon. *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
- [10] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang. *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [11] T. Tagawa, H. Imai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases* 84 (1988) 923–929.
- [12] G.Y. Sung, K.Y. Kang, S.C. Park, *S. J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 437–439.
- [13] S.-Y. Cho, I.-T. Kim, K.S. Hong, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 114–119.
- [14] D.A. Atwood, B.C. Yearwood, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 186–197.
- [15] C.-S. Hsu, C.-L. Huang, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1939–1947.
- [16] M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinisto, *J. Mater. Chem* 11 (2001) 2340–2345.
- [17] Q.X. Fu, F. Tietz, P. Lersch, D. Stover, *Solid State Ionics* 117 (2006) 1059–1069.
- [18] C.-L. Kuo, C.-L. Wang, T.-Y. Chen, G.-J. Chen, I.-M. Hung, C.-J. Shih, K.-Z. Fung, *J. Alloys Compds.* 440 (2007) 367–374.
- [19] S. Geller, V.B. Bala. *Acta Cryst.* 9 (1956) 1019–1025.
- [20] Lu, X., Liu, Z., Wang, Y., Yang, Y., Wang, X., Zhou, H. and Nguyen, B; *J. Appl. Phys.*, 94(2) (2003) 1229–1234.

- [21] Park, B. and Ishiwara, H., *Appl. Phys. Lett.*, 82(8) (2003) 1197–1199.
- [22] G.Y. Sung, K.Y. Kang, S.C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 437.
- [23] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, *YogyoKyokaish* 82 (1974) 630.
- [24] E. Taspinar, A.C. Tas, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 133.
- [25] W. Li, M.W. Zhuo, J.L. Shi, Synthesizing nano LaAlO₃ powders via coprecipitation method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 365–368.
- [26] K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* 58 (1989) 29.
- [27] A. Douy, P. Odier, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 1119.
- [28] B.C. Lux, R.D. Clark, A. Salazar, L.K. Sveum, M.A. Krebs, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2669.
- [29] M. Kakihana, T. Okubo, *J. Alloys Compd.* 266 (1998) 129.
- [30] S.K. Behera, P.K. Sahu, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3710–3715.
- [31] M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Muravieva, O.G. Ovchinnikova, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1385.
- [32] J. Nair, P. Nair, F. Mizukami, J.G.V. Ommen, G.B.M. Doesburg, J.R.H. Ross, A.J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1942
- [33] D. Hreniak, W. Streck, P. Deren, A. Bednarkiewicz, A. Kukowiak, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 828.
- [34] M.A.C.G. van de Graaf, J.H.H. ter Matt, A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1407.
- [35] Chia-Liang Kuo, Yen-Hwei Chang, Moo-Chin Wang, *processCeramics International* 35 (2009) 327–332
- [36] K.W. Browall, O. Muller, Doremus RH, Oxygen ion conductivity in oxygen deficient perovskite-related oxides, *Mater. Res. Bull.* 11(1976) 1475–1482.
- [37] C.B. Alcock, J.W. Fergus, L. Wang, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 291–295.
- [38] T.L. Nguyen, M. Donkya, S. Wang, H. Tagawa, T. Hashimoto, The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO₃-based oxides, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 229–241.

- [39] J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimoyama, S. Yamauchi, K. Fueki, Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ single crystals, *J. Electrochem. Soc.* 140 (2) (1993) 467–471.
- [40] P.S. Anderson, G.C. Mather, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1665–1673.
- [41] P.S. Anderson, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West. *Solid State Ionics*, 118(1999) 229–239.
- [42] K. Nomura, S. Tanase. *Solid State Ionics*, 98(1997) 229–236.
- [43] D. Lybye, F. W. Poulsen, Mogensen. *Solid State Ionics* 128(2000) 91–103.
- [44] J.A. Kilner, R.J. Brook. *Solid State Ionics* 6(1982) 237–252.
- [45] T. Takahashi, H. Iwahara, Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell, *Energy Conversion*, 11(1971) 105-111.
- [46] J.A. Kilner, P. Barrow, R.J. Brook, M.J. Norgett. *J. Power Sources* 3(1978) 67–80.
- [47] T. Ishihara, H. Matsuda, T. Takita. *J. Electrochem. Soc.* 141 (12) (1994) 3444–3449.
- [48] Belgium Patent, 735(1969) 476.
- [49] B. Delmon, J. Drogue, in: W.H. Fuhr (Ed.), in: *Proceedings of the 2nd International Conference on Fine Particles*. The Electrochemical Society, (1973) 242.
- [50] R. Spinicci, P. Marini, S. Rossi, M. Faticanti, P. Porta. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 76(2001) 253-265.
- [51] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta. *Applied Catalysis B: Environmental* 37(2002) 231–241.
- [52] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta. *Applied Catalysis B: Environmental* 43(2003) 397–406.
- [53] M. Parvary et al, Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction By aluminum addition, *Catalysis Communications* 2(2001) 357-362.
- [54] P. Moradi, M. Parvary. *Iranian Journal of Chemical Engineering* 3 (2006) 329-43.

- [55] H. Provendier, C. Petit, C. Estournès, S. Libs, A. Kiennemann. *Appl. Catal. A* 180 (1999) 163-173.
- [56] M.A.C.G. van de Graaf, J.H.H. ter Matt, A.J. Burggraaf. *Ceramics, J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1407-1418
- [57] Grace Rafaela Oliveira Silva, José Carlos Santos, Danielle M. H. Martinelli, Anne Michelle Garrido Pedrosa, Marcelo José Barros de Souza, Dulce Maria Araujo Melo. *Materials Sciences and Applications* 1 (2010) 39-45.
- [58] Sania Maria de Lima, José Mansur Assaf. *Materials Research*, 5(3) (2002) 329-335.
- [59] Z.Q. Tian, W. Huang, Y. Liang, *Ceram. Int* 10(2008) 1016.
- [60] S. Bhattacharyya, S.K. Pratihari, R.K. Sinha, R.C. Behera, R.I. Ganguly, *Mater. Lett.* 53 (2002) 425.
- [61] P. R. N. Silva¹, A.B. Soares, Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion, *Ecl. Quím.*, São Paulo, 34(1) (2009) 31-38.
- [62] Chia-Liang Kuo, Yen-Hwei Chang, Moo-Chin Wang. *Ceramics International* 35 (2009) 327–332.
- [63] L. Djoudi, M. Omari, N. Madoui, Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method, *EPJ Web of Conferences* 29 (2012) 00016.
- [64] R. D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32(1976) 751-767.
- [65] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim, D. Trimm, Stable Carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalyst, *Catal. Lett.* 52(1998) 43-47.
- [66] Gustavo Valderrama, A. Kiennemann, M.R. Goldwasser, Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 142–148.
- [67] John Tulloch, Scott W Donne, Activity of perovskite La_{1-x}Sr_xMnO₃ catalysts towards oxygen reduction in alkaline electrolytes, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 359–366.
- [68] Adriano Alves Rabeloa, Marfran Cardoso de Macedo, Dulce Maria de Araújo Melo,

- Carlos Alberto Paskocimas^b, Antonio Eduardo Martinelli^b, Rubens Maribondo do Nascimento^b, Synthesis and Characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ Powders Obtained by the Polymeric Precursor Route, *Materials Research*, 14(1) (2011) 91-96.
- [69] Marta Maria Natile, Fabio Poletto, Alessandro Galenda, Antonella Glisenti, Tiziano Montini, Loredana De Rogatis, and Paolo Fornasiero, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ Perovskites: Influence of the Co/Fe Atomic Ratio on Properties and Catalytic Activity toward Alcohol Steam-Reforming, *Chem. Mater.*, 20(2008) 2314–2327.
- [70] Abdolali Alemi, Elnaz Karimpour and Hossein Shokri, Preparation, characterization And luminescent properties of europium oxide doped nano $LaMn_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ by sol–gel processing, *Bull. Mater. Sci.*, 31(7) (2008) 967–973.
- [71] N. Motaa, M.C. Alvarez-Galvana, R.M. Navarro, J.L.G. Fierroa, S.M. Al-Zahrani^b, A. Goguet^c, H. Dalyc, W. Zhang^d, A. Trunschke^d, R. Schlögl^d, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114(2012) 271–280.
- [72] D. Zhou, G. Huang, X. Chen, J. Xu, S. Gong, Synthesis of $LaAlO_3$ via ethylenediaminetetraacetic acid precursor, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 33 -36.
- [73] Supachai Sompech, Autcharaporn Srion, Apinon Nuntiya, Synthesis of perovskite-type lanthanum cobalt oxide powders by mechanochemical activation method, *Science Asia*, 38 (2012) 102–107.
- [74] P. Patnaik, *Handbook of Inorganics Chemicals*, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [75] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1690 -1695.
- [76] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David Levy Epoxide assisted sol–gel synthesis of perovskite-type $LaM_xFe_{1-x}O_3$ (M = Ni, Co) nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 3035–3040.
- [77] Danniely S. Melo, Erika P. Marinho, Luiz E. B. Soledade, Dulce Maria A. Melo, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Ieda Maria Garcia Santos, Antonio G. Souza, Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method, *J Mater Sci*, 43 (2008) 551–556.
- [78] A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, Characterization of sol–gel process in the Y–Ba–Cu–O acetate–tartrate system using IR spectroscopy, *Vibr. Spectrosc.* 28 (2) (2002) 263.

- [79] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (4) (1988) 259.
- [80] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, (1990).
- [81] A.K. Adak, P. Pramanik, Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature, *Mater. Lett.* 30 (1997) 269–273.
- [82] D. Zhou, G. Huang, X. Chen, J. Xu, S. Gong, Synthesis of $LaAlO_3$ via ethylene diamine tetraacetic acid precursor, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 33–36.
- [83] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc; New York, (1990) 59-64.
- [84] B. Schrader (Ed.), *Infrared Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, VCH, Weinheim, (1995).
- [85] Teotone Vaz, A.V. Salker, Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ system, *Materials Science and Engineering B* 143 (2007) 81–84.
- [86] G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, Preparation of samaria doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 5839-5844.
- [87] B.M. Ferreira, M.E. Melo Jorg, M.E. Lopes, M.R. Nunes, M.I. da Silva Pereira, Properties of $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$ perovskite-type electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5902–5908.

Chapitre IV

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT
ÉLECTROCHIMIQUE DES POUDRES
DU SYSTEME $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)**

IV.1. Introduction

Les électrodes à oxygène bifonctionnels jouent un rôle clé dans le développement du métal électriquement rechargeable 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, pyrochlores et des spinelles présentent des avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme électrodes bifonctionnels pour la réduction de l'oxygène et réactions d'évolution [1-3]. Les Pérovskites, ayant une formule générale 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].

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. 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.

Dans l'étude présentée ici, des composées de solution solide du système $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été élaborées par la méthode de coprécipitation afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH seul, KOH + méthanol).

IV.2. Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) déposés sur un support de nickel de surface 1cm^2 . Le dépôt a été obtenue par la mise en suspension la poudre d'oxyde dans un solvant dichlorométhane contient 1% de polystyrène en masse, ce produit s'applique par pinceau sur la surface du substrat pour obtenir une couche mince d'oxyde.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule d'électrolyse en verre pyrex à double paroi d'une capacité de 50 ml. Cette cellule de mesure est munie d'un couvercle en verre à cinq orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée du gaz d'azote afin de faire un barbotage pour désoxygéner la solution.

Les trois électrodes nécessaires : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire en platine assure le passage du courant dans la pile et sa mesure et l'électrode de référence c'est une électrode de mercure Hg/HgO/1M KOH ($E=0.098$ V) de potentiel spécifique et constant ce qui permet d'imposer un potentiel.

Les manipulations électrochimiques ont été réalisées dans une cellule Metrohm à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab 40 PGZ301). L'interface est pilotée par ordinateur, utilisant le logiciel VoltMaster4 et d'un bain thermostaté constitué d'une résistance chauffante et d'un thermomètre de contact permettant de contrôler la température.

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.

L'étude a été menée dans une gamme de potentiel s'étendant de -1.5V à $+1.5\text{V}$ vs. Hg/HgO, avec des vitesses de balayage différentes (10, 20, 50 et 100 mV/s).

