

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed 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

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:

THESE

Présentée par

BENAKCHA Rachid

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :

Chimie des matériaux

Intitulée:

Synthèse et étude physicochimique des oxydes

$La_{1-x}Mg_xAlO_3$

Soutenue le : 10 / 07 / 2017

Devant la commission d'examen

M. BARKAT Djamel

Prof.

Université de Biskra

Président

M. OMARI Mahmoud

Prof.

Université de Biskra

Directeur de thèse

M. DIBI Ammar

Prof.

Université de Batna

Examineur

M. LANEZ Touhami

Prof.

Université d'El Oued

Examineur

*A la mémoire de mon cher père Hocine;
A ma très chère mère;
A mes frères et mes sœurs;
A mon épouse et mes enfants.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire et environnement de la Faculté des Sciences à l'Université Mohamed Kfider Biskra.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur OMARI Mahmoud, Professeur à l'Université de Biskra, qui m'a encadré et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigué durant toute la période de réalisation de ce travail. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité que ce travail a été mené à bien.

Veillez trouver dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je suis honoré par la présence de Monsieur BARKAT Djamel, Professeur à l'université de Biskra et le remercier d'avoir pris le temps de consulter ce travail, de le juger et enfin d'en présider le jury de soutenance.

Je souhaite remercier vivement Monsieur DIBI Ammar, Professeur à l'université de Batna, et Monsieur LANEZ Touhami, Professeur à l'université d' EL-OUED, pour avoir aimablement accepté de juger ce modeste travail et d'honorer de leur présence le jury de ma thèse.

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

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

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

Je tiens enfin à remercier très vivement mon épouse pour son soutien inestimable, ses encouragements qu'elle m'a toujours réservé lors de la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	4

Chapitre I : Généralités et étude bibliographique sur les oxydes mixtes

I.1 Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite.....	5
I.1.1 Généralités.....	5
I.1.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	6
I.1.3 La valence des cations A et B.....	8
I.1.4 Les écarts à la structure prototype.....	9
I.1.5 L'effet Jahn-Teller.....	11
I.1.6 L'aluminate de lanthane LaAlO_3	13
I.1.7 Défauts dans la structure pérovskite.....	14
I.1.7.a Généralités.....	14
I.1.7.b Les défauts ponctuels dans les solides.....	15
I.1.7.c Association des défauts ponctuels.....	16
I.1.8 Théorie de la diffusion : définitions, lois de Fick.....	17
I.1.9 Mécanismes élémentaires de diffusion.....	19
I.1.9.a Le mécanisme lacunaire.....	19
I.1.9.b Le mécanisme interstitiel direct.....	20
I.1.9.c Le mécanisme interstitiel indirect.....	21
I.2 Propriétés des matériaux pérovskites.....	22
I.2.1 Introduction.....	22
I.2.2 Piles à combustible.....	23
I.2.2.a Découverte de la pile à combustible.....	23
I.2.2.b Principe de fonctionnement des piles SOFC.....	26
I.2.2.c Électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}	26
I.2.2.d Matériaux utilisés.....	27
I.2.2.e Electrolyte.....	28
I.2.2.f Cathode.....	29
I.2.2.g. Anode	29
I.2.2.h Interconnexions	30
I.2.3 SOFC à températures de fonctionnement intermédiaires.....	30

I.2.3.a Intérêt des conducteurs mixtes.....	30
I.3 Principe, théorie et méthode de base de l'électrochimie.....	32
I.3.1 Interface électrolyte solide.....	32
I.3.2 Courant dans un électrolyte.....	33
Références.....	36

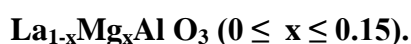
Chapitre II : Techniques expérimentales

Méthodes de synthèse et de caractérisation des oxydes mixtes

II.1 Les modes de synthèse des oxydes mixtes.....	40
II.1.1 Introduction.....	40
II.1.2 Réaction à l'état solide.....	40
II.1.2.a Méthode céramique.....	40
II.1.2.b Méthode par micro ondes.....	40
II.1.2.c Broyage réactif.....	41
II.1.3 Réaction en solution.....	41
II.1.3.a Méthode par complexation.....	41
II.1.3.b La méthode de Co-précipitation.....	47
II.1.3.c Microémulsion.....	48
II.1.3.d Synthèse par combustion.....	49
II.1.3.e Hydrolyse de flamme.....	49
II.1.3.f Séchage à froid (Freeze Drying).....	50
II.1.3.g Séchage par atomisation (Spray Drying).....	50
II.2 Méthodes de caractérisations.....	50
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.2.1.a Appareillage et principe.....	50
II.2.1.b Principe de fonctionnement.....	51
II.2.1.c Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	53
II.2.1.d Principe d'obtention des spectres.....	53
II.2.1.e Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	55
II.2.2 Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG).....	56
II.2.3 Analyse Granulométrique	57
II.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
II.2.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
II.2.6 Mesure de la texture	62

II.2.6.a Porosité et surface.....	63
II.3 Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	66
II.3.1 Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé.....	66
II.3.1.a Etude par voltammétrie cyclique à balayage de potentiel.....	66
II.3.1.b Système réversible.....	69
II.3.1.c Système irréversible.....	70
II.3.2 Etude par Chronoampérométrie.....	71
Références.....	73

Chapitre III : Synthèse et caractérisations physico-chimiques des Oxydes



III.1 Introduction.....	75
III.2 Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ par voie sol-gel	75
III.3 Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$.....	77
III.3.1 Analyse thermique (A.T.G – A.T.D).....	77
III.3.2 Analyse par diffraction des rayons X	78
III.3.2.a Détermination des paramètres de maille.....	78
III.3.2.b Détermination de la taille des cristallites.....	82
III.3.3 Spectroscopie infrarouge.....	83
III.3.4 Analyse granulométrique.....	85
III.3.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	88
III.3.6 Analyse BET et BJH.....	89
III.4 Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)	
III.4.1 Introduction.....	92
III.4.2 Dispositif expérimental.....	92
III.4.3 Etude par voltammétrie cyclique.....	93
III.4.3.a Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant.....	93
III.4.3.b Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M).....	93
III.4.3.c. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH (1M).....	95
III.4.4 Effet de la substitution du Lanthane par le magnésium sur la densité de courant.....	99
III.4.4.a Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M).....	99
III.4.4.b Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M)	

et CH ₃ OH (1M).....	102
III.5 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	106

Liste de symboles

ΔE	L'ionicité des liaisons anions-cations
t	Facteur de tolérance
σ	conducteurs protoniques
$V_{O\cdot}$	lacune d'oxygène
β_A	Coefficient de tafel
A (cm ²)	surface de l'échantillon
α	Coefficient de transfert de charge anodique
J_0	Densité du courant d'échange
$\theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
$\lambda (\text{Å})$	Longueur d'onde du rayonnement
$\rho (\mu\Omega/m)$	Résistivité
F(96500 C/ mole)	Faraday constante
R	Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J. °k ⁻¹ .mol ⁻¹)
C_R (mol.cm ⁻³)	Concentration inter faciale de R (mol.cm ⁻³)
n (molécule/courant)	nombre d'électrons transféré
Q	la quantité totale d'électricité
η	surtension appliquée à l'électrode
D_R	coefficient de diffusion de R (cm ² .s ⁻¹).
CV	voltammétrie cyclique
r (mv/s)	la vitesse de balayage
LaAlO ₃	Aluminate de lanthane
ABO ₃	oxydes type pérovskite
A.T.G	analyse thermogravimétrique
A.T.D	analyse thermique différentielle
d (hk)	La distance entre les plans réticulaires
a, b, c	Les paramètres de maille de la structure pérovskite
V (Å ³)	Volume de maille
α, β et γ	les angles formés
D	Taille moyenne des Cristallites (nm)
RX	Diffraction des rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	microscopie électronique à balayage
S(cm ²)	Surface de l'échantillon
Hg/HgO/1M	électrode de mercure
V_b (mV/s)	vitesse de balayage
E_{pa} (V)	le potentiel du pic d'oxydation
I_a (mA)	l'intensité du courant
j_a	Densité de courant du pic anodique
I_p	Intensité de courant du pic d'oxydation
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conducting

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1 :** Maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale ABO_3 , avec B au centre de la maille (P5).
- Figure I.2 :** Maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale ABO_3 , avec A au centre de la maille (P6).
- Figure I.3 :** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (P6).
- Figure I.4 :** Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique (P7).
- Figure I.5 :** Pérovskite typique (a) orthorhombique et (b) structure hexagonale (P11).
- Figure I.6 :** Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller (P12).
- Figure I.7 :** Mode de vibration Q_2 et Q_3 des octaèdres MnO_6 (P13).
- Figure I.8 :** Structure cristalline de $LaAlO_3$ en phase cubique (P14).
- Figure I.9 :** Schéma d'un transistor MOS (P14).
- Figure I.10 :** Schéma des lacunes et des défauts interstitiels (P15).
- Figure I.11 :** Schéma de défaut interstitiel substitutionnel (P16).
- Figure I.12 :** Les défauts de Schottky et de Frenkel (P16).
- Figure I.13 :** Défauts d'anti-site (P17).
- Figure I.14 :** Mécanisme lacunaire (P20).
- Figure I.15 :** Mécanisme interstitiel direct (P20).
- Figure I.16 :** Mécanisme interstitiel indirect : (a) variante colinéaire, (b) variante non colinéaire (P21).
- Figure I.17:** Piles à combustible de Sir William Grove (P25).
- Figure I.18:** Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC (P26).
- Figure I.19.** a) Réaction à la cathode sans MIEC en tant qu'électrode – b) Réaction à la cathode avec un MIEC en tant qu'électrode (P32).
- Figure I.20 :** Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique (P33).
- Figure I.21 :** Détermination expérimentale des constantes cinétiques j^0 et α en utilisant la relation de Tafel (P35).

Chapitre II

- Figure II.1 :** Diagramme général d'une synthèse par voie sol-gel (P43).

- Figure II.2 :** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel (P45).
- Figure II.3 :** Diagramme général d'une synthèse par la méthode Pechini (P47).
- Figure II.4 :** Diffractomètre de type : BRUKER –D8 (P52).
- Figure II.5 :** Loi de Bragg - Conditions d'interférences constructives (P54)
- Figure II.6 :** Représentation des configurations (a) symétriques, (b) asymétrique avec $\theta \neq \omega$ et $\Psi = 0$, (c) asymétrique avec $\theta = \omega$ et $\Psi \neq 0$ (P55).
- Figure II.7 :** Schéma des montages Bragg-Brentano (P56).
- Figure II.8 :** Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse (P57).
- Figure II.9 :** Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser (P58).
- Figure II.10 :** Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (P59).
- Figure II.11 :** FTIR-8400s (P60).
- Figure II.12 :** Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon (P61).
- Figure II.13 :** Représentation schématique d'un MEB (P62).
- Figure II.14 :** MEB JEOL JSM.6390L (P63).
- Figure II.15 :** Quantachrome NovaWin2 (1994-2006 Quantachrome Instruments version 2.2) (P64).
- Figure II.16 :** Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC (P67).
- Figure II.17 :** Voltalab 40 PGZ 301 (P68).
- Figure II.18 :** Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique (P69).
- Figure II.19 :** Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D) (P69).
- Figure II.20 :** Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell (P73).

Chapitre III

- Figure III.1 :** Organigramme de synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ (P77)
- Figure III.2 :** Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de l'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ (P78).
- Figure III.3 :** Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (P79).
- Figure III.4 :** Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (P81).
- Figure III.5 :** Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ en fonction de la température de calcination (P82).
- Figure III.6 :** Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de

magnésium (P83).

Figure III.7 : Spectres d'analyse infrarouge des poudres de $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (P85).

Figure III.8 : Spectres d'analyse infrarouge effectués sur la poudre $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ à différentes températures de calcination (P85).

Figure III.9 : Spectre d'analyse infrarouge de la poudre $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ obtenu à 700°C (P86).

Figure III.10 : Distribution granulométrique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (P86).

Figure III.11 : Distribution granulométrique de l'oxyde de LaAlO_3 (P87).

Figure III.12 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{AlO}_3$ (P87).

Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ (P88).

Figure III.14 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{AlO}_3$ (P88).

Figure III.15 : Micrographies MEB des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) calcinés à 800°C (P90).

Figure III.16 : Isothermes de N_2 d'adsorption/désorption des oxydes mesoporeux $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (P91).

Figure III.17 : Distribution de la taille des pores de LaAlO_3 (a) et $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ (b) (P92).

Figure III.18 : Voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P94).

Figure III.19. Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P95).

Figure III.20 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P95).

Figure III.21 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P96).

Figure III.22 : Voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P97).

Figure III.23 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P97).

Figure III.24 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (P98).

Figure III.25 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P98).

Figure III.26 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ dans $V = 5\text{mV/s}$;

[KOH] =1M et T=25°C (P100).

Figure III.27 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$;
[KOH] =1M et T=25°C (P101).

Figure III.28 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$;
[KOH] =1M et T=25°C (P101).

Figure III.29 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$;
[KOH] =1M et T=25°C (P102).

Figure III.30 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$;
[KOH] =1M et T=25°C.

Figure III.31 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ pour $V=5\text{ mV/s}$;
[KOH]=1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C (P103)

Figure III.32 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ pour $V=10\text{ mV/s}$;
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C (P104).

