



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et

des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la Matière

Réf:



جامعة محمد خيضر بسكرة

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention

du diplôme de

Doctorat : Chimie

Option : Chimie moléculaire

Intitulée :

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Présentée par :

Abdelhakim BENAICHA

Soutenue publiquement le 02 / 05 / 2018 devant la commission d'examen:

Salah BELAIDI	Professeur	Univ. Biskra	Président
Mahmoud OMARI	Professeur	Univ. Biskra	Directeur de thèse
Touhami LANEZ	Professeur	Univ. El-Oued	Examineur
Ammar DIBI	Professeur	Univ. Batna	Examineur
Djamel BARKAT	Professeur	Univ. Biskra	Examineur

DÉDICACE

Malgré qu'ils aient quitté ma vie, ils ont habité mon cœur

À ma petite maman Aïcha

À mon petit frère Ahmed

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'a mené à vivre ce moment et parvenir à ce degré.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Mahmoud OMARI, professeur à l'université de Biskra, pour son aide, soutien et sa patience d'avoir dirigé cette thèse.

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 suis très honoré de la présence de mon professeur Monsieur Touhami LANEZ, professeur à l'université d'El-Oued. Je le remercie d'avoir bien voulu juger ce travail.

Que Monsieur Ammar DIBI, Professeur à Université de Batna, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Djamel BARKAT, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie chaleureusement ma famille, mes proches, mes amis et mes collègues d'El-Oued et de Biskra.

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	ix

Introduction générale

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	4
I.2. Structure pérovskite	4
I.2.1. Introduction	4
I.2.2. La structure cristalline	6
I.2.3. La valence des cations A et B	7
I.2.4. Stabilité de la structure	7
I.2.4.1. Pérovskite tétragonale	9
I.2.4.2. Pérovskite Rhomboédrique	9
I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique	9
I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	10
I.2.4.5. Pérovskite Polymorphisme	11
I.3. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels	11
I.3.1. Les défauts ponctuel	12
I.3.1.1. Lacunes	12
I.3.1.2. Atomes étrangers	13
I.3.2. Types des défauts ponctuels	14
I.3.2.1. Les défauts intrinsèques	14
I.3.2.2. Les défauts extrinsèques	15
I.4. Application des oxydes mixtes de type pérovskite	15

I.4.1. Introduction	15
I.4.2. Propriétés électriques	16
I.4.3. Propriétés catalytiques	17
I.4.4. Piles à combustibles	18
I.4.4.1. Historique	18
I.4.4.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)	21
I.4.5. Les conducteurs	22
I.4.5.1. La réduction de l'oxygène	23
I.4.5.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes	25
I.4.5.3. Influence d'une sur stœchiométrie en oxygène	26
Références bibliographiques	28

CHAPITRE II: Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisations

II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes	30
II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide	30
II.1.2. La méthode sol gel	32
II.1.3. La méthode de coprécipitation	38
II.1.4. Synthèse par combustion	38
II.1.5. Microémulsion	39
II.1.6. Hydrolyse de flamme	39
II.2. Méthodes de caractérisations	41
II.2.1. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)	41
II.2.2. Diffraction des rayons x	43
II.2.2.1. Appareillage et principe	43
II.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	44
II.2.2.3. Principe d'obtention des spectres	44
II.2.2.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer"	46
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	47
II.2.4. Analyse Granulométrique	48

II.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	50
II.2.6. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Braunuer- Emmett – Teller)	52
II.2.6.1. Principe	52
II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	56
II.2.7.1. Montage expérimental	56
II.2.7.1.1. La cellule électrochimique de mesure	57
II.2.7.1.2. Les électrodes	57
II.2.7.2. Techniques électrochimiques utilisées	58
II.2.7.2.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage	59
II.2.7.2.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	60
II.2.7.2.3. Etude par Chronoampérométrie	61
Références bibliographiques	63

Chapitre III :

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

III.1. Introduction	67
III.2. Préparation des échantillons par voie sol-gel	67
III.3. Caractérisations structurales des poudres d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	70
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	70
III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X	71
III.3.2.1. Identification des phases et détermination des paramètres cristallins	71
III.3.2.2. Taille des cristallites	74
III.3.2.3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination	76
III.3.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	80
III.3.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de taux de cuivre	80
III.3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température	82
III.4. Caractérisations microstructurales des poudres d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	83
III.4.1. Distribution granulométrique	83
III.4.2. Analyse de la surface spécifique (BET)	84

III.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	85
III.5. Conclusion	87
Références bibliographiques	89

Chapitre IV :

Étude du comportement électrochimique des poudres du système $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

IV.1. Introduction	90
IV.2. Dispositif expérimental	90
IV.3. Étude par voltammétrie cyclique	91
IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant	91
IV.3.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)	91
IV.3.1.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M)	95
IV.3.2. Effet de la substitution du fer par le cuivre sur la densité de courant	100
IV.3.2.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)	100
IV.3.2.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M)	103
IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	109
IV.4. Étude par Chronoampérométrie	110
IV.5. Conclusion	113
Références bibliographiques	114

Conclusion générale

Conclusion générale	115
---------------------	-----

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B.	5
Figure I.2: Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.	6
Figure I.3: Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.	7
Figure I.4: Vue stéréographique de la structure de $LaFeO_3$.	10
Figure I.5: Schéma d'une lacune dans un cristal.	13
Figure I.6: Schéma de cristal avec d'atomes étrangers a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion.	13
Figure I.7: Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.	15
Figure I.8: Schéma des bandes d'un semi-conducteur.	17
Figure I.9: Piles à combustible de Sir William Grove.	19
Figure I.10: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.	20
Figure I.11: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.	21
Figure I.12: Point triple (TPB).	24
Figure I.13: Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.	25
Figure I.14: Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5)).	26
Figure II.1: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques.	35
Figure II.2: Principe de fonctionnement du système ATD.	42
Figure II.3: Appareil Linseis STA PT1600.	42
Figure II.4: Diffractomètre de type : D8 Advance Bruker.	43
Figure II.5: Schéma du principe du diffractomètre.	45
Figure II.6: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.	48
Figure II.7: Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.	49
Figure II.8: Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser.	50
Figure II.9: Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.	51
Figure II.10: Microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG.	52
Figure II.11: Classification des isothermes d'adsorption.	53
Figure II.12: Formation de la monocouche sur la surface du solide.	54

Figure II.13: Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométrie ASAP2020.	56
Figure II.14: Voltalab 40 PGZ 301.	58
Figure II.15: Allure générale d'un voltampérogramme.	59
Figure II.16: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.	60
Figure II.17: Évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.	62
Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ par la méthode sol-gel.	69
Figure III.2: Courbe thermogravimétrie et différentielle du précurseur $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.	70
Figure III.3: Diffractogrammes des pérovskites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).	72
Figure III.4: Évolution de position de la raie (011).	73
Figure III.5: Évolution du volume en fonction du taux de cuivre substitué.	74
Figure III.6: Évolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de substitution x dans les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	76
Figure III.7: Diagramme de diffraction de rayons X des poudres $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures de calcination pendant 6 h : (a) La_2O_3 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) phase de structure cubique.	77
Figure III.8: Évolution de la taille des cristallites pour les oxydes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures de calcination.	79
Figure III.9: Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.	80
Figure III.10: Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).	81
Figure III.11: Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.	82
Figure III.12: Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).	83
Figure III.13: Micrographies MEB des poudres $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, calcinés pendant 6 h.	86
Figure IV.1: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	92
Figure IV.2: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	92
Figure IV.3: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	93
Figure IV.4: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	93
Figure IV.5: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	94

Figure IV.6: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	95
Figure IV.7: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	96
Figure IV.8: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	96
Figure IV.9: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	97
Figure IV.10: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	97
Figure IV.11: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=100$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	101
Figure IV.12: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=50$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	101
Figure IV.13: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=20$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	102
Figure IV.14: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=10$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	102
Figure IV.15: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=5$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	103
Figure IV.16: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=100$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	104
Figure IV.17: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=50$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	104
Figure IV.18: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=20$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	105
Figure IV.19: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=10$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	105
Figure IV.20: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=5$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.	106
Figure IV.21: Variations du courant (pic anodique) en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(V^{1/2})$) dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	109
Figure IV.22: Variation de $\log I_p$ en fonction de $\log V$ pour les oxydes LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.	110
Figure IV.23: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pendant 45min, ($E_{\text{imposé}} = 0.630$ V/ Hg.HgO à $T=25^\circ\text{C}$).	111

Figure IV.24: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange 111
équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pendant 45min, ($E_{\text{imposé}} = 0.770 \text{ V/ Hg.HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .	8
Tableau II.1: Étude comparatif des différentes méthodes de synthèse.	40
Tableau III.1: Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 126(ml) de méthanol pour 0.01 moles d'oxyde.	68
Tableau III.2: Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	73
Tableau III.3: Tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	75
Tableau III.4: Tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinées à différentes températures.	78
Tableau III.5: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.	84
Tableau III.6: La surface spécifique BET, moyen diamètre des pores et le moyen des tailles des particules de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	85
Tableaux 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	98
Tableaux IV.2: Effet de la substitution d'une quantité x de fer par le cuivre sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.	107
Tableau IV.3: La densité de courant finale obtenue après 10 minutes.	112

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes [1] dont les oxydes de type pérovskite (PTOs) [2] en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher [3]. Ils ont diverses applications [4 -7] en raison de leurs propriétés électroniques, ferroélectriques, catalytiques, optiques et magnétiques [8]. Les oxydes de type Pérovskite (PTOs) ont la formule générale ABO_3 [2] où A peut être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B peut être un métal de transition 3d [9]. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [10].

$LaFeO_3$ est l'un des principaux oxydes de type pérovskite (PTOs) [11] grâce à ses diverses applications, dont le catalyseur environnemental [12], les piles à combustible [13], les capteurs chimiques [14], les matériaux magnétiques [15] et les membranes perméables à l'oxygène [6]. Pour la préparation de $LaFeO_3$, la littérature mentionne plusieurs méthodes de synthèse parmi celles-ci; la réaction à l'état solide dite la méthode à voie sèche. Elle nécessite une température élevée, une longue durée, et malheureusement, elle produit une granulométrie incontrôlée [11]. Pour de meilleurs résultats, on propose des voies alternatives telles que la méthode sol-gel [9], sol-gel auto combustion [16], la coprécipitation [17], la microémulsion [18], la méthode hydrothermique [19] et la méthode d'électrospinning [12].

$LaFeO_3$ peut être correctement préparé par la substitution partielle des sites A et/ou B qui peuvent affecter fortement leurs propriétés physiques. On a constaté que les activités catalytiques des oxydes complexes $LaFe_{1-x}M_xO_3$ ($M = Mn, Al, Co$) étaient beaucoup plus élevées que celles de l'échantillon de $LaFeO_3$ en raison de l'augmentation de la valence des cations du site B et de la teneur en oxygène du réseau [9]. Au cours des dernières années, certaines études du système $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ont été menées. Tout d'abord, Caronna et al. [20] ont synthétisé des oxydes $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) par la méthode de auto combustion de citrate et ont étudié leur caractérisation structurale. Ils ont obtenu une solution solide dans la gamme de composition ($0 \leq x \leq 0,2$). Plus tard, Prasad et al. [21] ont préparé les pérovskites orthorhombiques $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) par la méthode sol-gel et ont étudié leurs propriétés structurales et diélectriques. Li et al. [22] ont étudié l'effet de la substitution du fer par le cuivre ($0 \leq x \leq 0,3$) à $T \leq 500$ °C sur l'évolution de l'hydrogène photocatalytique de la lumière visible de l'oxyde de $LaFeO_3$. Les spectres DRX obtenus montrent que deux ou trois phases sont présentes dans toute la gamme de composition étudiée. Récemment, Parrino et al.

[23] ont préparé LaFeO_3 dopé par Cu en utilisant la méthode de synthèse de la auto combustion de citrate, ont étudié l'activité photocatalytique dans un régime gaz-solide sous irradiation par lumière solaire simulée, dans la gamme de composition ($0 \leq x \leq 0,4$). Ils ont conclu que la limite de solubilité est atteinte à $x = 0,2$

Le but du présent travail est d'étudier l'effet de substitution du fer par le cuivre sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) synthétisés par la méthode sol-gel.

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

- Le premier chapitre est une mise au point un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes: structure, propriétés physico-chimique, et électrochimiques, ainsi des concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels et les applications des oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre décrit les différents méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixte à savoir : analyse radio cristallographique, thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, granulométrie laser, analyse de la surface spécifique, caractérisation par microscopie électronique à balayage et les techniques électrochimiques expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre est relatif à l'étude approfondie des matériaux d'oxydes élaborés $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) par la méthode sol-gel, en montrant les conditions de synthèse et leurs principales caractéristiques à l'aide de plusieurs techniques expérimentales: ATG/ATD, DRX, FT-IR, Granulométrie laser, BET et 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 KOH (1M)
 - Dans un mélange équimolaire de solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M).

Références bibliographiques

1. Abazari R and Sanati S *Superlattices and Microstructures* 64 (2013) 148.
2. Fang Y Z, Liu Y and Zhang L H *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 183.
3. Labhassetwar N, Saravanan G, Megarajan S K, Manwar N, Khobragade R, Doggali P and Grasset F *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 036002.
4. Kaiwen Z, Xuehang W, Wenwei W, Jun X, Siqi T and Sen L *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 359.
5. Nie Y, Zhang L, Li Y Y, Hu C *Journal of Hazardous Materials* 294 (2015) 195.
6. Pushpa R, Daniel D and Butt D P *Solid State Ionics* 249–250 (2013) 184.
7. Khetre S M, Chopade A U, Khilare C J and Bamane S R *International Journal of Porous Materials* 1(1) (2011) 1.
8. Shikha P, Kang T S and Randhawa B S *Journal of Alloys and Compounds* 625 (2015) 336.
9. Orge C A, Órfão J J M, Pereira M F R, Barbero B P and Cadús L E *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013) 426.
10. Lafuerza S, Subias G, Garcia J, Matteo S D, Blasco J, Cuartero V and Natoli C R J. *Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 325601.
11. Gosavi P V and Biniwale R B *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 324.
12. Leng J, Li S, Wang Z, Xue Y and Xu D *Materials Letters* 64 (2010) 1912.
13. Coffey G, Hardy J, Marina O, Pederson L, Rieke P and Thomsen E *Solid State Ionics* 175 (2004) 73.
14. Phokha S, Pinitsoontorn S, Rujirawat S and Maensiri S *Physica B: Condensed Matter.* 476 (2015) 55.
15. Lee W Y, Yun H J and Yoon J W *Journal of Alloys and Compounds* 583 (2014) 320.
16. Parida K, Reddy K, Martha S, Das D and Biswal N *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12161.
17. Djoudi L and Omari M J. *Inorg. Organomet. Polym.* 25 (2015) 796.
18. Li F, Liu Y, Liu R, Sun Z, Zhao D and Kou C *Materials Letters* 64 (2010) 223.
19. Nikam S K and Athawale A A *Materials Chemistry and Physics* 155 (2015) 104.
20. Caronna T, Fontana F, Natali Sora I and Pelosato R *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 645.
21. Prasad B V, Rao B V, Narsaiah K, Narsinga R G, Chen J W and Babu D S *Materials Science and Engineering* 73 (2015) 012129.
22. Li J, Pan X, Xu Y, Jia L, Yi X and Fang W *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 13918.
23. Parrino F, García-López E, Marci G, Palmisano L, Felice V, Natali Sora I and Armelao L *Journal of Alloys and Compounds* 682 (2016) 686.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- Les pérovskites : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- Les spinelles : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formées des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

I.2. Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble

de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B (figure 1). On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc. (Figure I.1) [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi conducteurs classiques.

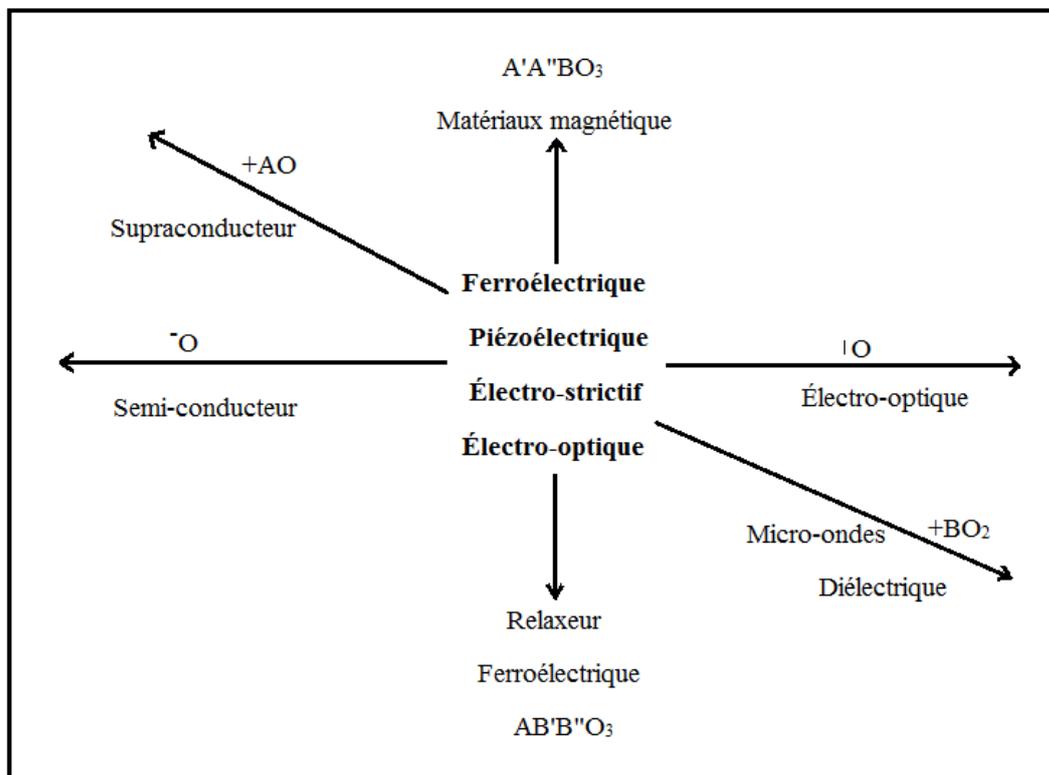


Figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B.

I.2.2. La structure cristalline

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CaTiO_3$. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace $Pm3m$ et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres et réguliers ayant les ions oxygène pour sommet (figure I.2). Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités cuboctaédriques (figure I.3). Pour $LaCrO_3$, dans un cas de figure idéal, les angles Cr-O-Cr seraient de 180° et le lanthane aurait 12 oxygènes premiers voisins à une distance de $\sqrt{2}/2 a$ (a représentant le paramètre de maille du cube idéal) [1].

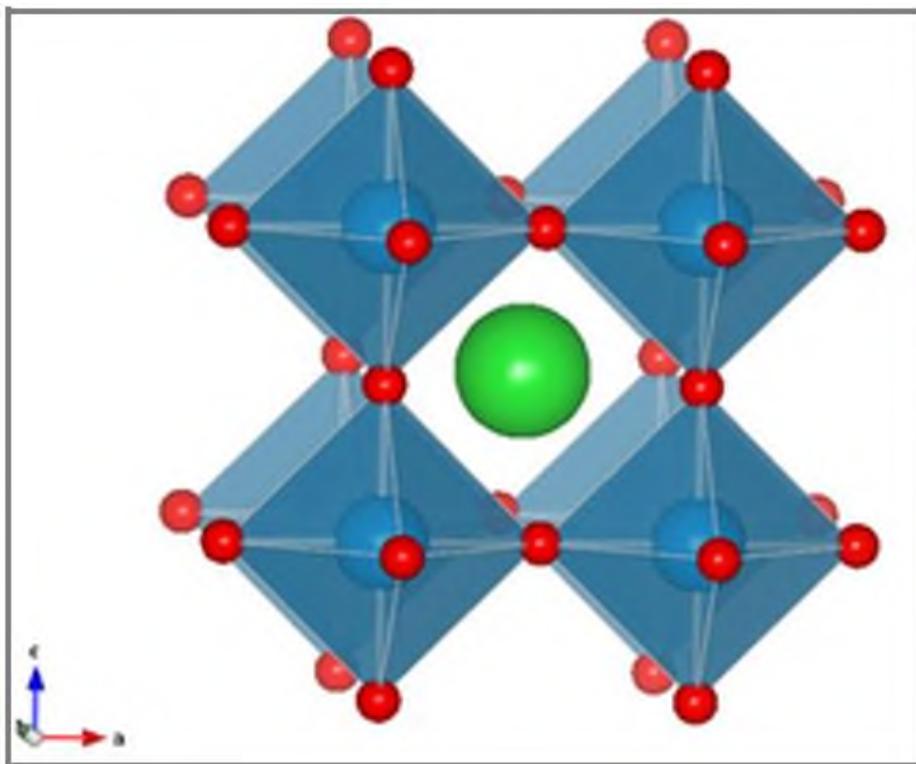


Figure I.2: Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.

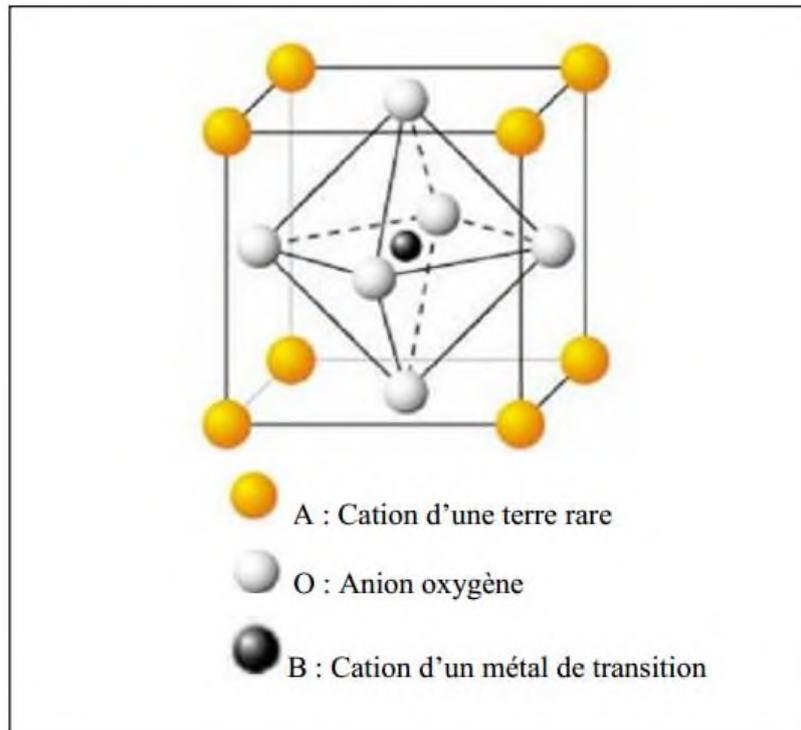


Figure I.3: Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

I.2.3. La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de (+6) pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ ($LaCoO_3$).

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système.

I.2.4. Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de

l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité [3], dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

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

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$.

Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons A-O et B-O au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique, s'il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R3c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction [2].

Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pb nm). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition B est alors en coordinence plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît.

Tableau I.1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0.85 < t < 0.9$	orthorhombique
$0.9 < t < 1$	rhomboédrique
$t = 1$	cubique
$1 < t < 1.06$	hexagonale

I.2.4.1. Pérovskite tétragonale

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

I.2.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

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

Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co. Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° [5].

I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est (Pb nm) 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 $c \sim 2a'$ [6].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le poly GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4).

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 LaCrO_3 , LaGaO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 , LaRhO_3 , etc. [7].

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

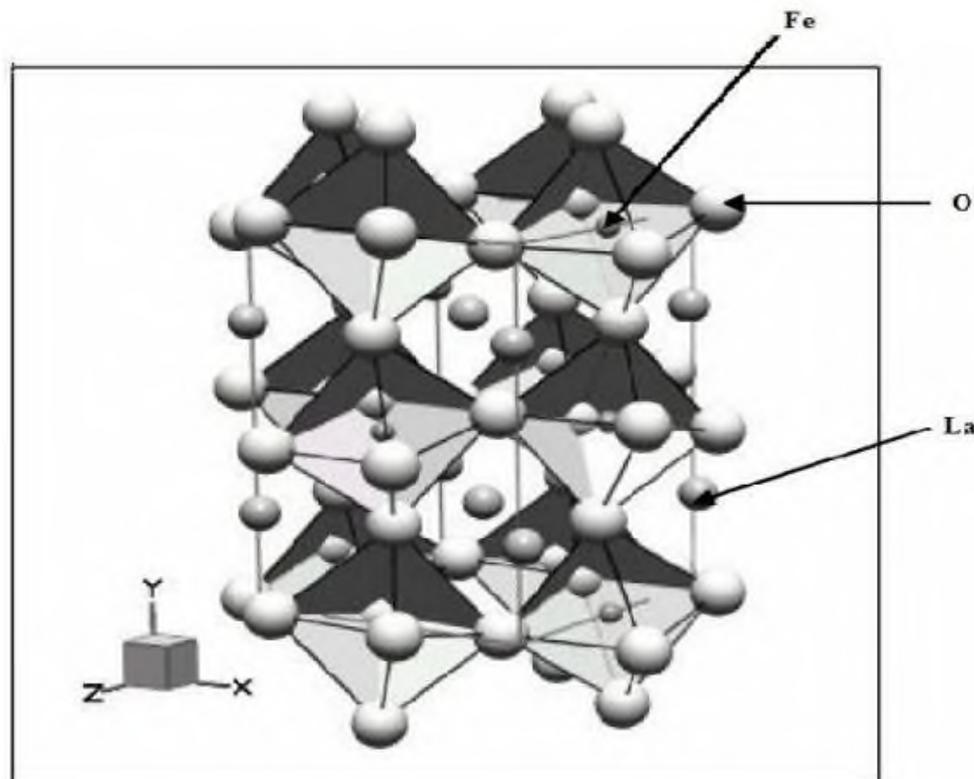


Figure I.4: Vue stéréographique de la structure de LaFeO_3 .

I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , 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 $\beta \sim 90^\circ$ [8].

I.2.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow 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.3. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [9]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel crée par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [10].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes :

Les atomes dont le cœur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un cœur en couches complètes (cœur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence.

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une

couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [11].

La qualification des défauts est différente selon qu'ils sont de dimension zéro (défauts ponctuels), de dimension une (dislocation) ou de dimensions deux (joints de grains).

I.3.1. Les défauts ponctuel

Les défauts ponctuels concernent un atome. Ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro.

Les défauts ponctuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel).

I.3.1.1. Lacunes

Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative.

Une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [12].

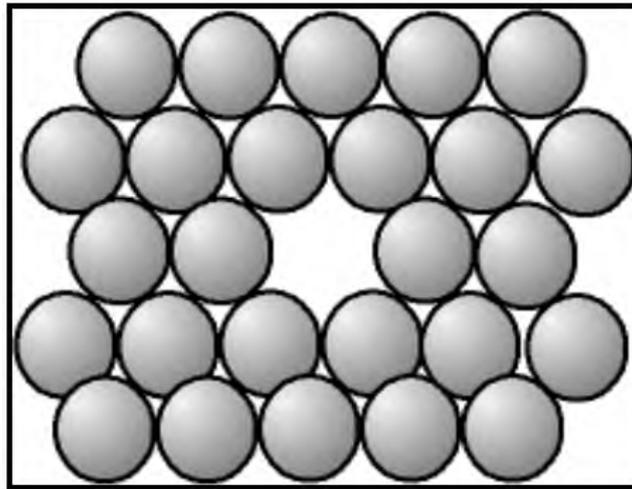


Figure I.5: Schéma d'une lacune dans un cristal.