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique

IV.3.1. Influence 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 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nous avons réalisé une étude par voltampérométrie cyclique (CV) à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50 et 100 mV/s dans les deux milieux KOH et KOH + CH_3OH .

■ Dans la solution KOH (1 M).

Les voltammogrammes obtenus sont reportés sur les figures suivantes pour différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50, et 100 mV. s^{-1} dans le milieu KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

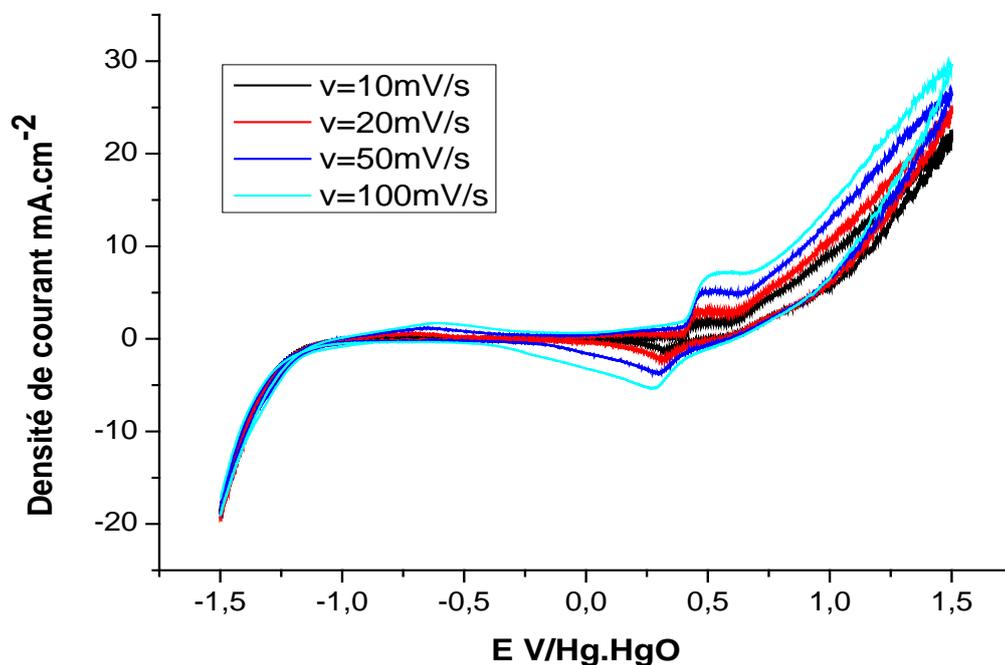


Figure IV .1: Voltampérogrammes de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

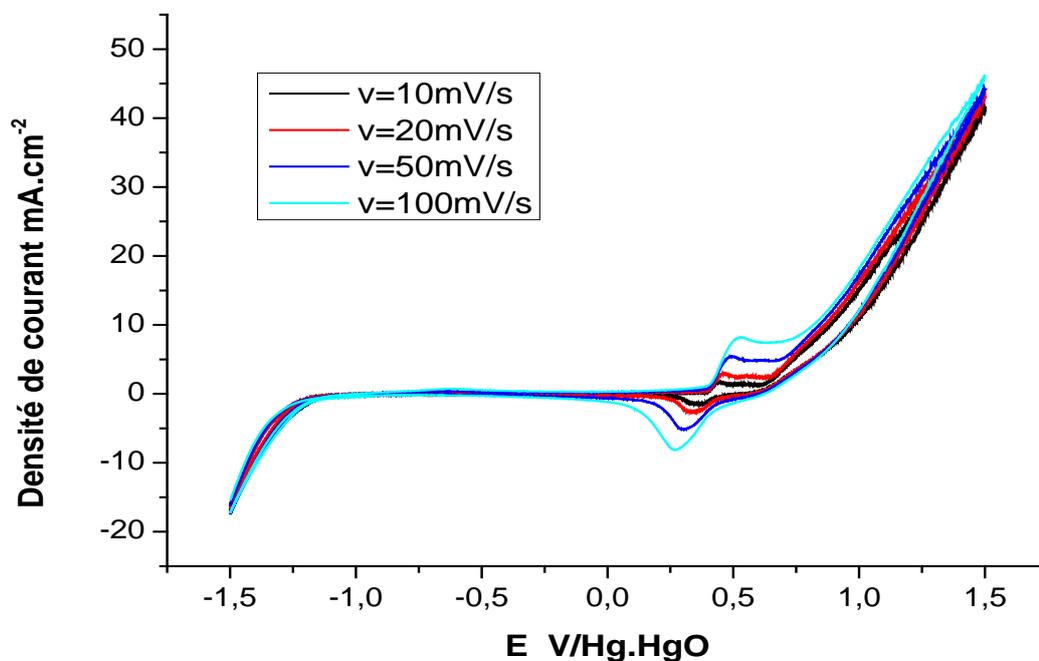


Figure IV .2: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

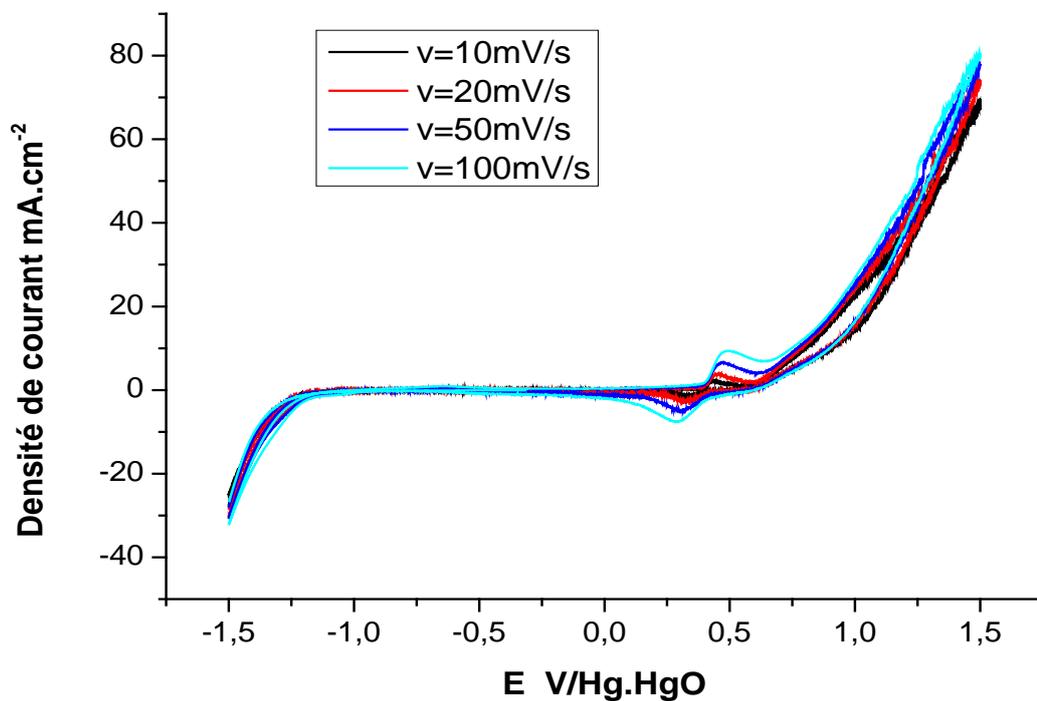


Figure IV .3: Voltampérogrammes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