Figure III.33 : Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ pour $V=20\text{ mV/s}$;
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C (P104).

Figure III.34: Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ pour $V=50\text{ mV/s}$;
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C (P105).

Figure III.35: Voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ pour $V=100\text{ mV/s}$;
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C (P105).

Figure III.36 : Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage
($I_p = f(\sqrt{V})$ dans [KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, T=25°C) (P107).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt t et la symétrie de la structure pérovskite (P7).

Tableau I.2 : Caractéristiques des différents types de piles à combustible (P25).

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques de différentes pérovskites obtenues par la méthode de Pechini (P48).

Tableau II.2 : Caractéristiques de pérovskites préparées par coprécipitation à l'aide d'un agent de précipitation (P49).

Tableau II.3 : Caractéristiques et activité des pérovskites préparées par la méthode microémulsion (P49).

Tableau II.4 : Caractéristiques et activité des pérovskites par combustion (P50).

Chapitre III

Tableau III.1: Quantités des nitrates de métaux (g) et la quantité totale d'éthanol (ml) pour une concentration de 15 g / l de l'oxyde mixte finale (P77).

Tableau III.2 : Les paramètres de maille des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (P80).

Tableau III.3 : Les paramètres de maille des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (P81).

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ (P83).

Tableau III.5 : Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ (P89).

Tableau III.6 : La surface spécifique S_{BET} , le volume et le diamètre des pores des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ calcinés à 800°C (P91).

Tableaux III.7 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ (P99-100).

Tableaux III.8 : Effet de la substitution d'une quantité x de Lantane par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (P106-107).

Introduction générale

Introduction

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

Une pile est définie comme un système permettant de convertir l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique. Le terme « pile à combustible » précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible est fourni. La réaction la plus fréquemment utilisée est celle entre l'hydrogène et l'oxygène, qui en termes de produits rejetés est écologiquement intéressante puisqu'elle ne produit que de l'eau.

Aujourd'hui la problématique de la production et du stockage d'énergie est un des enjeux majeurs de l'humanité puisque la demande en énergie ne cesse de s'accroître alors que les principales sources d'énergie non renouvelables que sont le pétrole (~ 33% de la production mondiale en 2008[1]), le charbon (~ 27% de la production mondiale en 2008 [1]) et le gaz naturel (~ 21% de la production mondiale en 2008 [1]) sont par définition des ressources en quantité limitée. A cette problématique énergétique s'ajoute celle de l'environnement qui inclue le réchauffement climatique induit par la production massive de gaz à effet de serre issus des énergies fossiles. Dans ce contexte, le développement d'énergies renouvelables est primordial. Cependant un des principaux problèmes des énergies renouvelables est le stockage de la production énergétique. Un moyen pour pallier ce problème est la production d'hydrogène qui pourra ensuite être utilisé dans les piles à combustible.

Les principaux types de pile à combustible les plus développés et présentant les performances les plus prometteuses sont : la pile à membrane polymère, appelée PEM (pour *Polymer Electrolyte Membrane*), et les piles à oxyde céramique, appelées SOFC (pour *Solid Oxide Fuel Cell*). Les différents types de pile à combustible se différencient principalement par leur électrolyte. L'électrolyte d'une PEM est conducteur d'ion H^+ et fonctionne à basse température (100 – 200 °C) alors que celui d'une SOFC est conducteur d'ion O^{2-} et fonctionne à plus haute température (700 – 1000 °C). L'intérêt principal des SOFC réside dans leur rendement énergétique qui devient très intéressant lorsque l'énergie est récupérée simultanément sous forme d'électricité et de chaleur.

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions.

L'homogénéité de ces oxydes est un autre aspect qui nécessite d'être étudié pour prédire le produit de réaction quand l'interaction a lieu avec l'électrolyte solide. Ces caractéristiques dépendent des conditions opératoires mais sont difficilement contrôlables dans les processus de synthèse conventionnels basé sur la diffusion des composantes à l'état solide à haute température.

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [2,3]. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [4-6].

L'un des inconvénients des solides de type pérovskite est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement $15\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface spécifique est principalement reliée à la température de calcination élevée, nécessaire à la cristallisation de la phase mixte, et donc à une taille de domaine cristallin élevée lorsque ces solides sont synthétisés par des méthodes traditionnelles. Afin d'améliorer les propriétés catalytiques de ces solides, de nouveaux modes de synthèse ont été développés afin de limiter les tailles des cristallites, et donc augmenter les surfaces spécifiques. Le travail que nous avons adopté entre dans ce contexte et porte sur l'élaboration d'une poudre de $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ chimiquement homogène à base de Lanthane et d'aluminium. Il s'agit en effet de synthétiser ce matériau conducteur en vue de son utilisation comme électrolyte ou électrode au sein d'une pile à combustible à oxyde solide. Ceci permettra d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode de manière générale.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite, ainsi que leurs propriétés électrochimiques et un rappel sur les électrodes à oxygène.

Le deuxième chapitre a fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de préparation des oxydes mixtes, les différentes techniques de caractérisation physico-

chimiques (DRX, IR, ATG-ATD, MEB, granulométrie laser,...) et la description du montage expérimental utilisé pour la partie électrochimique.

Le troisième chapitre a porté sur la synthèse et la caractérisation d'une série de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 < x < 0.15$) par la méthode sol-gel. Cette partie (Chapitre 3) a pour but de décrire la voie de synthèse utilisée pour l'obtention des nanopoudres, et aussi de caractériser les composés après synthèse. Plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre (Analyse Thermo Gravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD), Diffraction des Rayons X (DRX), absorption infrarouge (FTIR), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), granulométrie laser), ainsi que l'étude du comportement électrochimique des oxydes par voltammétrie cyclique.

Références bibliographiques

- [1]. International Energy Agency (IEA), W.E.O.
- [2]. N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal. B* 229 (2005)459.
- [3]. M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [4]. K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003)3009.
- [5]. F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezos, T. Hahn, H-G. Lintz, *Appl. Catal. B* 35(2002)175.
- [6]. M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.

Chapitre I

*Généralités et étude bibliographique
sur les oxydes mixtes*

I.1 Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite

I.1.1 Généralités

La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Ces composés mixtes présentent la structure idéale cubique de la pérovskite $CaTiO_3$ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Dans cette structure, le rayon ionique du cation **A** est supérieur à celui du cation **B**. Les sommets du cube sont occupés par le cation **A** de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par le cation **B** de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces (figure I.1).

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.2).

Dans ce système, l'ion **B** se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 (figure I.3 [1]).

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B** :

- 1- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...).
- 2- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...).

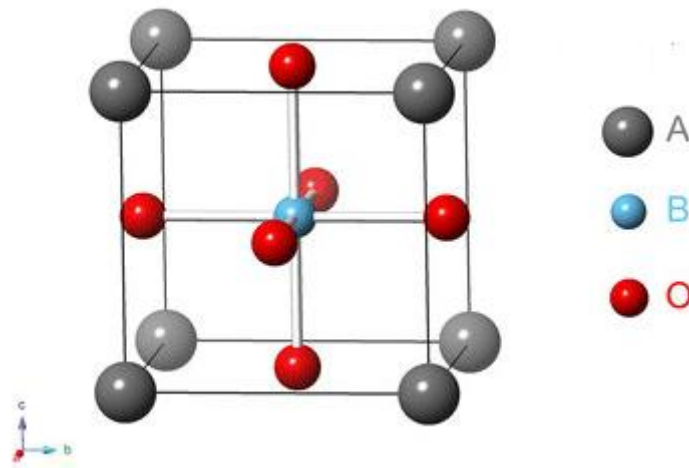


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale ABO_3 , avec **B au centre de la maille.**

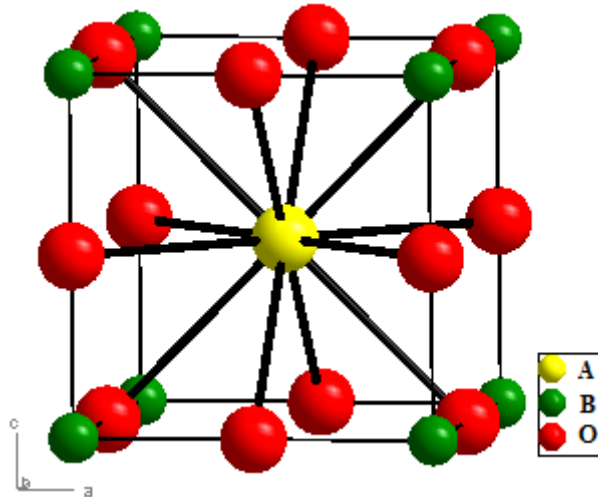


Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale ABO_3 , avec A au centre de la maille.

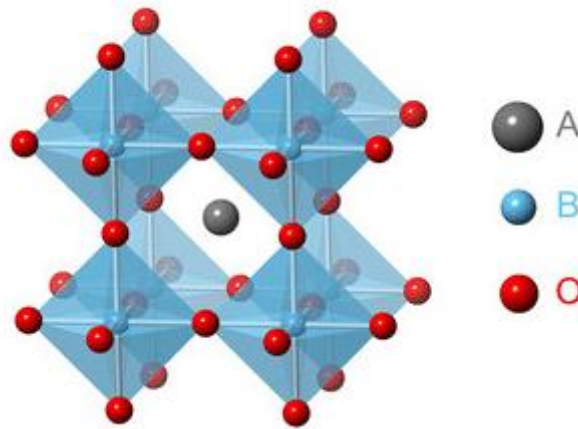


Figure I.3 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

I.1.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs: facteur de tolérance et l'ionicité de la liaison anion-cation.

➤ Facteur de tolérance t

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-O est de $a/2$ alors que celle A-O est de $a/\sqrt{2}$ (a représentant le paramètre de maille). La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions.

Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure I.4.

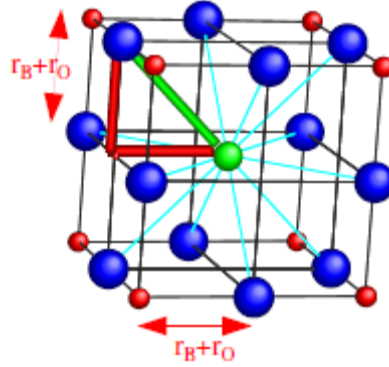


Figure I.4 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$$

Soit:
$$\sqrt{2}(r_B + r_O) = r_A + r_O. \quad (I.1)$$

Cependant plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique: déformations orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique,... C'est pourquoi un facteur de tolérance, t , à été défini par Goldschmidt [2]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (I.2)$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène. La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

Dans le cas d'une structure cubique pérovskite idéale, le facteur de tolérance est égal à 1 et s'en éloigne dans le cas d'une structure distordue (tableau I.1).

Tableau I.1 : Corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt t et la symétrie de la structure pérovskite [3,4].

Valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt	Type de structure
$0,75 < t < 0,90$	distorsion orthorhombique
$0,90 < t < 0,95$	distorsion rhomboédrique
$0,95 < t < 1,04$	structure cubique
$t > 1,04$	hexagonal

La plupart du temps, la structure subit des distorsions et présente des déformations de type orthorhombique ou rhomboédrique (Khattak et wang [5]). Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites LaCoO_3 et LaNiO_3 présentent une déformation rhomboédrique (Forni et al [6]; Cimino et al [7]) alors que dans le cas de la structure LaFeO_3 , une distorsion orthorhombique est observée (Marezio et al [8]).

➤ **L'ionicité de la liaison anion-cation**

Le deuxième critère de stabilité de la pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [9] à partir de la différence d'électronégativité:

$$\Delta E = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2 \quad (\text{I.3})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 ou SrTiO_3 [10].

I.1.3 La valence des cations A et B

L'électroneutralité de la structure est également un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que: $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$.

En tenant compte de ces deux critères (l'électroneutralité et les considérations géométriques), un large de choix d'éléments est envisageable pour former la structure. Les cations A appartiennent généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux, ou alors ce sont des éléments possédant de grands rayons ioniques tels que Pb^{2+} ou Bi^{3+} . Les cations B sont plus généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles [11]. De plus, la structure pérovskite supporte la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles.

I.1.4 Les écarts à la structure prototype

A partir d'une structure idéale, on définit des structures dérivées obtenues par la suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm3m$. Ainsi des structures dérivées peuvent être obtenues par:

- ✚ Rotation ou inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement.
- ✚ Déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- ✚ Distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller.
- ✚ Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

Les pérovskites orthorhombiques ABO_3 sont parmi les plus importants constituants de la croûte terrestre. Ces composés ont été étudiés d'une façon exhaustive à cause de leur large variété de propriétés fonctionnelles. La distorsion de la cellule cubique conduit à la formation de la structure orthorhombique. Ce processus se produit par l'inclinaison de l'octaèdre BO_6 , mais cette distorsion n'est pas détectable lorsque la température augmente car l'angle d'inclinaison décroît [12]. Une structure orthorhombique typique qui double en dimensions d'un cube est représentée sur la figure I.5.