I.3.1.2. Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [13].

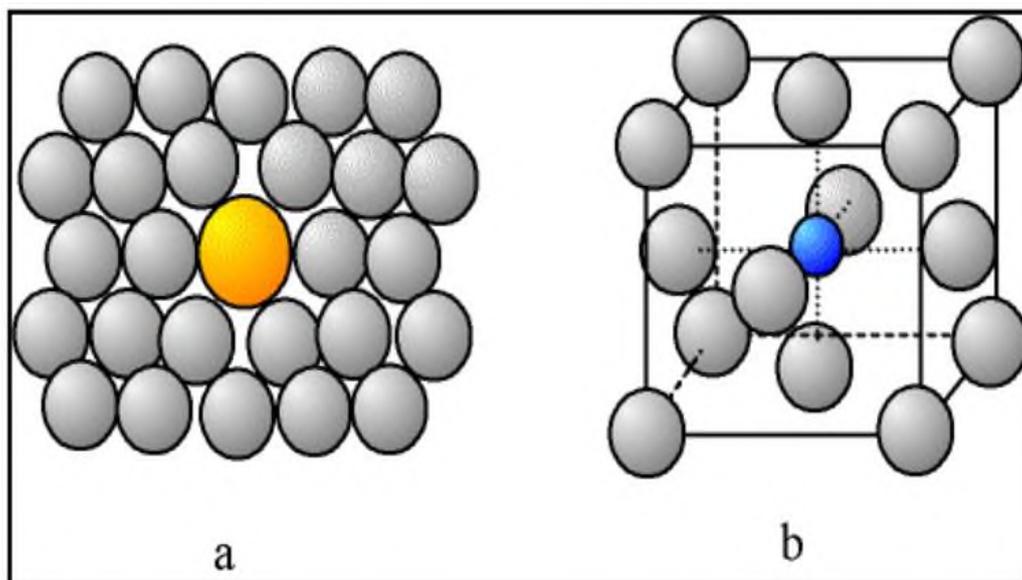


Figure I.6: Schéma de cristal avec d'atomes étrangers **a** - Atome en substitution ; **b** - Atome en insertion.

I.3.2. Types des défauts ponctuels

Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.3.2.1. Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [14].

- **Défauts de Schottky**

C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune.

Dans les solides ionique la présence de lacunes cationiques implique la présence de lacunes anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal, ces lacunes étant en générale assez proches dans l'espace.

- **Défauts de Frenkel**

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [15]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

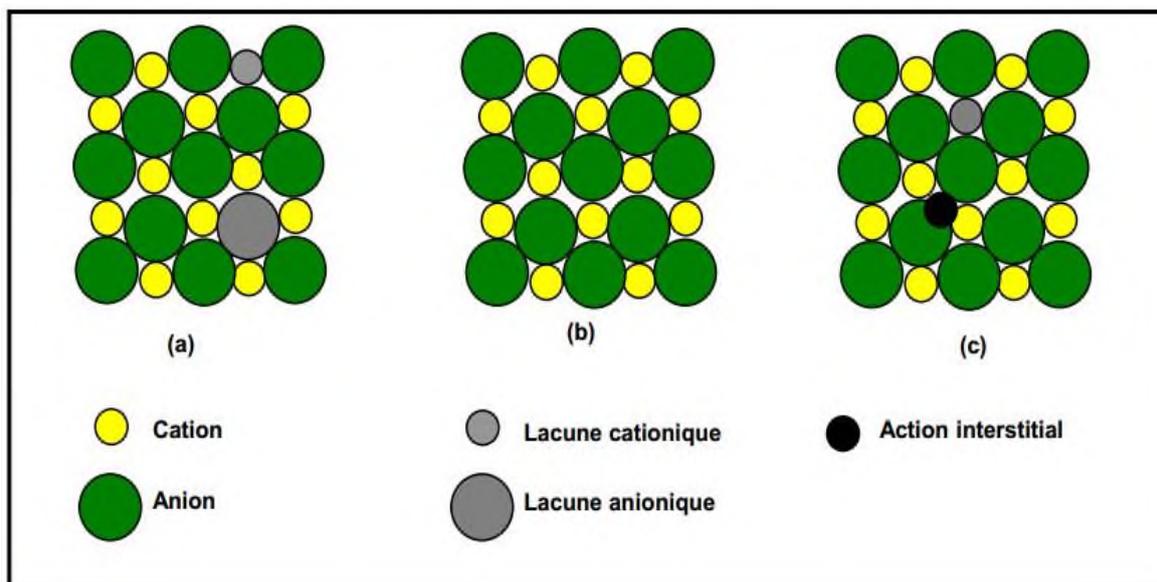


Figure I.7: Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

I.3.2.2. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [14].

I.4. Application des oxydes mixtes de type pérovskite

I.4.1. Introduction

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz,...etc. [16].

Cependant, le rendement photocatalytique de ces matériaux a été rarement signalé jusqu'à ce jour. Parmi les divers photos catalyseurs semi-conducteurs d'oxydes l'oxyde de titane

(TiO₂) 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 [17-18]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de largeur de bande interdite (3,2 eV) de TiO₂ [18]. Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer TiO₂, la technique de TiO₂ 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. [19] et Yin et al. [20] ont rapporté l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO₃ avec une structure de pérovskite type ABO₃ typique a de nombreux champs d'application, tels que l'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [21-22].

I.4.2. Propriétés électriques

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

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

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

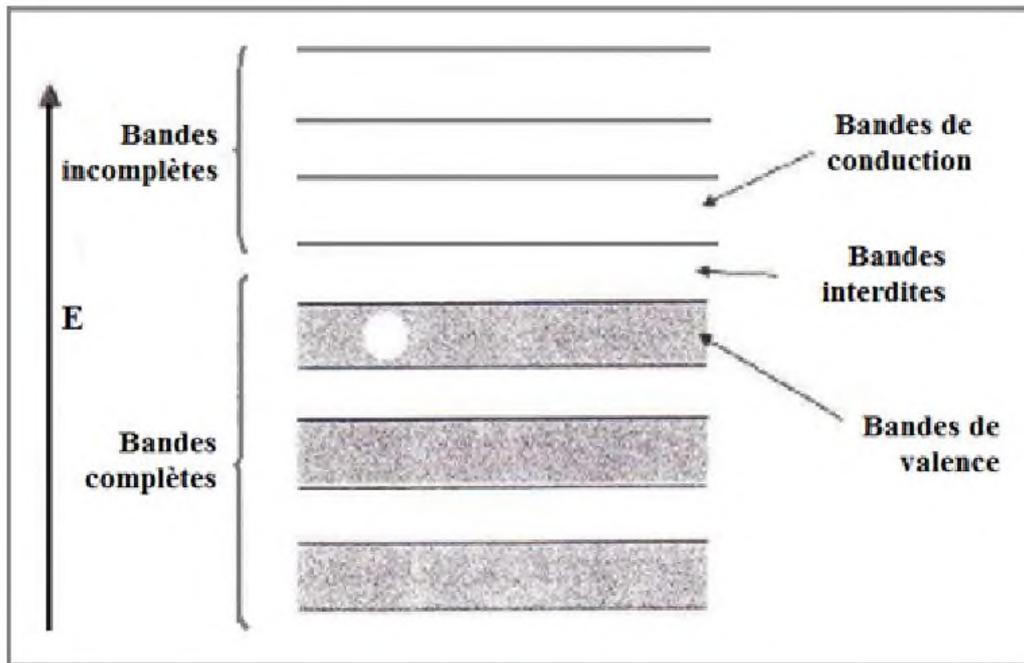


Figure I.8: Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

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.

I.4.3. Propriétés catalytiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensibilisés 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 fixer 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [23]. Elles ont révélé un rôle électrocatalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

I.4.4. 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.4.4.1. Historique

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre

l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau [24]. 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.

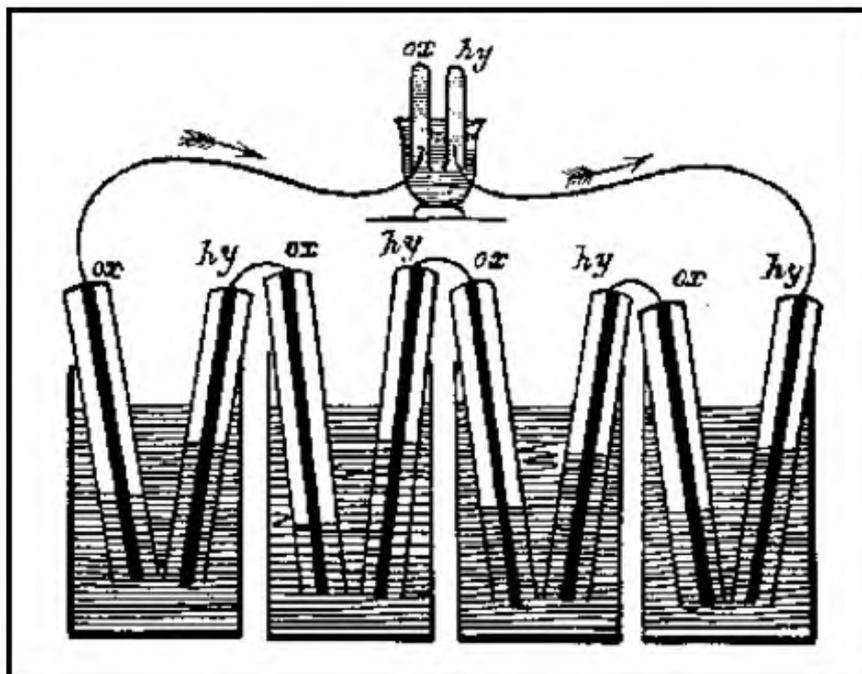


Figure I.9: Piles à combustible de Sir William Grove.

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 [25]. 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.10.

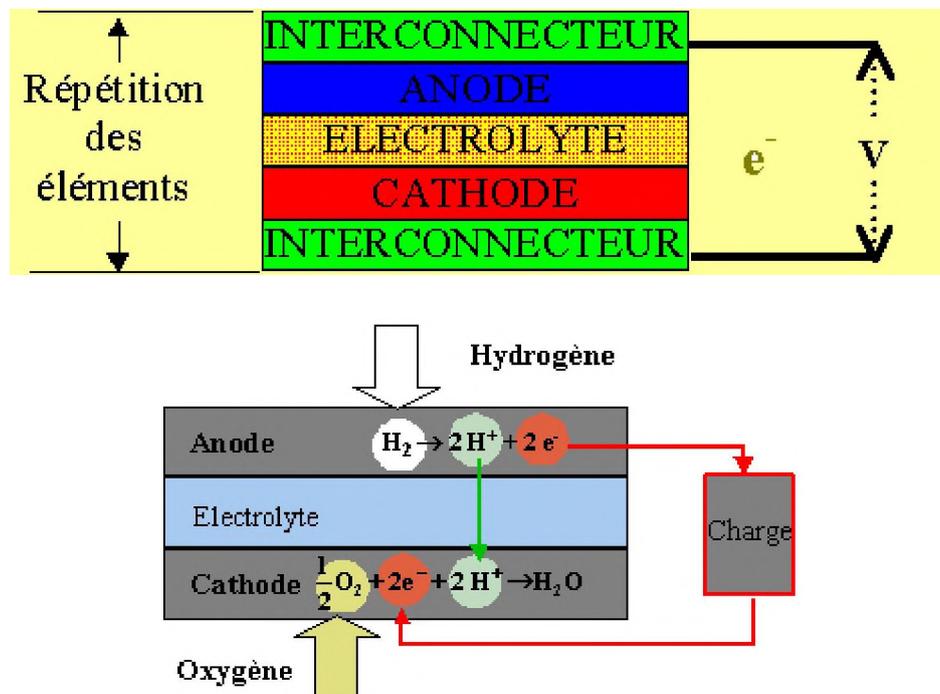


Figure I.10: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

I.4.4.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide(SOFC)

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte : il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact [26].

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%).

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté sur la figure. I.11.

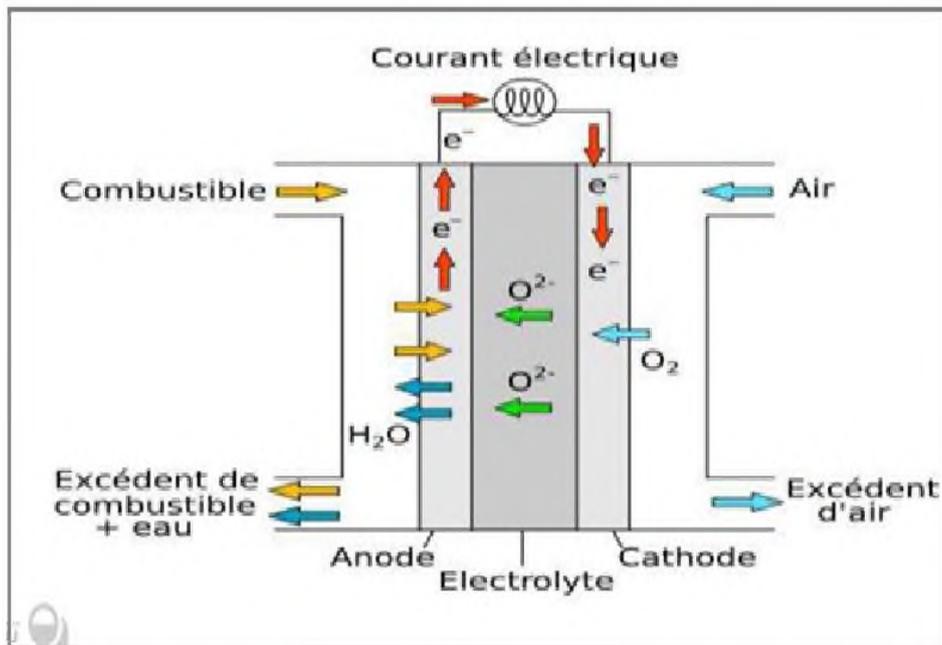


Figure I.11: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

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.4.5. Les conducteurs

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

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10\text{-}15 \text{ S.m}^{-1}$) 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.4.5.1. La réduction de l'oxygène

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



Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure I.12. Et peut-être résumé par la réaction (4) selon la notation de Kröger et Vink [15].



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

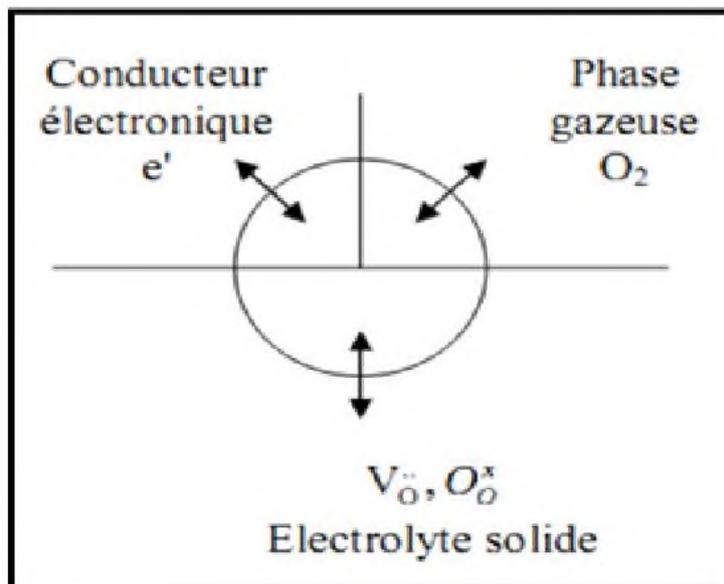
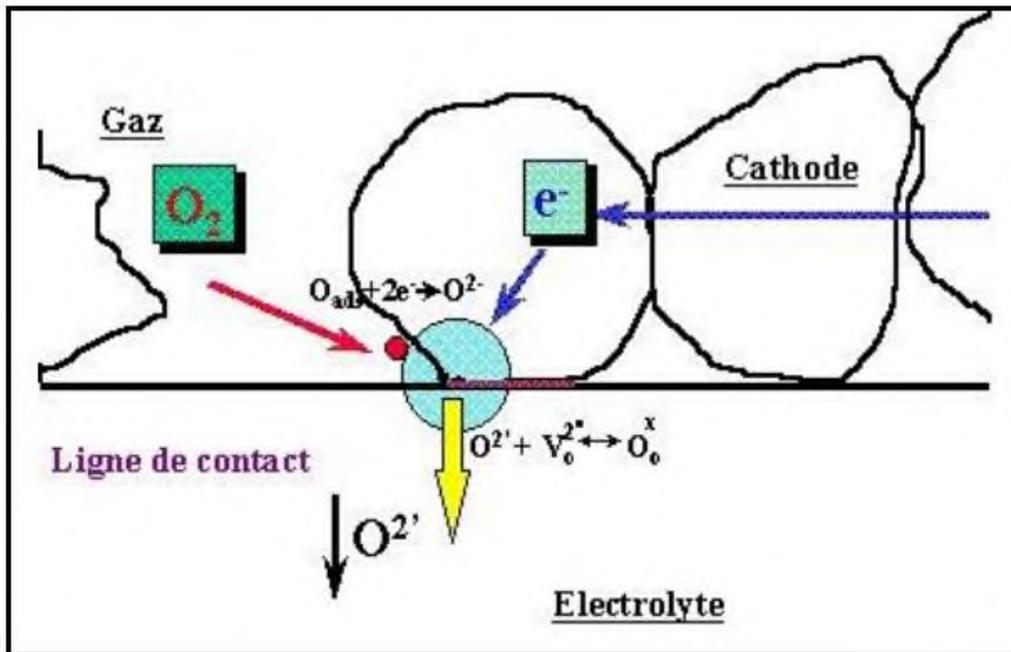


Figure I.12: Point triple (TPB).

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

I.4.5.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

Ainsi que détaillé à la figure I.12, 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.13).

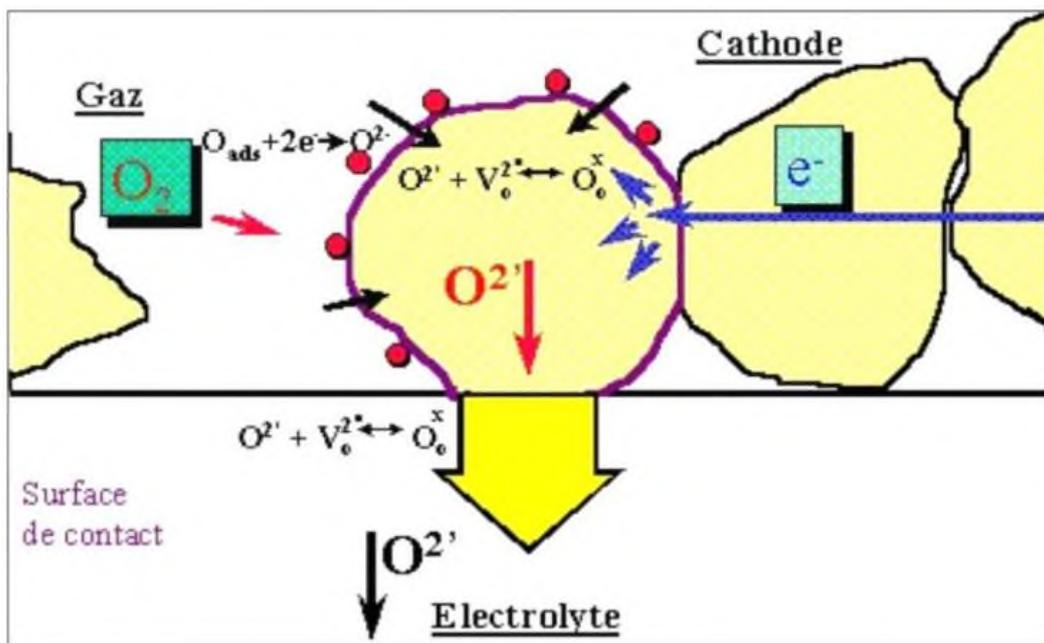


Figure I.13: Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.

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

I.4.5.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stœchiométrie en oxygène [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.14 [30]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

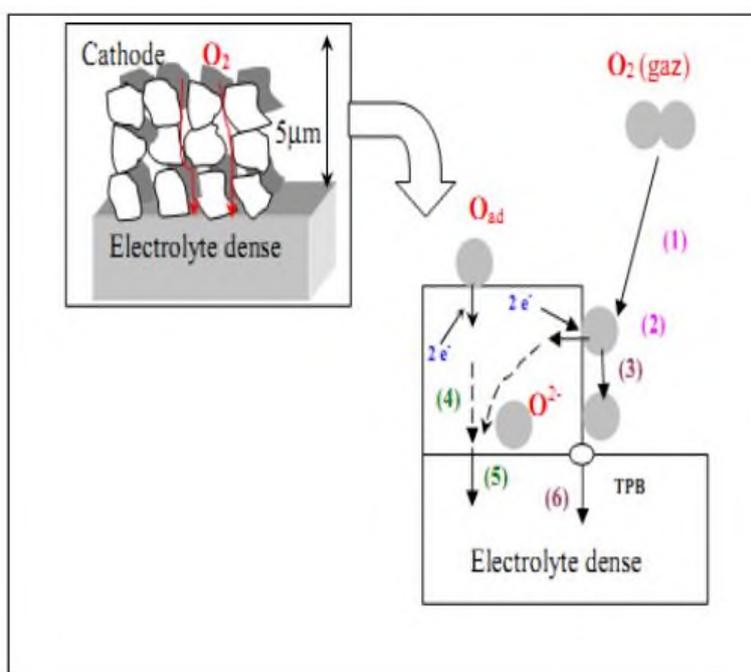


Figure I.14: Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).

- 1- diffusion de molécules gazeuses O₂;
- 2- adsorption, dissociation, réduction d'O₂ et insertion des ions O²⁻ dans la cathode;
- 3- diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
- 4- diffusion à cœur des ions O²⁻;
- 5- transfert des ions O²⁻ 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. D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu. Rev.Mater. Sci.* 15(1985) 329.
2. N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides.* Springer-Verlag, Berlin, (2000).
3. V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente.* Tome V. (1928) 7_8.
4. E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
5. P.M.Racah, J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
6. S.Geller, E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
7. O.MDller, R.Roy, *The Major Ternary Structural Families,* Springer, New York, (1974).
8. L. Viciu, O.V. Golub, *J.B. Wiley, J. Solid State Chem.* 175 (2003) 88.
9. Christain et Héléne Ngô, *Introduction à la physique des semi conducteurs,* édition Dunod, Paris (1998) 65.
10. J.L. Teyssier, H Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs,* édition Dunod, Paris (1992) 45.
11. M.Brousseau, Masson, *Physique des solides propriétés électroniques,* Paris (1992) 81.
12. Y Quéré, *edition Marketing, Physique des matériaux,* Paris (1988) 145.
13. L Smart, E Moore, *Edition Masson, Introduction à la chimie du solide,* Paris (1997) 147-148.
14. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide,* Édition Dunod, Paris (1972) 642.
15. F.A.Kröger, et H.J.Vink, Ed.F.Seitz et D.Turndull, *Solid State Physics,* Academic Press New-York 3 (1966) 307.
16. Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15718.
17. N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications,* Wiley Publisher (1989) 1.
18. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
19. W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2093.
20. J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12790.
21. P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 239.

22. K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 269.
23. 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 Physic 90(7) (2001) 3471-3475.
24. Grove W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. Philosophical Magazine and Journal of Science 14 (1839) 127-130.
25. Minh N., Q. Takahashi T. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science Ltd, Amsterdam. Lausanne. New York. Oxford. Shannon. Tokyo (1995).
26. Inte Interconnects, K. Hilpert, W. Quadakkers and L. Singheiser 4 (1995) 1054-1073.
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 Ionics 31 (2000) 136.
30. Ivers-Tiffée, E., Weber, A. and Herbricht, D, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1805-1811.
31. Steele; B.C.H.; Solid State Ionics 94 (1997) 239-248.

CHAPITRE II: MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

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

II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide

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

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires. [1] Voici les étapes de préparation de pérovskite, par cette voie:

a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme

régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) Mélangeage et broyage

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

c) Calcination

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

d) Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [2].

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [3-5] :

- 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.
- Taille de grains trop élevée en raison de l'apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.
- Impuretés extrinsèques: en raison d'une pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li... etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

II.1.2. La méthode sol gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen, qui décrivit dès 1845, (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845), la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide : « Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott¹⁰, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité,

tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices [6-10]) ou électro-optiques [11], les guides d'onde optiques [12,13], l'électronique [14,15], les biomatériaux [16,17], les membranes [18], les matériaux ferroélectriques [19], supraconducteurs [20], les capteurs [21] et les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [22].

De toutes les méthodes présentées, la synthèse sol-gel sera utilisée pour préparer toutes les compositions de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Pour cette raison, une partie de ce chapitre sera dédiée à cette méthode.

Principes physicochimiques de la méthode sol-gel

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

- **Les précurseurs**

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques (appelés aussi organométalliques) de formules générale $\text{M}(\text{OR})_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

L'utilisation de précurseurs de type alcoxyde a fait l'objet d'un grand nombre d'études et a présenté un intérêt considérable pour la préparation des oxydes dès les années 1950 [23]. Ces précurseurs seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les propriétés chimiques des composés organométalliques sont largement décrites par Bradley et al. [24].

La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes des métaux ont été largement étudiés, par divers auteurs [25], parmi eux Bradley [26] et Mehrotra [27-29]. C'est pourquoi, il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

- **Mécanismes réactionnels [30-33]**

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes (l'hydrolyse et la condensation) :

a- L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles :



Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN2 d'un ligand -OH à un ligand -OR [31], la figure II.1 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (R-OH) (étape 3). La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

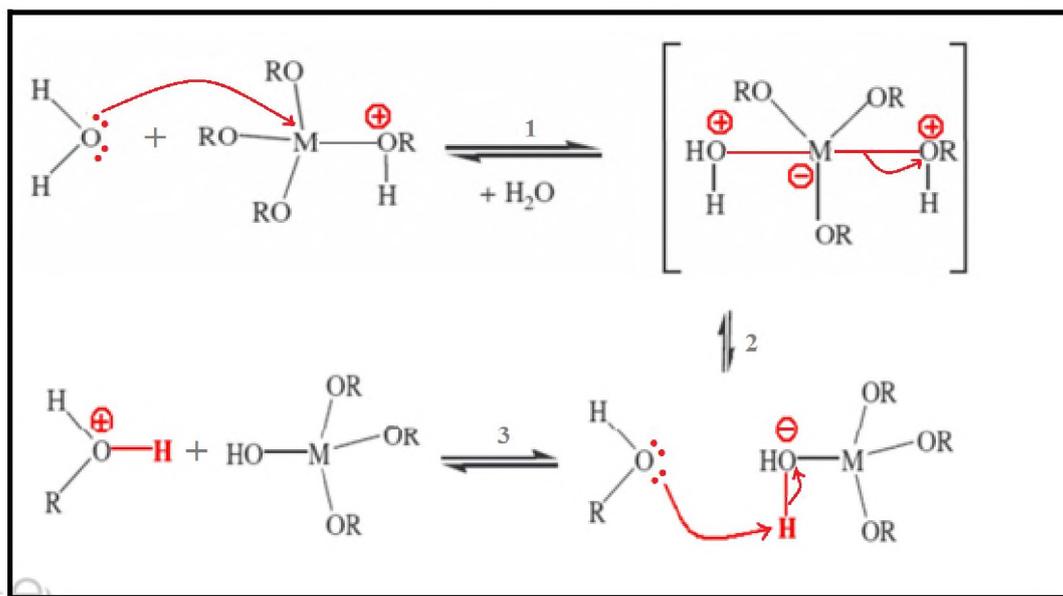


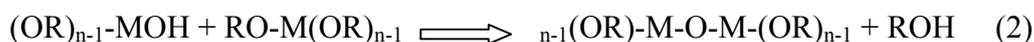
Figure II.1: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques.

b- La condensation

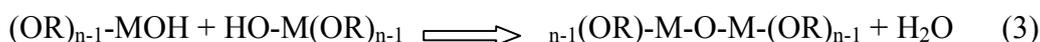
Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation [31], entraîner la création des ponts M-O-M.