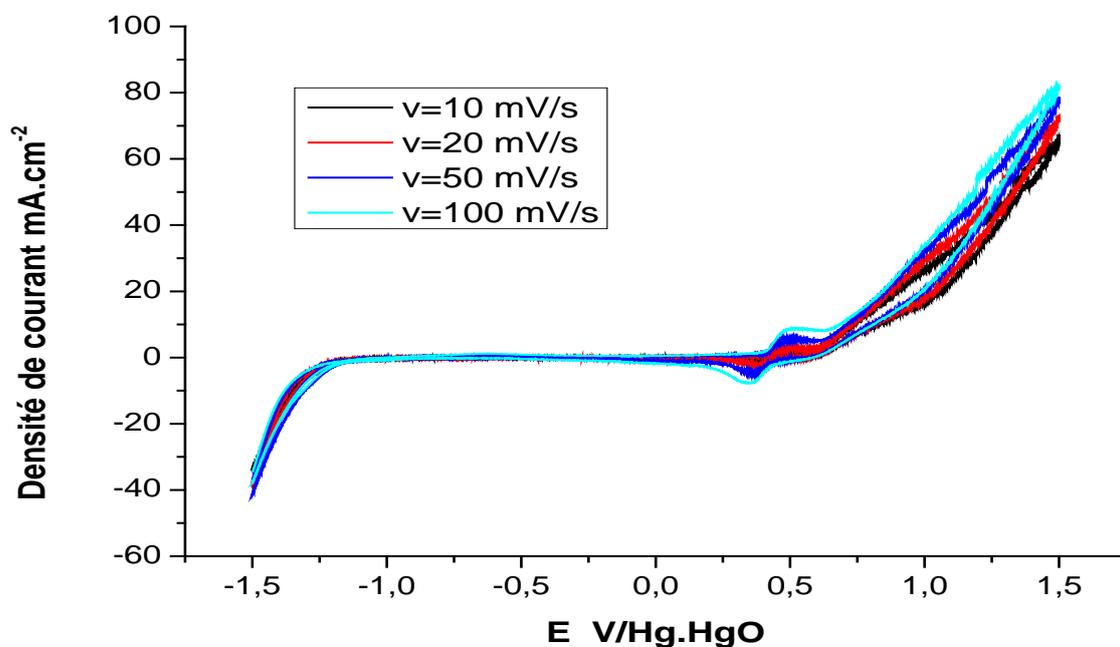


Figure IV .4: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

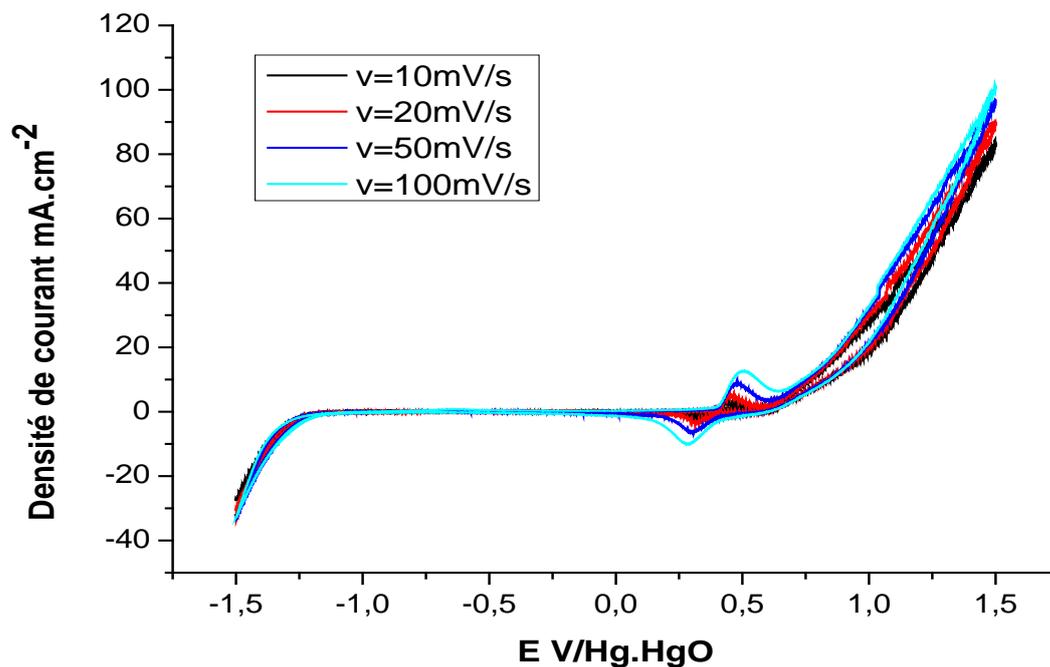


Figure IV .5: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

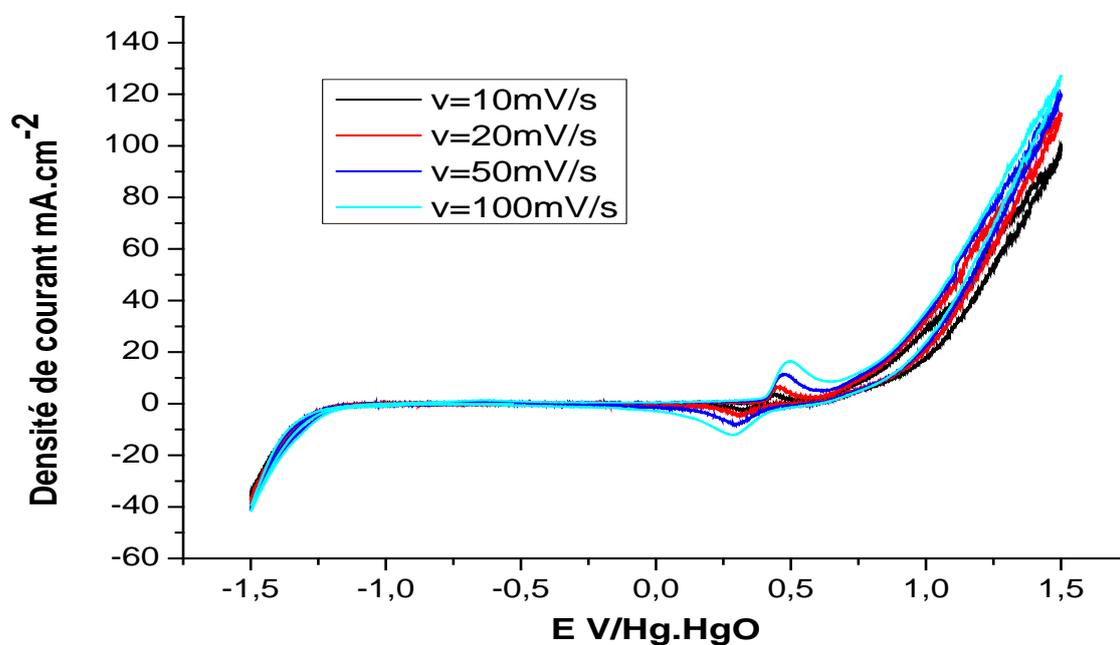


Figure IV .6: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

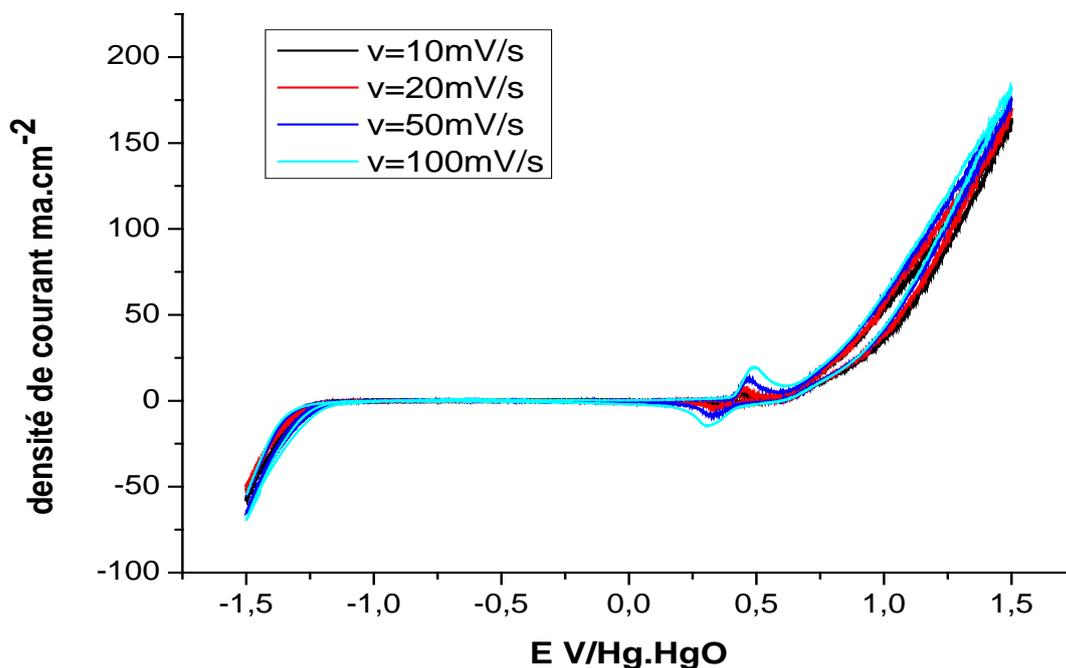


Figure IV .7: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

On note 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 $400 \leq E_{pa} \leq 600$ mV et un pic correspondant cathodique $250 \leq E_{pc} \leq 400$ mV avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés, une évolution de la position de 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 électronégatives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées [6].

Ces pics d'oxydation et réduction sont probablement dû au couple Ni(II)/Ni(III) du support nickel [7]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(II) du substrat avant l'évolution de l'oxygène [8].

■ Dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

L'effet de la vitesse de balayage de potentiels sur les oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions de KOH (1M) et CH_3OH (1M) est reporté dans les figures IV. 8-14

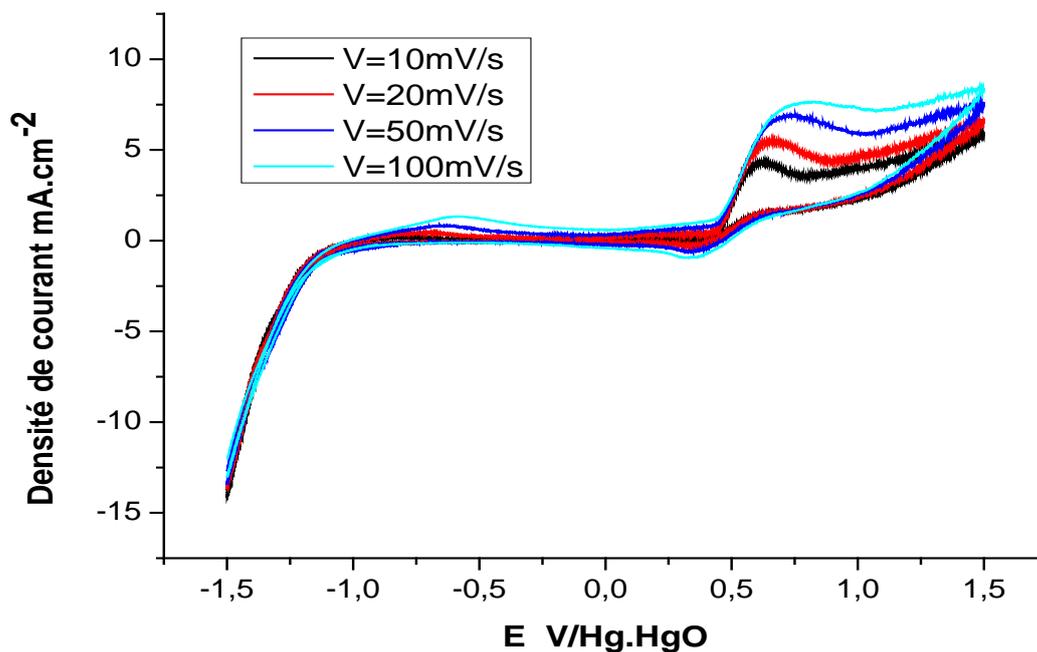


Figure IV. 8: Voltampérommes cycliques de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

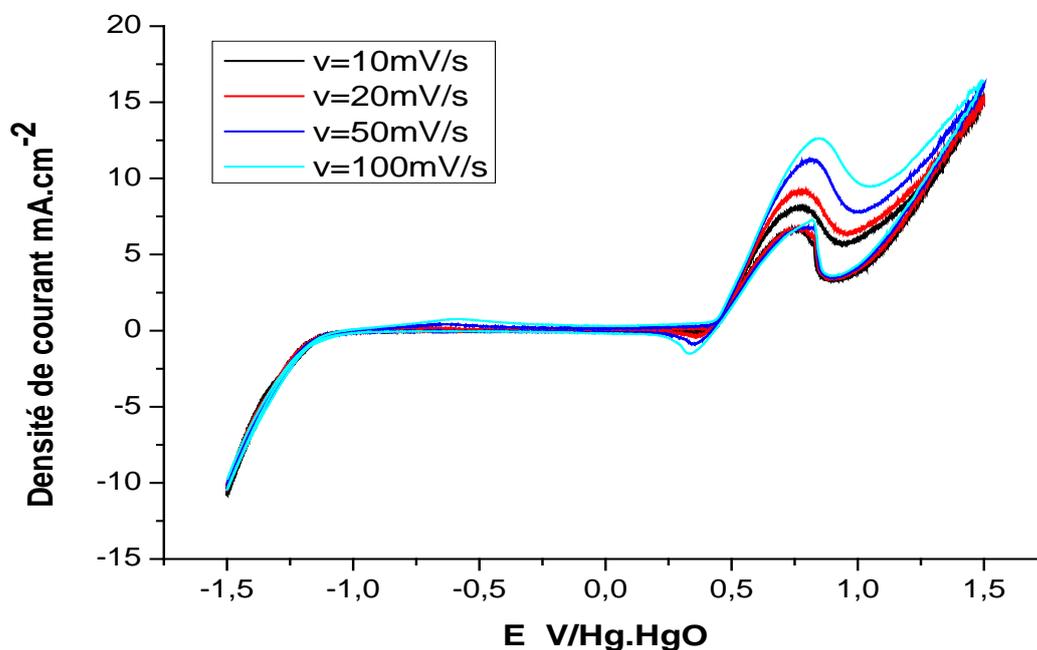


Figure IV. 9: Voltampérommes de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage des potentiels dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