Les pérovskites orthorhombiques RMO_3 (où R = élément des terres rares ou Y, M = métal de transition du bloc 3d) montrent une distorsion orthorhombique intrinsèque élevée quand le rayon ionique R^{3+} est approximativement $1,11\text{Å}$, et cette distorsion décroît quand le rayon R^{3+} est plus grand que $1,11\text{Å}$. Parmi la plupart des constituants des pérovskites de structure orthorhombique qui ont été étudiés d'une façon exhaustive en cristallographie sont: $RFeO_3$, $RTiO_3$, RVO_3 , $RMnO_3$ et $RNiO_3$. Des études complémentaires ont été menées pour déterminer la corrélation entre l'effet Jahn-Teller coopératif de mises en ordre de l'orbital des cations M avec les distorsions usuels du site [13].

La structure hexagonale des composés pérovskites ont des valeurs du facteur de tolérance supérieures à 1. En particulier, ceci se produit quand les cations A ou les cations B sont soit trop grands ou trop petits. Les différences sur les rayons atomiques déforment la structure cubique du pérovskite formant les pérovskites hexagonales, comme il est montré sur la figure 2b. Dans cette structure, les couches serrées constituées par des unités octaédriques liés par le partage de face produisant la structure hexagonale. La stabilité de la structure cristalline hexagonale constituée par le partage de face des octaèdres est inférieure que celle formée par

le partage d'angle des octaèdres. Cependant, certains pérovskites hexagonales appartenant à ce groupe surmontent cette restriction à cause de la liaison metal-metal entre les ions B correspondants aux octaèdres BO_6 ; ces liaisons sont suffisamment grandes pour que la répulsion métal-métal est surmontée [14]. Comme conséquence à ces restrictions de stabilité, les pérovskites hexagonales sont moins fréquents en comparant avec les pérovskites cubiques. BaNiO_3 est l'un des pérovskites hexagonales qui adopte le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mm}$. La représentation de la structure de maille est montrée sur la figure 2b. Cela montre les chaînes des faces partagées des octaèdres BO_6 orientées le long de l'axe c. Tout comme les pérovskites cubiques, les pérovskites hexagonales peuvent également subir des distorsions conduisant à une variété de structures.

D'autre part, la cellule cubique est également susceptible de subir une petite déformation structurale produisant une symétrie rhomboédrique, mais la déformation ne produit pas un élargissement marqué de la maille. Ainsi, la maille contient probablement au moins une ou deux unités polyédriques rhomboédriques ayant des angles de $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont déplacés, provoquant la formation d'une grande maille avec $\alpha \sim 60^\circ$.

La pérovskite de structure tétragonale, BaTiO_3 , est probablement un exemple connu de pérovskite ferroélectrique qui a une phase stable à température ambiante. Dans cette structure, les octaèdres TiO_6 sont légèrement déformés (une liaison Ti-O à 1,86 Å, quatre à 2,00 Å et une plus longue à 2,17 Å). L'atome de baryum est en coordination avec quatre atomes d'oxygène à 2,80 Å, quatre à 2,83 Å et quatre autres à 2,88 Å. D'autres pérovskites tétragonales (PbHfO_3 , SrPbO_3 , SrZrO_3 , AgTaO_3 , etc.) sont isotypiques avec BaTiO_3 et possèdent des cellules monomoléculaires. Cependant, un grand nombre de ces matériaux présentent la structure tétragonale à des températures élevées, ce qui rend les analyses cristallographiques difficiles à mener. En général, un nombre significatif de matériaux de type pérovskite ont plusieurs transformations polymorphes. Certains d'entre elles sont importantes en ce qui concerne leurs propriétés physiques et leurs applications. Les composés qui présentent ce comportement sont BaTiO_3 et KNbO_3 ; la séquence de transformation suivante a lieu en augmentant la température: *rhomboédrique* \rightarrow *orthorhombique* \rightarrow *tétragonale* \rightarrow *cubique*.

A basse température, les composés cristallins (orthorhombique, tétragonal et cubique) ont des propriétés ferroélectriques. Ces transitions de phase particulières sont réversibles par

nature, et toutes les formes polymorphiques montrent des mailles pseudo-cubique avec $a_0 \sim 4 \text{ \AA}$. En conséquence, la variation polymorphique dans la structure pérovskite affecte davantage la chimie des cristaux de ce groupe de matériaux [15-17].

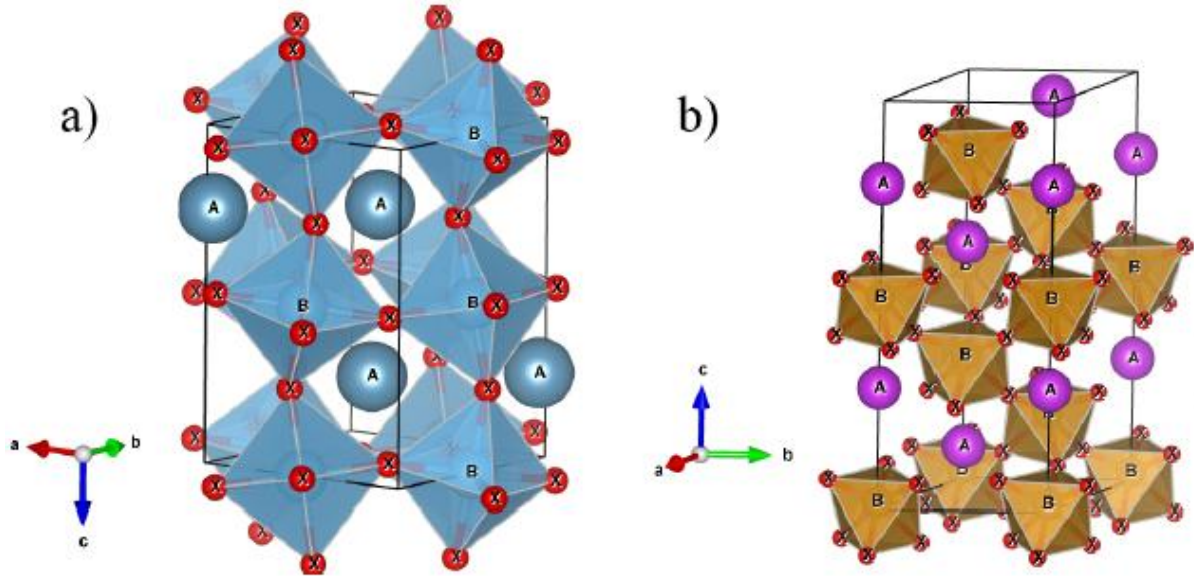


Figure I.5 : Pérovskite typique (a) orthorhombique et (b) structure hexagonale.

I.1.5 L'effet Jahn-Teller

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaèdres BO_6 . Cet effet, appelé effet Jahn-Teller [18-19], peut être défini par le théorème suivant: "Pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable". Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomiques ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne sera plus dégénéré. Pour cela une déformation se produit, entraînant une augmentation de l'énergie élastique et une variation du champ cristallin.

Ainsi la déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système.

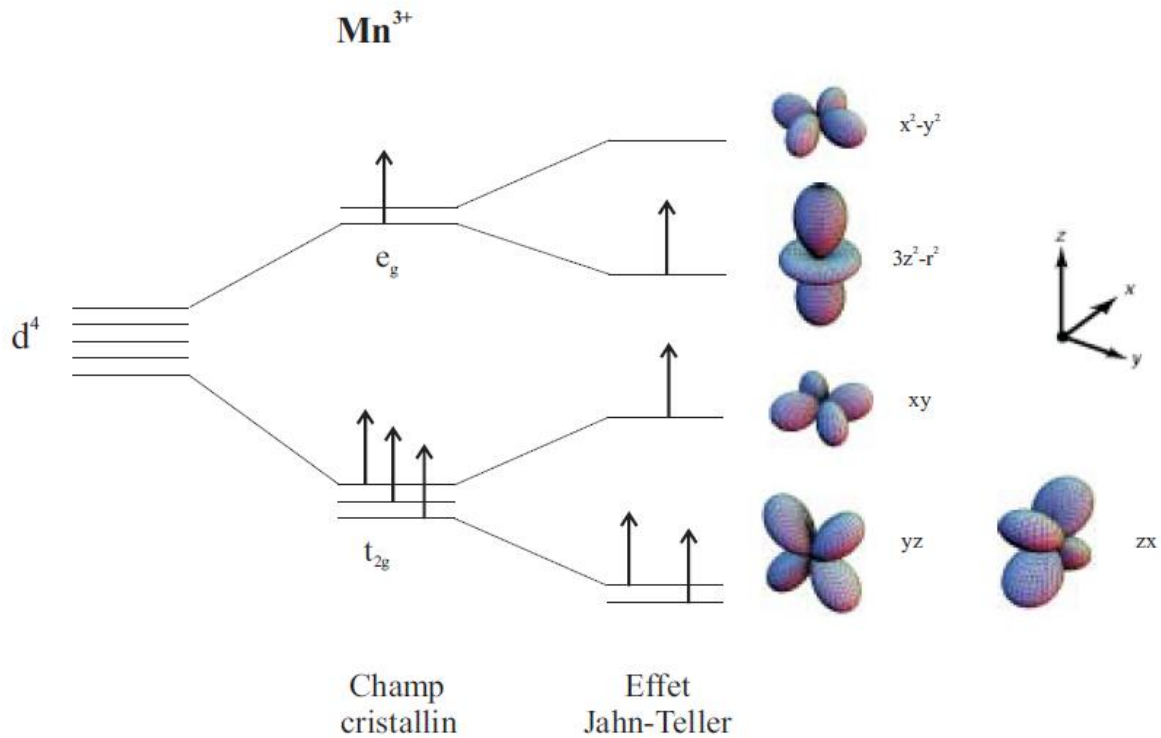


Figure I.6 : Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller.

Dans le cas des manganites, seul l'ion Mn^{3+} présente un tel effet, en raison de son état électronique $3d^4$. Dans le cas de l'ion libre, les orbitales d sont dégénérées. si cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie cubique, les 5 orbitales se décomposent en un niveau t_{2g} (3 fois dégénéré) et un niveau e_g (2 fois dégénéré). Dans un champ octaédrique, l'énergie des orbitales t_{2g} est abaissée par rapport à l'énergie des orbitales e_g . Ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons Mn-O. d'après le théorème de Jahn-Teller, la structure va être stabilisée par la levée de dégénérescence du niveau e_g , entraînant une déformation spontanée des octaèdres MnO_6 . La levée de dégénérescence, dans le cas d'un champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller, est présentée sur la figure I.6.

cette déformation se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons [20]. Elle est représentée par la superposition des 2 modes de vibration Q_2 et Q_3 présentés sur la figure I.7 [21,22]. La structure se stabilise en différenciant les 3 longueurs de liaison de l'octaèdre (Mn-O): les liaisons longues (l), les liaisons courtes (s) dans le plan (xy0) et selon l'axe z les liaisons de longueur intermédiaire m [23].

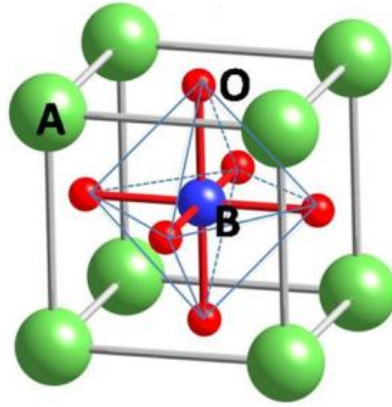


Figure I.8 : Structure cristalline de LaAlO_3 en phase cubique.

MOS : Metal Oxide Semiconductor

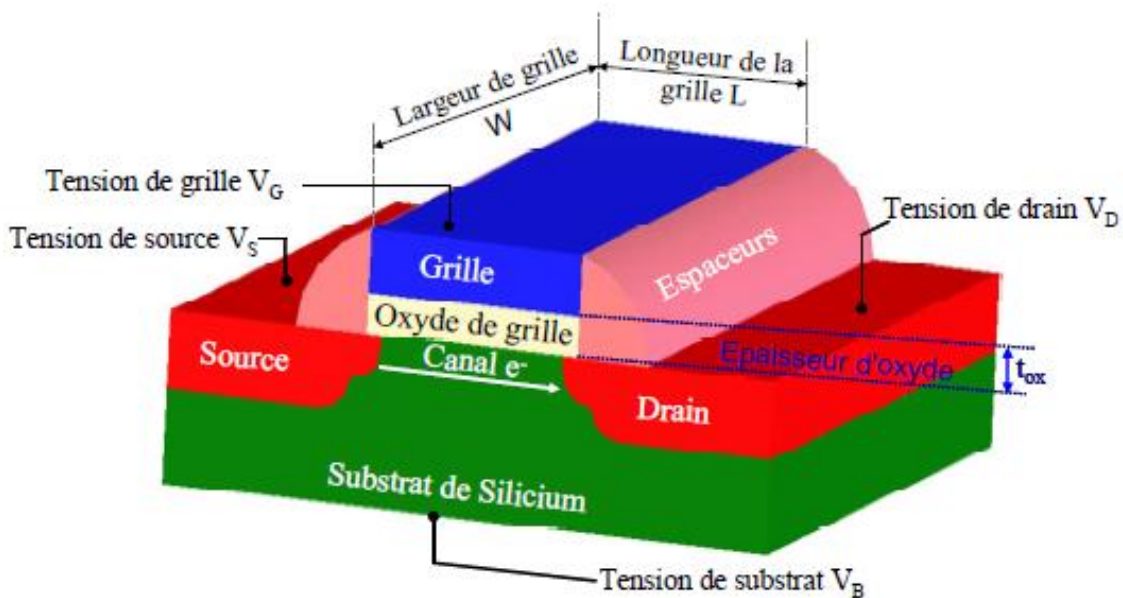


Figure I.9 : Schéma d'un transistor MOS.