L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).

Le mécanisme réactionnel est identique à celui de l'hydrolyse en remplaçant le proton (H) par un atome métallique (M).



L'oxolation suit le même mécanisme que l'alcoxolation mais, le groupe R de la molécule partante est un proton. On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. La réactivité chimique des alcoxydes augmente avec la charge positive de l'atome métallique δ_M et de l'aptitude du métal à augmenter sa coordinance et donc à former des oligomères.

c- Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

c.1- Nature du centre métallique et des alcoxydes [34, 35]

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [36]. En général, la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs compte tenu de leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels.

Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau. La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n-1}$): influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [37, 38]. En général la coordinance du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [29].

c.2- La température

Est le premier paramètre à considérer, il intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

c.3- Le taux d'hydrolyse

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel, car les étapes de gélification ou/et de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante de groupements OH⁻ liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [36]. Le taux d'hydrolyse est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique.

$$h = \text{CH}_2\text{O} / \text{CM}(\text{OR})_4$$

c.4- Le solvant [39, 40]

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

A ces paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu [41-44], et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexants moléculaires (acide, acétylacétone...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [45]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃.
- 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.1.3. La méthode de coprécipitation

Cette méthode est la plus ancienne 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 [45].

II.1.4. Synthèse par combustion

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

II.1.5. Microémulsion

Cette technique a été mise en œuvre par Gingas et Coll. Pour la préparation des pérovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 . Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure de d'hexa-décyl tri méthyl ammonium/butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajouté une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible (microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bi continue : Eb) Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage [46].

II.1.6. Hydrolyse de flamme

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales .L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode [47].

Les pérovskites obtenue par hydrolyse de flamme présentent des caractéristique intéressantes avec une aire spécifique moyenne d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ et des phase cristallines pures .Ces composées sont préparées à partir de complexes citrates aqueux (ou autre complexant) qui sont vaporisés dans une flamme hydrogène / oxygène ($T=1600-1800^\circ\text{C}$) au centre de la flamme, temps de résidence : 3ms) .La poudre obtenue et ensuite collectée par précipitation électrostatique.

Le tableau II.1. propose les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes présentées ci-dessus.

CHAPITRE II: MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Tableau II.1: Étude comparatif des différentes méthodes de synthèse.

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

II.2. Méthodes de caractérisations

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)

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

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (Figure II. 3) qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg [48].

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [49].

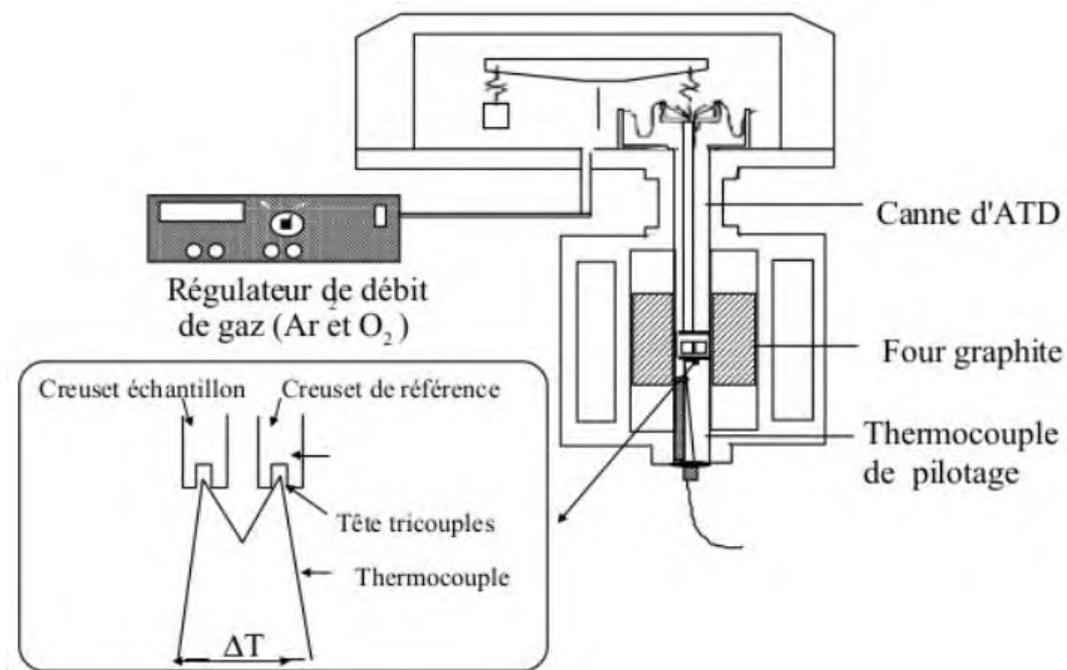


Figure II. 2: Principe de fonctionnement du système ATD.



Figure II. 3: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2.2. Diffraction des rayons X

II.2.2.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D8 utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 40kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont : $\lambda K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$.

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $[\theta-2\theta]$. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT [50].



Figure II.4: diffractomètre de type : D8 Advance Bruker.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($28^\circ < 2\theta < 10^\circ$).

II.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comporte actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [51].

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

II.2.2.3. Principe d'obtention des spectres

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

CHAPITRE II: MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

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

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

θ : Angle de diffraction.

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

n : Nombre entier.

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, " BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda K\alpha_1=1.54060\text{\AA}$ et $\lambda K\alpha_2=1.54443\text{\AA}$), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA. (Figure II.5) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

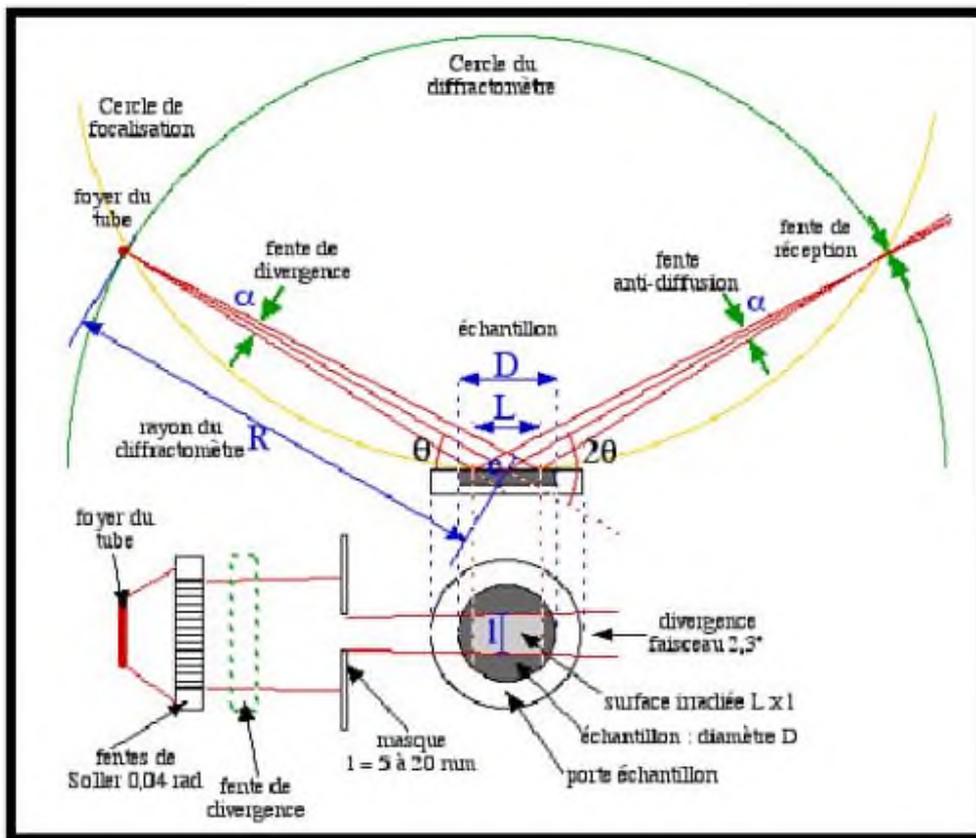


Figure II.5: Schéma du principe du diffractomètre.

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

II.2.2.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer"

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

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [52]:

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Où :

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

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

γ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å.

B : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à 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 400 et 4000cm^{-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 (figure II. 6), 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 200 mg 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.



Figure II.6: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.

II.2.4. Analyse granulométrique

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

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (figure II. 7). L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm .



Figure II.7: Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

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

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

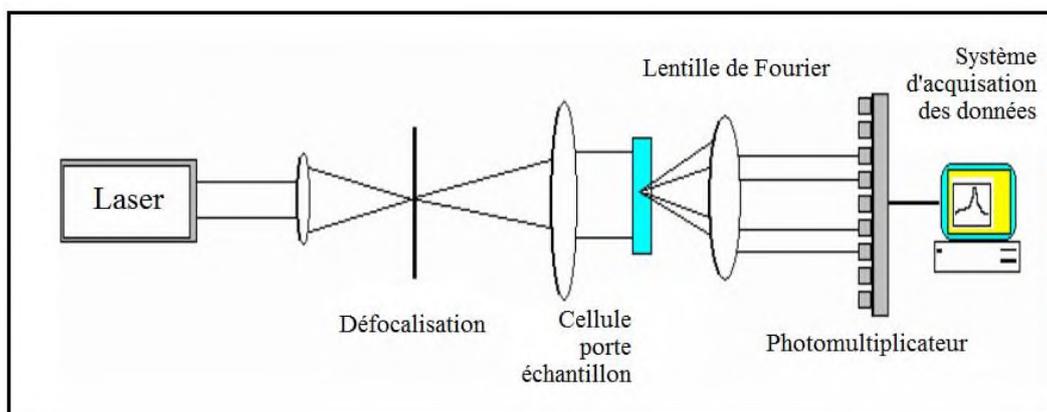


Figure II.8: Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser.

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.9). 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.

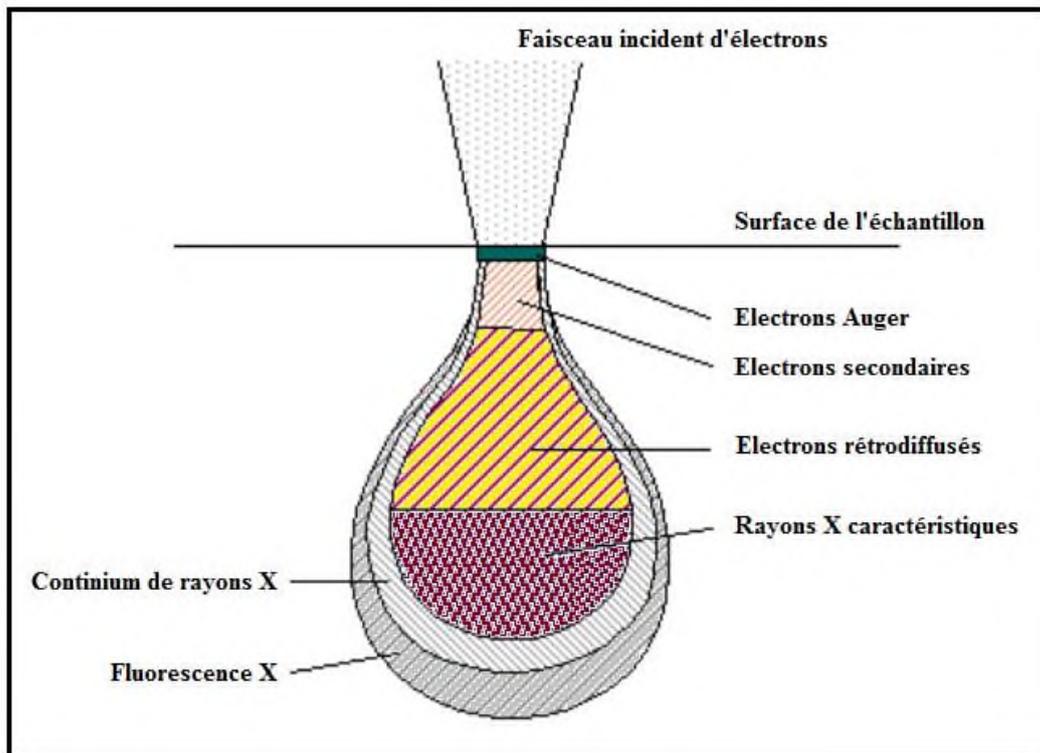


Figure II.9: Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

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 [53].

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 [54].

L'appareil utilisé dans notre travail pour observer nos nanoparticules est un microscope de type ESEM-FEI Quanta 600 FEG (Environmental Scanning Electron Microscope) couplé avec la microanalyse EDX (figure II.10).



Figure II.10: Microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG.

II.2.6. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Braunauer- Emmett – Teller)

II.2.6.1. Principe

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz (BET par exemple).

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [55].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC [56], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (figure. II.11).

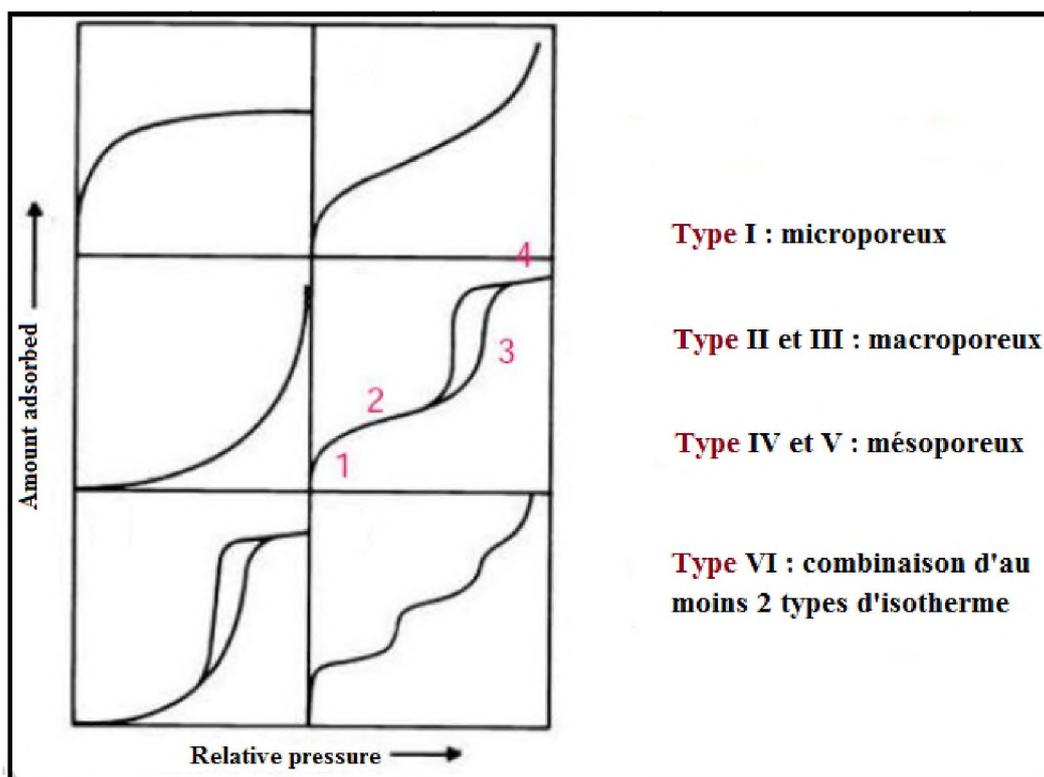


Figure II.11: Classification des isothermes d'adsorption.

L'interprétation des isothermes d'adsorption physique se limite ici aux isothermes de type I, rencontrées lors de ce travail. Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (figure II.12).

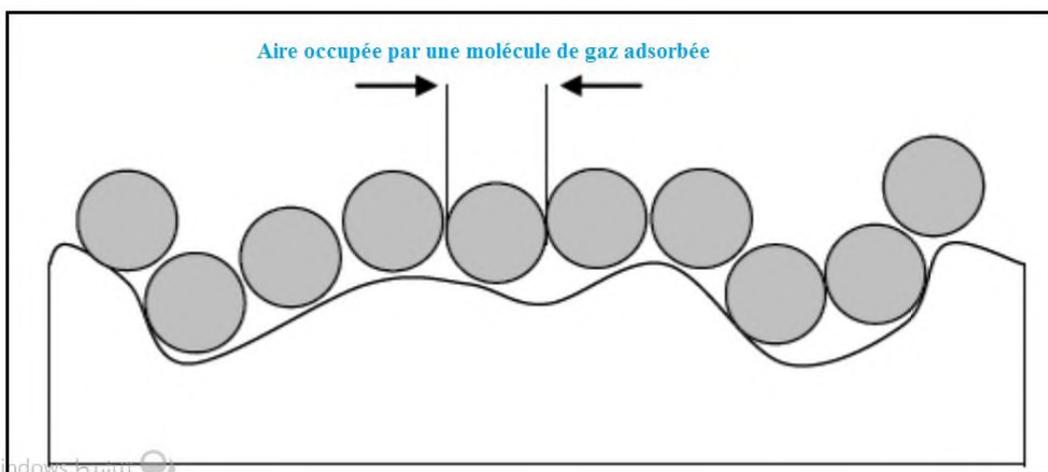


Figure II.12: Formation de la monocouche sur la surface du solide.

La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($16,2\text{\AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche :

$$S_{\text{BET}} = (\sigma_{\text{vm}} \cdot N_{\text{a}}) / V_{\text{m}} \quad (3)$$

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

N_{a} : Nombre d'Avogadro.

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

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) [57] :

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

Avec :

P : Pression d'équilibre.

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

V : volume adsorbé à la pression P.

V_m : volume de la monocouche.

C : constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (1.2) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives $P/P_0 \leq 0.3$ avant la condensation capillaire).

Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

L'appareil BET utilisé dans ce travail est un Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométrie ASAP 2020 (figure. II. 13).

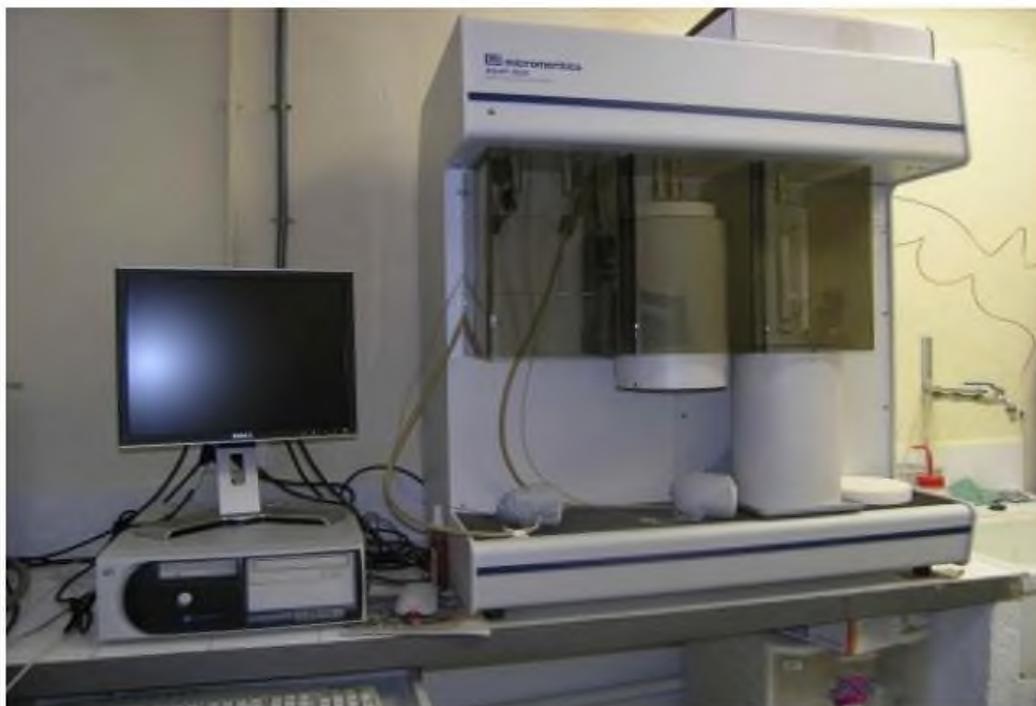


Figure II.13: Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométrie ASAP2020.

II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.2.7.1. Montage expérimental

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

Le montage expérimental utilisé est constitué de : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Cette cellule comporte trois électrodes:

- Electrode de travail (échantillon élaboré).
- Electrode de référence au (Hg/HgO) saturé en KOH (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

II.2.7.1. 1. La cellule électrochimique de mesure

La cellule d'électrolyse est un cylindre en verre pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes, l'autre est destiné au barbotage d'azote. Elle est fermée par un couvercle en verre servant de support pour les trois électrodes à savoir l'électrode de travail, de référence et la contre électrode.

II.2.7.1. 2. Les électrodes

a) l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ($\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CuO}_3$ $0 \leq x \leq 0.4$) déposée par peinture sur plaques de nickel ($1 \times 1.5 \text{ cm}$). La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

b) l'électrode de référence

Le deuxième composant clé de toute cellule voltammétrique. C'est une électrode de mercure oxyde de mercure (Hg/HgO) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin contenant KOH (0.1M) son potentiel est de 0.098V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini de l'électrode de travail. Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

c) l'électrode auxiliaire

Assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

d) la solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH, 1M CH₃OH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser. Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N₂, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

L'instrument de travail utilisée dans notre étude est un appareil de marque volta lab 40 PGZ 301 (figure II.14) ci -dessous.



Figure II.14: Voltalab 40 PGZ 301.

II.2.7.2. Techniques électrochimiques utilisées

La voltammétrie linéaire ou cyclique, une technique électrochimique parmi les plus couramment employées, est présentée 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.

II.2.7.2.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode (figure II.15).

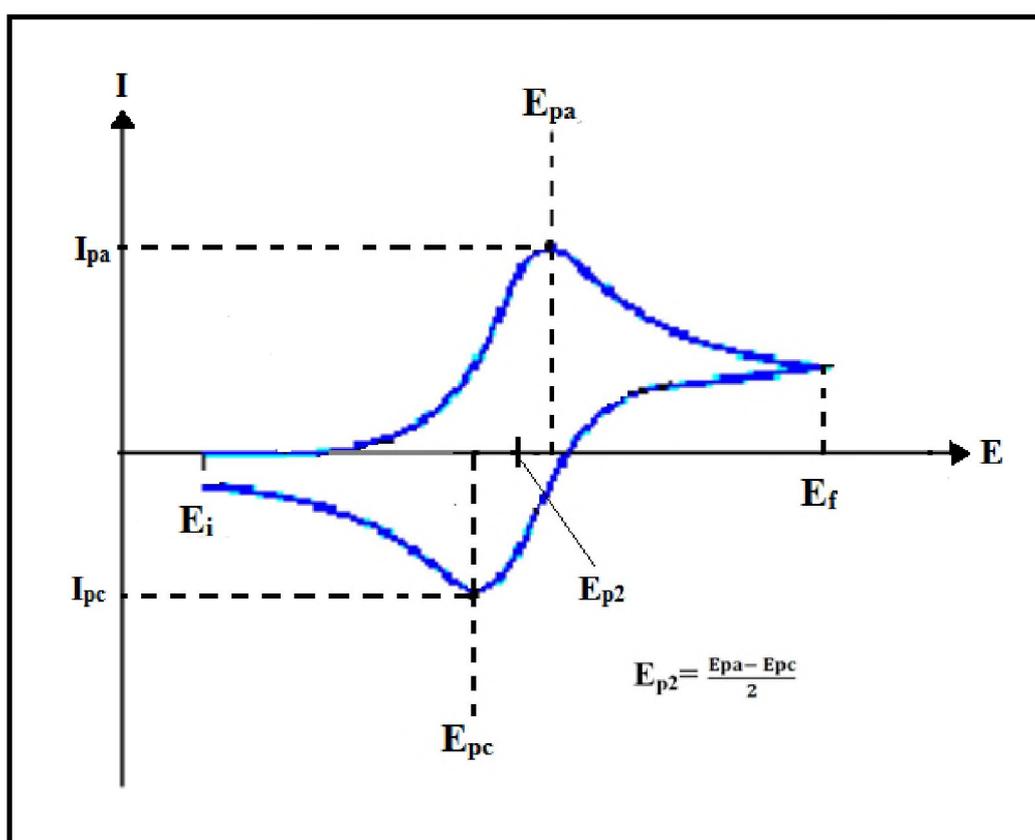


Figure II.15: allure générale d'un voltampérogramme.

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) (figure II.16) [58].