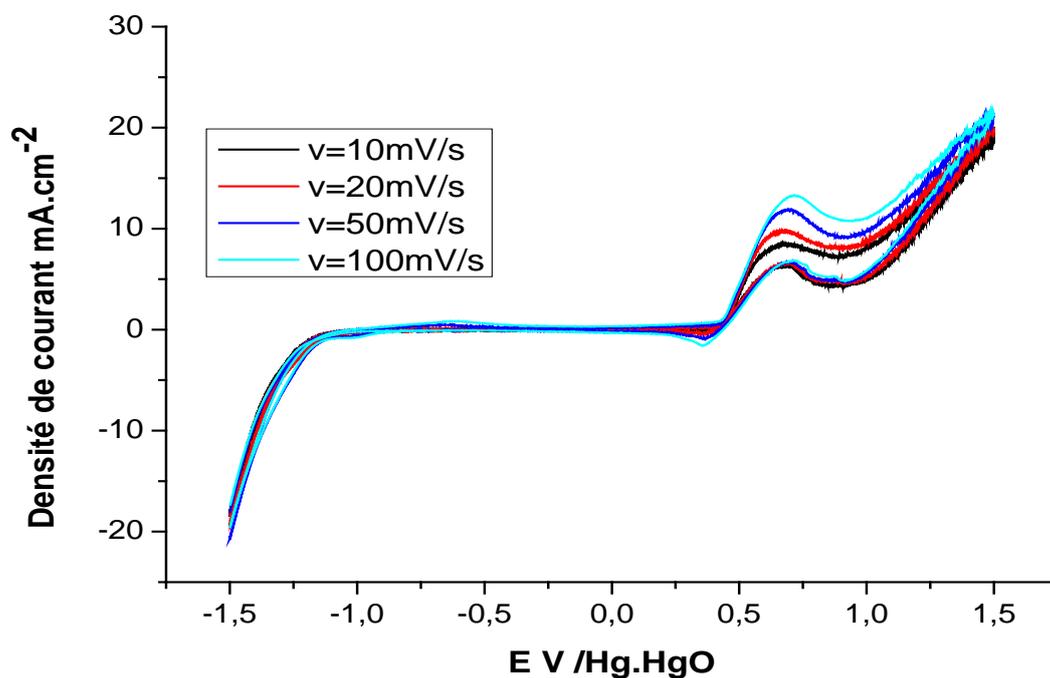


Figure IV .10: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

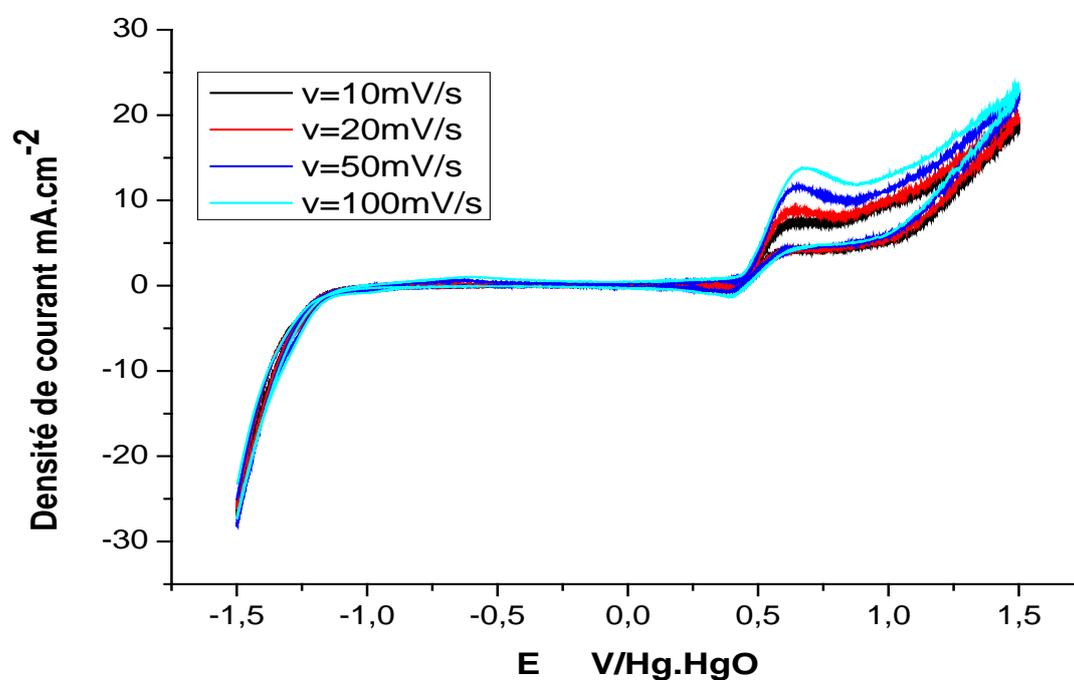


Figure IV .11: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

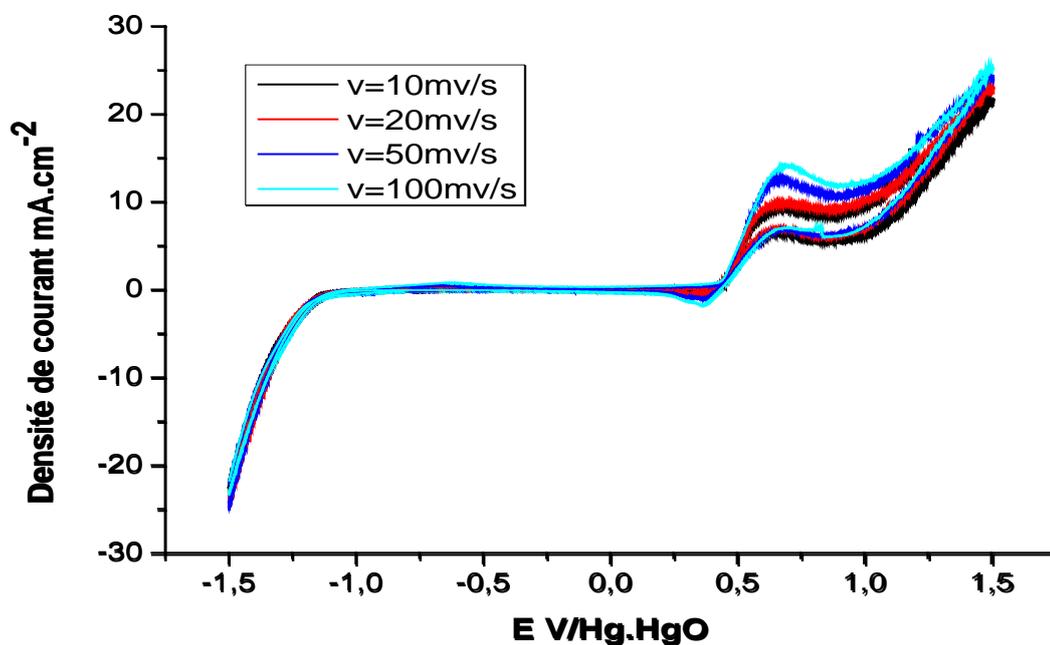


Figure IV .12: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

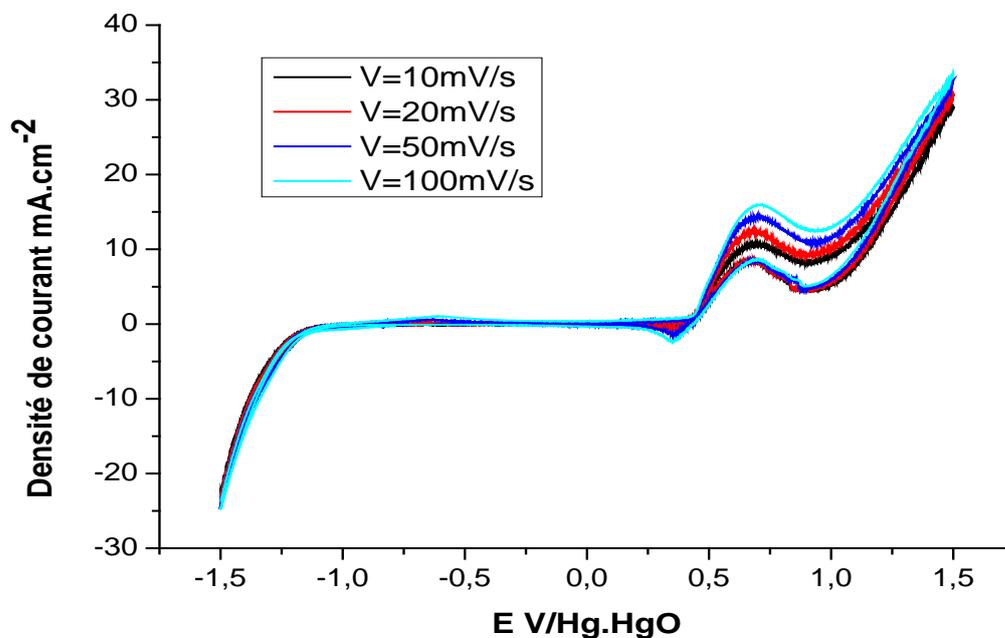


Figure IV .13: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

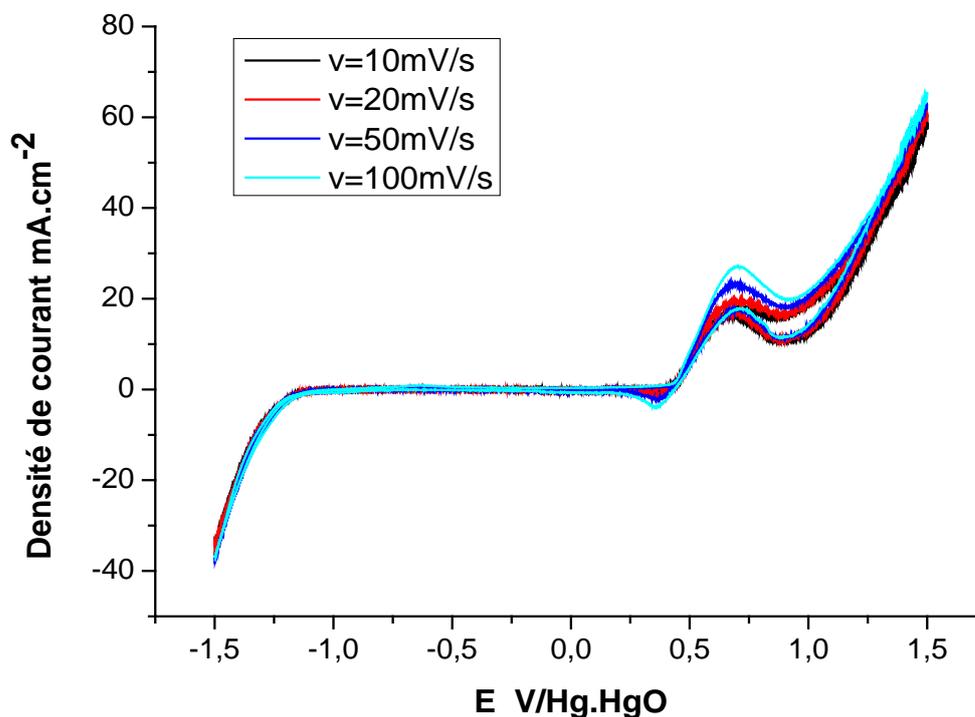


Figure IV .14: Voltampérogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

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 apparaît aux environs 0.4-0.7 V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage retour, 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 [9].

La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau IV.1 ci-dessous. Les données montrent que l'électrode $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableau IV.1: 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) des électrodes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

LaAlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E _{initiation} (V)	E _{p.a} (V)
10	0.3829	6.956	0.3991	0.6255	4.3503
20	0.3922	8.221	0.4085	0.6545	5.1231
50	0.40784	10.025	0.417	0.6685	6.3211
100	0.4078	11.536	0.42	0.6702	7.8921

LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E _{initiation} (V)	E _{p.a} (V)
10	0.3995	11.861	0.4053	0.6531	5.625
20	0.3995	12.352	0.4177	0.6917	7.118
50	0.4078	13.753	0.426	0.6752	9.001
100	0.416	14.981	0.433	0.6760	10.137

LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E _{initiation} (V)	E _{p.a} (V)
10	0.4022	14.236	0.402	0.6295	6.6163
20	0.3912	14.842	0.407	0.637	7.9683
50	0.4	15.741	0.418	0.6665	9.8928
100	0.403	16.785	0.424	0.684	11.2

LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E _{initiation} (V)	E _{p.a} (V)
10	0.4192	15.613	0.4078	0.6421	8.767
20	0.4192	16.945	0.4102	0.6417	9.8183
50	0.3995	17.516	0.417	0.676	11.5422
100	0.41	18.489	0.432	0.6917	13.781

$\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) $E=0.9\text{V}$	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{\text{p.a}}$ (V)	$I_{\text{p.a}}$ (mA)
10	0.4025	19.332	0.4078	0.6752	10.87
20	0.4142	20.326	0.4092	0.6677	11.534
50	0.4135	21.734	0.409	0.671	13.446
100	0.4161	22.519	0.418	0.701	15.36

$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) $E=0.9\text{V}$	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{\text{p.a}}$ (V)	$I_{\text{p.a}}$ (mA)
10	0.4083	20.567	0.4161	0.6835	12.3641
20	0.4078	22.112	0.4285	0.671	13.7811
50	0.402	23.924	0.416	0.691	15.3451
100	0.422	25.067	0.424	0.7	18.094

$\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) $E=0.9\text{V}$	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{\text{p.a}}$ (V)	$I_{\text{p.a}}$ (mA)
10	0.401	35.871	0.4243	0.7125	17.760
20	0.4161	36.732	0.42	0.717	19.64
50	0.407	41.035	0.416	0.6917	23.310
100	0.424	41.769	0.436	0.708	27.090

IV.3.2. Effet de la substitution de l'aluminium par le nickel 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 représentent des voltampérogrammes cyclique pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100, 50, 20 et 10 mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V avec une électrode de référence (Hg/HgO).