I.1.7 Défauts dans la structure pérovskite

I.1.7.a Généralités

Le cristal parfait est caractérisé par un empilement régulier et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Mais, dans la réalité, cela n'est pas toujours le cas. En effet, les solides contiennent toujours des défauts. Dans une mole de solide on en trouve environ 10^8 . Ils sont plus ou moins organisés. Cela s'explique soit par les lois de la thermodynamique (présence de l'agitation thermique aux températures supérieures au zéro absolu), soit parce que ces défauts ont été introduits par les différents traitements (trempe, écrouissage, irradiation) que subissent les

solides afin d'améliorer leurs propriétés (conductivité électrique, couleur, résistance à la rupture, etc.) [36-38].

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous intéresser aux défauts ponctuels car ce sont les types de défauts qui prédominent dans les oxydes.

I.1.7.b Les défauts ponctuels dans les solides

Ils correspondent à une perturbation du solide localisée sur un volume de l'ordre du volume atomique. Ces défauts peuvent être créés soit par irradiation, par écouissage, par agitation thermique ou alors par écart à la stœchiométrie. On distingue divers types de défauts ponctuels à savoir :

- **Les lacunes ou vacances** : absence d'un atome en un site normal du réseau cristallin.
- **Les atomes autointerstitiels** : un atome supplémentaire de même nature que les autres atomes du réseau occupe une position interstitielle dans le solide [37, 39] (figure I.10).
- **Les défauts interstitiels étrangers** : un atome de nature chimique différente est placé en site interstitiel dans le réseau.

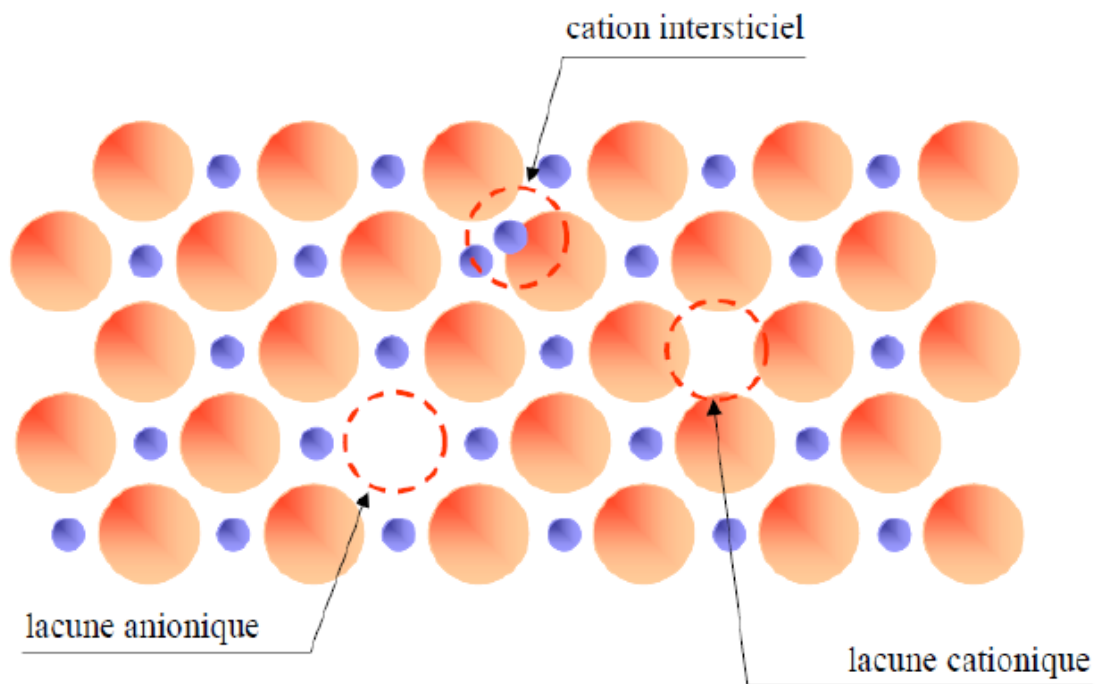


Figure I.10 : Schéma des lacunes et des défauts interstitiels.

- **Les défauts substitutionnels étrangers** : un atome de nature chimique différente, de taille identique ou différente de celle des atomes du réseau est positionné à la place d'un atome du réseau (figure I.11).

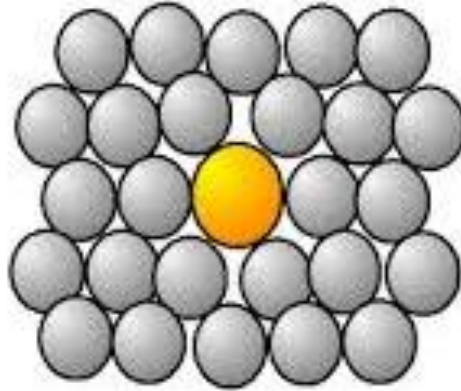


Figure I.11 : Schéma de défaut interstitiel substitutionnel.

I.1.7.c Association des défauts ponctuels

Défaut de Schottky : Dans un cristal stœchiométrique MX , la formation de lacunes se fera simultanément dans le sous réseau anionique et cationique. Elle se caractérise par le départ vers la surface des atomes correspondants (figure I.12).

Défaut de Frenkel : Un atome quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle.

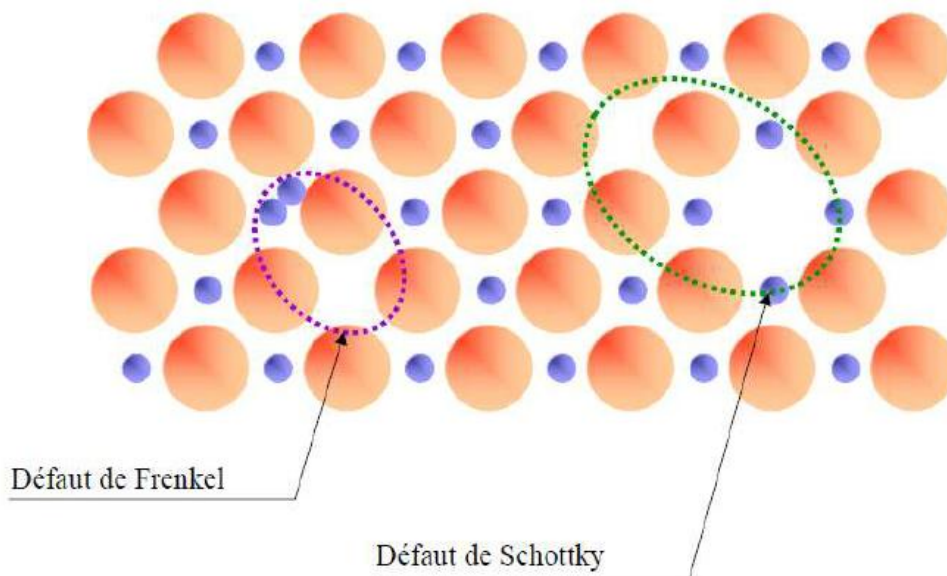


Figure I.12 : Les défauts de Schottky et de Frenkel.

Défauts d'anti-site (anti-structure): Ce type de défaut correspond à un échange de deux atomes normaux sur deux sites voisins. Le cation M va occuper le site de l'anion X et réciproquement. Ce type de défaut s'observe souvent dans les composés intermétalliques et dans les composés dont les éléments présentent peu de différence d'électronégativité (figure I.13).

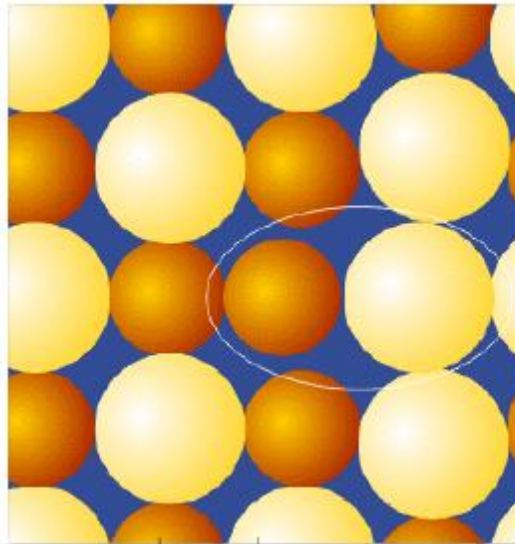


Figure I.13 : Défauts d'anti-site.

Défaut de charge électrique : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.

I.1.8 Théorie de la diffusion : définitions, lois de Fick

La diffusion ou migration atomique correspond à des sauts individuels d'atomes d'un site donné du système vers un autre [40-42]. Ces déplacements requièrent la présence de sites accessibles. En général, la présence d'un gradient de concentration et une élévation de la température sont indispensables à la diffusion. Fick a établi les bases quantitatives et théoriques de la diffusion en 1855 [41,42]. Pour ce faire, il utilise les équations mathématiques obtenues quelques années auparavant par Fourier pour décrire la conduction de la chaleur [42]. La première loi de Fick exprime le fait qu'un flux J d'atomes dans une direction donnée du cristal est proportionnel au gradient de concentration dans cette même direction [42][43-46].

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{I.4})$$

avec,

J = flux d'atomes passant à travers une aire unité par unité de temps

x = direction suivant laquelle à lieu la diffusion

C = concentration de l'espèce diffusante

D = coefficient de diffusion ou diffusivité

Par convention, le signe (-) devant l'équation exprime le fait que la diffusion s'effectue toujours des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.

L'équation (I.4) est valable uniquement en régime permanent. En effet, lorsque le flux et le gradient dépendent du temps (régime transitoire), la loi de conservation de la masse (on suppose que la matière ne peut être ni créée, ni annihilée localement) conduit à:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{I.5})$$

En combinant les équations (I.4) et (I.5) on obtient l'équation (I.6.a) communément appelée deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{I.6.a})$$

Si le coefficient de diffusion D est indépendant de x ou de la concentration, cette équation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I.6.b})$$

Pour un système tridimensionnel on écrira plus généralement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta C = D \cdot \nabla^2 C \quad (\text{I.7})$$

Cette équation est valable uniquement pour les phénomènes d'autodiffusion (mouvements d'atomes dans le propre réseau cristallin de ces atomes) et sa résolution nécessite la connaissance des conditions initiales et des conditions aux limites imposées par l'expérience.

Le coefficient de diffusion D caractérise la mobilité des espèces diffusant à une température donnée. Il est fonction de l'agitation des atomes, de la température et de la concentration des défauts (de l'espèce diffusante). Pour l'état solide, il obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{I.8})$$

avec,

D_0 = facteur de fréquence

E_a = énergie d'activation de diffusion

k_B = constante de Boltzmann

T = température

I.1.9 Mécanismes élémentaires de diffusion

La diffusion dans les solides est en général rendue possible par la présence de défauts dans la structure cristalline. Toutefois, selon la présence ou non de défauts, différents mécanismes de diffusion peuvent être considérés [40,41][43-46].

- Le mécanisme lacunaire
- Le mécanisme interstitielle directe
- Le mécanisme interstitielle indirecte

I.1.9.a Le mécanisme lacunaire

C'est le mécanisme de diffusion le plus courant et le plus simple. En effet, les défauts ponctuels de type lacune sont prédominants dans de nombreuses classes de solides et plus particulièrement dans les oxydes et les sulfures [47]. Il correspond au saut d'un atome donné, proche voisin d'un site vacant vers celui-ci [43,44] (Figure I.14). La lacune est ainsi déplacée sur le site de l'atome qui vient de migrer. Durant cette migration, le nombre de lacunes est conservé. De plus, la migration de l'atome ne peut avoir lieu que si ce dernier est voisin d'une lacune et s'il possède une énergie suffisante pour sauter de sa position initiale vers la lacune [41][43,44]. Cette énergie est appelée énergie d'activation ou enthalpie de migration. Comparée aux mécanismes de diffusion précédents, la diffusion lacunaire engendre une énergie d'activation assez faible ; dans le cas du cuivre, par exemple, elle est de l'ordre 1 eV [43].

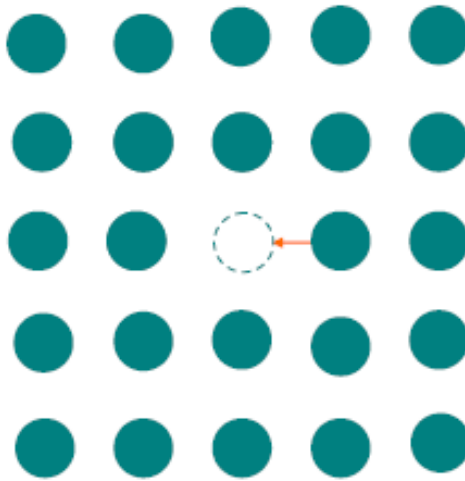


Figure I.14 : Mécanisme lacunaire.