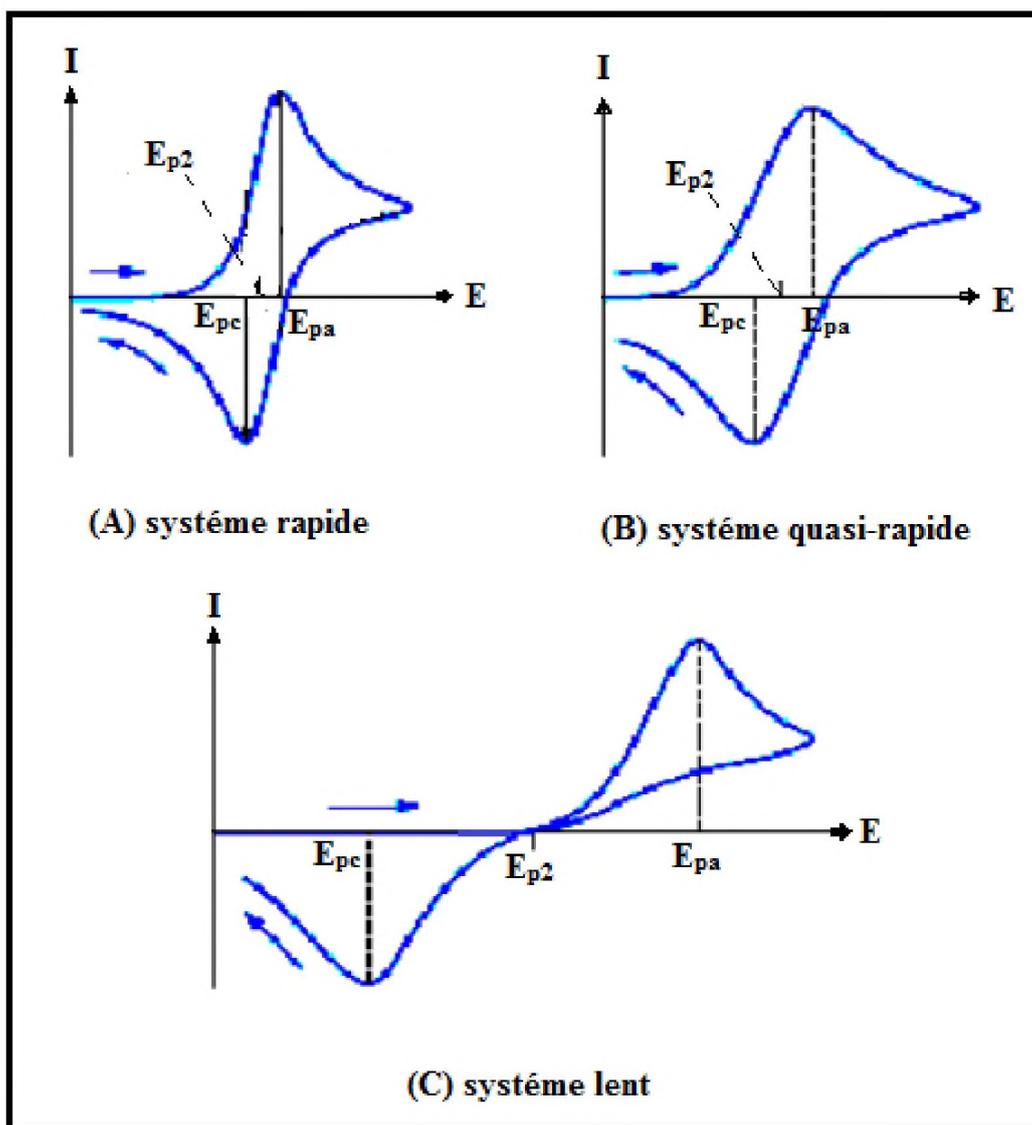


Figure II.16 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

II.2.7.2.2. 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 $E_p = f(\log V_b)$ 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 [59].

II.2.7.2.3. Etude par chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive 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 (macroélectrolyse) 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 [60].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n.F.A.C \sqrt{\frac{D}{n.t}} \quad (5)$$

Où:

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molécule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

D = coefficient de diffusion (cm². s⁻¹).

C = concentration (mol.cm^{-3}).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la figure.17.ci -dessous un exemple de chronoampérométrie.

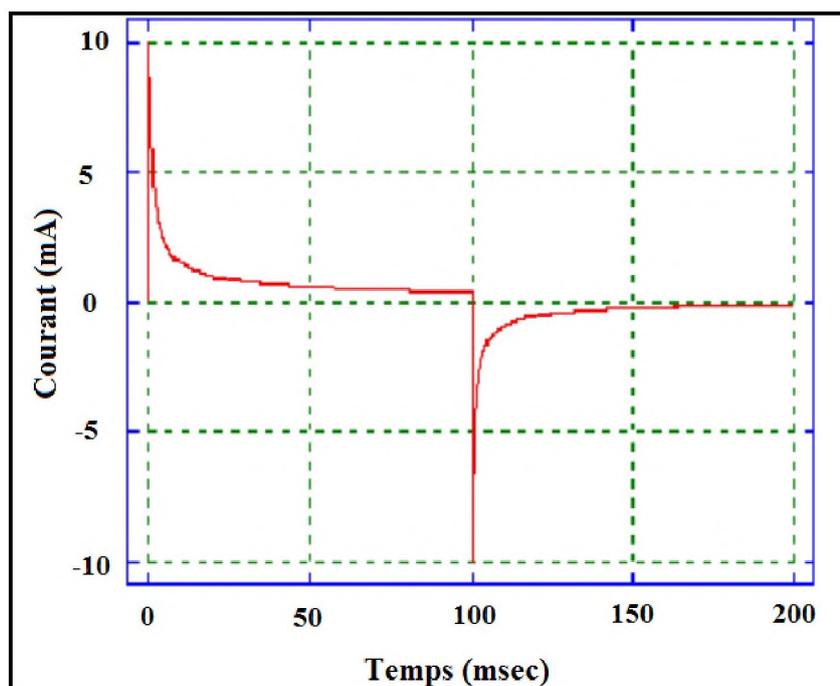


Figure II.17: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

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.

$$Q = \int_0^t I(t)dt \quad (6)$$

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. Cristian PERCA << Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-a}$ (où $a = 0$ et $0,5$) >> thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
2. Abdelhadi Aydi << Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$) >> thèse doctorat, Université Bordeaux 1 (2005).
3. L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997).
4. A. Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble, France (1989).
5. C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine, Algérie (2002).
6. D.H. Kim, H.S. Kwok, « Pulsed laser deposition of BaTiO_3 thin films and their optical properties », Applied Physics Letters 67 (1995) 1803-1805.
7. K.D. Lim, D.W. Kim, D.H. Choi C. Kim, T.W. Noh, «Growth of $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Super lattices by Laser Molecular Beam Epitaxy», Journal of the Korean Physical Society 35 (1999) 1184-1187.
8. C. Kittel, « Physique de l'état solide », Edited by Dunod–7ème édition – Paris (1998) [ISBN 2-10-003267-4].
9. O. Madelung, « Introduction to solid state theory », Edited by Springer-Verlag – 1st edition, 2d printing – Berlin (1981) [ISBN 3-540-08516-5].
10. R. Fournié, R. Coehlo, «Diélectriques–Bases théoriques», Techniques de l'ingénieur ; D2-300.
11. S. Orłowska, «Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale», Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, France (2003).
12. P. Robert, « Matériaux pour l'électronique». Chap. 4 p 225, Dunod.
13. J.M. Dorlot, J.P. Baïlon, J. Masounave, «Des matériaux», Editions de l'Ecoles Polytechnique de Montréal (1989) 267-269.
14. J.C. Niepce et J.M. Haussonne, « BaTiO_3 : matériau de base pour les condensateurs céramiques », collection forceram, Editions Septima (1994).
15. J.C. Mage, M. Labeyrie, " Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquence", L'onde électrique 70[5] (1990) 6-13.
16. C. Kittel, «Introduction to solid state physics», John Wiley and son, New York (1961).
17. V. Tolmer, «Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ », Thèse de doctorat, Université de Caen (1996).
18. R.D. Richtmyer, «Dielectric Resonators », Jour. Applied Physics, 10 (1939) 391-398.

19. J. C. Mage, «Les résonateurs diélectriques », Revue technique Thomson-CSF, 14 (1982) 19-26.
20. E. E. Havinga, «The temperature dependence of dielectric constants », J.Phys. Chem. Solids 18 (1961) 253 – 255.
21. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Solid State Physics », Edited by the Saunders College–USA (1976) [ISBN 0-03-083993-9].
22. A.J. Bosman, E.E. Havinga, « Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds », Physical Review 129 (1963) 1593-1600.
23. A.G. Cockbain., P.J. Harrop, « The temperature coefficient of capacitance », British Journal of Applied Physic, Journal of Physics D 1 (1968) 1109-1115.
24. P.J. Harrop, « Temperature coefficient of capacitance of solids », Journal of Material Science 4 (1969) 370-374.
25. A. Langrage, « Condensateurs », Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique.
26. S.J. Fiedzuiszko, I.C. Hunter, T. Itoh, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S.N. Stitzer, K.Wakino, « Dielectric materials, devices and circuits ». IEEE Transactions on microwave theory and techniques 50 (2002) 706-720.
27. G. Mouriès, « Condensateurs utilisés en électronique de puissance », Techniques de l'ingénieur (1989) 280.
28. S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, H. Yoneda, «Advanced capacitors and their applications», Journal of Power Source 97-98 (2001) 807-811.
29. D. Hennings, «Barium titanate based ceramic materials for dielectric use », International Journal of High Technology Ceramics 3 (1987) 91-111.
30. N. Iwata, K. Yamaguchi, T. B. Nishimura, K. Takemura, Y. Miyasaka, Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO₃ capacitors and heterojunction FETs for PDC and CDMA cellular phones », Solid State Electronics 43 (1999) 747-753.
31. S. G. Lu, K. Li, H.L.W. Chan, C. L. Choy, «Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes », Materials Chemistry and Physics 88 (2004) 113 - 118.
32. J. Bernard, D. Houivet, J. El Fallah, J.M Haussonne, «Effect of hygrometry on dielectric materials», Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1509-1511.
33. J. Ravez, « Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques », L'actualité chimique 9 (1986) 3-14.
34. Brevet international WO 98/25281.
35. R.E. Mistler, E.R. Twiname, « Tape Casting: Theory and Practice », Edited by the American Ceramic Society - Newman (2000) [ISBN 1-57-498029-7].

36. R. Ward, "Mixed Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford (1966).
37. A.F. Wels, «Structural Inorganic Chemistry », Clarendon Press, Oxford (1962).
38. F.S. Galasso, "Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », pergamon press (1969) 207.
39. V.M. Goldschmidt, «Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII"(1928 / 1927).
40. Landolt-Bornstein, «Magnétic oxides and related compounds III/4a », Springer Verlag (1970).
41. J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, « Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca) » Phys. Rev. B 68 (2003) 13-14 et 31-44.
42. L. Pouling, "The nature of chemical bonds". New-York: Cornell University Press (1967) 267.
43. T.R. Shrout, A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors». Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) 704-711.
44. J.B. Goodenough, J. Longo, «Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds», Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin (1970).
45. B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry», Ed Plenum press New York (1982).
46. E.Giannakas; A.K.Ladavos, P.J. Pomonis, Appl .Catal. B 49 (2004) 147.
47. A. Gil, L.M. Gandia, S.A. Korili. Appl.Catal. A 274 (2004) 229.
48. Bochardt H.J. and Daniels F. Application of Différentiel Thermal Analysis 79 (1957) 41-46.
49. Rollet A-P. and Bouaziz R. T. Paris 1 : Gauthiers-Villars (1972) 357.
50. M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 323.
51. I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas. Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process, J. Non-Cryst. Sol. 81 (1986) 381-395.
52. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera "Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry 520 (1-2) (2002) 47-52.
53. Toufik Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2007).
54. S. Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).

55. D.H.Everett, IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 31 (1972) 577-638.
56. K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquérol, T.Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
57. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am.Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
58. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, Journal of Electroanalytical Chemistry 520 (1-2) (2002) 47-52.
59. R .Nicholson. I. Schain; J.Anal.chem. 36 (1964) 706.
60. H. H. Girault, D. J. Schiffrin. J. Bard. Electroanalytical Chemistry, A.Marcel Dekker New York - ed. (1989) 1-141.

CHAPITRE III :
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES
OXYDES $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

III.1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O²⁻ pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la coprécipitation, le séchage par atomisation et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1]. La méthode sèche montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique LaFeO₃, qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant Fer [2]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [3].

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physicochimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4). Ces poudres sont caractérisées en utilisant ATG/ATD, DRX, FT-IR, Granulométrie laser, MEB et BET.

III.2. Préparation des échantillons par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4), comme le montre la Figure III.1. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable,

en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{La}+3} + n_{\text{Fe}+3} + n_{\text{Cu}+2}$, et le volume du solvant correspondant $n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. Les proportions stœchiométriques de La(NO₃)₃.6H₂O (Aldrich, pureté 99.99%), Fe(NO₃)₃.9H₂O (Aldrich, pureté 99.0%), Cu(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich, pureté 99.00%) et C₆H₈O₇.6H₂O (Aldrich, pureté 99.5%) sont dissoutes dans de le méthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). Les quantités choisies des sels précurseurs pour 0.01 mole de solide sont résumées dans le tableau III.1.

On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 750°C pour (x=0, 0.1 et 0.2), 800°C pour (x=3) et 850°C pour (x=0.4), et pour l'étude de l'influence de la température on a étudié l'échantillon (x=0.2) élaboré à différentes températures de calcination (450,550, 650, 750 et 850°C), avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, selon la cinétique suivante :

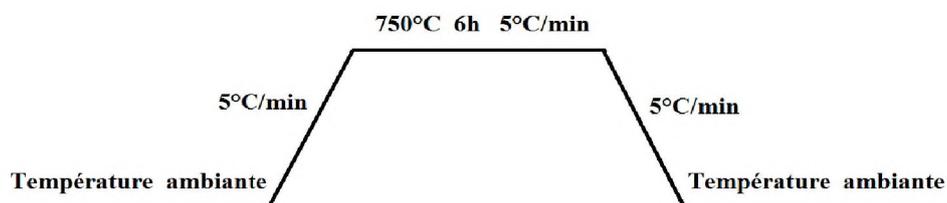


Tableau III.1: Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 126(ml) de méthanol pour 0.01 moles d'oxyde.

Oxydes	$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ (g)	$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ (g)	$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ (g)	$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ (g)
LaFeO ₃	4.330	4.040	0	4.202
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	4.330	3.636	0.241	4.202
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	4.330	3.232	0.483	4.202
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	4.330	2.828	0.724	4.202
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	4.330	2.424	0.966	4.202

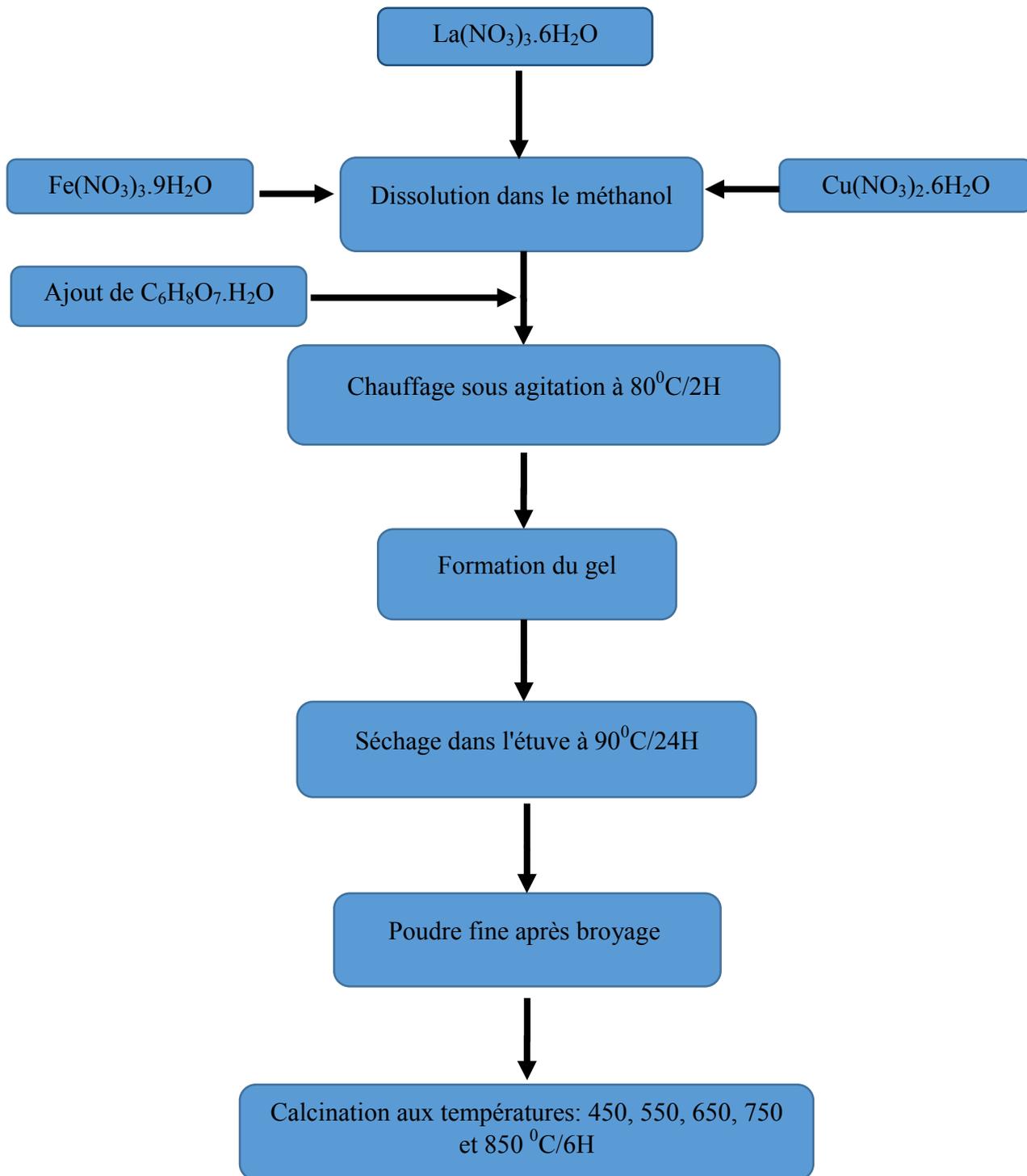


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ par la méthode sol-gel.

III.3. Caractérisations structurales des poudres d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

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 de la poudre $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ obtenue après séchage à l'étuve à 90°C , durant une nuit sont superposées sur la figure III.2., sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.2.

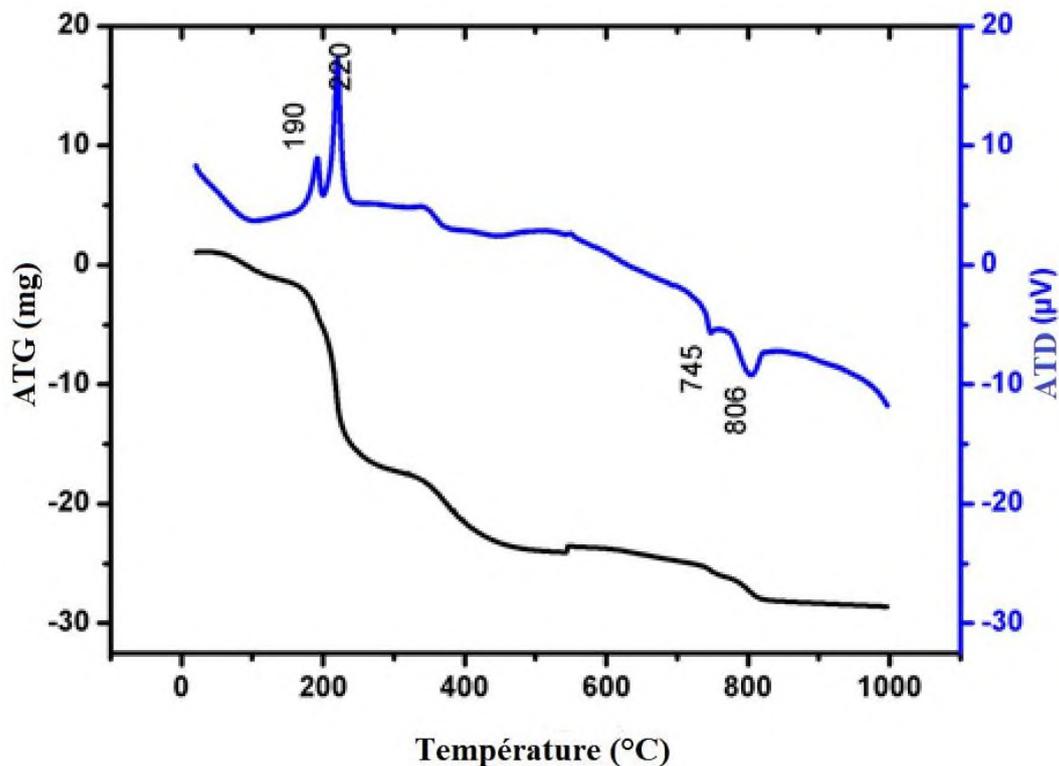


Figure III.2: Courbe thermogravimétrie et différentielle du précurseur $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.

La courbe ATG–ATD de poudre de $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ peut être partagée en trois parties :

Une première partie comprise entre 50 et 250 °C, représente une perte de poids progressive, avec deux pics exothermiques à 190 et 220 °C en courbe ATD peut être

attribuée à la désorption de l'eau et à la décomposition des substances organiques (méthanol, acide citrique) [4].

La deuxième perte de masse entre 250-550 °C associée à un pic endothermique large et faible apparaissant dans la même gamme de température dans la courbe ATD peut être considérée comme le résultat de la combustion des matières organiques restantes accompagnée de l'évolution des gaz du CO₂ et de l'H₂O et la formation d'un carbonate de métal [5].

La perte de masse dans la troisième étape entre 720 et 820 °C probablement attribuée à la formation de l'oxyde LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ est associée à deux pics exothermiques à 745 °C et à 806 °C comme indiqué dans la courbe ATD [6]. En accord avec les résultats DRX et FTIR qui seront discutés après. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 820 °C.

La température à laquelle la phase pérovskite commence à apparaître est plus élevée dans l'oxyde dopé au cuivre (~820 °C) que pour le cas non dopé (~750 °C). Ceci est probablement dû à la substitution du fer avec le cuivre qui élève la température de réaction pour former l'oxyde.

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

III.3.2.1. 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 LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) obtenus par la méthode sol – gel après calcination à 750-850 °C / 6 h enregistrés et reportés dans la figure III.3, révèlent que tous les échantillons LaFe_{1-x}Cu_xO₃ 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 cubique avec le groupe d'espace Pm-3m (n°221), en

excellent accord avec la fiche ASTM (JCPDS 75-0541). Ce résultat indique que la structure pérovskite est bien entretenue après substitution.

En outre, les poudres préparées par la méthode sol-gel avec un taux de cuivre x variant de 0 à 0,4 présentent une structure similaire par rapport aux mêmes poudres préparées par la méthode citrate auto-combustion rapporté par Caronna et al. [7], avec les valeurs x variant de 0 à 0,2.

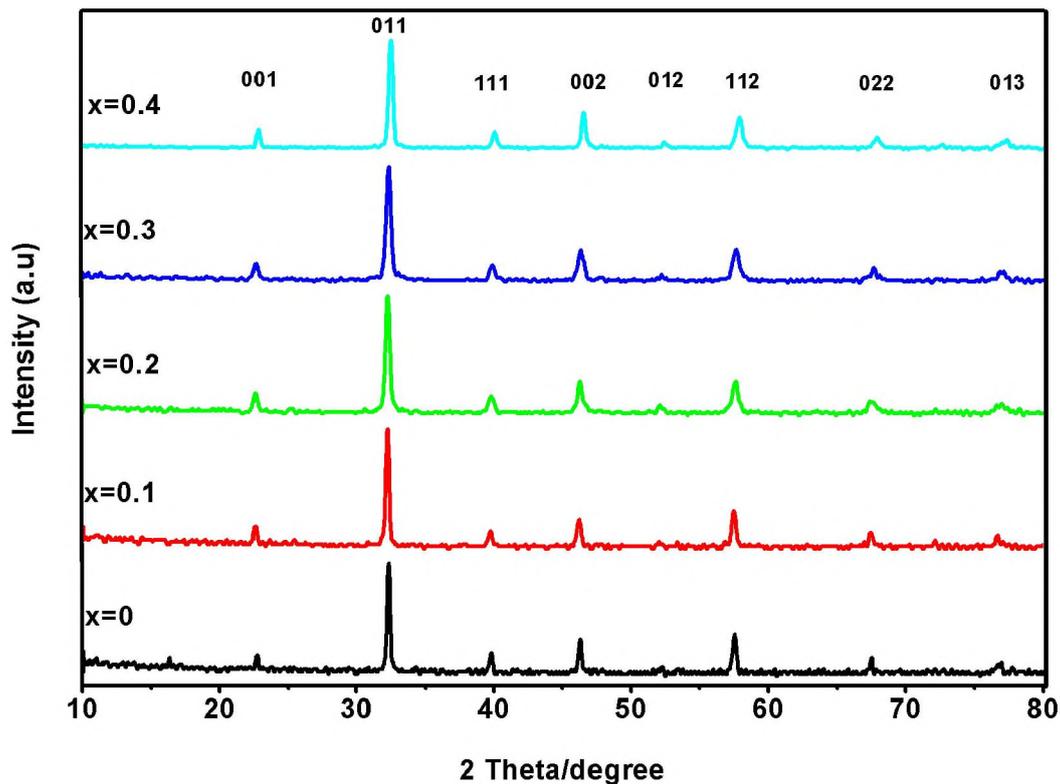


Figure III.3: Diffractogrammes des pérovskites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

La figure III.4 présente un zoom dans le domaine angulaire $[32,3^\circ - 32,6^\circ (2\theta)]$ dans le diagramme DRX, montre la raie de diffraction la plus intense (011) qui se déplace régulièrement vers les angles les plus élevés avec l'augmentation des valeurs de x et l'élargissement de la zone peuvent être attribués à l'évolution progressive de solutions solides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

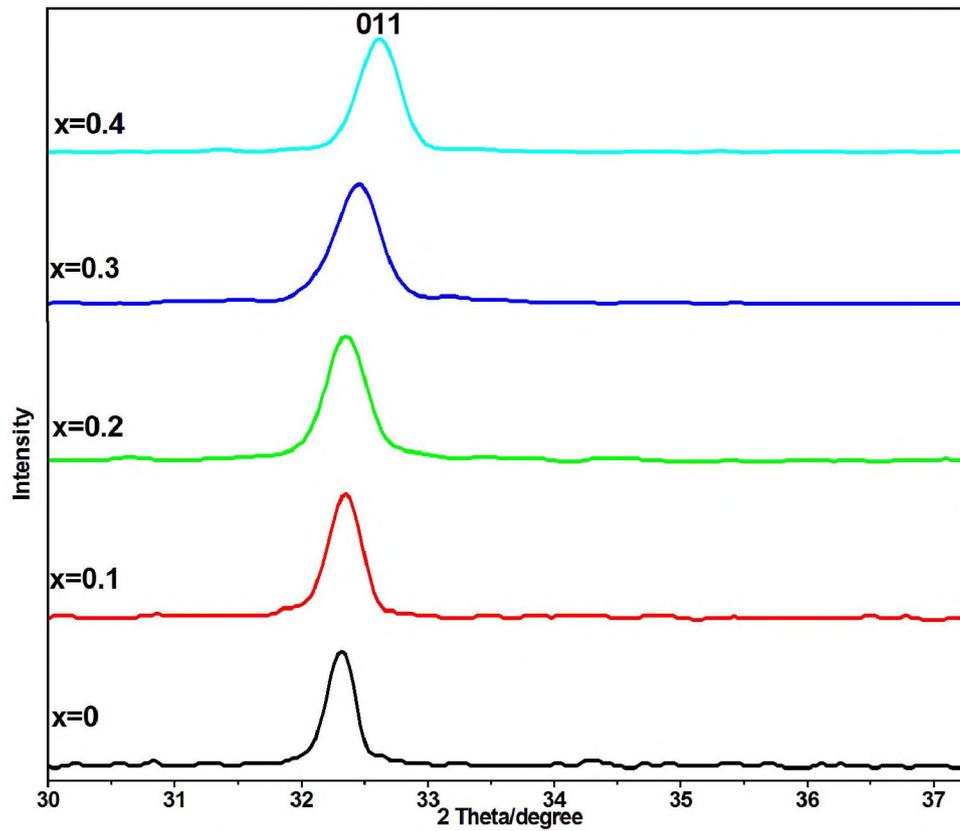


Figure III.4: Évolution de position de la raie (011).