■ Dans la solution KOH (1 M)

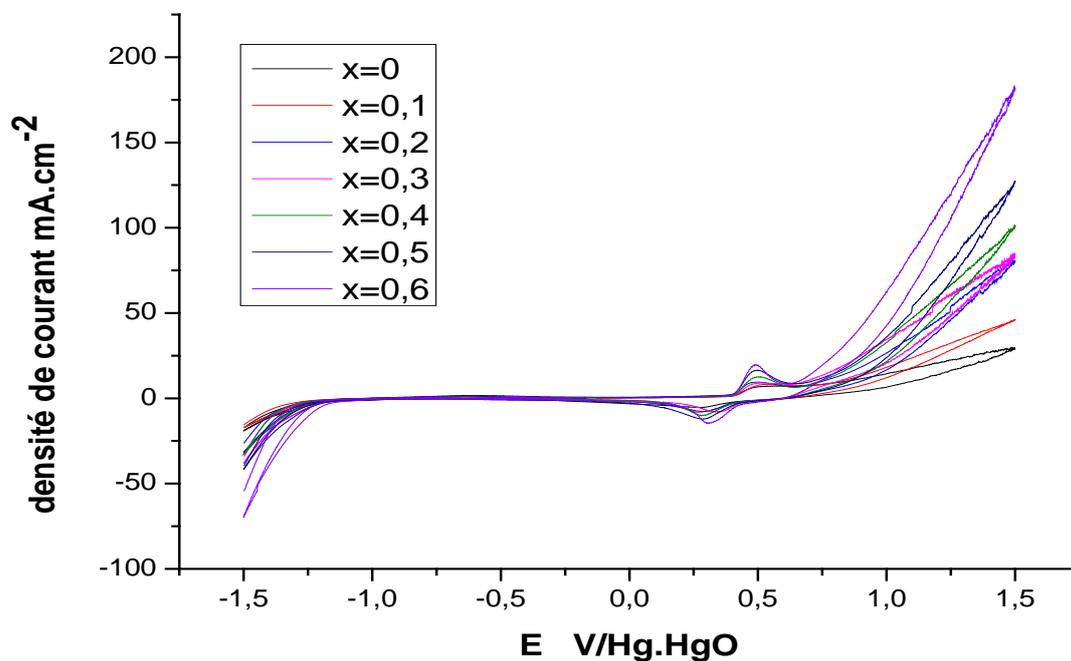


Figure IV. 15: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=100 \text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

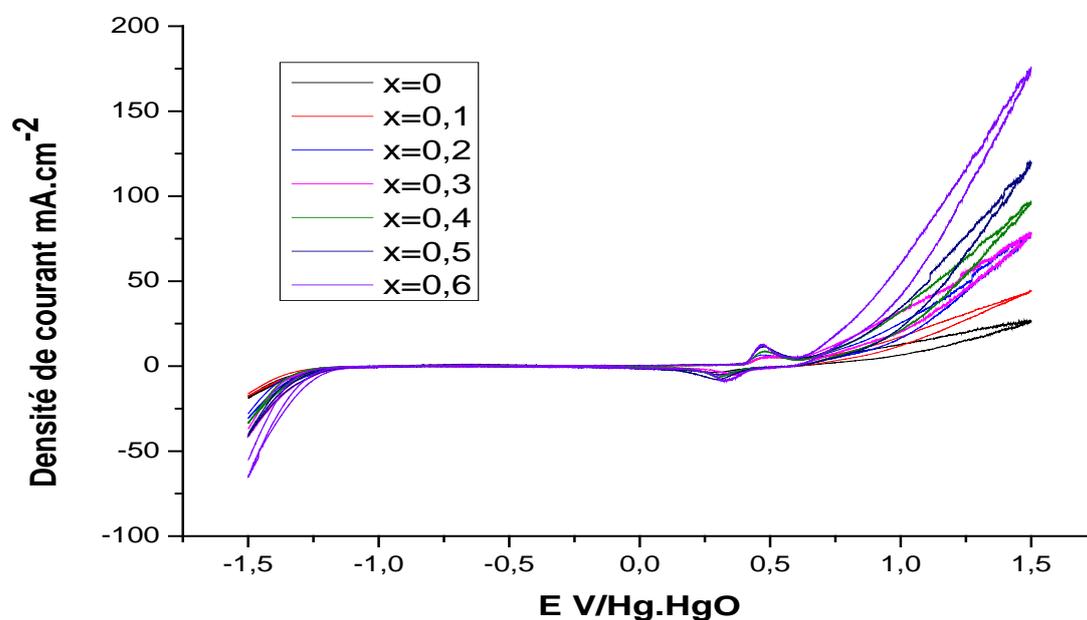


Figure IV. 16: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=50 \text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

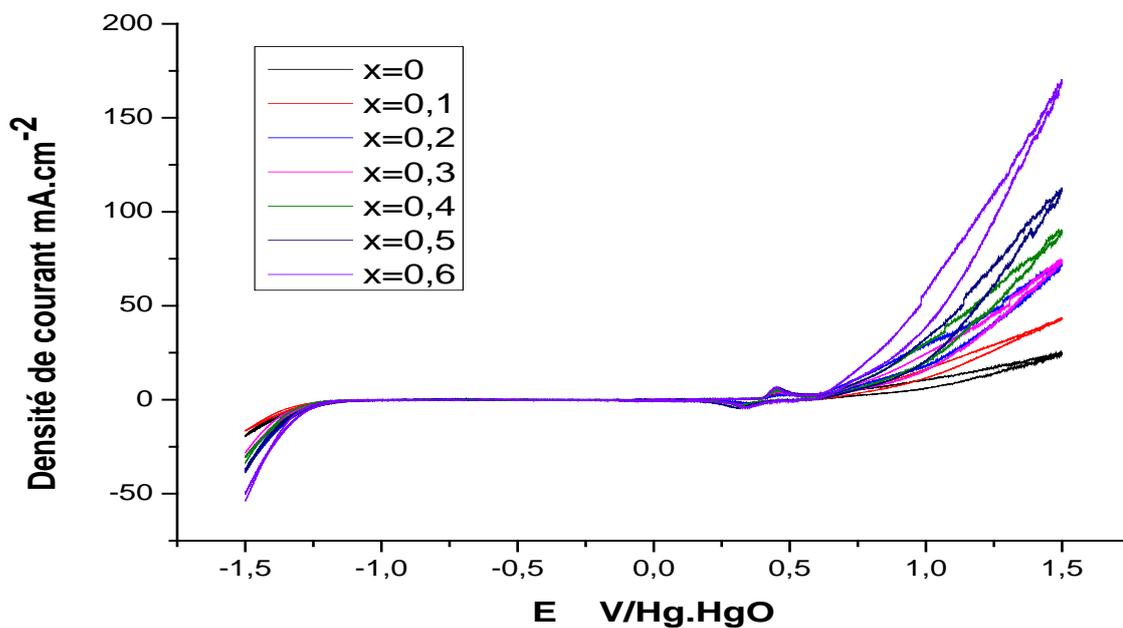


Figure IV. 17: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=20 \text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

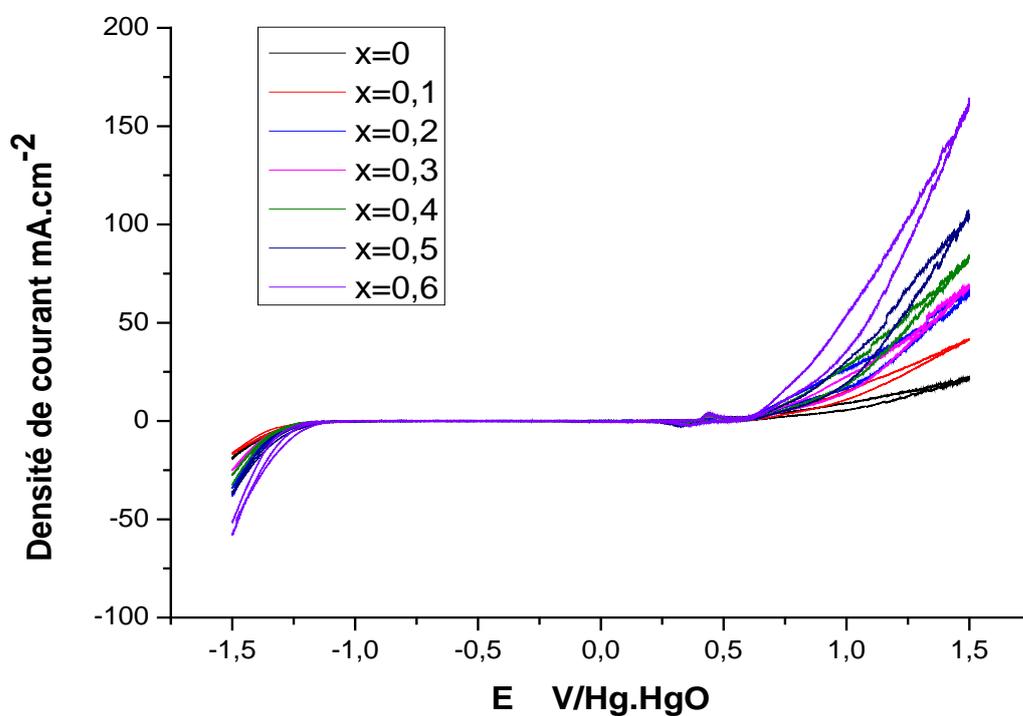


Figure IV. 18: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ pour $V=10 \text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec le taux de dopant nickel, ces résultats signifient que $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ a une meilleure activité catalytique vis à vis la réaction de dégagement d'oxygène, mais LaAlO_3 a la plus basse. Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est : $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3 > \text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3 > \text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3 > \text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaAlO}_3$. Dans Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode.

■ Dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M).

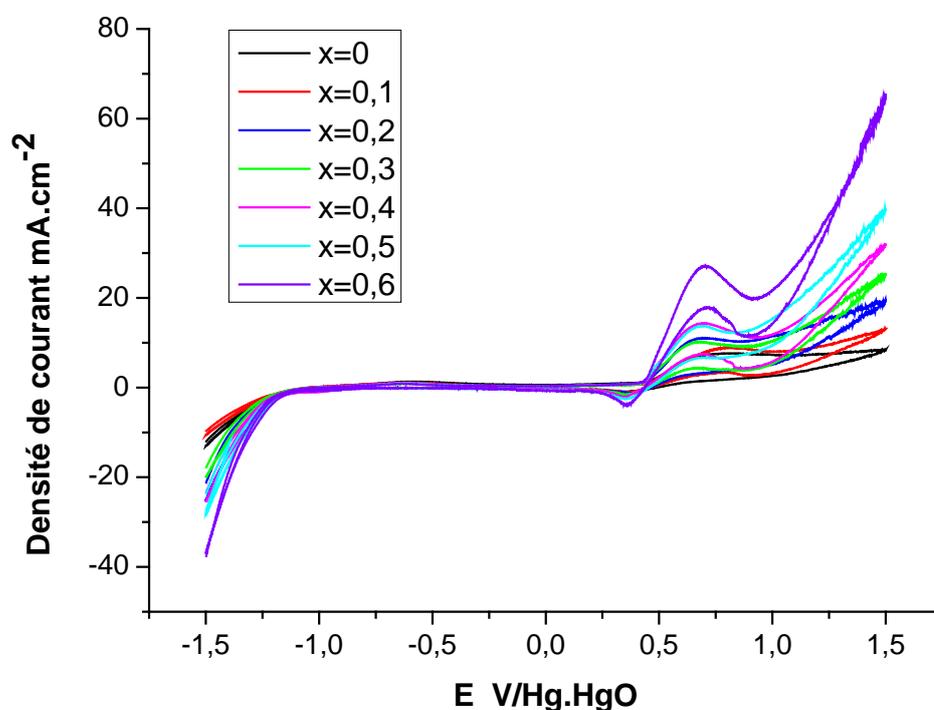


Figure IV. 19: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=100\text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