I.1.9.b Le mécanisme interstitiel direct

Il correspond au passage d'un atome d'une position interstitielle donnée vers une autre position interstitielle voisine et inoccupée [43,44] (Figure I.15). Il a lieu lorsque la grande majorité des défauts sont des atomes interstitiels [46]. Dans ce type de mécanisme de diffusion, la barrière de potentiel à franchir est en partie abaissée [44]. En effet, les atomes voisins de l'atome interstitiel qui migre sont déjà déplacés de leur position d'équilibre dans la mesure où l'atome interstitiel provoque une distorsion du réseau cristallin [44]. En outre, du fait de la forte énergie nécessaire pour créer ce type de défaut dans les conditions d'équilibre thermique, ce mécanisme n'est pas très fréquent [44]. Mais, il se rencontre dans les solutions solides d'insertion de carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les métaux comme par exemple le fer [45].

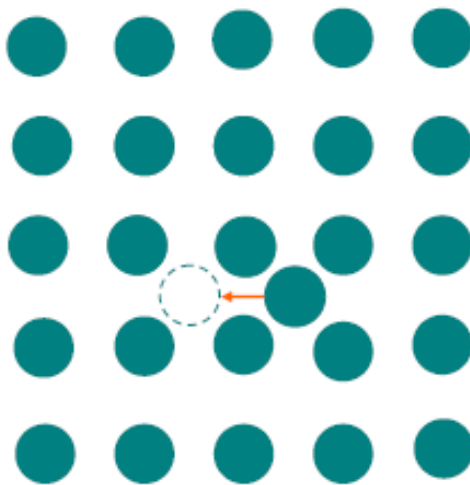


Figure I.15 : Mécanisme interstitiel direct.

I.1.9.c Le mécanisme interstitiel indirect

Ce processus de diffusion implique que les dimensions des atomes interstitiels soient égales à celles des atomes du réseau cristallin ou du sous-réseau cristallin [46]. Ici, un atome en site normal est déplacé par un atome interstitiel vers une position interstitielle. Après la diffusion, l'atome interstitiel occupe un site normal du réseau. Les défauts (atomes interstitiels) impliqués dans ce mécanisme sont produits soit par irradiation, soit à l'équilibre thermique dans certaines structures. C'est le cas dans le silicium et dans les halogénures d'argent. Dans ces derniers, à l'aide de ce mécanisme de diffusion et grâce à son petit diamètre, le cation Ag^+ est très mobile. Par contre, dans le cas du silicium (structure diamant ouverte), ce mécanisme de diffusion est en compétition avec la diffusion lacunaire. De plus, on le retrouve aussi au sein des composés des phases Ruddlesden-Popper tel que $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [48].

On distingue deux variantes pour ce type de diffusion notamment :

- Les mécanismes de diffusion interstitielle colinéaires qui se déroulent lorsque la diffusion s'effectue suivant une ligne droite (Figure I.16 (a)).
- Les mécanismes de diffusion interstitielle non colinéaires qui correspondent à un déplacement de l'atome migrant vers le site interstitiel le plus proche suivant un angle donné par rapport à la direction de son mouvement (Figure 1.16 (b)).

Notons toutefois que durant ce mécanisme de diffusion, le défaut se déplace d'une distance deux fois plus grande que la distance entre les deux atomes (atome auto-interstitiel et atome sur site normal) mis en jeu [44].

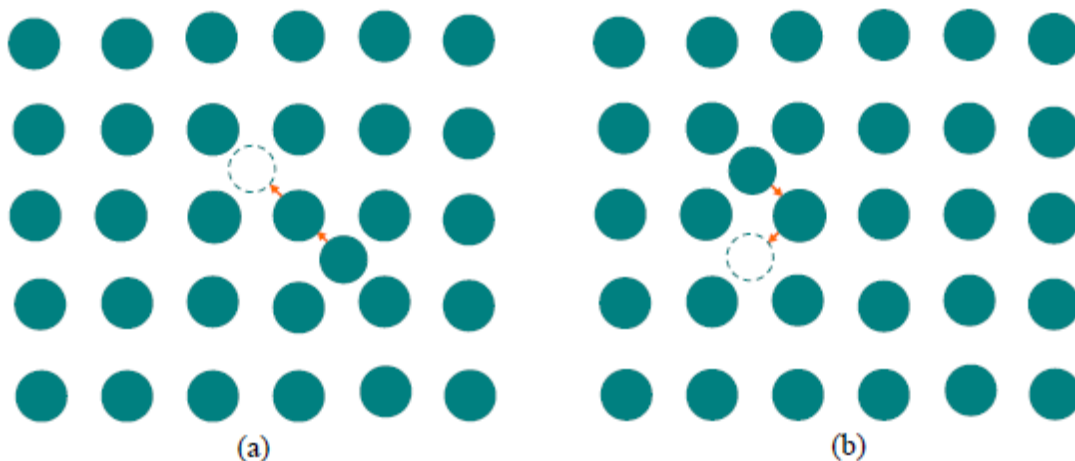


Figure I.16 : Mécanisme interstitiel indirect : (a) variante colinéaire, (b) variante non colinéaire.

I.2 Propriétés des matériaux pérovskites

I.2.1 Introduction

Un grand nombre d'éléments dans le tableau périodique sont probablement localisés dans les sites A ou B de la maille d'un pérovskite ABO_3 . Ce fait fournit une gamme énorme de composés avec structures similaires et une variété de propriétés. Parmi les propriétés les plus importantes figurent la ferroélectricité ($BaTiO_3$), le ferromagnétisme (Sr_2FeRuO_6), le faible ferromagnétisme ($LaFeO_3$), la magnétorésistance colossale [49], la supraconductivité ($Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$) [50] et une grande conductivité thermique ($LaCoO_3$). L'isolation des transitions métalliques ont un intérêt particulier dans la conception des dispositifs pour les applications de thermistance ($LaCoO_3$), La fluorescence est applicable aux dispositifs laser ($LaAlO_3: Nd$), et les propriétés de transport ont attiré l'attention de la recherche pour le développement des dispositifs de puissance thermoélectrique de haute température (La_2CuO_4) [51].

Les matériaux pérovskites ont été étudiés pour applications entrant dans la préparation des électrolytes solides. Les composés qui ont été utilisés dans divers dispositifs électrochimiques en raison de leur haute performance sont le cérrate de baryum ($BaCeO_3$) et le zirconate de baryum ($BaZrO_3$). L'électrolyte solide remplit trois fonctions essentielles : (1) Sépare l'anode de la cathode dans la cellule électrochimique (côtés oxydants et réducteurs), (2) Il peut fonctionner comme un isolateur électronique améliorant le flux de courant électrique à travers un circuit externe et (3) Coefficient de conduction ionique élevé, nécessaire pour assurer le contrôle du flux de courant électrique dans le circuit externe [52]. SOFC est un matériel de conversion d'énergie qui génère de l'électricité à travers une réaction électrochimique se produisant à des températures supérieures à $800\text{ }^\circ\text{C}$. La réaction chimique ayant lieu entre le combustible (méthane, hydrogène, gaz naturel) et l'agent oxydant (oxygène de l'air) produit l'électricité [52]. Dans ce dispositif convertisseur électrochimique particulier, les principaux composants responsables de la réaction redox sont les électrodes, Le transport ionique a lieu dans tous les constituants de la cellule (électrolyte solide et électrodes). Contrairement aux matériels à piles rechargeables, la SOFC n'a pas besoin d'être rechargée et exige uniquement d'être alimentée en continu avec un combustible particulier pour la production d'électricité [52].

Parmi les diverses applications, telles que les réactions photocatalytiques, on a utilisé certaines pérovskites. L'oxydation photocatalytique a été largement étudiée en utilisant divers titanates et cobaltites. $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$ présentent un fort effet photocatalytique,

contrairement à ce qui est déterminé pour LaCoO_3 . Les matériaux pérovskites ont démontré une performance remarquable en tant qu'hôtes dans les dispositifs laser car, dans le site A de la structure, certains éléments de terres rares (Nd^{3+} ou Sm^{3+}) sont incorporés.

I.2.2 Piles à combustible

I.2.2.a Découverte de la pile à combustible

Le comte Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (18 février 1745 - 5 mars 1827), physicien italien, est connu pour l'invention de la pile électrique et pour ses travaux sur l'électricité. Il fut, en outre, le premier à coordonner, sur une base scientifique, les observations faites sur les premiers phénomènes électriques.

À la même époque, également connu sous le nom du fondateur de l'électrochimie, J. W. Ritter (1776 – 1810) continua à développer la compréhension des phénomènes électriques initiés par Volta qui deviendront, par la suite, la base de l'électricité.

Quelques décennies plus tard, Sir William Grove (1811 – 1896), avocat britannique et physicien, travaillait en 1838 sur le développement d'une batterie composée de cellules électrochimiques.

La même année, Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868), professeur suisse – allemand de l'université de Bâle, observa, le premier, le principe des piles à combustible. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine plongeant dans un récipient contenant de l'eau distillée. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. Il constata, en coupant ce courant, que les gaz ainsi formés donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.

William Robert Grove n'aurait sans doute pas découvert le principe des piles à combustible s'il n'avait pas rencontré Schönbein lors d'un meeting à Birmingham en 1839. Les deux hommes sympathisèrent et, dans leurs correspondances, se mirent au courant de leurs recherches respectives. Durant cette même année, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible. 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.17).

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. Pour ne citer que certains d'entre eux :

- en 1889, L. Mond et C. Langer utilisèrent de fines électrodes de platine perforées et remplacèrent l'électrolyte liquide par un électrolyte sec à base de charbon ;
- au début du XXème siècle, Walther Hermann Nernst (1864 – 1941) découvrit la conduction ;
en anion O^{2-} que présentaient certains solides (zircone dopée avec 15 % d'oxyde d'yttrium) ;
quand il inventa une lampe dans laquelle le filament de carbone était remplacé par la céramique précitée ;
- en 1937, E. Baur et H. Preis découvrirent l'importance de la cinétique et construisirent la première cellule électrochimique utilisant comme électrolyte une céramique conductrice en O^{2-} . La force électromotrice observée en circuit ouvert était comprise entre 1,1 et 1,2 V à 1000°C ;
- l'électrolyte sera ensuite amélioré au travers de l'introduction de nouveaux matériaux tels que les carbonates fondus, l'acide phosphorique ou encore les oxydes solides.
Ceux-ci constitueront la base des différents types de piles existant de nos jours.

Mais c'est véritablement Francis T. Bacon qui réalisa des progrès substantiels. En 1953, il construisit une pile hydrogène – oxygène constituée d'un électrolyte alcalin (LiOH) et d'électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. Elle fonctionnait entre 80 et 200°C pour une pression de quelques à 40 atmosphères. Ce prototype donnera naissance aux piles utilisées ensuite dans les programmes spatiaux.

On compte aujourd'hui 6 types de pile à combustible. Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, leur domaine de température de fonctionnement, leur architecture et leur domaine d'application. Par ailleurs, chaque pile présente également des exigences variées en terme de combustible. Le tableau I.2 reprend les différents types de piles classés selon leur électrolyte ainsi que leurs caractéristiques principales.

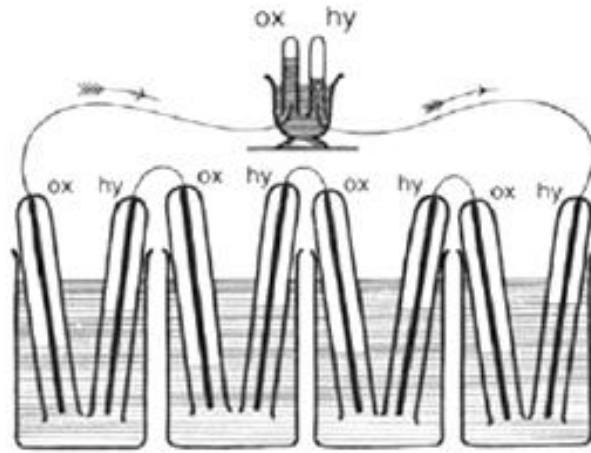


Figure I.17 : Piles à combustible de Sir William Grove.

Tableau I.2 : Caractéristiques des différents types de piles à combustible.

Type de pile (Acronyme anglo-saxon)	PEMFC	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom anglo-saxon	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Électrolyte	Membrane polymère conductrice de protons (acide perfluorosulfonique)	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique contenu dans du SiC (électrolyte support)	Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂ (électrolyte support)	ZrO ₂ stabilisée à l'oxyde d'yttrium ou LaGaO ₃ substitué
Ions dans l'électrolyte	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Domaine de température	60-100°C	50-200°C	60-200°C	160-210°C	600-660°C	600-1000°C
Combustible	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ ou hydrazine	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé), CO, gaz naturel, propane, diesel marin	H ₂ (pur ou reformé), gaz synthétiques
Oxydants	Air	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air
Tolérance de Contamination	< 50 ppm de CO, pas de sulfure	Pas de CO ₂ , pas de CO et pas de sulfure	-	< 1 à 2% de CO, < 50 ppm de sulfure	< ppm de sulfure	< 10-100 ppm de sulfure
Niveau de développement	Prototypes	Utilisée	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

I.2.2.b Principe de fonctionnement des piles SOFC

La fonction principale de l'électrolyte de la pile à combustible à oxyde solide est de permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode. Par conséquent et de manière générale, l'électrolyte d'une pile à combustible devra être un conducteur ionique d'un des éléments présents dans le combustible ou l'oxydant. En d'autres mots, l'espèce conductrice au sein de l'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide devra découler des réactions électrochimiques issues soit de l'hydrogène soit de l'oxygène. La génération actuelle de piles peut être classée en deux types :

- celles basées sur les électrolytes conducteurs en proton H^+
- et celles basées sur les électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}

I.2.2.c Électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur Figure I.18.