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

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

Echantillon	Paramètres des mailles $a=b=c$ (Å)	Volume unitaire $V(\text{Å}^3)$
LaFeO_3	3.9173	60.1119
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	3.9117	59.8551
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	3.9046	59.5311
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	3.8975	59.2049
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	3.8919	58.9508

Nous observons que les paramètres de maille diminuent avec la teneur en Cu dans les échantillons, cette fonction est expliquée en considérant que les ions Fe³⁺ sont plus grands substitués par de plus petites espèces Cu²⁺ dans les sites octaédriques de la structure pérovskite (rayon atomique du fer et du cuivre sont égales à 1,40 et 1,35Å respectivement).

Une variation linéaire du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en cuivre est observée sur la figure III.5. 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 [8]. Une observation similaire a été trouvée pour les systèmes LaCr_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) [9] et pour les systèmes LaFe_{1-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) [10].

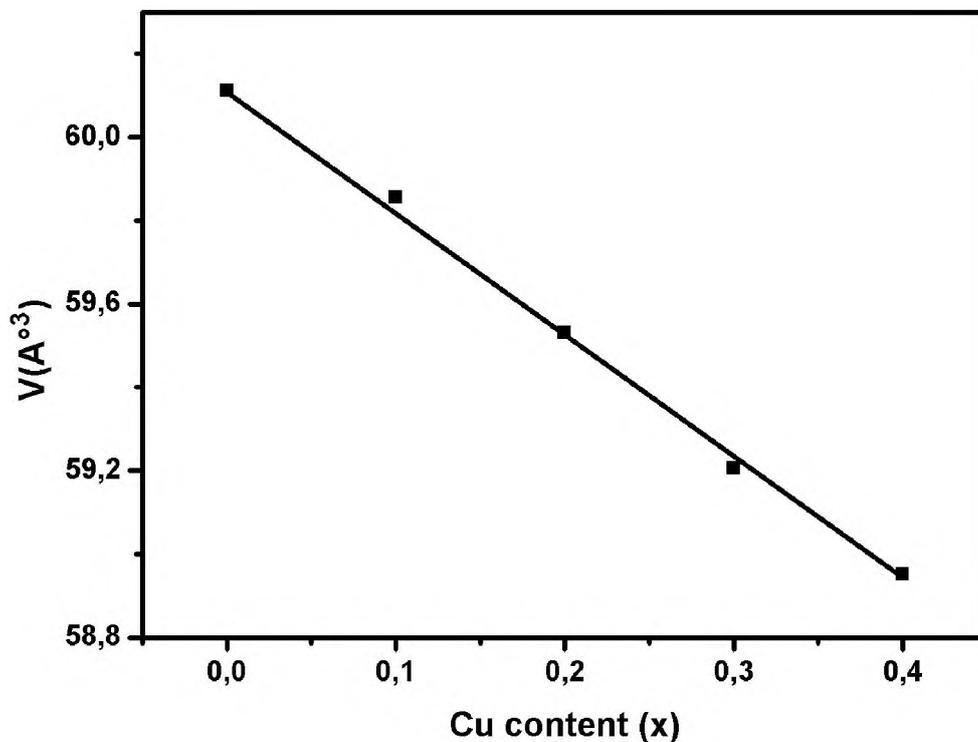


Figure III.5: Évolution du volume en fonction du taux de cuivre substitué.

III.3.2.2. 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. L'augmentation de la taille des cristallites peut aussi causer l'élargissement de la raie. L'équation bien connue de Scherrer (1) 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 de l'intensité maximale de la raie), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée.

Le tableau III.3 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule Debye-Scherrer (1):

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Où :

K : Facteur de forme (≈ 0,9 lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

γ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å (1.54287Å).

B : Largeur à mi-hauteur en (rad).

Tableau III.3 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃.

Echantillon	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B(rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
LaFeO ₃	32.319	0.003277	44.11
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	32.367	0.003075	47.07
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	32.427	0.002874	50.31
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	32.485	0.002532	57.14
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	32.525	0.002214	65.31

L'effet de la substitution de fer par le cuivre sur la taille des cristallites obtenue à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.6. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 44.11 à 65.31 nm. On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est probablement dû à l'incorporation de Cu^{2+} dans le réseau LaFeO_3 qui conduit à la croissance des cristallites. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ [11] et BaTiO_3 dopé au Mn [12]. Il a été démontré que la croissance de cristallites BaTiO_3 dopé au Mn sont promues en raison de l'augmentation des lacunes d'oxygène.

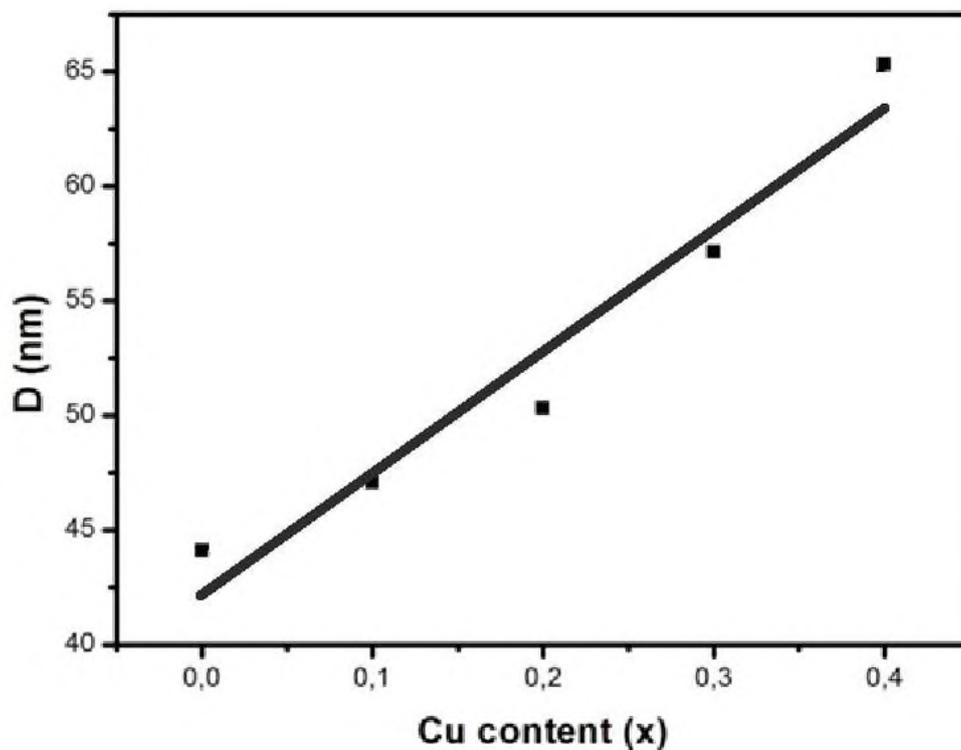


Figure III.6: Évolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de substitution x dans les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

III.3.2.3. 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. La figure III.7 présente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour les échantillons $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ aux températures de calcination

(450, 550, 650, 750 et 850°C) avec les mêmes conditions du traitement thermique (durée et vitesses de chauffage et de refroidissement).

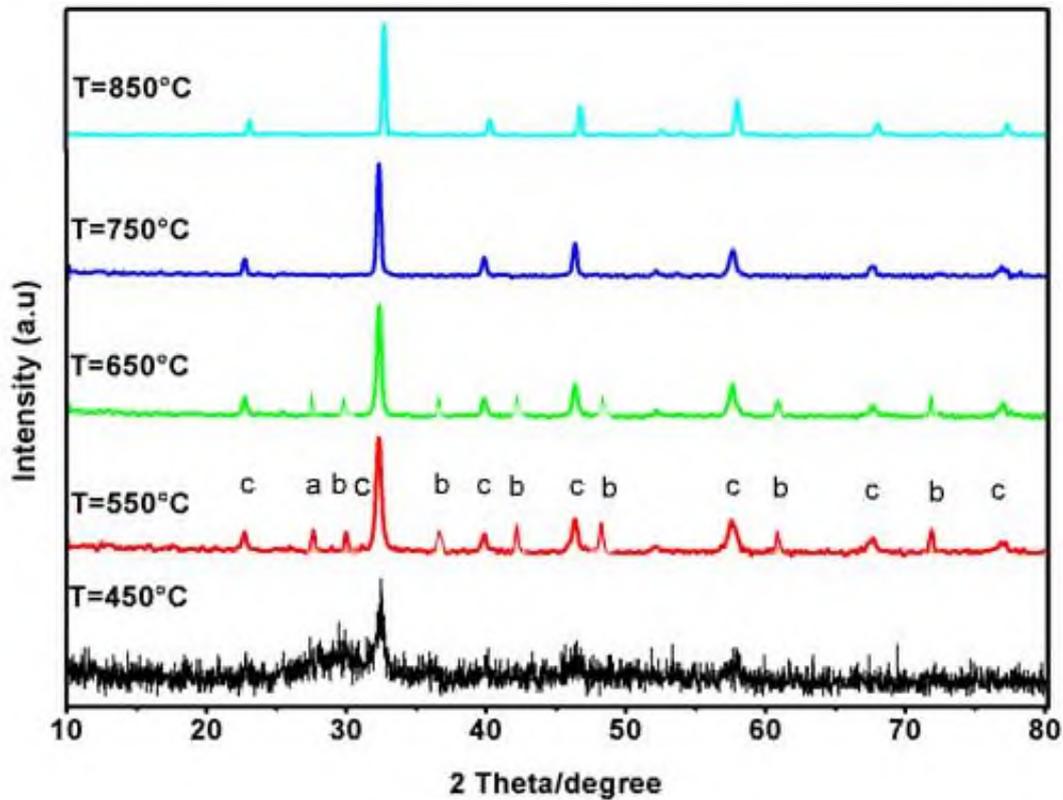


Figure III.7: Diagramme de diffraction de rayons X des poudres $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures de calcination pendant 6 h : (a) La_2O_3 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) phase de structure cubique.

La figure III.7 représente les diffractogrammes de diffraction des rayons X des poudres de $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinées à différentes températures pendant 6 heures.

Le diffractogramme de l'échantillon $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à 450 °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 la formation de l'oxyde pérovskite est clairement reconnue à partir du spectre de l'échantillon calciné à 550 °C. En outre une phase secondaire a été identifiée pour les échantillons calcinés à 550 et 650 °C, correspond à l'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS 01-074-1144) et de fer Fe_3O_4 (JCPDS 01-075-0449).

Lorsque la poudre est calcinée à une température de calcination supérieure à 650°C (650-850 °C), les diffractogrammes révèlent une bonne cristallinité de la structure pérovskite de l'oxyde LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃. Ces pics de diffraction rayons X des échantillons sont bien identifiés, et sont en concordance avec la fiche ASTM (JCPDS 75-0541).

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 LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ calcinées à différentes températures pendant 6h, sont déterminées à partir des largeurs des raies de diffraction X et la formule de Scherrer (1), sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ calcinées à différentes températures.

Température (°C)	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B(°)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
T = 450	32.116	0.003789	38.16
T = 550	32.365	0.003080	46.95
T = 650	32.387	0.003007	48.09
T = 750	32.427	0.002874	50.31
T = 850	32.551	0.002432	59.46

Nous avons étudié la variation de la taille moyenne des cristallites de LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. Les variations de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination sont représentées sur la figure III.8.

Selon la figure III.8, on constate que l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

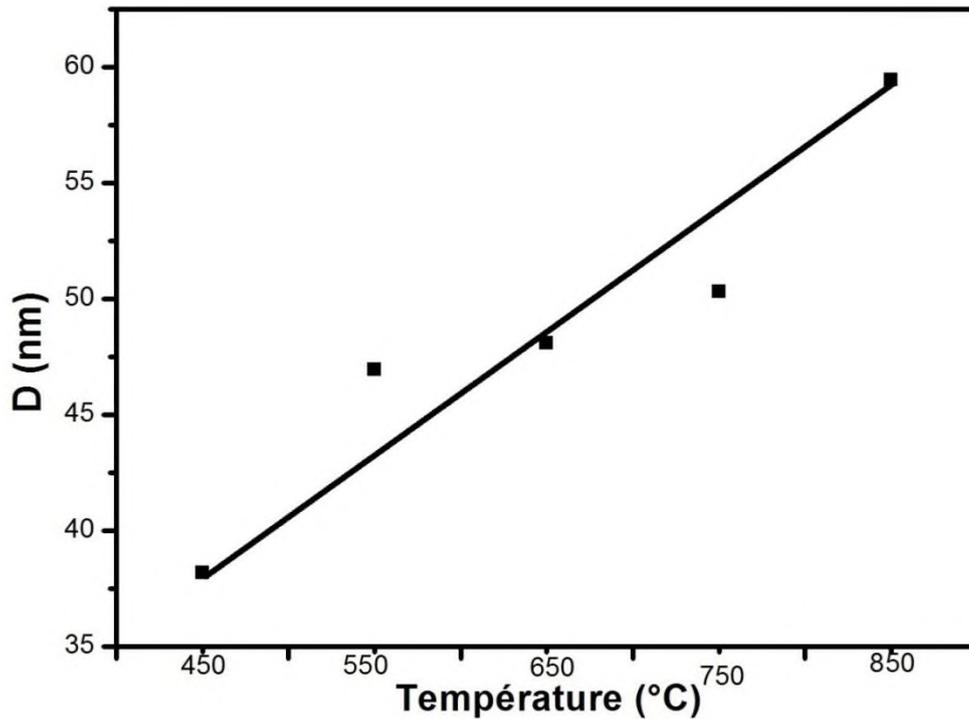


Figure III.8: Évolution de la taille des cristallites pour les oxydes LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ à différentes températures de calcination.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhenius (2):

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a / K_b \cdot T) \quad (2)$$

Où:

D : la taille des particules.

D₀ : Facteur pré-exponentiel.

E_a : Energie d'activation de cristallisation.

K_b : Constante de Boltzmann.

T : la température absolue.

La figure III.9 représente l'évolution de la taille moyenne du cristallite en fonction de l'inverse de la température de calcination, cette évolution a été adaptée par plusieurs auteurs [11, 12]. Elle permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation: on trouve comme valeur E_a = 1.03 eV pour LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃.

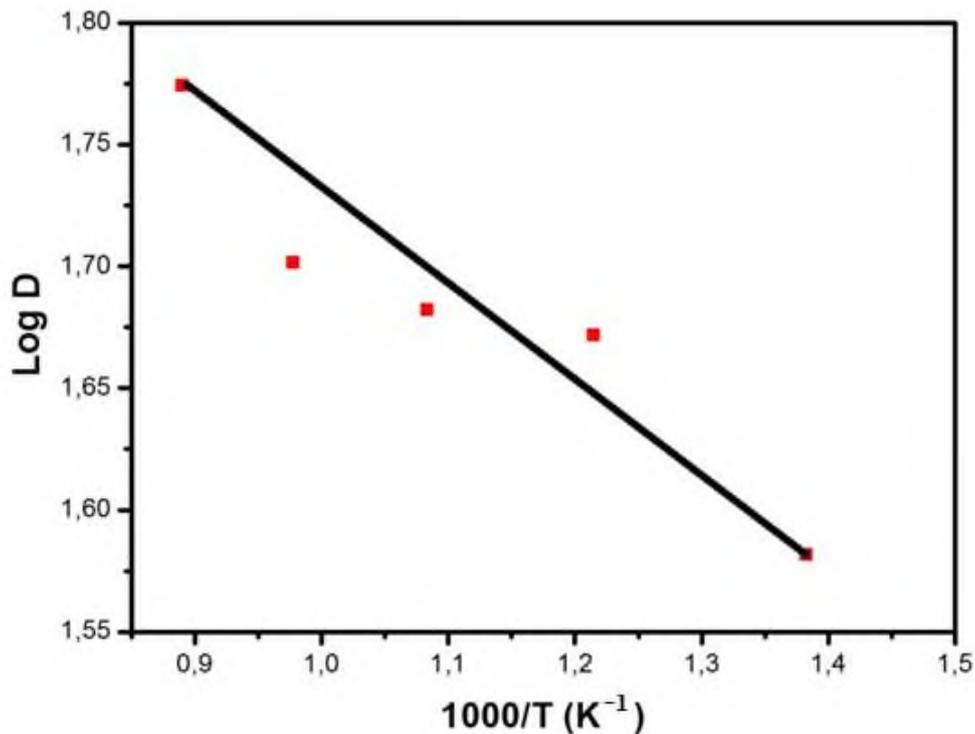


Figure III.9: Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.

III.3.3. 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.

III.3.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de taux de cuivre

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (figure III.10) sont obtenus après une calcination à $750-850^\circ\text{C} / 6 \text{ h}$. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier (FT-IR 8400s Shimatzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 200 mg de KBr).

Ces spectres obtenus pour l'oxyde non dopé et les oxydes dopés sont de forme similaire. Ces spectres présentent clairement une bande d'absorption située à $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Fe-O [13], ce qui confirme la formation de la structure de la pérovskite. Cette bande se déplace vers des nombres d'ondes plus courtes en augmentant la substitution du fer par le cuivre.

Ce déplacement est si léger qu'il est seulement remarqué lorsque l'on compare les éléments extrêmes LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$. Cela peut être dû à la répartition des ions Cu^{2+} qui remplacent les ions Fe^{3+} au site B. La dépendance de la bande la position et l'intensité en fonction de la teneur en cuivre évoluent parallèlement avec le léger décalage observé dans les profils XRD.

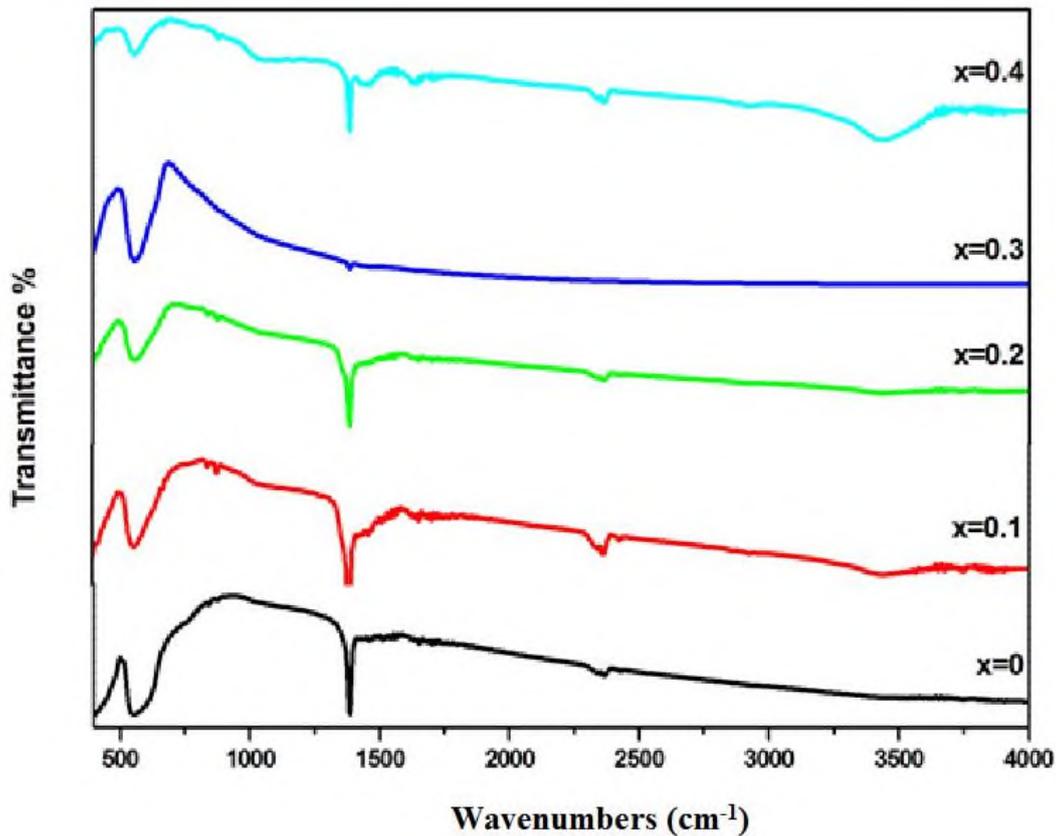


Figure III.10: Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

III.3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température

Les échantillons $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à différentes températures de 450 à 850 °C sont caractérisés par des spectres IR dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} (figure III.11). Les spectres de l'échantillon $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ sont similaires. La forte bande d'absorption observée à 560 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de Fe-O [13]. La bande d'absorption à 1385 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques ν_3 mode de carbonate [14] diminue graduellement avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'elle disparaisse dans l'échantillon calciné à 850 °C. Pour l'échantillon calciné à 450 °C, La large bande d'absorption est observée à environ 3405 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations de OH [15], alors que la bande à 560 cm^{-1} a été faiblement apparue, ce qui indique une formation partielle de l'oxyde à cette température.

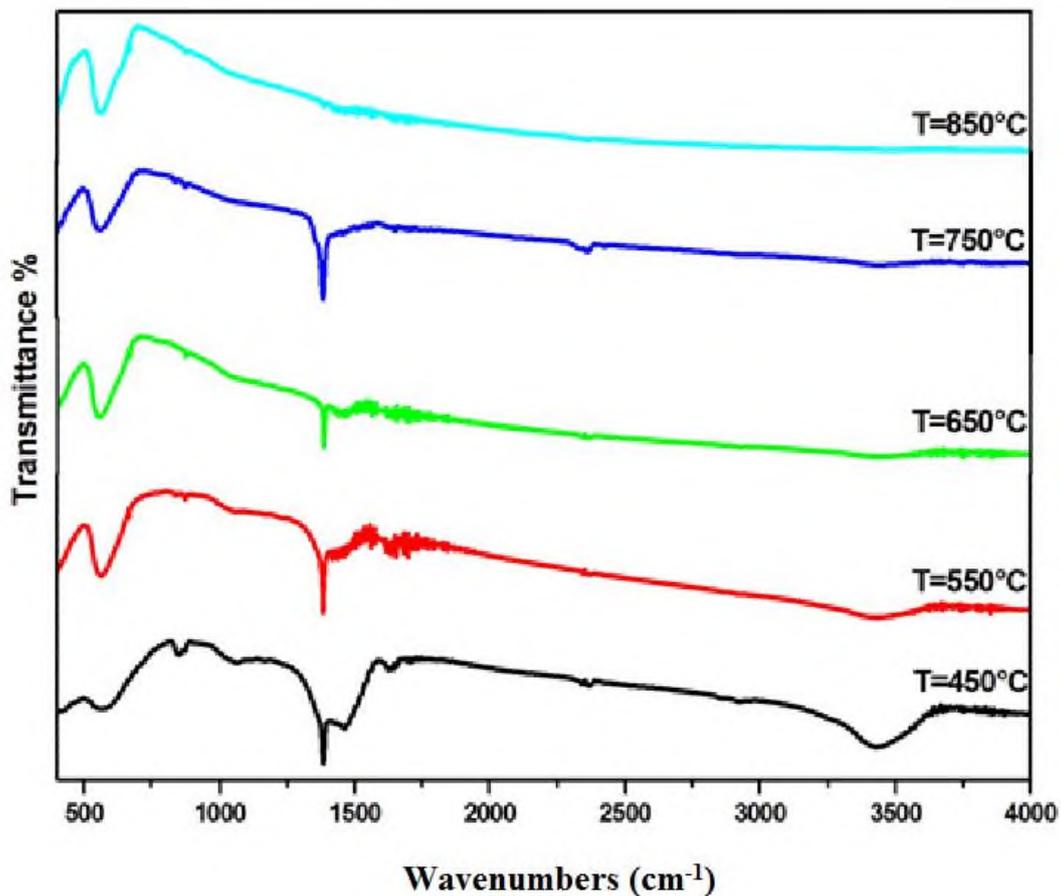


Figure III.11: Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.

III.4. Caractérisations microstructurales des poudres d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

III.4.1. 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.

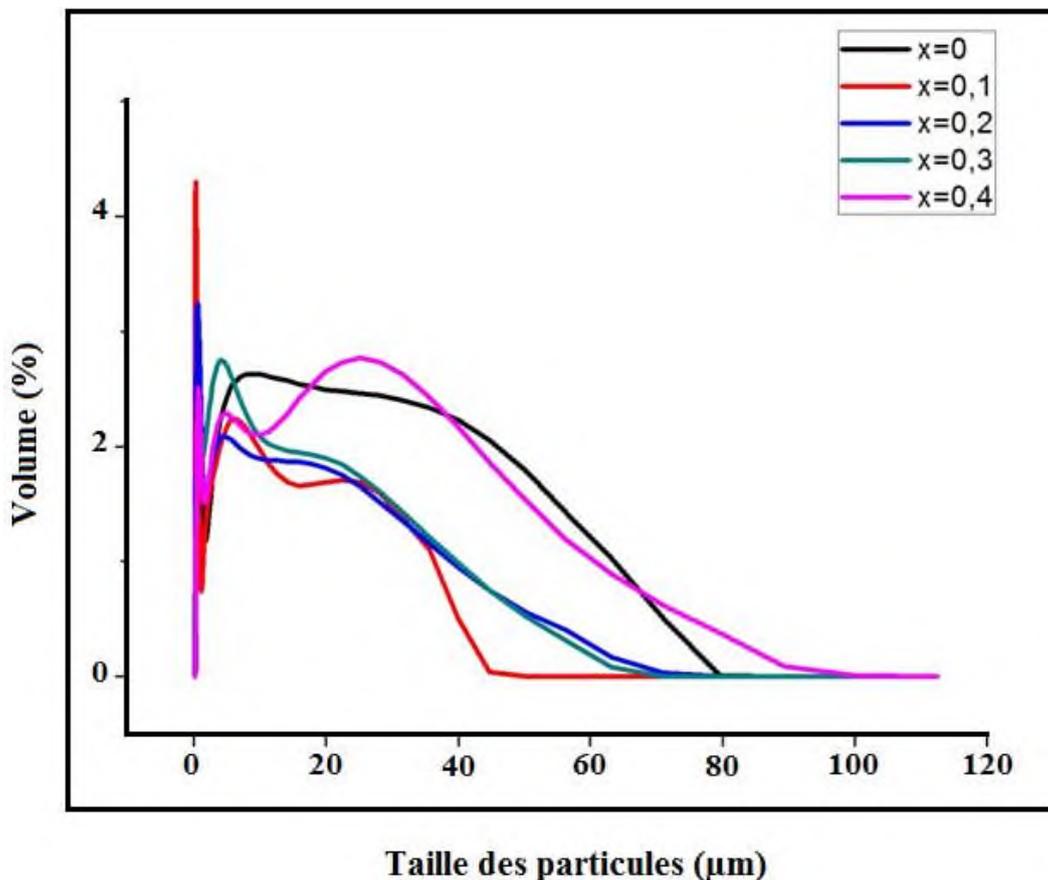


Figure III.12: Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Les résultats de l'analyse granulométrique des poudres de l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ portés sur la figure III.12 montrent que les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux populations pour les oxydes de LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ et trois populations pour l'oxyde de $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$.

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des oxydes sont rassemblées dans le tableau.5.

Tableau III.5: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.