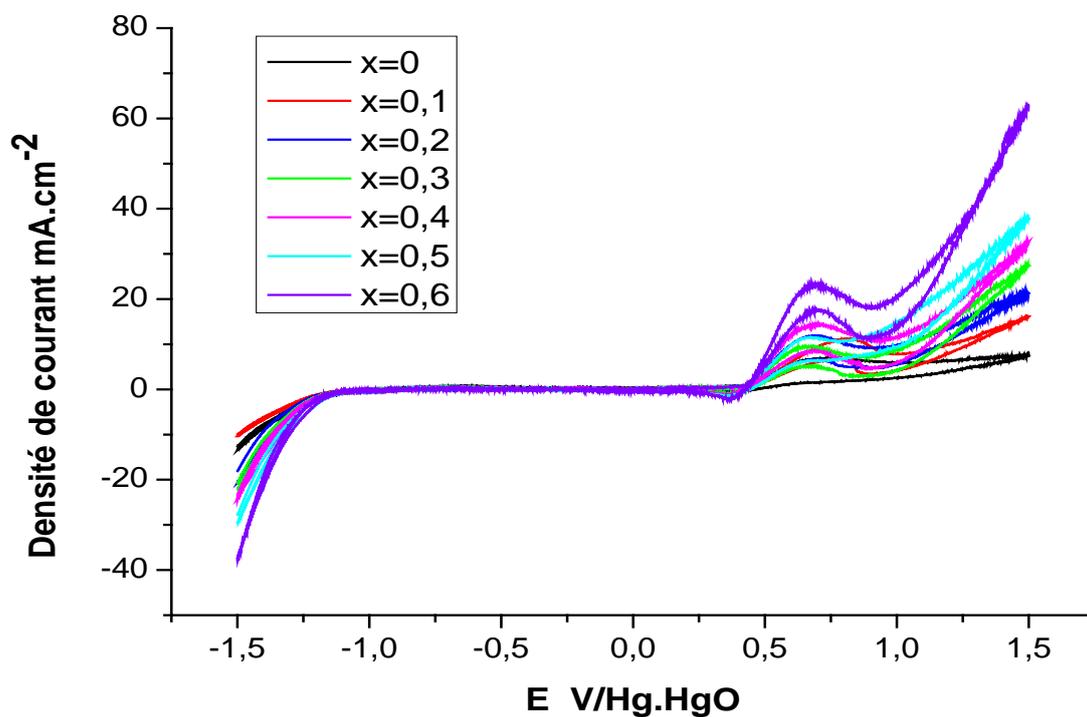


Figure IV. 20: Voltampérommes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=50\text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

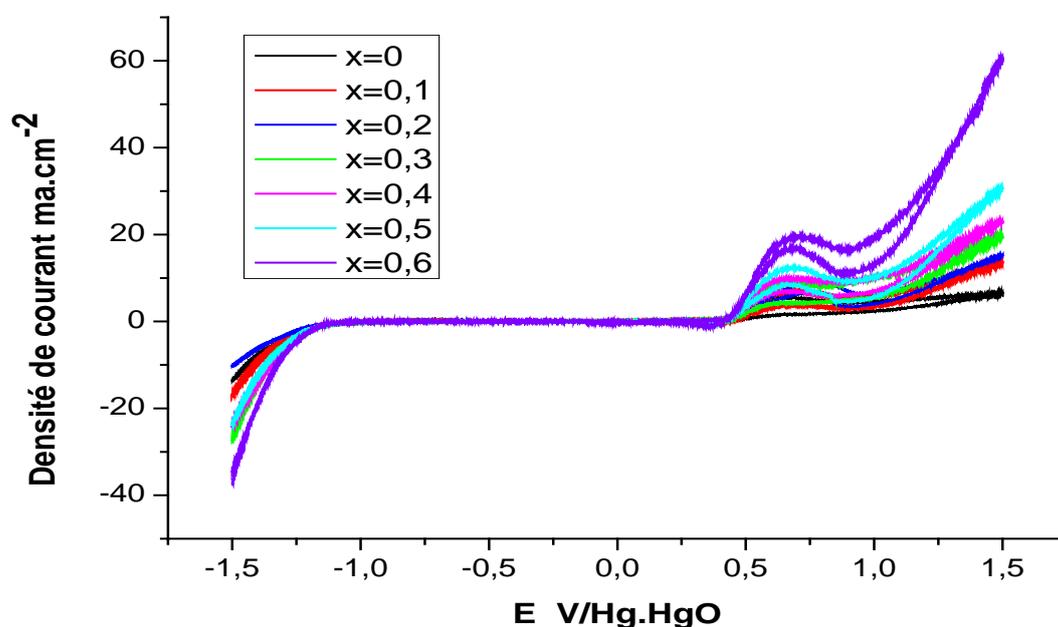


Figure IV. 21: Voltampérommes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V=20\text{ mV/s}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

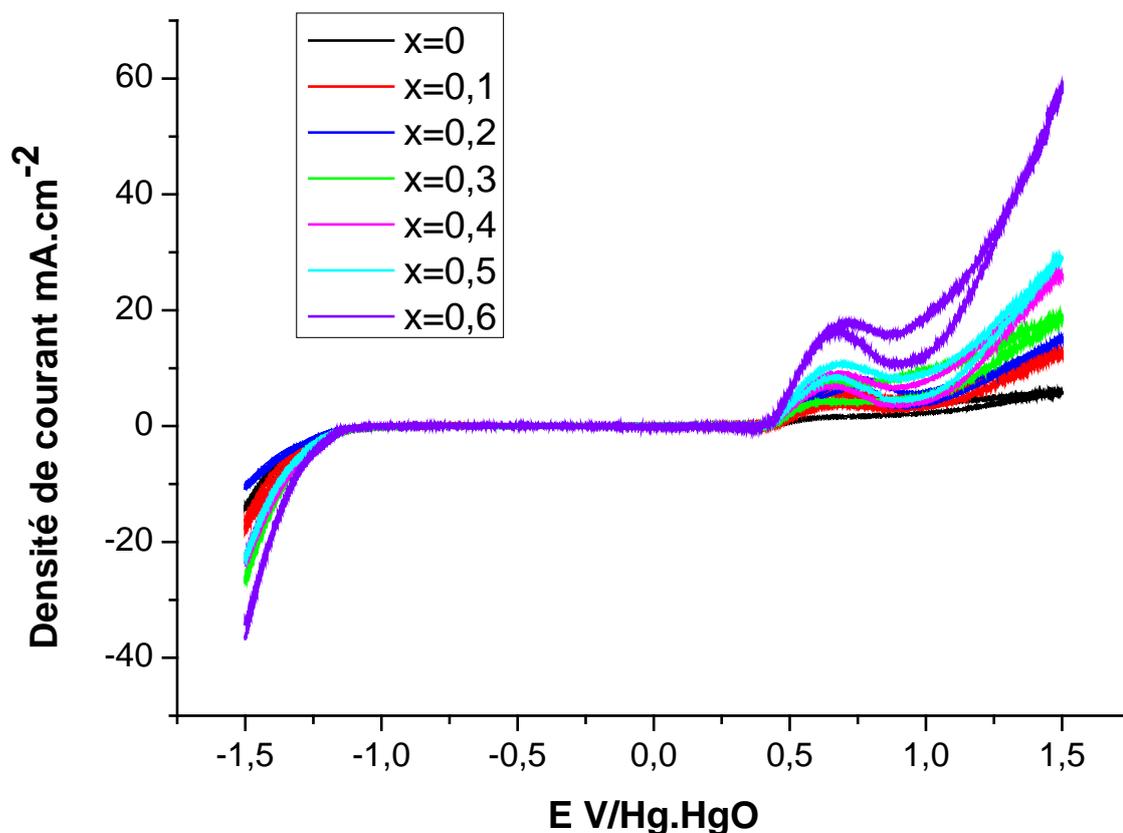


Figure IV. 22: Voltampérogrammes cycliques des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire de $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ pour $V = 10 \text{ mV/s}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potentiels obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20 et 10 mV/s) et les données de tableau IV.2, montrent que l'addition de nickel a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon le plus dopé a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (nickel) dans le sous-réseau cationique 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 nickel, on observe un déplacement du pic vers des 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 activent ainsi la réaction d'oxydation.

Tableaux IV. 2: Effet de la substitution d'une quantité x de l'aluminium par le nickel 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 _{app} (mA) E=0.9V	E initiation(V)	E _{p.a} (V)	I _{p.a} (mA)
LaAlO ₃	0.4078	11.536	0.42	0.6702	7.8921
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	0.416	14.981	0.433	0.6760	10.137
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	0.403	16.785	0.424	0.684	11.2
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	0.41	18.489	0.432	0.6917	13.781
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	0.4161	22.519	0.418	0.701	15.36
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	0.422	25.067	0.424	0.7	18.094
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	0.424	41.769	0.436	0.708	27.090

V=50mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E initiation (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E initiation(V)	E _{p.a} (V)	I _{p.a} (mA)
LaAlO ₃	0.4078 4	10.025	0.417	0.6685	6.3211
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	0.4078	13.753	0.426	0.6752	9.001
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	0.4	15.741	0.418	0.6665	9.8928
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	0.3995	17.516	0.417	0.676	11.5422
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	0.4135	21.734	0.409	0.671	13.446
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	0.402	23.924	0.416	0.691	15.3451
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	0.407	41.035	0.416	0.6917	23.310

V=20mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E initiation (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E initiation(V)	E _{p.a} (V)	I _{p.a} (mA)
LaAlO ₃	0.3922	8.221	0.4085	0.6545	5.1231
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	0.3995	12.352	0.4177	0.6917	7.118
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	0.3912	14.842	0.407	0.637	7.9683
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	0.4192	16.945	0.4102	0.6417	9.8183
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	0.4142	20.326	0.4092	0.6677	11.534
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	0.4078	22.112	0.4285	0.671	13.7811
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	0.4161	36.732	0.42	0.717	19.64

V=10mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E initiation (V)	I _{app} (mA) E=0.9V	E initiation(V)	E _{p.a} (V)	I _{p.a} (mA)
LaAlO ₃	0.3829	6.956	0.3991	0.6255	4.3503
LaAl _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	0.3995	11.861	0.4053	0.6531	5.625
LaAl _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	0.4022	14.236	0.402	0.6295	6.6163
LaAl _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	0.4192	15.613	0.4078	0.6421	8.767
LaAl _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	0.4025	19.332	0.4078	0.6752	10.87
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	0.4083	20.567	0.4161	0.6835	12.3641
LaAl _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	0.401	35.871	0.4243	0.7125	17.760

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 ($I_{pa} = f(\sqrt{V})$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

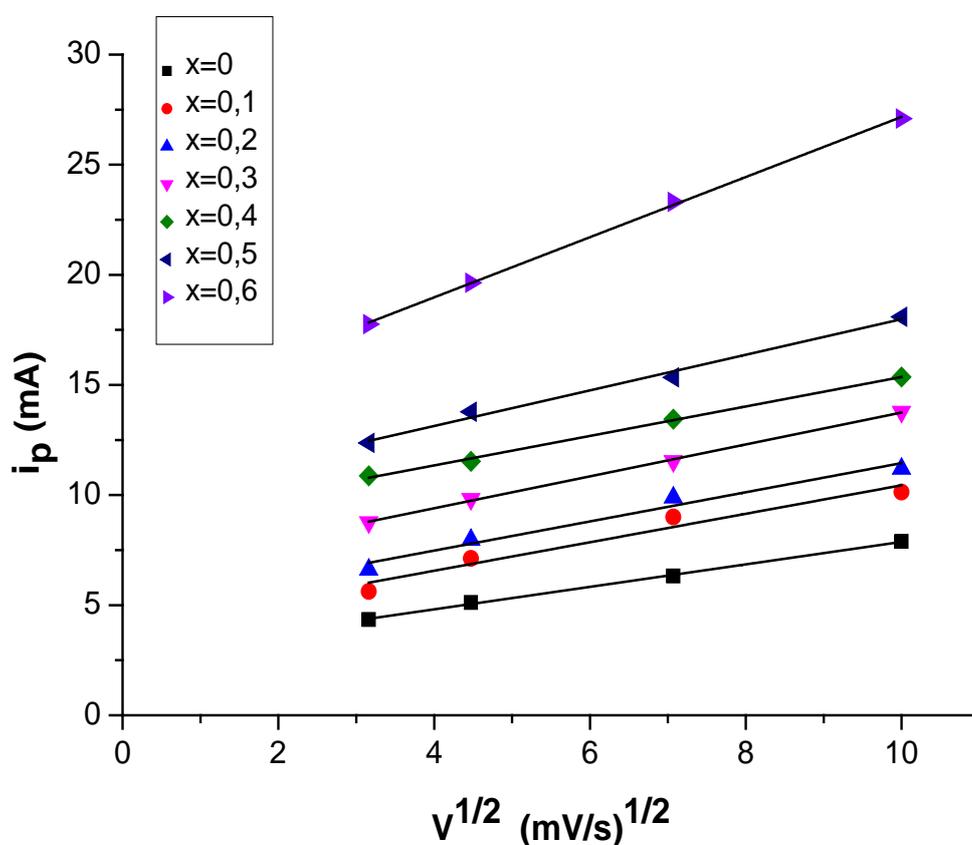


Figure IV. 23: Variations du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

La figure IV.23 $I_{pa} = f(v^{1/2})$ 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.3.4. Énergie d'activation

L'influence de la température a également été étudiée sur le taux d'évolution d'oxygène de la réaction dans les électrodes, les enthalpies standard électrochimiques d'activation $\Delta H_{\text{el}}^\circ$ pour la réaction ont été estimées en mesurant les pentes des courbes d'Arrhenius.