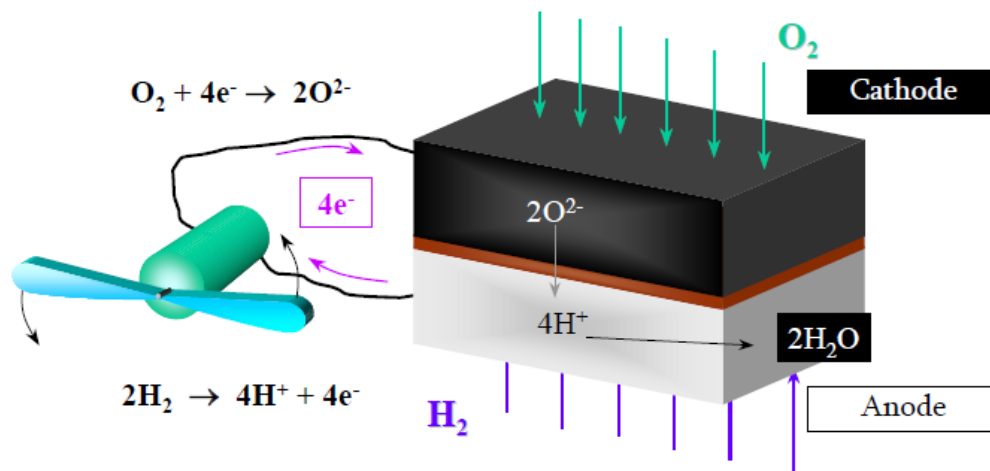
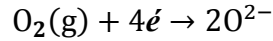


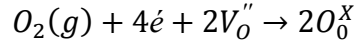
Figure I.18 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents : anodique et cathodique respectivement.

L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^{2-} à la cathode suivant la réaction suivante :

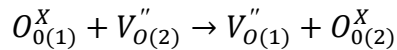


En adoptant la notation de Kröger-Vink [53] qui tient compte des défauts ponctuels du solide, cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :

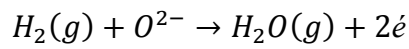


Où e^- est un électron provenant de l'électrode, V_O'' représente une lacune en oxygène et O_0^X un ion oxygène.

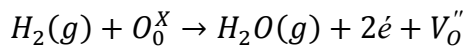
Ensuite les ions O^{2-} vont migrer au sein de l'électrolyte d'un site (1) vers un site (2) grâce aux lacunes présentes dans le solide. Ce mécanisme peut s'écrire de la manière suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons.



ou encore



Cette dernière réaction, qui est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, permet la conversion directe de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Cette réaction est exothermique avec des tensions théoriques correspondantes de 1,23 V si l'eau est formée à l'état gazeux et 1,18 V si l'eau est formée à l'état liquide.

I.2.2.d Matériaux utilisés

Une première génération de SOFC a vu le jour à la fin des années 90 (Siemens-Westinghouse) pour des tests à grande échelle. Les caractéristiques de base requises pour le bon fonctionnement ainsi que les matériaux utilisés sont détaillés dans les sous-sections suivantes. Une SOFC est composée d'une multitude de cellules de réaction, chacune faite de quatre couches de matériaux : l'anode, la cathode, l'électrolyte et les interconnexions.

Une pile est constituée de ces quatre couches superposées qui possèdent une épaisseur typique de quelques millimètres. Le potentiel délivré par une cellule de réaction étant

d'environ 1 Volt, des centaines de ces piles sont associées en série et en parallèle pour former ce que le grand public appelle une SOFC. Les céramiques utilisées dans les SOFC ne deviennent actives que lorsqu'elles atteignent une très haute température de l'ordre de 1000 °C ce qui représente un défi en termes de développement de matériaux. Les matériaux pour SOFC majoritairement utilisés ainsi que leurs limitations et les différentes voies pour améliorer les performances de la pile ont été répertoriés dans des articles de revue [54].

I.2.2.e Electrolyte

Dans les SOFC, l'électrolyte a pour but de véhiculer les ions O^{2-} entre la cathode et l'anode. Pour ce faire l'électrolyte doit être un conducteur purement ionique. Il doit être isolant électronique afin d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes et dense afin d'éviter la diffusion de gaz entre les compartiments anodiques et cathodiques.

Le matériau de référence en tant qu'électrolyte qui remplit ces conditions pour la première génération de SOFC est l'oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium (YSZ) de formule $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ avec $x = 0,08$ (noté 8YSZ) dont la conductivité ionique à 1000 °C est d'environ 0,1 S/cm [55].

Cependant un fonctionnement à long terme à cette température induit la formation de phases parasites (détaillées dans la section I.2.2.5) qui nuisent aux performances globales de la pile à cause de l'interdiffusion de cations entre les électrodes et l'électrolyte. Afin de limiter les réactions d'interdiffusion la diminution de la température de fonctionnement de la pile est une solution qui a été envisagée. Cependant, la diminution de la température de fonctionnement de la pile engendre un autre problème qui est la chute drastique des performances due à la diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte YSZ qui passe d'environ 0,1 S/cm à 1000 °C à une valeur inférieure à 0,01 S/cm à 600 °C [56]. Deux idées ont été imaginées pour pallier ce problème : diminuer l'épaisseur de l'électrolyte (actuellement jusqu'à 5-10 μm) ou bien développer de nouveaux matériaux d'électrolyte.

En ce qui concerne le développement de nouveaux électrolytes ayant une conductivité ionique suffisante à une température intermédiaire, typiquement supérieure à 0,1 S/cm entre 600 et 900 °C, les matériaux à base d'oxyde de cérium ont fait leurs preuves [57]. Ici, le cérium tétravalent Ce^{4+} est partiellement substitué par un ion trivalent M^{3+} tel que Gd^{3+} , Y^{3+} , ou encore Sm^{3+} donnant la formule $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (notée MDC) où $0,05 \leq x \leq 0,2$. Ces matériaux présentent une conduction ionique de l'ordre de 0,1 S/cm à 700 °C.

Le gallate de lanthane dopé $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ (noté LSGM) de structure pérovskite peut aussi être évoqué en tant que matériau d'électrolyte alternatif. Sa conductivité ionique est supérieure à celle de YSZ mais légèrement inférieure à celle de la cérine dopée au gadolinium à 600 °C [58].

I.2.2.f Cathode

La cathode doit catalyser la réduction de l'oxygène et être poreuse afin de permettre au gaz de circuler. Elle doit aussi être conductrice électronique avec des valeurs de conductivité totale typiquement supérieures à 100 S/cm. L'un des premiers matériaux étudié en tant que cathode dans les piles SOFC est l'oxyde mixte de lanthane et manganèse LaMnO_3 qui possède une conductivité de l'ordre de 100 S/cm à 700 °C. Par la suite le dopage de LaMnO_3 par du strontium a permis d'augmenter grandement la conductivité jusqu'à 300 S/cm selon le taux de dopage. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) est donc devenu le matériau de cathode de référence pour les SOFC [59]. Cependant comme évoqué dans la partie précédente LSM présente des problèmes d'instabilité à long terme vis-à-vis de l'électrolyte. En effet cet oxyde peut réagir avec YSZ pour donner des phases comme SrZrO_3 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui sont isolantes donc néfastes pour les performances globales de la pile [60].

Un autre aspect doit également être mentionné : la compatibilité mécanique entre les différents composés de la pile pour évaluer la stabilité à long terme du système. En effet, lors du chauffage pour la mise en route de la pile les matériaux subissent une forte expansion thermique. C'est pourquoi les coefficients d'expansion thermique (TEC pour *Thermal Expansion Coefficient*) des matériaux d'électrodes et d'électrolyte doivent avoir des valeurs similaires pour limiter les contraintes mécaniques qui pourraient engendrer une délamination des électrodes et de l'électrolyte.

I.2.2.g. Anode

D'un point de vue électrochimique, le rôle de l'anode est de catalyser la réaction d'oxydation du combustible (par exemple l'hydrogène). La réaction de H_2 avec les ions oxyde diffusés au travers de l'électrolyte produit de l'eau et des électrons. À l'instar de la cathode, l'anode doit conduire les électrons. En revanche, les conditions de fonctionnement dans le compartiment anodique correspondent à une très faible pression partielle d'oxygène avec une $p\text{O}_2$ variant typiquement entre 10^{-21} et 10^{-24} atm à 900 °C. Ainsi, les principales conditions requises diffèrent du matériau cathodique par la stabilité à haute température en conditions réductrices et la stabilité redox (aptitude à supporter les changements d'atmosphère lors de la

remise de la cellule à l'air, après fonctionnement). De plus, la compatibilité chimique et thermomécanique avec l'électrolyte est requise.

Introduit par Spacil dans les années 1960 [61], le cermet de nickel et d'YSZ (Ni-YSZ) est actuellement, le matériau d'anode le plus utilisé dans les SOFC. Il est d'une très grande efficacité électrochimique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène car le nickel en est le meilleur catalyseur. En dépit de ses excellentes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène, le nickel a tendance à fritter aux températures de fonctionnement des SOFC et à s'agglomérer si sa concentration est trop importante provoquant la dégradation de la pile. Avec l'utilisation d'hydrocarbures comme combustible, les principaux désavantages associés à l'utilisation du cermet Ni/YSZ restent la contamination au soufre contenu dans le gaz naturel [62] et sa tendance à catalyser la formation de carbone.

I.2.2.h Interconnexions

Les interconnexions sont chargées de collecter et de délivrer les électrons produits lors de la réaction électrochimique du coeur de pile et d'assurer une connexion en série de chaque pile, combinant ainsi la production de chacune. Ils doivent également assurer une bonne étanchéité entre les compartiments cathodiques et anodiques pour éviter le mélange des constituants gazeux. Ils peuvent être soit une couche métallique soit une céramique disposée entre chaque pile individuelle. En raison de son exposition aux côtés réducteurs et oxydants des pile aux hautes températures, l'interconnexion doit être extrêmement stable chimiquement vis-à-vis des composants à son contact et aussi en termes de TEC afin de minimiser les contraintes thermomécaniques. C'est pourquoi les efforts sur le développement de matériaux d'interconnexion ont été principalement axés sur les oxydes à structure pérovskite, notamment les chromites de lanthane [63]. Cependant, ces céramiques sont très onéreuses et le coût de leur mise en oeuvre est également élevé. De plus leur conductivité n'est suffisante que pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 1000 °C. Dans l'optique de SOFC fonctionnant aux alentours de 600 – 800 °C, les interconnexions métalliques présenteraient des avantages par rapport aux matériaux céramiques en termes de conductivité électrique et de coût de mise en oeuvre.

I.2.3 SOFC à températures de fonctionnement intermédiaires

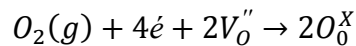
I.2.3.a Intérêt des conducteurs mixtes

En utilisant LSM en tant que cathode, YSZ en tant qu'électrolyte et le cermet Ni-YSZ en tant qu'anode la première génération de SOFC a montré des performances satisfaisantes. Cependant certains aspects, principalement induit par le fonctionnement à haute température

ont mis en évidence les limites de ces matériaux. Les problèmes qui ressortent majoritairement sont le coût des matériaux utilisés pour les interconnexions ainsi que la réactivité entre les différents composants de la pile. Une solution envisageable pour pallier ces problèmes semble être de diminuer la température de fonctionnement. Cependant comme évoqué précédemment, diminuer la température de fonctionnement engendre une baisse de l'activité électrocatalytique des électrodes et la conduction ionique de l'électrolyte.

Du point de vue des électrodes, l'utilisation d'oxyde avec des propriétés de conduction à la fois ionique et électronique (MIEC pour *Mixed Ionic and Electronic Conductor*) est une piste explorée par de nombreux groupes de recherche dans le but de maintenir des performances satisfaisantes à des températures relativement basses dites intermédiaires (600 – 800 °C) [64]. Les MIEC font également l'objet de recherche dans d'autres champs d'application tels que les membranes céramiques pour la séparation d'oxygène [65] et les détecteurs de gaz [66].

L'intérêt d'utiliser un MIEC en tant qu'électrode est décrit dans la Figure I.19 en prenant comme exemple la cathode. Comme évoqué précédemment l'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^{2-} par la cathode suivant la réaction suivante :



Cette réaction peut se faire que là où sont présents simultanément les électrons de la cathode, l'électrolyte et l'oxygène gazeux. Cet endroit appelé point triple (ou TPB pour *Triple Phase Boundary*) est montré en rouge sur la Figure I.19 a). C'est pour l'utilisation de conducteurs mixtes en tant qu'électrode permet d'étendre la surface de réaction entre le gaz et l'électrode comme montré en rouge sur la Figure I.19 b).