Oxydes	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
LaFeO ₃	0.592	6.550	38.497	14.104
LaFe _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	0.456	5.407	36.265	13.162
LaFe _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	0.373	3.657	32.436	10.285
LaFe _{0,7} Cu _{0,3} O ₃	0.240	2.795	20.554	6.894
LaFe _{0,6} Cu _{0,4} O ₃	0.491	4.822	33.444	11.697

Selon le tableau, on observe que l'évolution de la variation du volume moyenne des grains diminue en fonction du taux de cuivre (14.10 μm pour LaFeO₃ alors que les plus fines grains sont celles de LaFe_{0,7}Cu_{0,3}O₃ 6.89 μm). Cette évolution est bien convenable avec les résultats du chapitre IV (on verra que la meilleure activité catalytique donnerait par l'échantillon LaFe_{0,7}Cu_{0,3}O₃).

Pour apporter plus d'informations sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats, nous avons analysé nos échantillons par la mesure de la surface spécifique par la méthode BET et par la microscopie électronique à balayage.

III.4.2. Analyse de la surface spécifique (BET)

Les résultats de la surface spécifique BET, des diamètres des pores et des tailles des particules des poudres calcinées LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4) sont donnés dans le tableau III.6.

On observe que la plus petite taille de particule (63,4 nm) pour l'échantillon LaFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ donne la meilleure surface spécifique (6,7 m² g⁻¹) et les plus grandes tailles donnent les

surfaces spécifiques inférieures. Il est connu que la taille des particules et la surface spécifique sont inversement liées entre elles [16] et nos résultats sont en accord avec ce concept. En général, nos résultats montrent que les surfaces spécifiques des poudres préparées étaient faibles et cela peut être dû à la température de calcination élevée (de 750 °C à 850 °C). Il est bien connu que la surface spécifique de la pérovskite est affectée par la température de calcination [17].

Tableau III.6: La surface spécifique BET, moyen diamètre des pores et le moyen des tailles des particules de LaFe_{1-x}Cu_xO₃.

Les échantillons	surface spécifique BET (m ² g ⁻¹)	moyen diamètre des pores (Å)	moyen taille des particules (nm)
X=0	2.9	87.8	97
X=0.1	4.6	96.2	78.5
X=0.2	6.7	156.4	63.4
X=0.3	1.7	59.1	126.9
X=0.4	0.5	113	158

III.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des composés LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4) sont présentées sur la figure III.13. Les poudres ont été observées comme étant compactes et quelques grains indépendants qui laissent des pores quand ils quittent leur places dans le matériau peut être du à de l'échappement des gaz de la décomposition des composés organiques et de la forte réaction redox lors de la formation des pérovskites [18]. Les pores sont clairement observés dans les micrographies MEB des échantillons (x = 0, 0.1 et 0.2) avec une diminution de la taille des particules (de 97 à 63 nm) respectivement, ce qui explique les surfaces spécifiques élevées de ces compositions. En voyant les micrographies MEB des échantillons (x = 0,3 et x = 0,4) où la formation des gros grains avec une diminution des pores, nous pouvons comprendre pourquoi ils donnent des résultats faibles pour la surface spécifique.

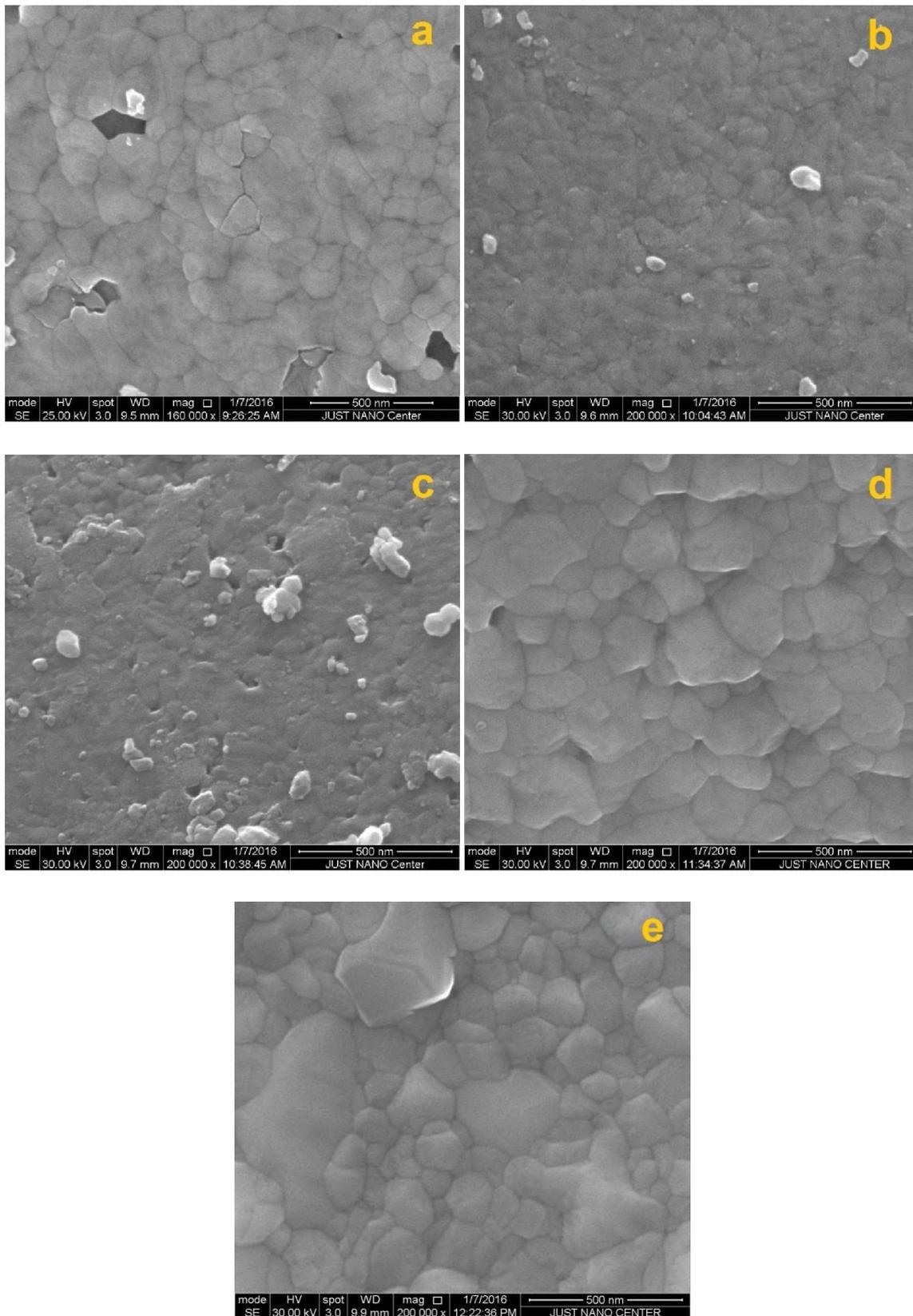


Figure III.13: Micrographies MEB des poudres $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, calcinés pendant 6 h.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du fer par le cuivre dans la série des oxydes type pérovskite LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) préparés par la méthode sol-gel et l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et microstructurales.

La série des oxydes type LaFe_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) caractérisés par plusieurs techniques (ATG/ATD, DRX, FT-IR, Granulométrie laser, MEB et BET), les principaux résultats obtenus sont :

- Les oxydes obtenus par la méthode de sol-gel sont cristallographiquement purs, ils se cristallisent dans le système cubique de type pérovskite, les particules sont de taille nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C).
- L'oxyde de lanthane de fer monophasé commence à se former à partir de la température de calcination T ~ 750°C. Pour les oxydes dopés par le cuivre on a observé que le degré de cristallinité augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- Pour la composition LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ calcinée à des températures 450, 550, 650, 750 et 850°C, elle est multiphasique, mais à température de calcination égale ou supérieure que 750 °C elle présente une seule phase pure.
- la taille des particules d'oxydes augmente quand le taux de dopant Cu et/ou quand la température de calcination augmentent.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que la bande d'absorption située vers 560 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O, ce qui confirme la formation de la structure de la pérovskite.
- 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 entre 6,89 à 14,10 µm.
- Pour la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, nos résultats montrent que les surfaces spécifiques des poudres préparées étaient faibles (0,5-6,7 m² g⁻¹), surtout pour les échantillons calcinés à des températures élevées (x=0.3 et x=0.4).

- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains varient entre 63-158 nm environ.

Références bibliographiques

1. H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 785.
2. K. Kammer Hansen, E.M.Skou, H.Christensen and T.Turekz, J.Catal. 199 (2001) 132.
3. S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 457.
4. Shabbir G, Qureshi A H and Saeed K Materials Letters 60 (2006) 3706.
5. Banerjee K, Mukhopadhyay J, Barman M and Basu R N Materials Research Bulletin 72 (2015) 306.
6. Brunckova H, Medvecký L, Briancin J, Durisin J, Mudra E, Sebek M, Kovalčíková A and Sopčák T Materials Letters 165 (2016) 239.
7. Caronna T, Fontana F, Natali Sora I and Pelosato R Mater. Chem. Phys. 116 (2009) 645.
8. 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.
9. K. Adaika «synthese et caracterisation physicochimique des oxydes La Cr_{1-x}Cu_xO₃». Thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2015).
10. M. Lebid «Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium ». Thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2016).
11. P.Patnaik, Handbook of Inorganics Chemicals, Mc Grow-Hill Editions (2003).
12. H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690 -1695.
13. Kumar M, Srikanth S, Ravikumar B, Alex T C and Das S K Materials Chemistry and Physics 113(2) (2009) 803.
14. Abazari R and Sanati S Superlattices and Microstructures 64 (2013) 148.
15. Hou L, Sun G, Liu K, Li Y and Gao F J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 (2006) 9.
16. Li Z, Chen G, Tian X and Li Y Mater. Res. Bull. 43 (2008) 1781.
17. Fang Y Z, Liu Y and Zhang L H Applied Catalysis A: General 397 (2011) 183.
18. Parida K, Reddy K, Martha S, Das D and Biswal N International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 12161.

CHAPITRE IV :

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT
ÉLECTROCHIMIQUE DES POUDRES DU
SYSTEME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**

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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ont été élaborées par la méthode sol-gel 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 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 piloté par ordinateur, utilisant logiciel VoltaMaster4 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 +1.5V vs. Hg/HgO, avec des vitesses de balayage différentes (5, 10, 20, 50 et 100 mV/s).

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique

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

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers le film d'oxyde de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage : 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s dans les deux milieux KOH et KOH + CH_3OH .

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

Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur les figures suivantes, pour différentes vitesses de balayage : 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s dans le milieu KOH (1 M) à $T=25^\circ\text{C}$.

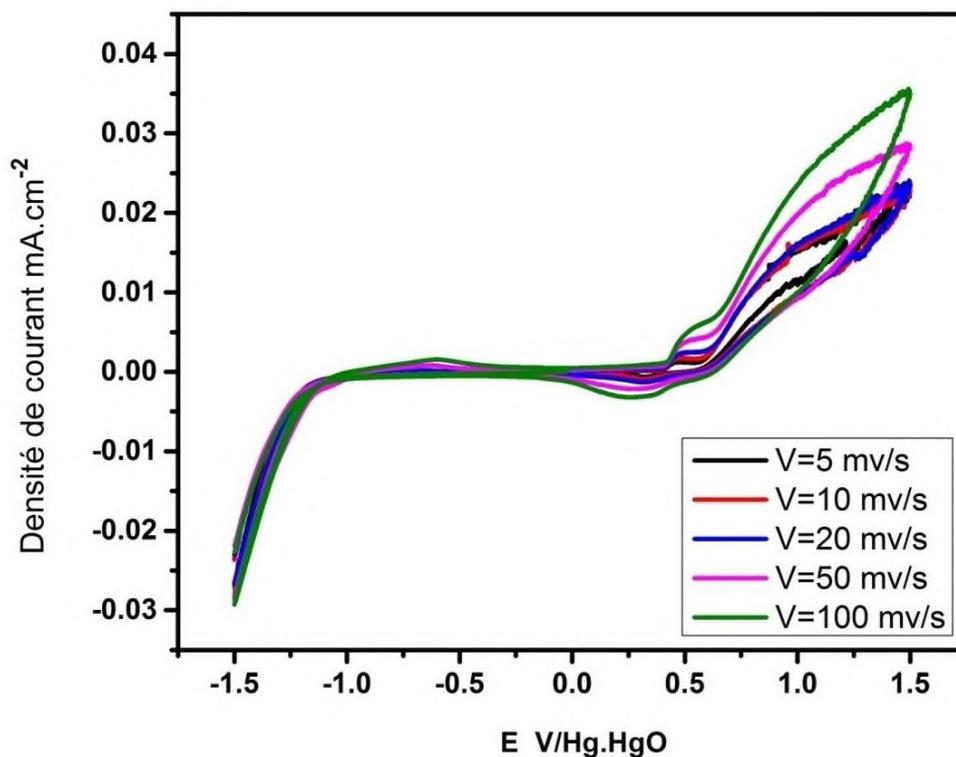


Figure IV.1: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

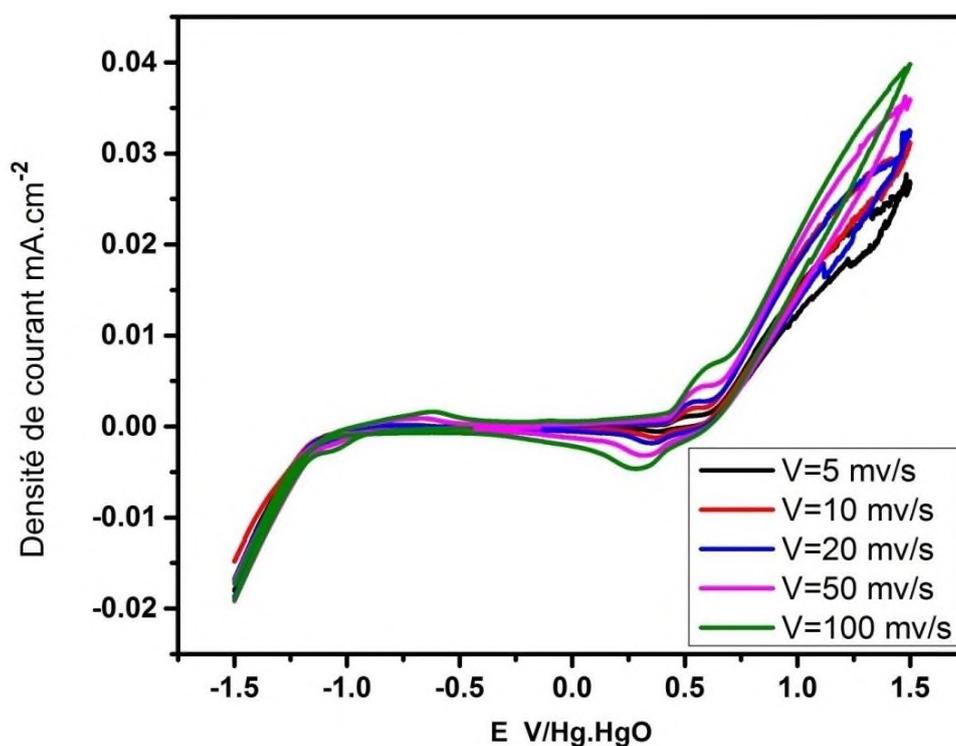


Figure IV.2: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

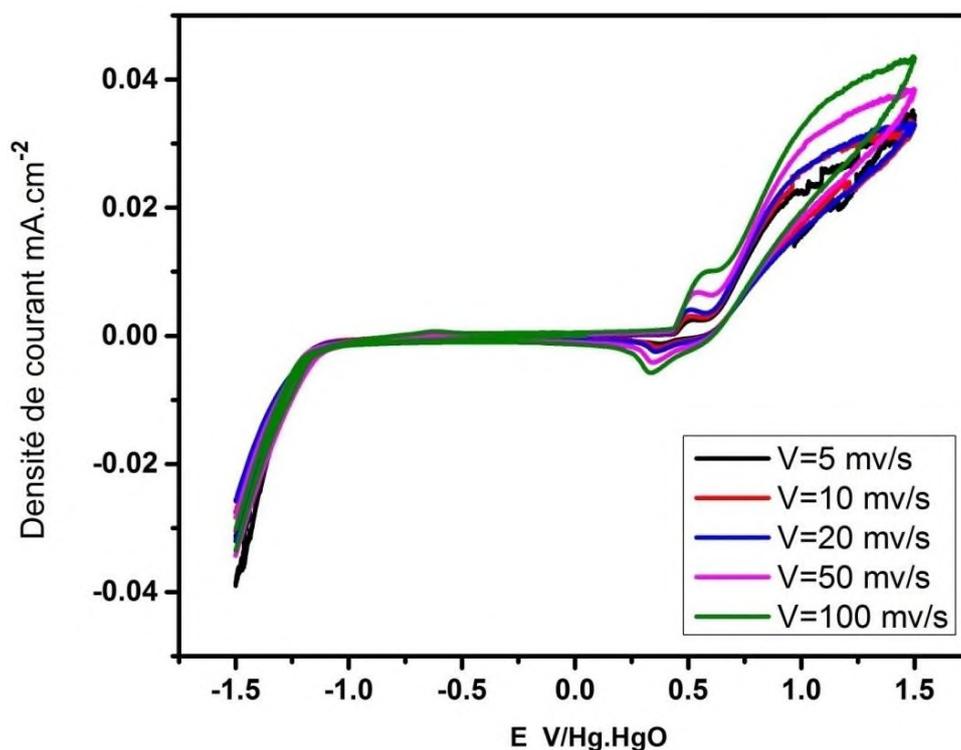


Figure IV.3: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

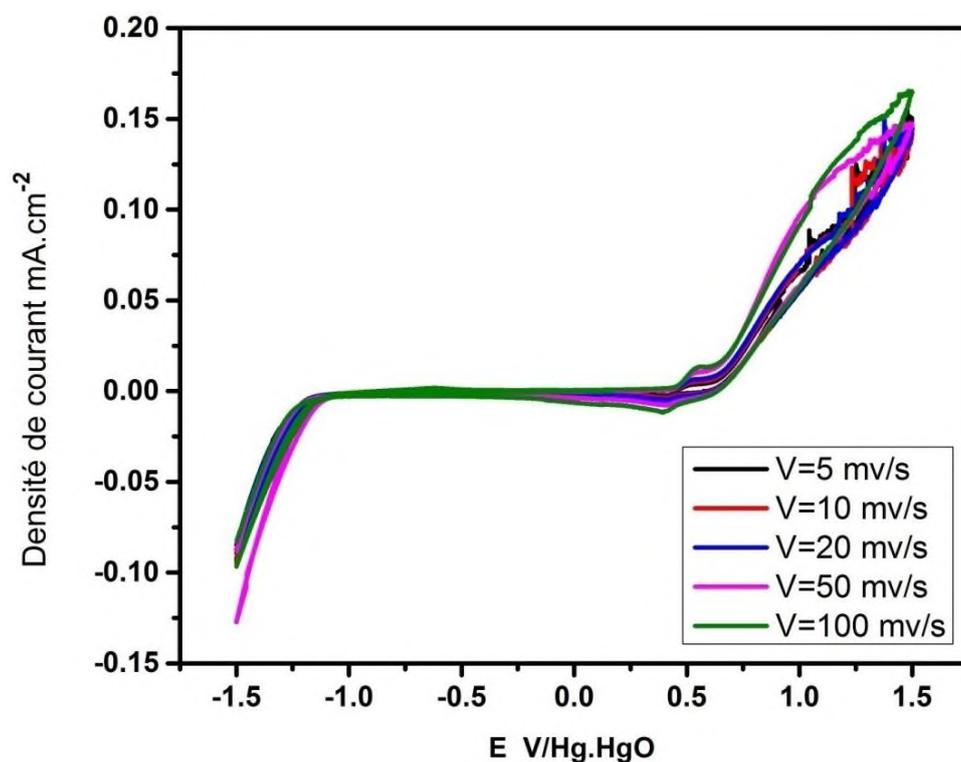


Figure IV.4: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

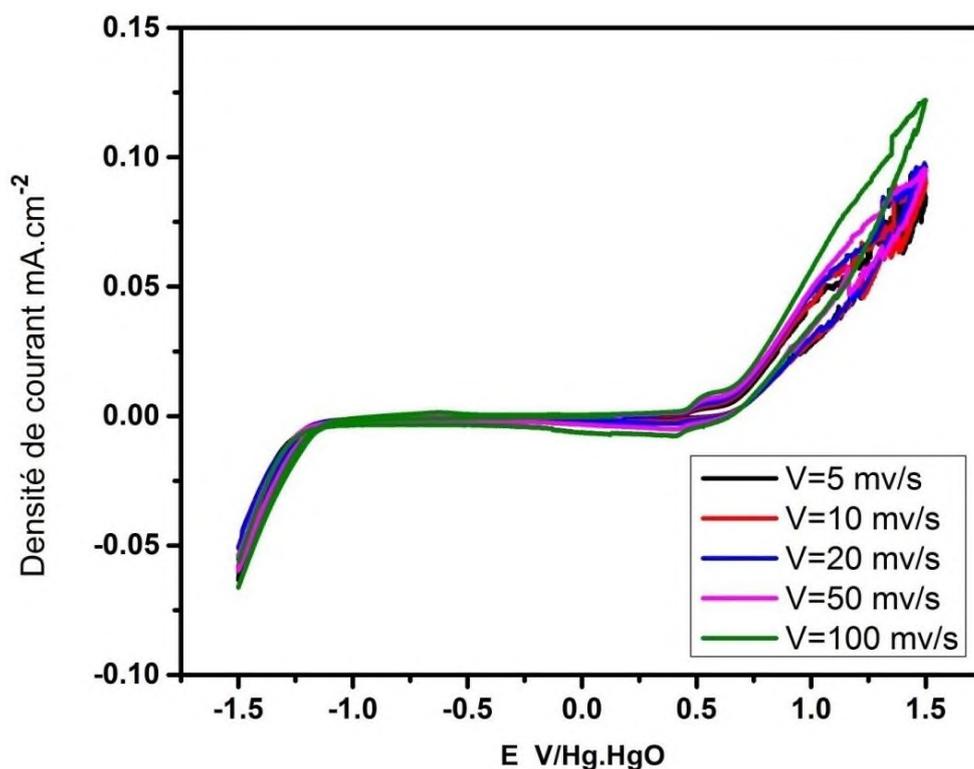


Figure IV.5: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans la solution KOH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

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 $450 \leq E_{pa} \leq 650$ mV et un pic correspondant cathodique $200 \leq E_{pc} \leq 450$ mV avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés, une évolution de la position des pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand la vitesse de balayage augmente. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui de pic de réduction vers des valeurs plus électro-négatives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées [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].

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

Les voltammogrammes cycliques des échantillons à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$ sont présentés sur les figures suivantes:

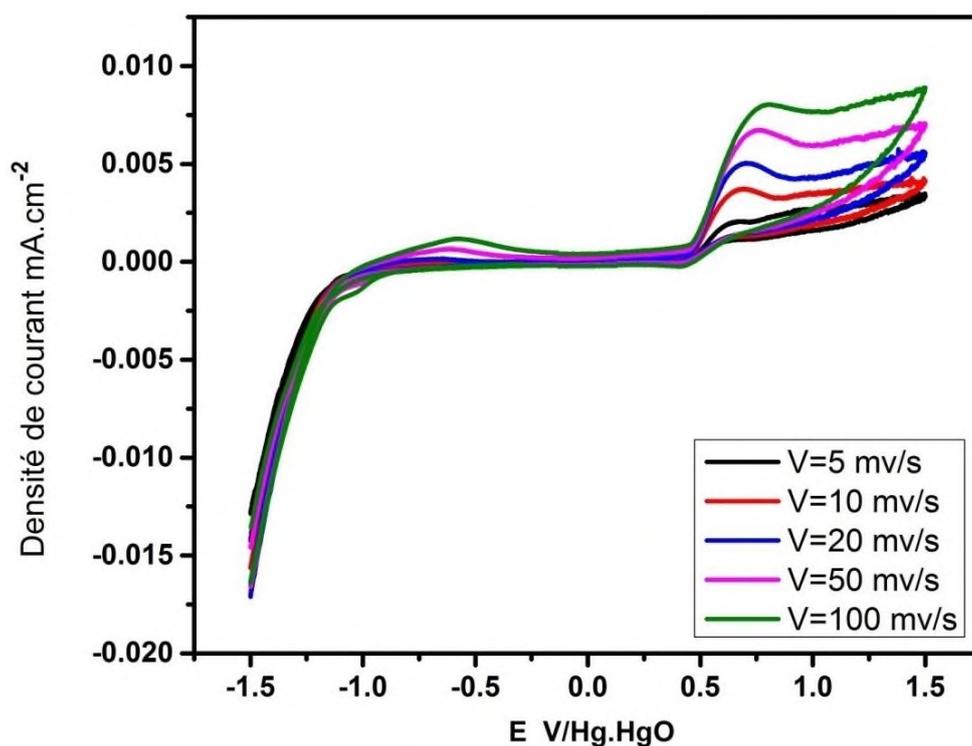


Figure IV.6: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

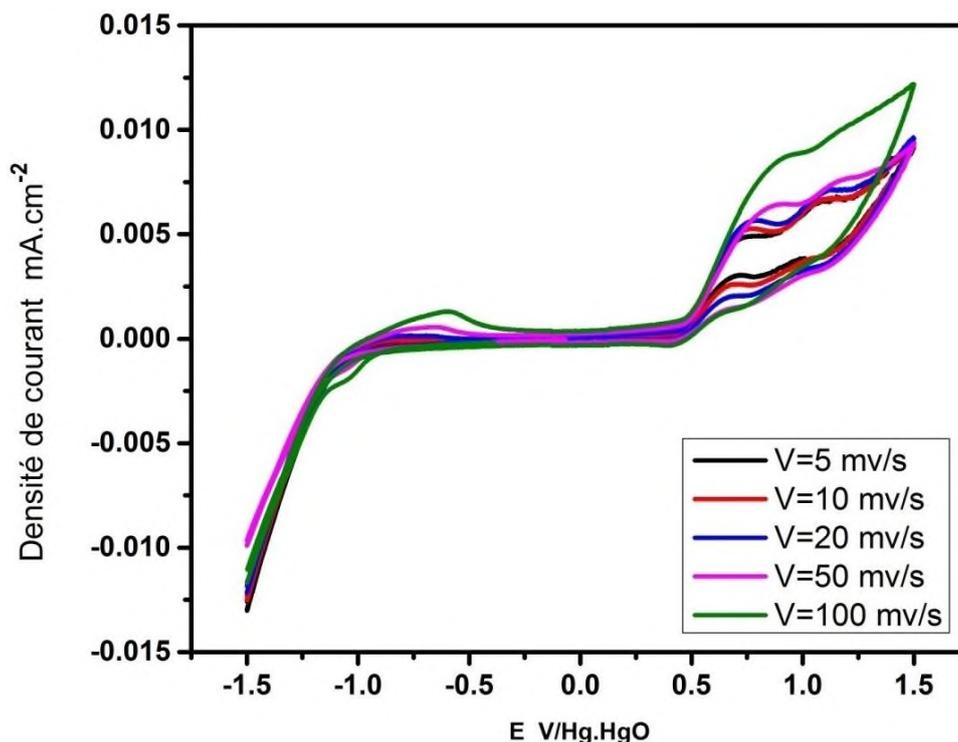


Figure IV.7: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

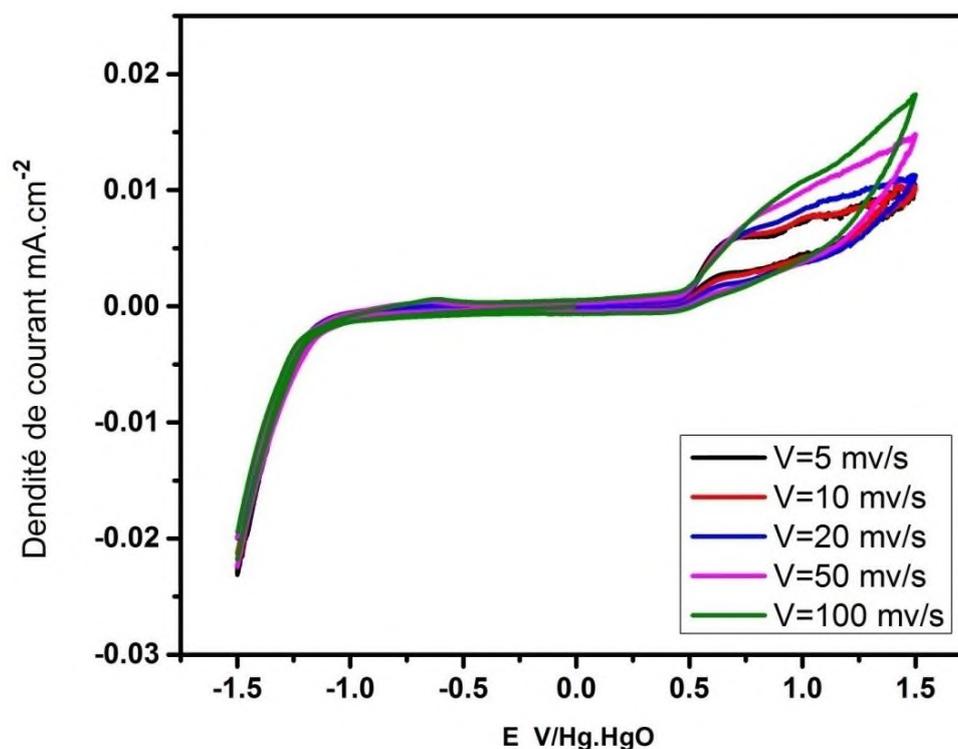


Figure IV.8: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

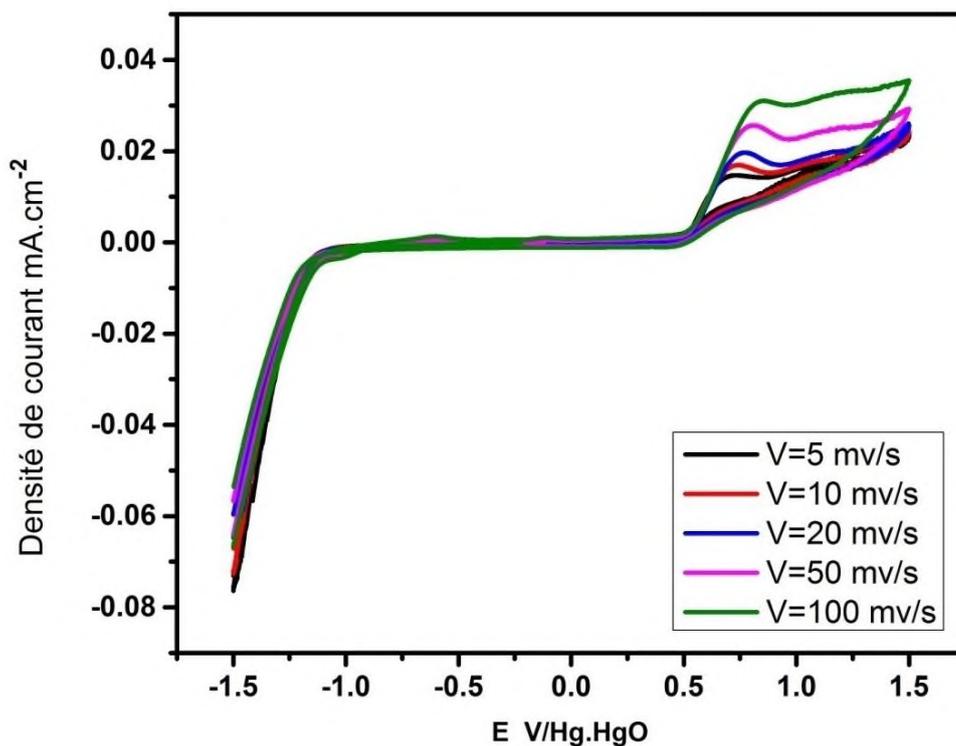


Figure IV.9: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

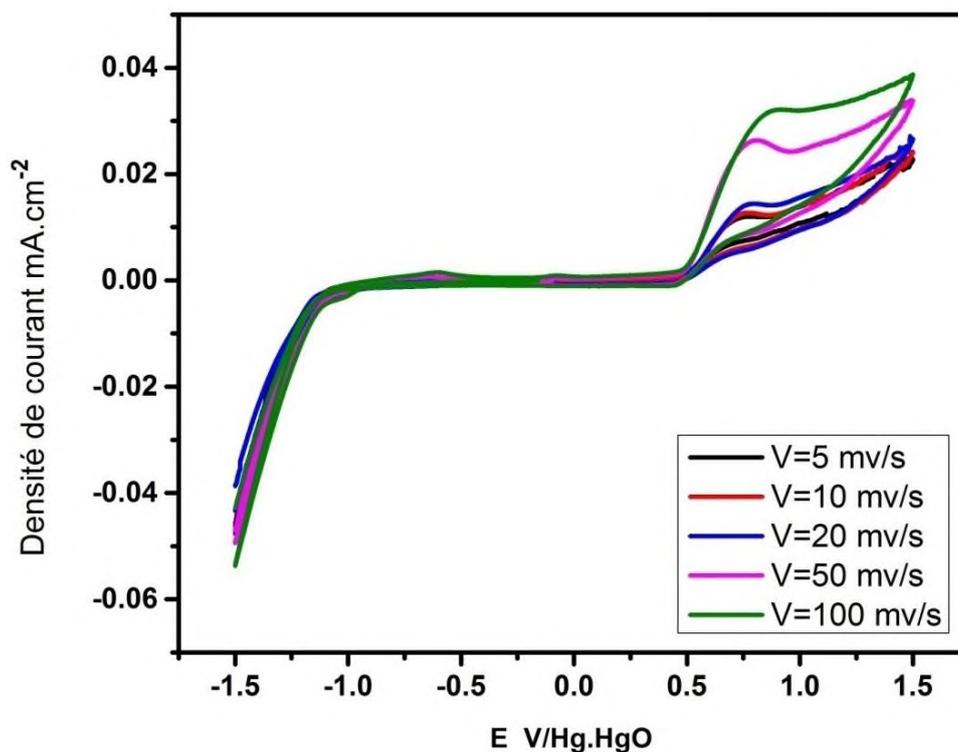


Figure IV.10: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

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 0.6-0.8V. 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 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableaux 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

LaFeO ₃	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)
5	0.644	0.0134	0.454	0.41	0.0019
10	0.632	0.0127	0.458	0.44	0.0037
20	0.634	0.0134	0.460	0.45	0.0051
50	0.467	0.0165	0.462	0.76	0.0068
100	0.431	0.0194	0.463	0.81	0.0079

**CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES
POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**

$\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) E=0.9V	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{p,a}$ (V)	$I_{p,a}$ (mA)
5	0.433	0.0115	0.452	0.74	0.0049
10	0.430	0.0146	0.456	0.76	0.0054
20	0.432	0.0139	0.459	0.78	0.0059
50	0.434	0.0150	0.464	0.86	0.0066
100	0.455	0.0161	0.463	0.91	0.0084

$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) E=0.9V	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{p,a}$ (V)	$I_{p,a}$ (mA)
5	0.433	0.0198	0.462	0.68	0.0052
10	0.437	0.0210	0.464	0.74	0.0061
20	0.443	0.0220	0.462	0.78	0.0067
50	0.446	0.0242	0.466	0.81	0.0086
100	0.442	0.0267	0.471	0.87	0.0096

$\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) E=0.9V	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{p,a}$ (V)	$I_{p,a}$ (mA)
5	0.436	0.0499	0.465	0.69	0.0176
10	0.433	0.0530	0.462	0.75	0.0181
20	0.436	0.0542	0.468	0.79	0.0204
50	0.438	0.0743	0.472	0.82	0.0262
100	0.443	0.0688	0.475	0.86	0.0313

**CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES
POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**

$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
	$E_{\text{initiation}}$ (V)	I_{app} (mA) $E=0.9\text{V}$	$E_{\text{initiation}}$ (V)	$E_{\text{p.a}}$ (V)	$I_{\text{p.a}}$ (mA)
5	0.435	0.0308	0.452	0.76	0.0121
10	0.433	0.0325	0.466	0.75	0.0127
20	0.436	0.0348	0.456	0.77	0.0145
50	0.436	0.0356	0.467	0.80	0.0263
100	0.452	0.0410	0.472	0.86	0.0319

IV.3.2. Effet de la substitution du fer par le cuivre 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 voltammogrammes cycliques pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V avec une électrode de référence (Hg/HgO).

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

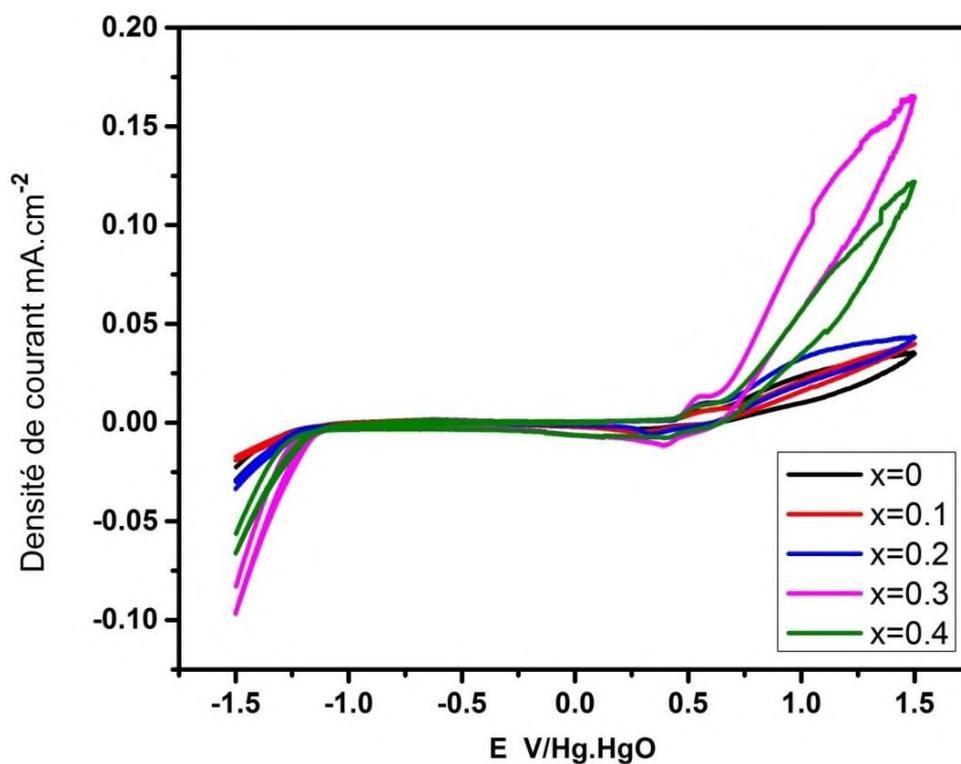


Figure IV.11: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=100$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

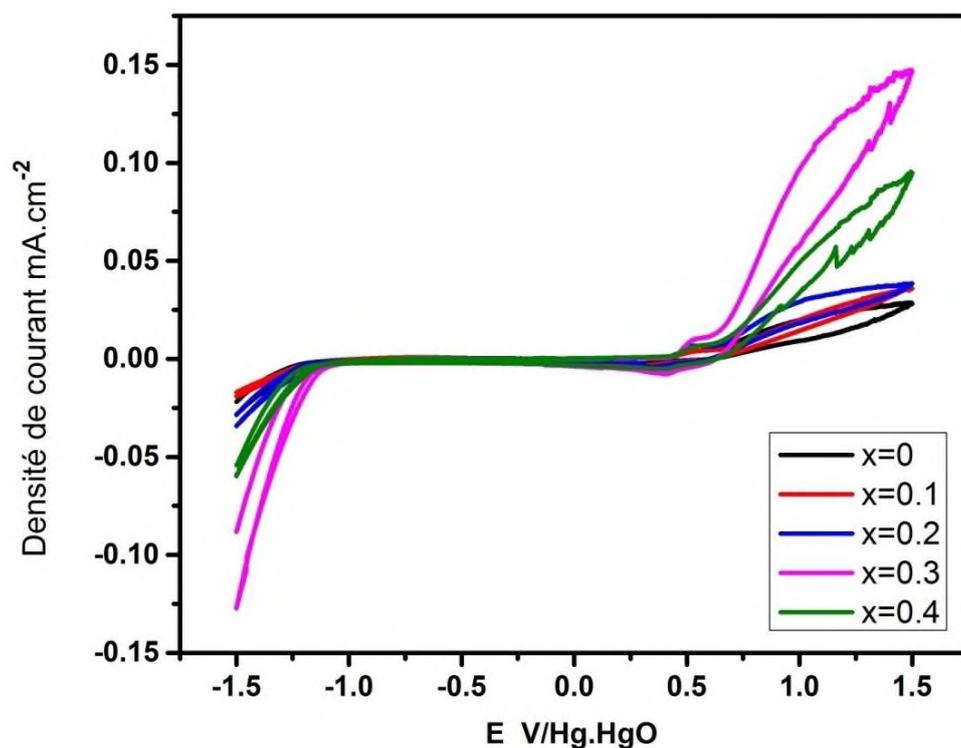


Figure IV.12: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=50$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

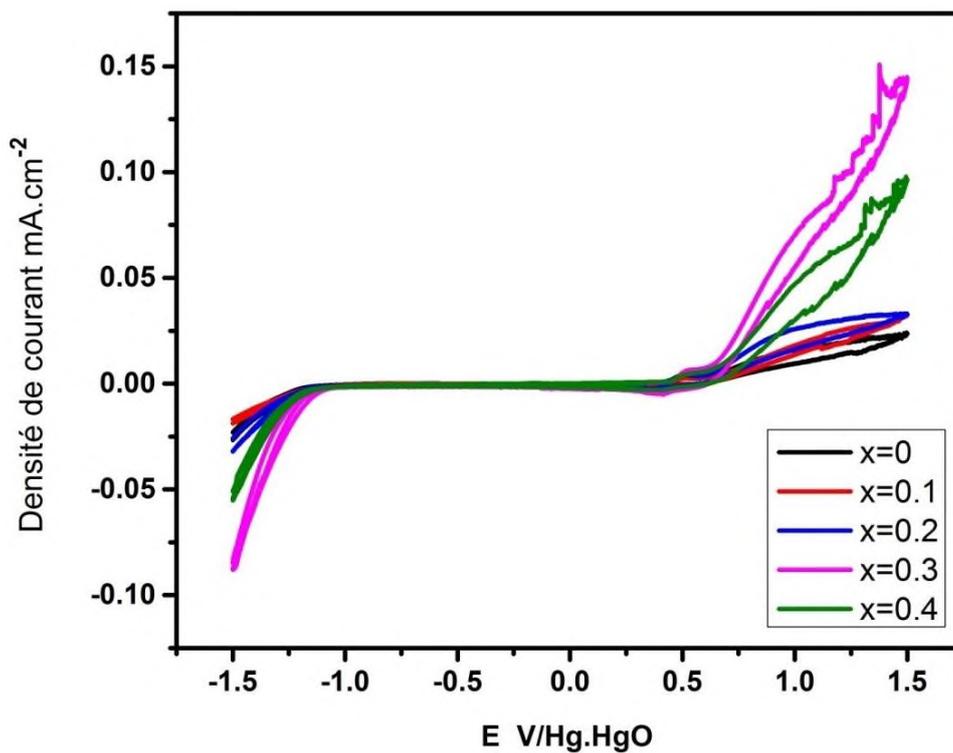


Figure IV.13: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=20$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

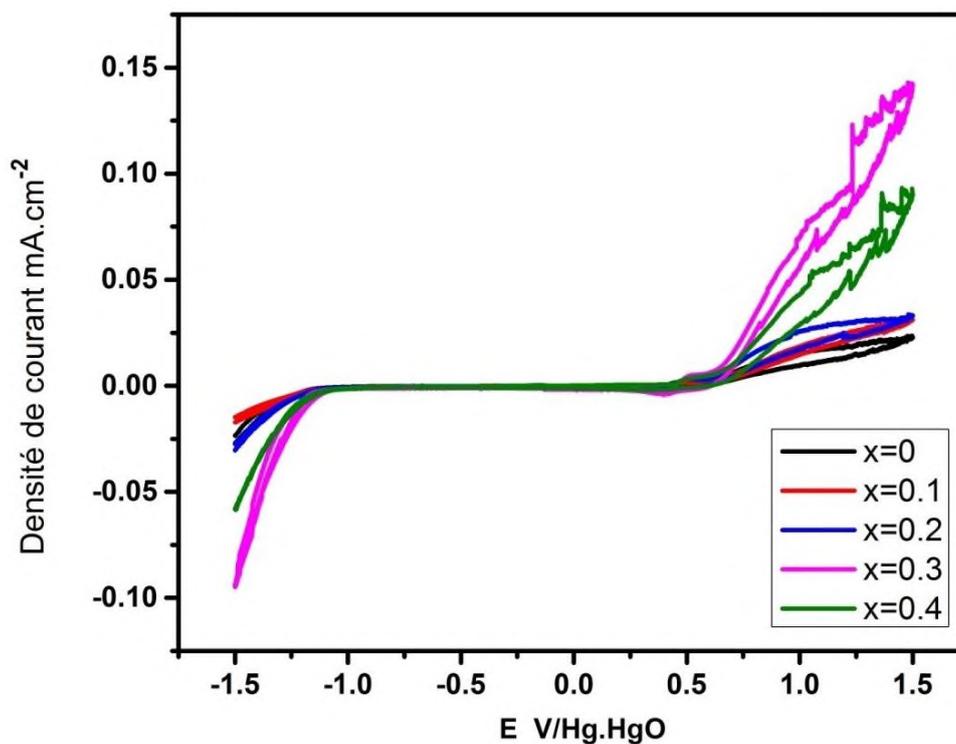


Figure IV.14: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=10$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

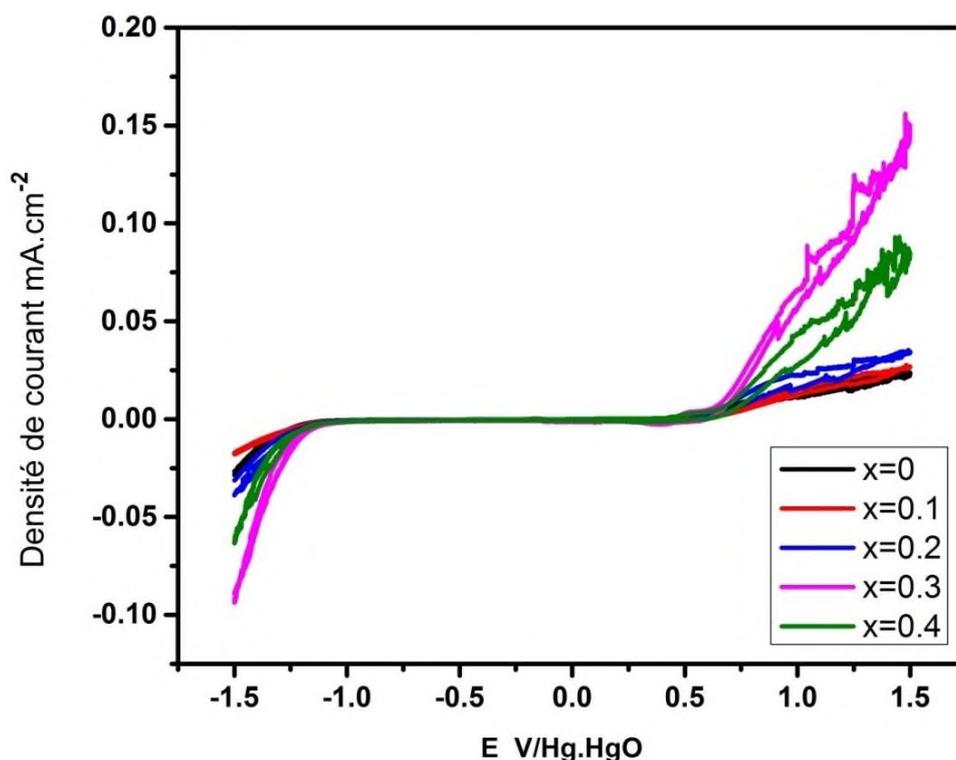


Figure IV.15: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M) pour $V=5$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec l'élévation du taux de cuivre, ces résultats signifient que $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais LaFeO_3 a la plus basse. Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est: $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaFeO}_3$. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. HO_2^- est produit intermédiaire et OH^- est le produit final [10]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [11,12].

IV.3.2.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

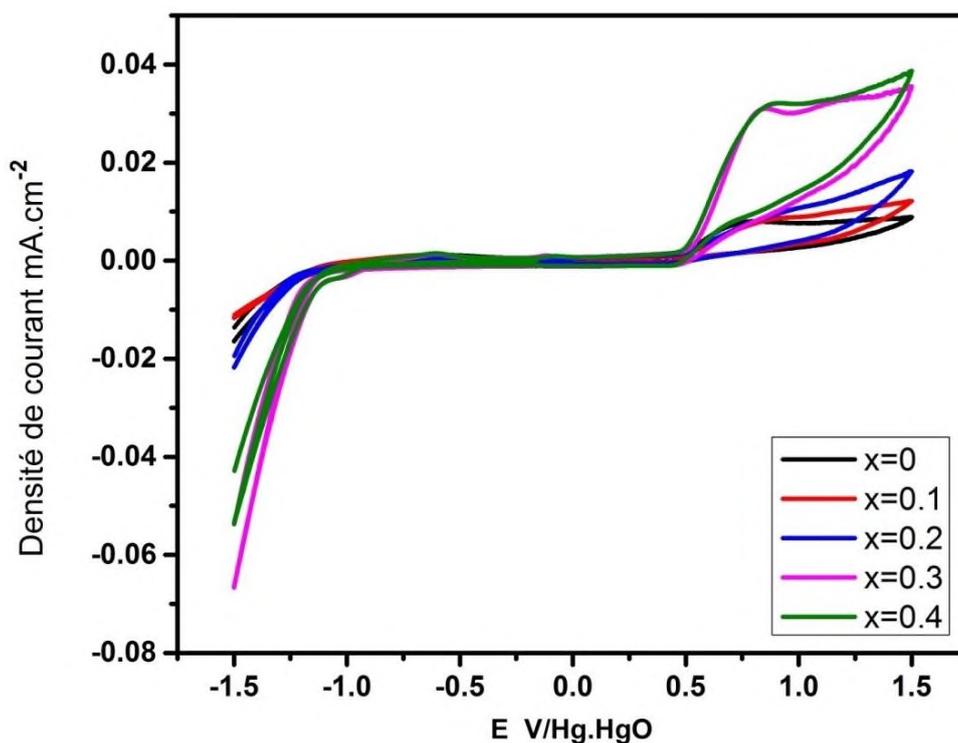


Figure IV.16: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=100$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

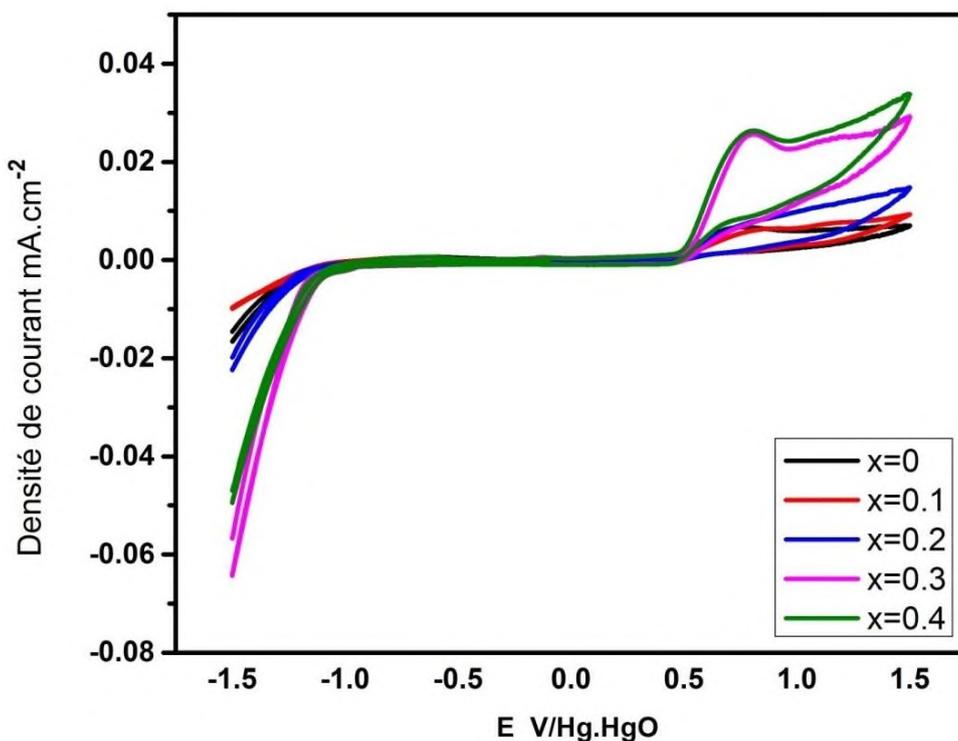


Figure IV.17: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=50$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