Sur la figure ci-dessous on a tracé les courbes d'Arrhenius pour différentes compositions en milieu KOH (1M) à vitesse de balayage 100 mV/s, dans la gamme de température 25-45°C.

Les valeurs de l'enthalpie standard électrochimie d'activation $\Delta H_{\text{el}}^\circ$ obtenues sont récapitulées dans le tableau IV.3.

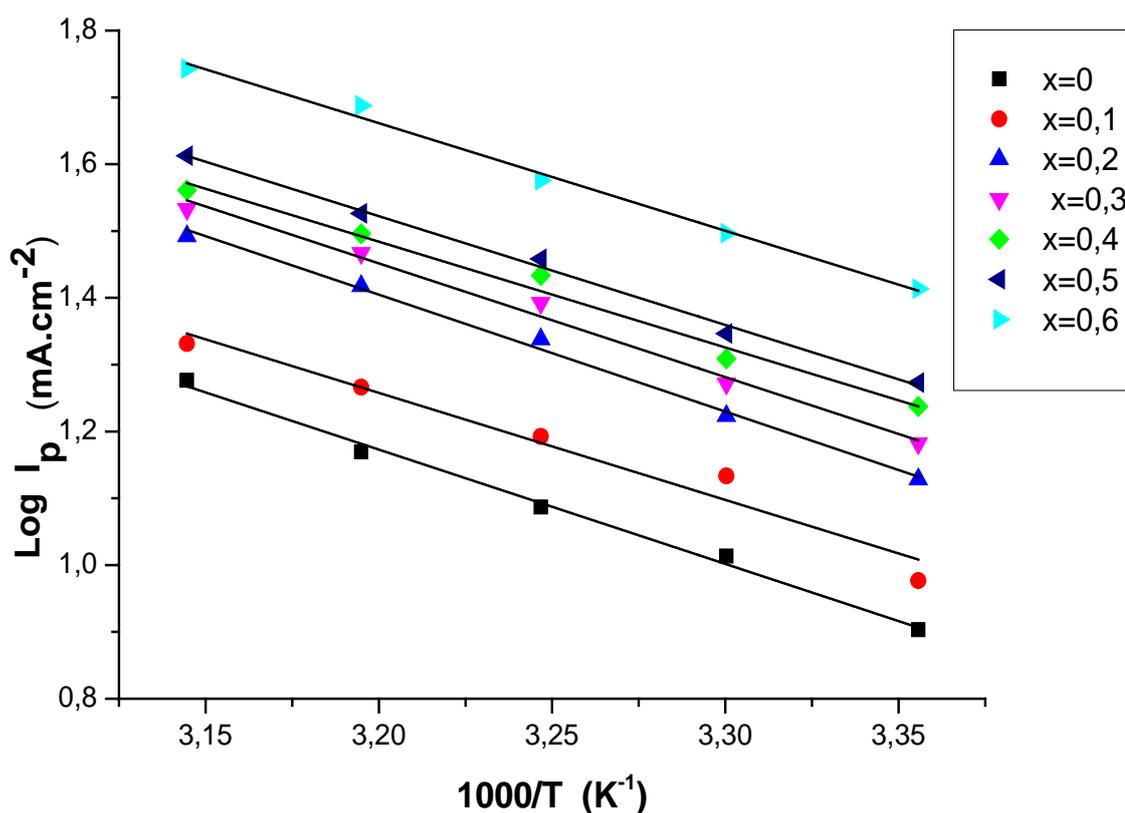


Figure IV. 24: Courbes d'Arrhenius de différentes compositions dans le milieu KOH (1M) et $V_b=100$ mV/s.

Tableau IV.3: Enthalpies standard électrochimiques d'activation ΔH_{el}°

Les électrodes	ΔH_{el}° (kJ/mol)
	KOH (1M)
	V=100mV/s
LaAlO_3	30.63
$\text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	29.27
$\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	27.95
$\text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	26.44
$\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	23.21
$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	20.63
$\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$	18.02

D'après la figure obtenues on peut conclure que :

Le $\text{Log } i$ diminue de façon linéaire en augmentant la température avec une pente égale ($\Delta H_{el}^\circ/2.3R$), ce résultat obtenu est en bon accord avec la Loi d'Arrhenius.

L'augmentation du dopant (Ni) est accompagnée par une augmentation de l'intensité électrique.

Les résultats du tableau IV.3 montrent que la substitution de l'aluminium par le Nickel dans la matrice LaAlO_3 modifie les propriétés catalytiques en faveur de la réaction d'évolution d'oxygène, La diminution de l'enthalpie de l'activation observée résulte probablement du taux de lacunes d'oxygène présent dans l'oxyde.

IV.3.5. Etude par Chronoampérométrie

La stabilité de l'électrode $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a été étudiée par des mesures chronoampérométriques 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, 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 durant 30 min sont illustrés dans la figure IV.25 pour $E=420$ mV et figure IV.26 pour $E=670$ mV, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électroactive utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique).

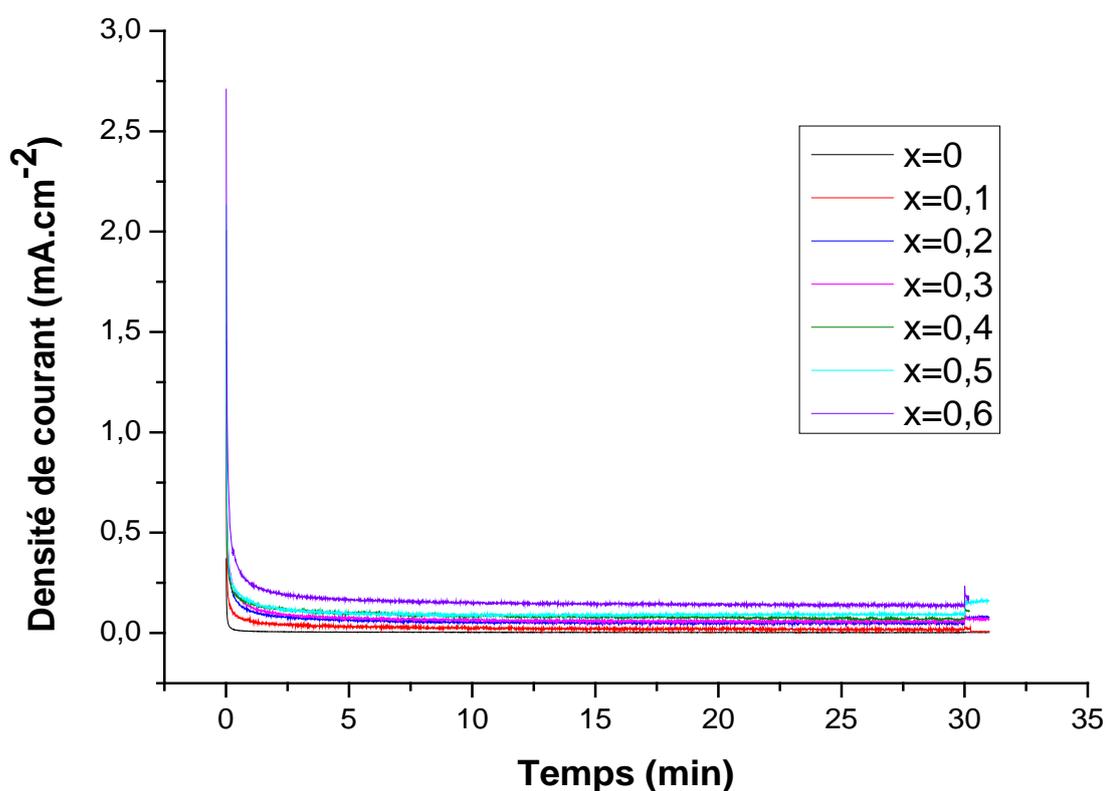


Figure.25 : Chronoampérommes des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$ pendant 30min ($E_{\text{imposé}} = 0.420$ V/ Hg.HgO à $T=25^\circ\text{C}$).

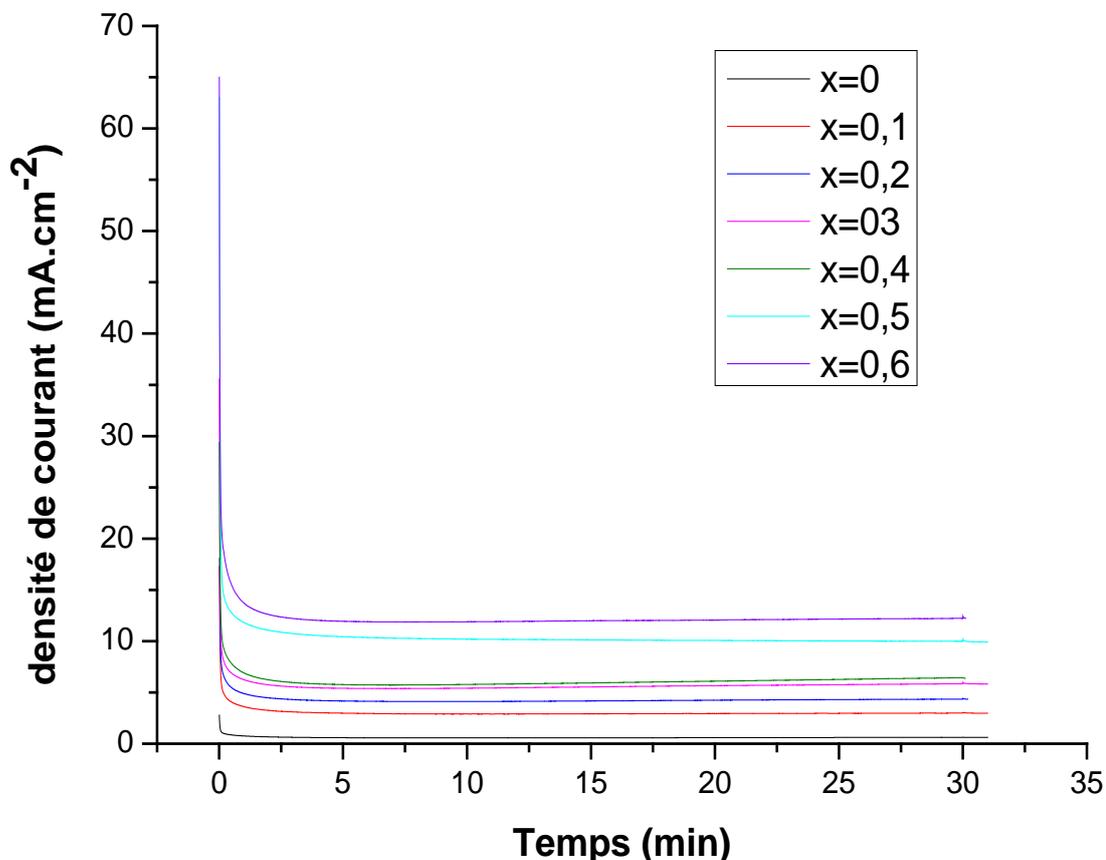


Figure.26: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$ pendant 30min, ($E_{\text{imposé}} = 0.670 \text{ V /Hg.HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$)

En milieu anodique un courant d'oxydation est relevé et une décroissance rapide de celui-ci est enregistrée durant la première minute, suivie d'une stabilisation ; la diminution de la densité de courant résulte 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. La densité de courant des électrodes $\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ est plus élevée que celles des électrodes $\text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ et LaAlO_3 . L'activité électro-catalytique de l'électrode $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ est la plus performante ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique; Donc l'augmentation de la stabilisation de l'électrode est obtenue avec l'augmentation des quantités du dopant nickel.