Dans un premier temps, les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple. Et par la suite des matériaux de type pérovskite de structure cubique (ou pseudo-cubique) présentant une conductivité mixte comme $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ (LSC) [67], $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) [68] ou $La_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF) [69] ont été développés pour une utilisation à plus basse température.

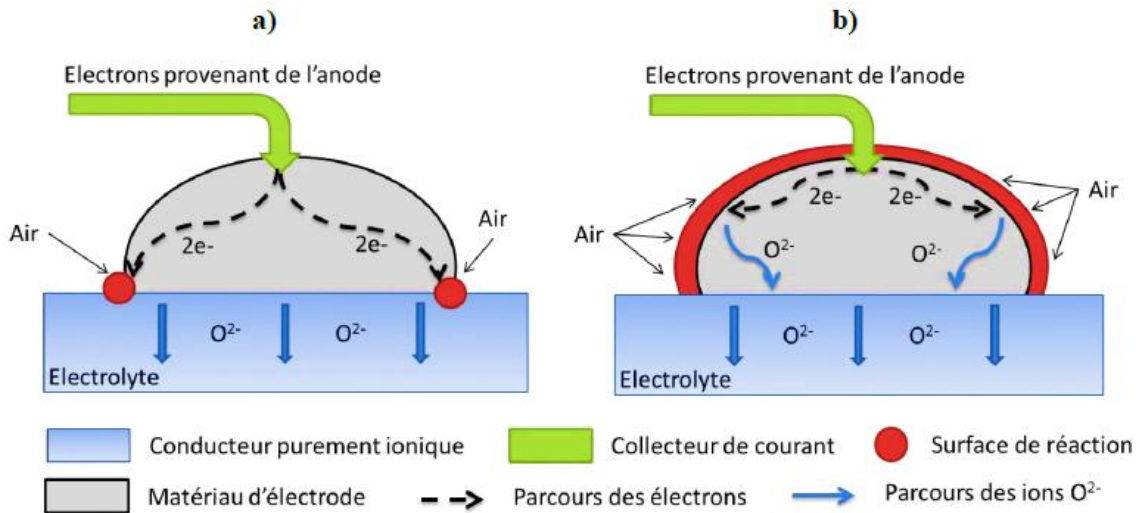


Figure I.19 : a) Réaction à la cathode sans MIEC en tant qu'électrode – b) Réaction à la cathode avec un MIEC en tant qu'électrode.

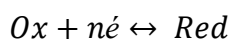
I.3 Principe, théorie et méthode de base de l'électrochimie

I.3.1 Interface électrolyte solide

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :

→ Réduction



← Oxydation

Comme illustré par la figure I.20. Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \quad (I.9)$$

Avec E^0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré, F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C/mol), n nombre d'électron, R constante

des gaz parfaits (8,31 J/K/mol), T température absolue, C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

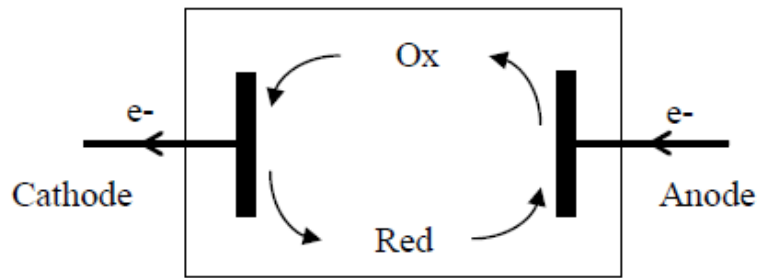


Figure I.20 : Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant I dans la solution est nul. Dès lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel $E \neq E_{eq}$ et le système Ox/Red devient complet.

I.3.2 Courant dans un électrolyte

Après avoir mentionné les expressions générales à partir desquelles le courant est calculé, nous donnerons la relation de Butler-Volmer qui est reprise dans tous les traités de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique.

Enfin, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappellerons les simplifications permettant d'aboutir à la relation de Tafel et à l'expression de la résistance de transfert de charge.

Dans le cas général, pour tout système $Ox + ne \leftrightarrow Red$, les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{Ox} ou N_{Red} produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (I.10)$$

Le courant électrique I traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = k_a C_{Red}^* - k_c C_{Ox}^* \quad (I.11)$$

Avec $A(\text{cm}^2)$ aire de l'électrode, $I(\text{A})$ intensité du courant, $j(\text{A}/\text{cm}^2)$ densité du courant, k_a et k_c (cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction, C_{Ox}^* et C_{Red}^* les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode.

C'est en tenant compte :

- de ces vitesses de transferts de charges k_a et k_c qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius,

$$k_a = k^0 \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (\text{I.12})$$

$$k_c = k^0 \exp \left[\frac{-\beta F}{RT} (E - E^{0'}) \right]; \quad \alpha + \beta = 1 \quad (\text{I.13})$$

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

- de l'activité Faradique,

- de l'application d'un surpotentiel $\eta = E - E_{eq}$ que l'on abouti à la relation de Butler-

Volmer :

$$j = j^0 \left[\left(\frac{C_{Red}^*}{C_{Red}^{sol}} \exp \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right) \right) - \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^{sol}} \exp \left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \right) \right] \quad (\text{I.14})$$

Avec j^0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule d'expérience (comme c'est notre cas) la relation de Butler-Volmer se simplifie et devient :

$$j = j^0 \left[\exp \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \right] \quad (\text{I.15})$$

La relation de Tafel est déduite de cette expression lorsque la surtension η appliquée au système est relativement élevée :

$$\log(j_a) = \log(j^0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \quad (\text{I.16})$$

$$\log(-j_c) = \log(j^0) - \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \quad (\text{I.17})$$

Avec respectivement j_a et j_c les densités de courant d'oxydation et de réduction. Ces expressions sont intéressantes d'un point de vue expérimental car elles permettent de déterminer les constantes j^0 , K^0 et α comme le montre la figure I.21.

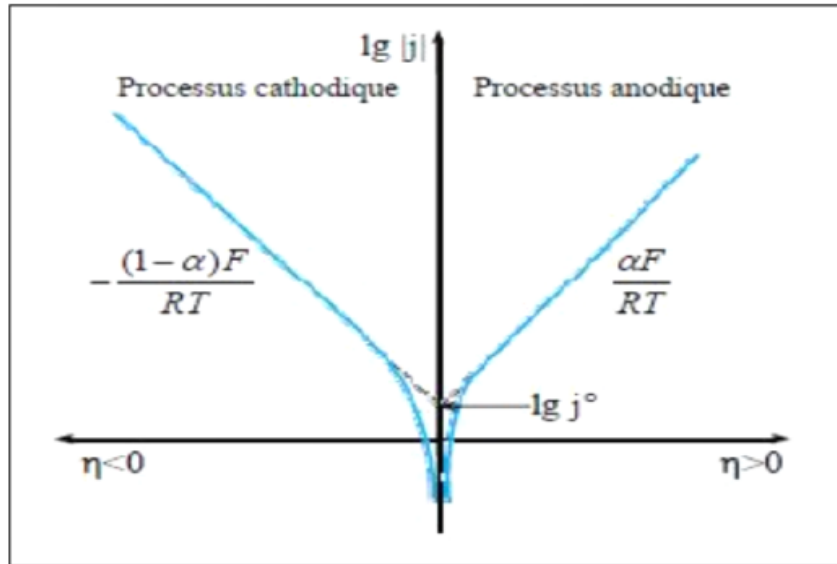


Figure I.21 : Détermination expérimentale des constantes cinétiques j^0 et α en utilisant la relation de Tafel.

Références Bibliographiques

- [1]. Y. XU. *Ferroelectric Materials and Their applications*, North Holland, *Elsevier Science*, p. 392, 1991.
- [2]. V. M. Goldschmidt, *Akad. Oslo J. Mat. Nat.* 2 (1926) 7.
- [3]. N. TROFIMENKO, H. Ullmann. (1999) Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* 118, 215-227.
- [4]. D. M. GIAQUINTA, H. G. Loye. (1994) Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram. *Chem. Mater.* 6, 365-372.
- [5]. C. P. Khattak, F. F. Y. Wang in *Handbook of physics and Chemistry of Rare Earth*, (K. A. Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ, Amsterdam, (1979) 525.
- [6]. L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, *Appl. Catal. B*, 7 (1996) 269.
- [7]. S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 397.
- [8]. M. Marezio, P. D. Dernier, *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971) 23.
- [9]. L. Pauling. *The nature of chemical bonds*. New-York: Cornell University Press, p. 267, 1967.
- [10]. T. R. ShROUT, A. Halliyal. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 66, n°4, p. 704-711, 1987.
- [11]. J. L. G. Fierro, L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro (Eds), *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, New York, (1992).
- [12]. A. S. Verma, V. K. Jindal. ABX_3 type oxides and halides: their structure and physical properties. In: *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. Editors: Maxim Borowski, Editorial: 2010, Chapter: 11. pp. 463–479. DOI: 10.1002/chin.201121201.
- [13]. B. G. John, J. S. Zhou. Orbital ordering in orthorhombic perovskites. *J Mater Chem* 2007; 17: 2394–405. DOI: 10.1039/b701805c.
- [14]. H. H. Mohammad. *Characterisation of Mixed-Metal Oxides Prepared by Hydrothermal Synthesis*. [thesis]. Coventry CV4 7AL, United Kingdom: The University of Warwick; 2013.
- [15]. S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, W. A. Schulze. Orthorhombic perovskite $CaTiO_3$ and $CdTiO_3$: structure and space group. *Acta Crystallogr* 1987;C43:1668–74. DOI: 10.1107/S0108270187090620.
- [16]. A. S. Verma, V. K. Jindal. ABX_3 type oxides and halides: their structure and physical properties. In: *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. Editors: Maxim Borowski, Editorial: 2010, Chapter: 11. pp. 463–479. DOI: 10.1002/chin.201121201.

- [17]. B. G. John, J. S. Zhou. Orbital ordering in orthorhombic perovskites. *J Mater Chem* 2007; 17: 2394–405. DOI: 10.1039/b701805c.
- [18]. H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbital Degeneracy. *Proc. Roy. Soc. London*, A161: 220, 1937.
- [19]. H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Spin Degeneracy. *Proc. Roy. Soc. London*, A164: 117, 1938.
- [20]. J. H. Van Vleck. The Jahn-Teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form XY. *Journal of Chemical Physics*, 7:72, 1939.
- [21]. J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃. *Physical-Review*, 100(2):564, 1955.
- [22]. J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10: 87-98, 1959.
- [23]. J. Rodriguez-Carvajal and T. Roisnel. Fullprof 98 and Winplotr new windows 95/NT applications for diffraction. Commission for powder diffraction, International Union of Crystallography, *Newletter* 20, 1998.
- [24]. P. J. Deren, J. C. Krupa, *J. Luminescence* 102-103, 386 (2003).
- [25]. A. Sharma, Z. G. Ban, S. P. Alpay, J. V. Mantese, *J. Appl. Phys.* 95, 7, 3619 (2004).
- [26]. A. A. Demkov, R. Lui, X. Zhang, H. Loechelt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2338 (2000).
- [27]. S. A. Hayward. Transformation processes in LaAlO₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies. *Physical Review B*, 2005. 72(5): p. 054110.
- [28]. S. G. Lim. Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metaloxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(7): p. 4500-4505.
- [29]. D. G. Schlom and J. H. Haeni. A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics. *Mater. Res. Bull.*, 27, p. 198, (2002).
- [30]. P. Delugas, V. Fiorentini, A. Filippetti, *Phys. Rev. B* 71, 134302 (2005).
- [31]. J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri, S. Pietambaram, *App. Surf. Sci.* 159-160, 127 (2000).
- [32]. L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Holländer, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4629 (2004).
- [33]. V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, L. F. Edge, D. G. Schlom, T. Heeg, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* 88, 032104 (2006).
- [34]. G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegart, D. Caimi, J.

- Fompeyrine, J. W. Seo, Ch. Dieker, *J. Appl. Phys.* 99, 084102 (2006).
- [35]. T.Y. Chen, K.Z. Fung. *J. Alloys Compd.* Vol. 368, 2004, p. 106.
- [36]. P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, Technique de l'ingénieur, M 55 (1994).
- [37]. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie Du minerai au matériau, 2ème édition, Dunod (2002).
- [38]. Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, Tome I, Institut National des sciences et techniques nucléaires, Presse Universitaires de France (1966).
- [39]. Y. Quéré, Défauts ponctuels dans les métaux, Edition Masson et Cie (1967).
- [40]. J. Philibert, Atom movements diffusion and mass transport in solids, Les éditions de Physique (1991).
- [41]. P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, Technique de l'ingénieur, M 55 (1994).
- [42]. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd edition, Oxford University Press, New York (1999).
- [43]. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie Du minerai au matériau, 2ème édition, Dunod (2002).
- [44]. Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, Tome I, Institut National des sciences et techniques nucléaires, Presse Universitaires de France (1966).
- [45]. P. Shewmon, Diffusion in Solids, 2nd edition, Ohio State University (1989).
- [46]. S. Mrowec, Defects and diffusion in solids: an introduction, Elsevier, PWN (1980).
- [47]. Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, Tome II, Institut National des sciences et techniques nucléaires, Presse Universitaires de France (1966).
- [48]. L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Kilner, K. E. Sickafus, *J. Mater. Chem.* 10, 2349 (2000).
- [49]. A. S. Ivan, S. Cengiz, D. Elbio. Ferroelectricity in the magnetic *E*-phase of orthorhombic perovskites. *Phys Rev Lett* 2006;97:227204-1–227204-4. DOI:10.1103/PhysRevLett. 97.227204.
- [50]. R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, Jr. L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani. Superconductivity near 30 K without copper: the Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ perovskite. 1988; 332:814:814–816. DOI:10.1038/332814a0.
- [51]. V. Sami, K. Maarit. A₂B'B''O₆ perovskites: a review *Prog Solid State Chem* 2015; 43:136.http:// dx.doi.org/10.1016/ j.progsolidstchem.2014.08.001.
- [52]. CCdeS. Eduardo, M. Reginaldo. Properties and applications of perovskite proton conductors. *Mater Res* 2010;13(3):385–94. http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392010000300018.