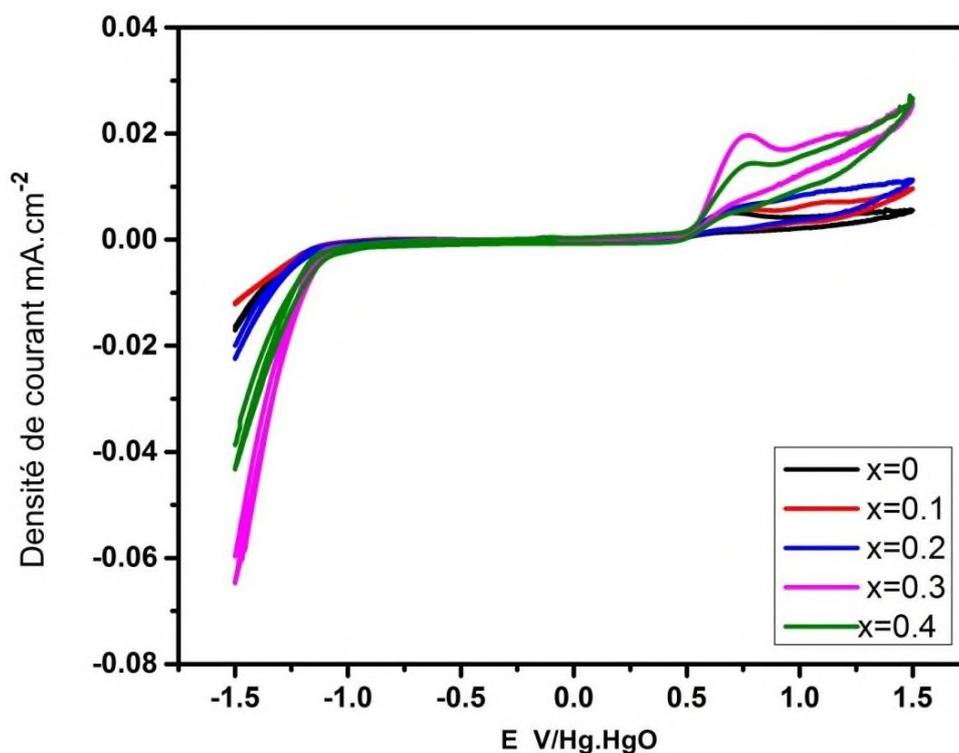


Figure IV.18: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=20$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

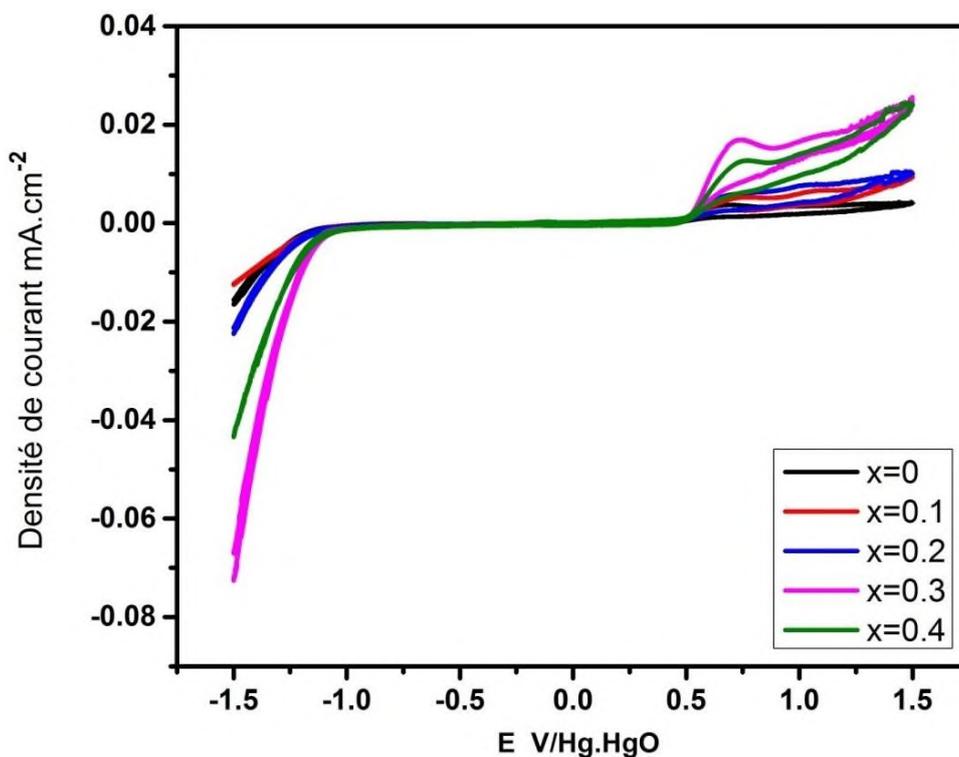


Figure IV.19: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=10$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

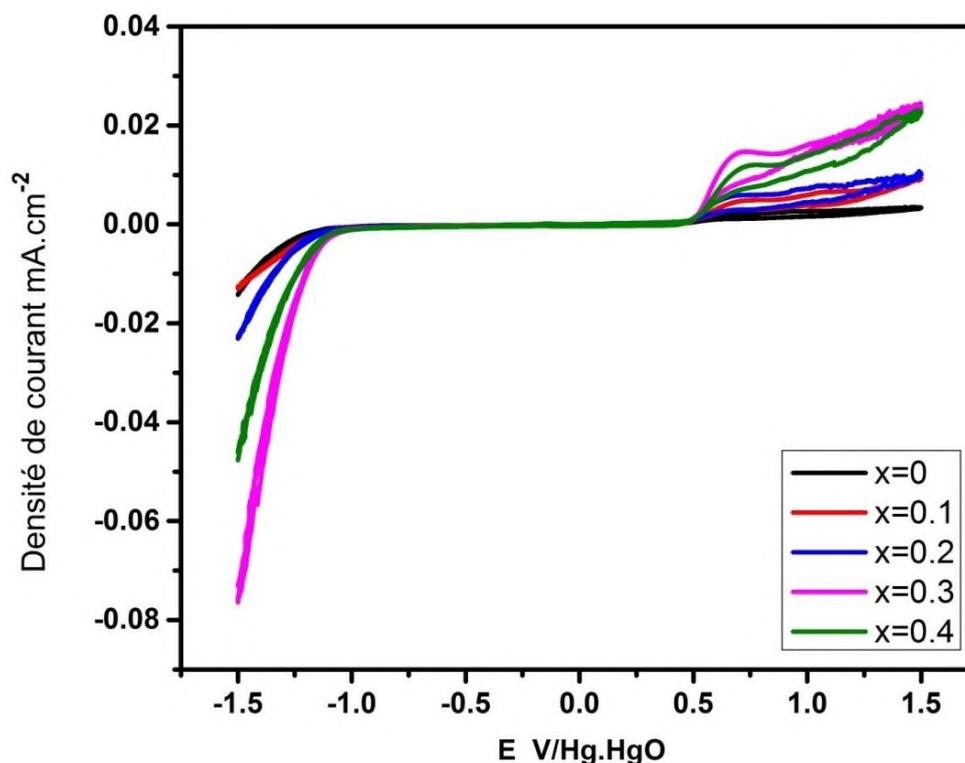


Figure IV.20: Voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pour $V=5$ mV/s à $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potential obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20, 10, 5 mV/s) et les données de tableau IV.2, montrent que l'addition de cuivre a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (cuivre) dans le sous réseau cationiques B du système favorise la création de lacunes anioniques. On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant le taux de cuivre, on observe un déplacement du pic vers les potentiels positifs et une augmentation de la densité de courant correspondant à l'oxydation du méthanol. Ceci montre bien que l'augmentation des lacunes a probablement un effet favorable sur le nombre de sites de surface qui servent comme sites d'adsorption des molécules du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

**CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES
POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**

Tableaux IV.2: Effet de la substitution d'une quantité x de fer par le cuivre sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

V=100 mV/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)
LaFeO ₃	0.431	0.0194	0.463	0.81	0.0079
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	0.455	0.0161	0.463	0.91	0.0084
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	0.442	0.0267	0.471	0.87	0.0096
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	0.443	0.0688	0.475	0.86	0.0313
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	0.452	0.0410	0.472	0.86	0.0319

V=50 mV/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)
LaFeO ₃	0.467	0.0165	0.462	0.76	0.0068
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	0.434	0.0150	0.464	0.86	0.0066
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	0.446	0.0242	0.466	0.81	0.0086
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	0.438	0.0743	0.472	0.82	0.0262
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	0.436	0.0356	0.467	0.79	0.0263

**CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES
POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**

V=20 mV/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)
LaFeO ₃	0.634	0.0134	0.460	0.45	0.0051
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	0.432	0.0139	0.459	0.78	0.0059
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	0.443	0.0220	0.462	0.78	0.0067
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	0.436	0.0542	0.468	0.79	0.0204
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	0.436	0.0348	0.456	0.77	0.0145

V=10 mV/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)
LaFeO ₃	0.632	0.0127	0.458	0.44	0.0037
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	0.430	0.0146	0.456	0.76	0.0054
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	0.437	0.0210	0.464	0.74	0.0061
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	0.433	0.0530	0.462	0.75	0.0181
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	0.433	0.0325	0.466	0.75	0.0127

V=5 mV/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)
LaFeO ₃	0.644	0.0134	0.454	0.41	0.0019
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	0.433	0.0115	0.452	0.74	0.0049
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	0.433	0.0198	0.462	0.68	0.0052
LaFe _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	0.436	0.0499	0.465	0.69	0.0176
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	0.435	0.0308	0.452	0.76	0.0121

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

L'étude des variations du courant du pic anodique en fonction de la racine de carrée de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$, la figure IV. 21) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

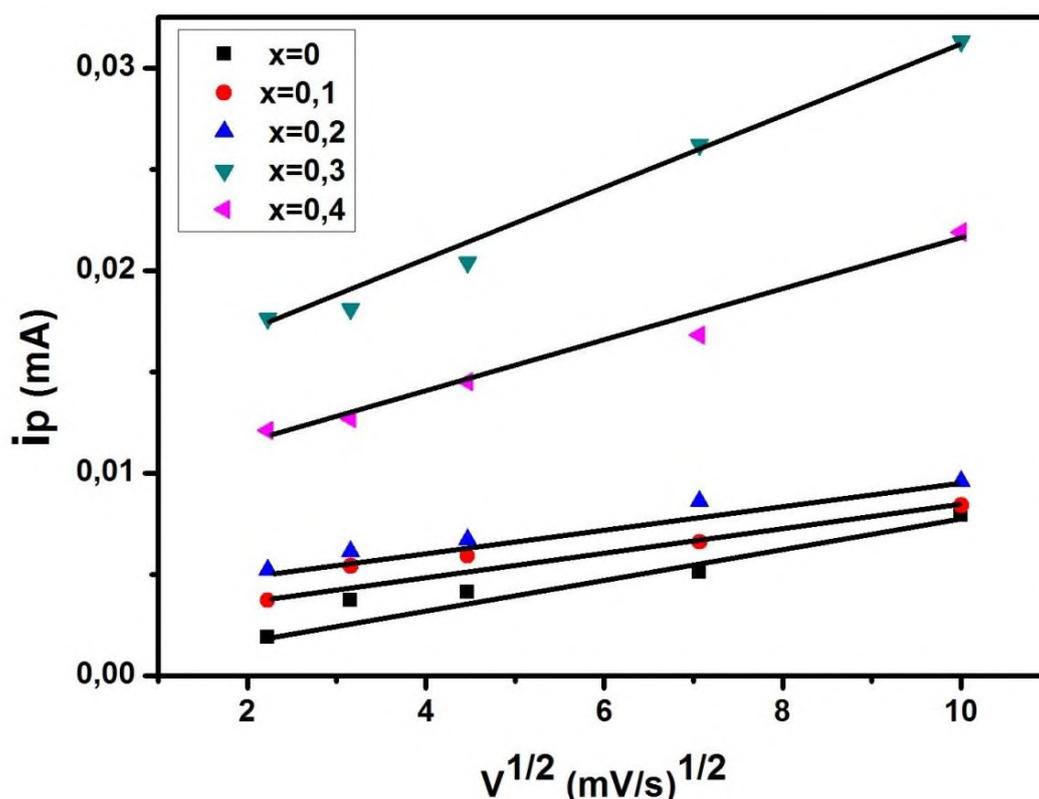


Figure IV.21: Variations du courant (pic anodique) en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(V^{1/2})$) dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus pour les différents oxydes montrent une variation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant obtenue pour le pic aller. Aussi, la pente $\log I_p / \log V$ (Figure IV. 22), estimée à des valeurs de 0.21-0.33 pour LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ respectivement, est plus grande à celle caractérisant un processus réversible [13]. Tout cela nous permet de suggérer que la réaction redox à la surface est irréversible, et qu'il est contrôlé par le processus de diffusion des ions dans les matériaux.

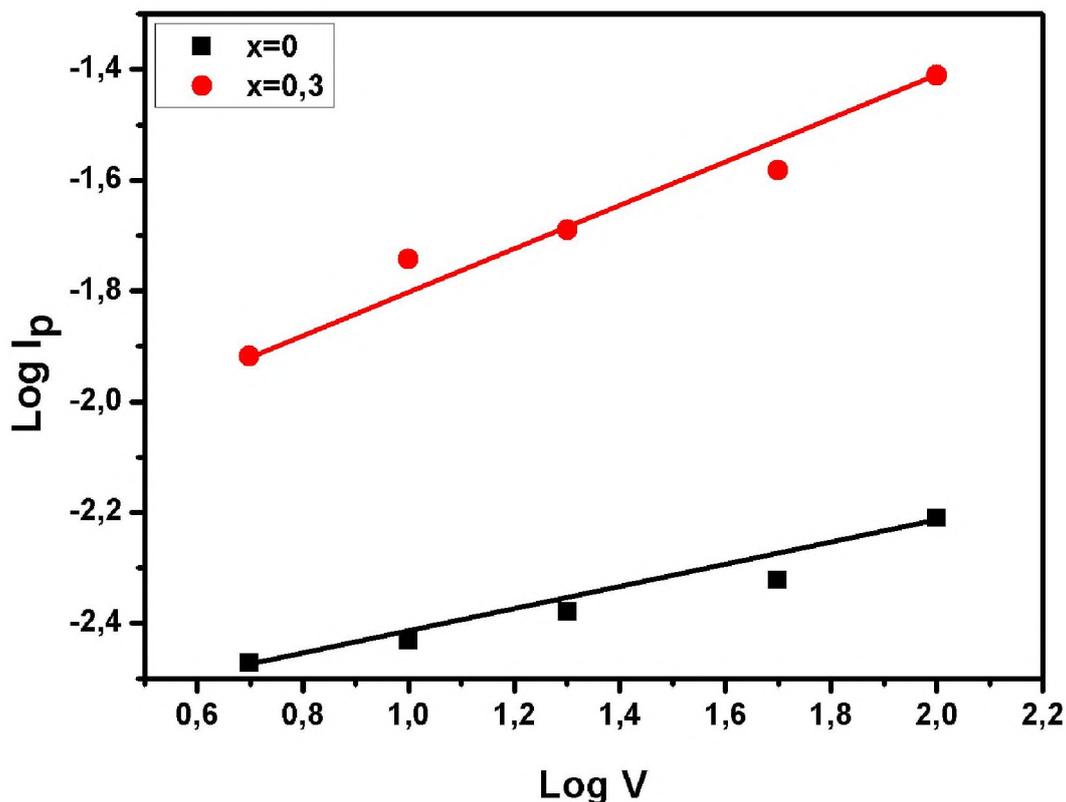


Figure IV.22: Variation de $\log I_p$ en fonction de $\log V$ pour les oxydes LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire : KOH (1M) et CH_3OH (1M) à $T=25^\circ\text{C}$.

IV.4. Etude par chronoampérométrie

La stabilité de l'électrode $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 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 45 min minutes sont illustrés dans la figure IV.23 pour $E=630$ mV et la figure IV.24 pour $E=770$ 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).

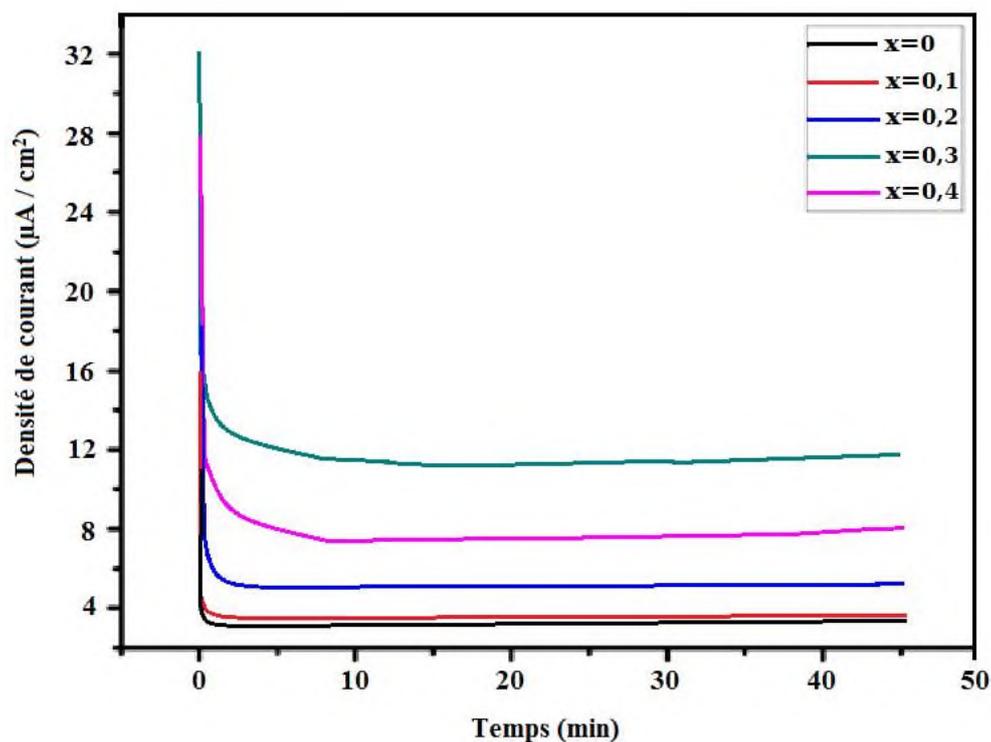


Figure IV.23: Chronoampérommes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pendant 45min, ($E_{\text{imposé}} = 0.630 \text{ V/Hg.HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$).

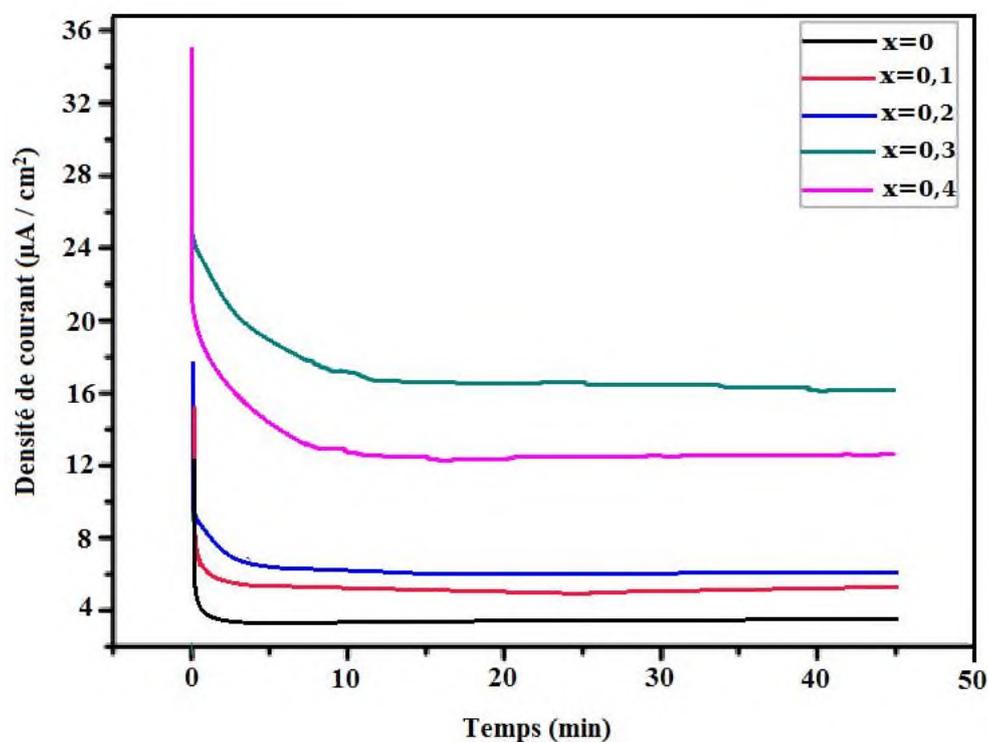


Figure IV.24: Chronoampérommes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange équimolaire des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M) pendant 45min, ($E_{\text{imposé}} = 0.770 \text{ V/Hg.HgO}$ à $T=25^\circ\text{C}$).

CHAPITRE IV: ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES POUDRES DU SYSTÈME $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

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 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ est plus élevée que celles des électrodes $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ et LaFeO_3 .

L'activité électro-catalytique de l'électrode $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ 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 de cuivre.

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

Tableau IV.3: La densité de courant finale obtenue après 10 minutes.

Les électrodes	I ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	
	E=630mV	E=770mV
LaFeO_3	3.43	3.50
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	3.79	5.26
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	4.86	6.19
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	11.73	16.71
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	8.05	12.76

IV.5. Conclusion

- Les tracés des voltammogrammes en fonction des vitesses de balayage 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 $I_p = f(V^{1/2})$ 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 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ 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 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ a la plus grande activité catalytique pour l'oxydation de CH_3OH tandis que l'électrode LaFeO_3 a la plus faible activité catalytique.

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. Comminellis, *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. electroanal. chem.* 80 (1977) 155.
9. M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3423.
10. L. D. Eniya, O. Kenichi, N. Hiroyuki, T. Eishun, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 286–290.
11. ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxide. *Journal of Catalysis*, 121 (1990) 432–440.
12. A. Kahoul, A. Hammouche, F. N'aaoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1955.
13. M. Reguig Abdellatif, *Etude Electrochimique des Complexes de Quelques Métaux de Transitions Dérivés des Ligands Hydrazides et Hydrazones*, Thèse Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2013).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans cette étude, l'objectif de notre travail était consacré à la synthèse par la méthode sol-gel, la caractérisation physicochimique et l'étude du comportement électrochimique, de quelques poudres ayant une structure pérovskite de formule générale $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$). La calcination sous 750°C , pendant 6 heures a permis l'obtention de la phase pure. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATG/ATD, DRX, FT-IR, Granulométrie laser, MEB, BET, voltammétrie cyclique et chronoampérométrie). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD /ATG), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante- 1000°C), la température de calcination correspondante au passage de la forme complexe des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 800°C pour l'échantillon étudié ($x=0.2$), et de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- L'étude par diffraction des rayons X, nous a montré la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure cubique, et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille et le volume(V) varient avec la teneur de cuivre. La taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopant Cu.
- L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que le ferrite de lanthane monophasé à structure pérovskite a été formé à partir de la température de calcination $T=750^\circ\text{C}$. Pour la composition $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinée à 450°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 550 et 650°C avec des phases secondaires identifiées. En revanche une bonne cristallinité de la structure pérovskite de l'oxyde a été observée à $T=750-850^\circ\text{C}$. La taille moyenne des cristallites augmente avec l'élévation de la température de calcination.

- Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) et à l'échantillon $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à différentes températures (450, 550, 650, 750 et 850°C) indiquent que les bandes liées au groupement citrique, l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande observée vers 560 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O pour toutes les compositions confirmant la formation de la structure pérovskite.
- 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) présente une répartition granulométrique bimodale pour $x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3 et tri modale en nombre de particules pour $x=0.4$ dont les diamètres moyens en volume entre 6,89 et $14,10 \mu\text{m}$.
- En mesurant la surface spécifique par la méthode BET, on a trouvé que les poudres préparées ont des surfaces spécifiques faibles ($05-6,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) étant affectées par les températures de calcinations élevées (750-850 °C).
- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies de l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) montrent la microstructure des échantillons qui présentent des tailles moyennes des grains variées entre 63-158 nm environ. Les particules sont presque de forme sphérique et les tailles moyennes des grains augmentent avec l'augmentation de la teneur en cuivre.

D'autre part, l'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) dans les deux milieux : la solution KOH (1M) et le mélange équimolaire de solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M).

- Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et 1.5V. Ces résultats montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$); ainsi que l'intensité des pics cathodiques et

anodiques qui augmente lorsque la vitesse de balayage et/ou la teneur de cuivre augmente, dans les deux milieux étudiés. Ils ont confirmé que l'électrode $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ a le meilleur comportement électrochimique pour la réaction de dégagement d'oxygène.

- La stabilité chimique de l'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) a été étudiée en suivant la densité de courant en fonction du temps aux mêmes potentiels 630-700 mV par la chronoampérométrie. L'activité catalytique de l'échantillon $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ est la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

Résumé:

Les poudres $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (où x varie de 0 à 0,4) sont préparées avec succès par la méthode sol-gel en utilisant des sels de nitrate de métal comme précurseurs de cations et de méthanol comme solvant. Les résultats de l'analyse thermique thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) indiquent que la décomposition du précurseur à l'oxyde s'est terminée à environ 750 °C. La diffraction des rayons X montre que les oxydes appartiennent à un système cubique. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs, un à 560 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O et un autre à 1385 cm^{-1} correspond au stretching des carbonates métalliques. Les micrographies MEB des échantillons présentent des tailles moyennes des grains varient entre 63-158 nm, et que les surfaces spécifiques sont relativement faibles. Les mesures électrochimiques par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie indiquent que l'activité catalytique est influencée par le dopage du cuivre. La meilleure performance de l'électrode est obtenue avec l'oxyde $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$.

Mots-clés: oxyde de pérovskite, sol-gel, analyse thermique, diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (where x ranged from 0 to 0.4) powders are successfully prepared by the sol-gel method employing metal nitrate salts as cations precursors and methanol as solvent. Thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA) results indicate that decomposition of the precursor to the oxide completed at about 750°C. XRD patterns exhibit that the materials belong to a cubic system. All samples show two IR active vibrational modes, one at 560 cm^{-1} assigned to Fe-O stretching vibration and another one at 1385 cm^{-1} due to the stretching of metal carbonates. SEM images of the samples show that the particle size is from 63 to 158 nm and the specific surface areas are relatively low. The electrochemical measurements by cyclic voltammetry and chronoamperometry indicate that the catalytic activity is influenced by copper doping. The highest electrode performance is achieved with the oxide $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$.

Keywords: perovskite oxide, sol-gel, thermogravimetric analysis, powder diffraction, electrochemical properties.

ملخص:

تم تحضير عينات أكسيد من نوع بيروفسكيت $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) باستخدام طريقة sol-gel التي تستخدم أملاح نترات المعادن كسلائف للكاثيونات والميثانول كمذيب. تشير نتائج التحليل الحراري (ATG/ATD) إلى أن تحللات السلائف إلى أكسيد تنتهي في حوالي 750 °C. تشير أطيف الأشعة السينية إلى أن هذه المواد تنتمي إلى نظام مكعبي. تظهر جميع العينات نمطي اهتزاز في وسائط الأشعة تحت الحمراء النشطة، واحد في 560 cm^{-1} خاص بتمدد واهتزاز الرابطة Fe-O وآخر في 1385 cm^{-1} وسببه تمتد من كربونات المعادن. صور MEB للعينات تبين أن حجم الجسيمات يتراوح من 63 إلى 158 نانومتر و السطوح الخاصة بالتفاعلات تعتبر منخفضة نسبياً. وتشير القياسات الكهروكيميائية بواسطة سيكلوفولتامترية و كرونوأمبيرومترية أن النشاط التحفيزي يتأثر بزيادة نسبة النحاس في العينة. وأعلى أداء كان مع العينة $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$.

الكلمات المفتاحية: أكسيد بيروفسكيت، التحليل الحراري، الأشعة السينية، الخصائص الكهروكيميائية.