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

Tableau IV.4: La densité de courant finale obtenue après 10 minutes

Les électrodes	I (mA)	
	E=420mV	E=670mV
LaAlO_3	0,00344	0,3025
$\text{LaAl}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	0,02125	0,56547
$\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	0,05125	2,90729
$\text{LaAl}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0,06375	4,11876
$\text{LaAl}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	0,08542	5,41124
$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	0,0875	10,1938
$\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$	0,14625	11,8938

IV.4. Conclusion

- Les tracés des voltampérogrammes en fonction des vitesses des balayages ont montré une variation progressive des positions des pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.
- Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage $I_{p,a} = f(V^{1/2})$ confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode est contrôlée par la diffusion.
- L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique montre que l'échantillon le plus riche en nickel présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH et l'oxydation du méthanol.
- La chronoampérométrie, confirme elle aussi que l'électrode $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ a la plus grande activité catalytique pour l'oxydation de CH_3OH tandis que l'électrode LaAlO_3 a la plus faible activité catalytique.
- L'augmentation de la quantité du dopant nickel est accompagnée par une diminution de l'énergie de l'activation, les valeurs obtenues pour l'évolution d'oxygène sont 30.63 et 18.02 kJ/mol respectivement pour l'oxyde LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$.

Références Bibliographiques

- [1] O. Haas, F. Holzer, S. Muller, J.M. McBreen, X.Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, *Electrochimica Acta*.47 (2002)365.
- [2] V. Hermann, D. Dutriat, S. Muller, Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*. 46 (2000) 365.
- [3] N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica Acta*.48 (2003) 1567.
- [4] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, *Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., England 2003)
- [5] L. Jorissen, *J. Power Sources* 155 (2006)23.
- [6] M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, *J. Power Sources*,134(2004)160.
- [7] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.* 142 (1995)148.
- [8] Y. Matsumoto ,H. Yoneyama and H.Tamura,*J.electronal.chem.*80, (1977)155.
- [9] M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi *Electrochim.Acta* 48 (2003)3423.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Des recherches approfondies ont été effectuées pour élaborer des poudres fines et homogènes des oxydes pérovskite à des températures inférieures à l'aide de divers procédés chimiques.

Le choix de la méthode de synthèse s'est orienté vers la méthode coprécipitation. L'intérêt de cette voie de synthèse est double. Le premier est qu'elle offre de multiples possibilités sur l'ajustement des paramètres de synthèse et donc sur le contrôle de l'état final de la poudre (texture, composition,...). Le second est lié aux différents domaines d'applications potentielles qui peuvent être envisagés pour ces matériaux.

Au cours de ce travail notre étude est placée dans une approche globale de l'élaboration d'oxydes pérovskite aluminates de lanthanes substitués par le Nickel dans le sous réseau B à basse température et de leur caractérisations ainsi que l'effet du taux de substitution dans le site B sur leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution de l'aluminium par le nickel dans la série des oxydes type pérovskite $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ et 0.6) préparés par la méthode Co-précipitation et l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et microstructurales.

Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IRTF, l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) et l'analyse granulométrique laser.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer pour les deux compositions LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C) afin de déterminer la température de calcination et le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure.

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ à une température de calcination 700°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume(V) varient avec la teneur de nickel. la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation du taux de dopant Ni.
- L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que aluminate de lanthane monphasé à structure pérovskite a été formé à partir de la température de calcination $T=700^\circ\text{C}$. Pour la composition $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ calcinée à 500°C est pratiquement amorphe et le pic caractéristique la phase pérovskite apparaît avec une intensité faible. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible à 600°C avec une phase secondaire identifiée. En revanche une bonne cristallinité de la structure perovskite de l'oxyde a été observée à $T=700-1000^\circ\text{C}$. la taille moyenne des cristallites augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) nous a permis de faire de l'analyse cristallographique en attribuant les liaisons chimiques formées à des bandes d'absorption. L'évolution de ces bandes en fonction d'une variable, telle que la température, permet de renseigner sur le départ ou la formation des espèces chimiques au cours du processus réactionnel du produit étudié. Les spectres infrarouges relatifs aux compositions de solution solide $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ montrent une bande de fréquence plus élevée d'environ 670 cm^{-1} a été attribué ou mode de vibration d'élongation M O (La-O, Al-O ou Ni-O fréquences de vibration d'élongation) et la bande de fréquence inférieure d'environ 447 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison MOM (M = Al ou Ni). Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .
- La distribution granulométriques nous a permis de suivre l'évolution de la taille des particules pour toutes les compositions de solutions solides. On note que la répartition granulométrique en volume des tailles des particules des poudres de solutions solides $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ présente une répartition granulométrique uni modale pour $x=0$; 0.1 ; 0.3 et 0.6 et bimodale en nombre de particules pour $x=0.2$; 0.4 et 0.5 dont les diamètres moyens en volume d_v (0.5) entre 0,17- 0,23 μm .
- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies de l'oxyde $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ montrent la microstructure des

échantillons qui présentent des tailles moyennes des grains variées entre 0.16-0.27 μ m environ. Les particules sont presque de forme sphérique et la poudre est partiellement agglomérée. Les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Dans la seconde partie nous avons caractérisé, par voltamétrie cyclique, l'interface des électrodes dans deux milieux : solution de KOH 1M et mélange équimolaire de KOH (1M) + CH₃OH (1M) à différentes vitesses de balayage dans un domaine de potentiel entre -1.5 V et 1.5V et la stabilité chimique de l'oxyde LaAl_{1-x}Ni_xO₃ a été étudiée en suivant la densité de courant en fonction du temps aux potentiels 420 et 670 mV par la chrono-ampérométrie.

Les résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- l'effet de l'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène sur la surface des oxydes LaAl_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0.0-0.6) ; ainsi que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grandes lorsque la vitesse de balayage et /ou la teneur de nickel est élevée, dans les deux milieux étudiés où l'électrode LaAl_{0.4}Ni_{0.6}O₃ a le meilleur comportement électrochimique pour la réaction de dégagement d'oxygène.
- La stabilité chimique de l'oxyde LaAl_{1-x}Ni_xO₃ a été étudiée en suivant la densité de courant en fonction du temps aux potentiels 420 et 670 mV par la chrono-ampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en nickel présente la meilleure activité catalytique ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

Enfin des perspectives seront envisagées :

- Poursuivre notre étude par d'autres mesures telle que la spectroscopie d'impédance et l'activité photo catalytique.
- Synthèse de nouveaux matériaux de compositions inédites, dérivés de pérovskite LaAlO_3 avec différentes méthodes afin de moduler et faire varier les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces matériaux pour d'éventuelles applications comme catalyseurs ou matériaux d'électrodes.

Résumé

Le présent travail s'intéresse à la synthèse des catalyseurs d'aluminates de lanthanés substitués par le nickel dans le sous réseau B et l'étude de l'effet du taux de substitution sur les propriétés structurales et microstructurales ainsi que le comportement électrochimique des performances électrocatalytiques de ces matériaux.

La synthèse de la série des oxydes type pérovskite $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) est réalisée en utilisant la méthode de Co-précipitation, leur caractérisation est déterminée par différentes techniques telles que : analyse thermique (ATG/ATD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), granulométrie laser, microscopie électronique à balayage (MEB) voltamétrie cyclique et chronoampérométrie.

L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques montre que la température de cristallisation des précurseurs de gels précipités est estimée à 780°C par ATG/ATD en revanche une bonne cristallinité de la structure pérovskite des oxydes a été observée à $T=700^\circ\text{C}$ par DRX. Les spectres infrarouges relatifs aux compositions de solution solide $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ montrent une bande de fréquence plus élevée d'environ 670 cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure d'environ 447 cm^{-1} . Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 . La microstructure et la morphologie des composés montrent que les particules sont de forme presque sphérique et sont partiellement agglomérées.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en nickel présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène et l'oxydation du méthanol.

Mots clés : catalyseurs, pérovskite, méthode de Coprécipitation, électrocatalytiques, électrochimique.

Abstract

The present work is interested in the synthesis of catalysts Lanthanum aluminate substituted nickel in the sublattice B and studies the effect of degree of substitution on structural microstructural properties as well as electrochemical behavior of the electrocatalytic performance of these materials.

The synthesis of perovskite-type oxides series $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) is achieved using the co-precipitation method, characterization is determined by various techniques such as thermal analysis (TGA / DTA), Infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD), laser particle size analysis, scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry and chronoamperometry.

All results relating to physicochemical characterizations shows the crystallization temperature of the precursors gel precipitated is estimated at 780°C by TGA / DTA however a good crystallinity perovskite structure oxides was observed at $T = 700^\circ\text{C}$ by XRD. Infrared spectra relating to solid solution compositions $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ shows a higher frequency band of about 670 cm^{-1} and a lower frequency band of about 447 cm^{-1} . These two strips are bonded to the environment surrounding the MO_6 octahedron in the perovskite ABO_3 . The microstructure and morphology of the compounds show that the particles are nearly spherical in shape and are partially agglomerated.

Electrochemical study by cyclic voltammetry and chronoamperometry showed the sample the more nickel-rich has the best catalytic activity for the evolution of oxygen and the oxidation of methanol.

Keywords: catalysts, perovskite, Co-precipitation method, electrocatalytic, electrochemical.

ملخص

هذا العمل يهدف لإعداد محفزات ألومينات اللنتان مستبدل بالنيكل في الشبكة الفرعية B ودراسة تأثير نسبة الاستبدال على الخصائص البنيوية والمجهرية وأيضا السلوك الكهروكيميائي ومدى قدرة الأداء الكهروتحفيزي لهذه المواد.

تم إعداد سلسلة الاكاسيد من نوع البيروفسكيت $(0 \leq x \leq 0.6) \text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ باستخدام طريقة الترسيب المشترك و تعيين خصائصها من خلال تقنيات مختلفة مثل التحليل الحراري (ATG /ATD) مطيافية تحت الحمراء بتحويل " فوري (IRTF)"، انعراج الأشعة السينية (DRX)، تحليل الليزر للجسيمات، المجهر الالكتروني الماسح (MEB) سيكلوفولتامتري و كرونوأمبيروميتري.

كل النتائج المتعلقة بالخصائص الفيزيائية والكيميائية تبين أن درجة تبلور سلائف الهلام المترسبة تقدر بـ 780°C بتحليل (ATG /ATD) لكن لوحظ تبلور جيد في بنية البيروفسكيت للاكاسيد عند $T=700^\circ\text{C}$ بواسطة DRX. أطياف الأشعة تحت الحمراء المتعلقة بتراكيب المحاليل الصلبة LaAl_1 Ni_xO_3 تظهر نطاق التردد العالي حوالي 670 cm^{-1} وانخفاض النطاق الترددي حوالي 447 cm^{-1} هذه الترددات ذات صلة بالبيئة المحيطة بالمجسم الثماني MO_6 في البيروفسكيت ABO_3 . البنية المجهرية لهياكل المركبات تظهر أن الدقائق كروية الشكل تقريبا ومتكتلة جزئيا.

أظهرت الدراسة الكهروكيميائية باستخدام طريقتي سيكلوفولتامتري و كرونوأمبيروميتري، أن العينة الأغنى أكثر بالنيكل لديها أفضل نشاط محفز لتطور الأكسجين و أكسدة الميثانول.

الكلمات المفاتيحية: محفز، البيروفسكيت، طريقة الترسيب المشترك، الكهروتحفيزي، الكهروكيميائي.