- [53]. F. A. Kröger, , The chemistry of imperfect crystals. 1973: North-Holland Amsterdam.
- [54]. A. J. Jacobson, Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 2009. 22(3): p.660-674.
- [55]. S.P. Jiang, L. Zhang, and Y. Zhang, Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17(25): p. 2627-2635.
- [56]. R. M. Ormerod, Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 2003. 32(1): p. 17-28.
- [57]. V. Kharton, et al., Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2001. 36(5): p. 1105-1117.
- [58]. J.W. Fergus., Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(1): p. 30-40.
- [59]. S. Jiang., A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La, Sr) MnO₃ and (La,Sr) (Co,Fe) O₃ electrodes. *Solid State Ionics*, 2002. 146(1): p. 1-22.
- [60]. M.C. Brant, et al., Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. *Solid State Ionics*, 2006. 177(9): p. 915-921.
- [61]. H.S. Spacil., Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode. 1970, Google Patents.
- [62]. J. Ralph, A. Schoeler, and M. Krumpelt., Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2001. 36(5): p. 1161-1172.
- [63]. J. W. Fergus., Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. *Solid State Ionics*, 2004. 171(1): p. 1-15.
- [64]. K. Huang, J. Wan, and J. Goodenough., Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells. *Journal of materials science*, 2001. 36(5): p. 1093-1098.
- [65]. J. Sunarso, et al., Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, 2008. 320(1): p. 13-41.
- [66]. S. Mulmi, R. Kannan, and V. Thangadurai., Mixed Ion and Electron Conducting Ceramics for Gas Sensors. *ECS Transactions*, 2014. 58(22): p. 31-36.
- [67]. Ringuedé, A. and J. Fouletier., Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures. *Solid State Ionics*, 2001. 139(3–4): p. 167-177.
- [68]. Y. Takeda, et al., Perovskite Electrodes for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, Kyoto University, 1986. 64(4): p. 157-169.
- [69]. F. Tietz, et al., Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources*, 2006. 156(1): p. 20-22

Chapitre II

Techniques expérimentales:

*Méthodes de synthèse et de caractérisation
des oxydes mixtes*

II.1 Les modes de synthèse des oxydes mixtes

II.1.1 Introduction

Traditionnellement, les méthodes de synthèse par réactions à l'état solide reposant sur la calcination et le broyage ont été utilisées pour produire les pérovskites. Cependant ces techniques conduisent à des surfaces spécifiques faibles ($< 1\text{m}^2/\text{g}$) dues aux températures élevées nécessaires ($> 1000^\circ\text{C}$) et à une faible activité catalytique. De nouvelles méthodes ont donc été mises au point comme les voies sol-gel, l'hydrolyse de flamme,...etc.

Cette méthode va être recensée et comparée afin d'essayer de déterminer son avantage du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue.

II.1.2 Réaction à l'état solide

II.1.2.a Méthode céramique

Cette méthode est une méthode simple à mettre en œuvre, car elle permet d'obtenir des matériaux cristallisés après un mélange manuel des précurseurs et une calcination longue à haute température de la poudre obtenue. Les précurseurs utilisés sont variés (acétates, nitrates, oxydes,...), mais les températures de calcination permettant d'obtenir une phase pérovskite pure sont élevées ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$), entraînant des tailles de domaine cristallin larges et une surface spécifique faible.

Ainsi, Teraoka et al [1] ont obtenu des pérovskites de type $\text{L}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ présentant des surfaces spécifiques variant de 3 à $7\text{ m}^2/\text{g}$, après calcination à 850°C . Des surfaces spécifiques comparables ont été rapportées par Wachowski et al [2] pour des solides préparés par calcination entre 900 et 1450°C .

II.1.2.b Méthode par micro-ondes

Récemment, une nouvelle méthode par cristallisation micro-onde a été proposée par Panneerselvam et al [3]. Celle-ci fonctionne par irradiation (2.45 GHz) d'un mélange de précurseurs oxydes pendant 3 à 10 minutes. une série de pérovskite LaMO_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) a ainsi été préparée par cet auteur. Même si les températures atteintes avoisinent $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$, les cristaux obtenus sont purs et nanométriques. D'autres compositions de pérovskites, comme $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [4] ou encore AFeO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [5] ont été préparées par irradiation micro-onde. Les surfaces spécifiques restent néanmoins faibles (tailles de cristallites comprises entre 55 et 90 nm, et surfaces spécifiques moyennes de 2,5

m²/g) dans le cas de AFeO₃. Par ailleurs, des pérovskites de type LaMnO₃ ont été obtenues par cristallisation par micro-onde ou par méthode sol-gel. Les surfaces spécifiques obtenues après cristallisation par micro-onde (6,5 m²/g) sont supérieures à celles obtenues par voie sol-gel (4,4 m²/g) [6].

II.1.2.c Broyage réactif

Le principe de ce mode de synthèse consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique fournie lors de l'étape de broyage. La cristallisation est ainsi obtenue à une température proche de la température ambiante. Les précurseurs utilisés peuvent être des oxydes [7-9] ou un précurseur amorphe mixte homogène (un coprécipité par exemple [10]). La durée de broyage varie selon les conditions expérimentales (vitesse de rotation et type de broyeur, nature des précurseurs et de la phase à obtenir).

Szabo et al [11] ont ainsi synthétisé des pérovskites de type LaCo_{1-y}Fe_yO₃, et ont étudié en détail l'effet des paramètres de synthèse et des températures de calcination sur les propriétés physiques et redox des composés obtenus. Des surfaces de 45 m²/g ont ainsi été obtenues après calcination à des températures modérées (300°C). D'une manière générale, les cristaux obtenus après broyage sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, mais ces solides présentent des surfaces spécifiques peu élevées (< 10 m²/g). Ces faibles surfaces spécifiques sont attribuées à la formation d'agglomérats denses de particules élémentaires nanométriques [12]. Il est néanmoins possible d'augmenter cette surface spécifique par une seconde étape de broyage en présence d'un additif permettant la dislocation de ces agrégats (NaCl, ZnO,..)[12]. Ceci permet, après élimination de l'additif, d'atteindre des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g sur certaines structures de type pérovskite comme LaMnO_{3.15}.

II.1.3 Réaction en solution

II.1.3.a Méthode par complexation

a. Voie sol-gel "classique"

Cette voie de synthèse repose sur l'utilisation de complexants et notamment d'acide citrique pour la préparation. Les complexants utilisés sont variés : acide citrique, EDTA, Acide maléique, saccharose, DEA, TEA, Acide propionique.... La méthode de préparation est schématiquement représentée figure II.1. Elle permet d'obtenir des solides de surface spécifique moyenne (~ 20-40 m²/g) tout en ayant une grande flexibilité quant à la formulation de la pérovskite.

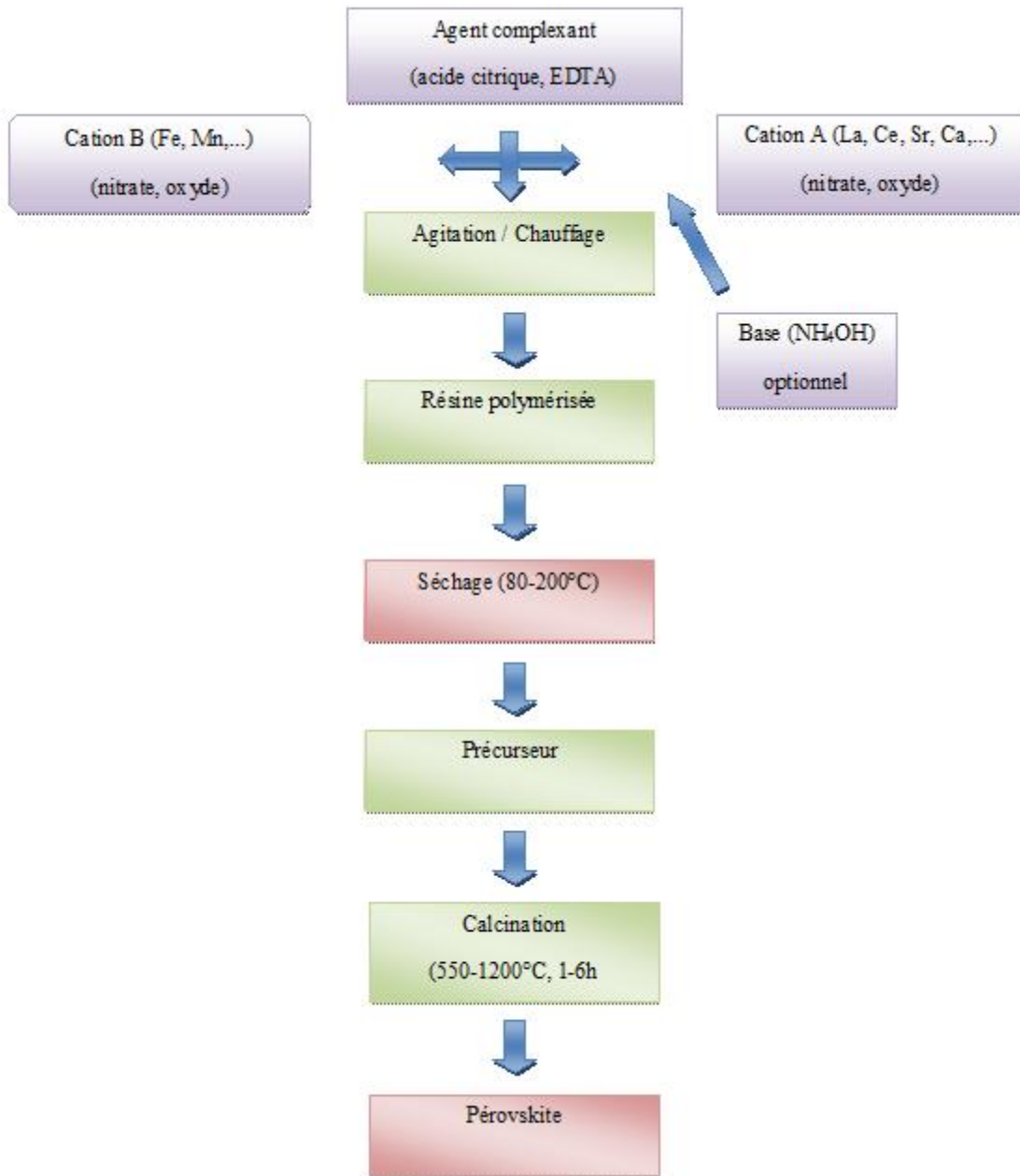


Figure II.1: Diagramme général d'une synthèse par voie sol-gel.

Das et Prasmanik [13] ont exploré dans le cadre de la synthèse des PZT un grand nombre de complexants usuels : les amines DEA et TEA, les oxalates, les tartrates et les citrates pour Zr et Ti. Les complexes Pb-EDTA, DEA ou la forme nitrate sont utilisés pour introduire le Pb. La DEA permet d'obtenir directement une phase cristalline après évaporation à 200°C. Celle-ci apparaît à 400-450°C dans le cas de l'utilisation du TEA ou des tartrates, à 600°C pour les oxalates et seulement à 850°C avec les citrates.

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de la synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène, généralement amorphe [14].

- L'état « sol »

Le sol est défini comme étant une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide [15]. afin que les particules solides plus denses restent dispersées dans le liquide, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas surpassées par la gravitation [16].

Les particules colloïdales sont décrites comme étant des particules solides ayant un diamètre compris entre 10 et 100 Å contenant chacune de 10^3 à 10^9 atomes.

- L'état « gel »

Le gel est un réseau amorphe, rigide interconnecté contenant des pores [15][17].

Il existe deux types de gel:

- Les gels colloïdaux, qui sont obtenus par déstabilisation de pH de sol.
- Les gels polymériques obtenus par gélification d'un sol.

Ce dernier type de gel utilise des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ ou M est l'élément métallique et R est le groupement alkyle. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques [18,19].

Suivant leur mode de préparation et séchage, les gels prennent différents noms :

- Xérogel : gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique à pression atmosphérique; il est nommé aussi hydrogel.
- Alcogel : lorsque le liquide contenu dans les pores est un alcool.
- Aérogel : gel dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoctave.

La figure II.2 montre les Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

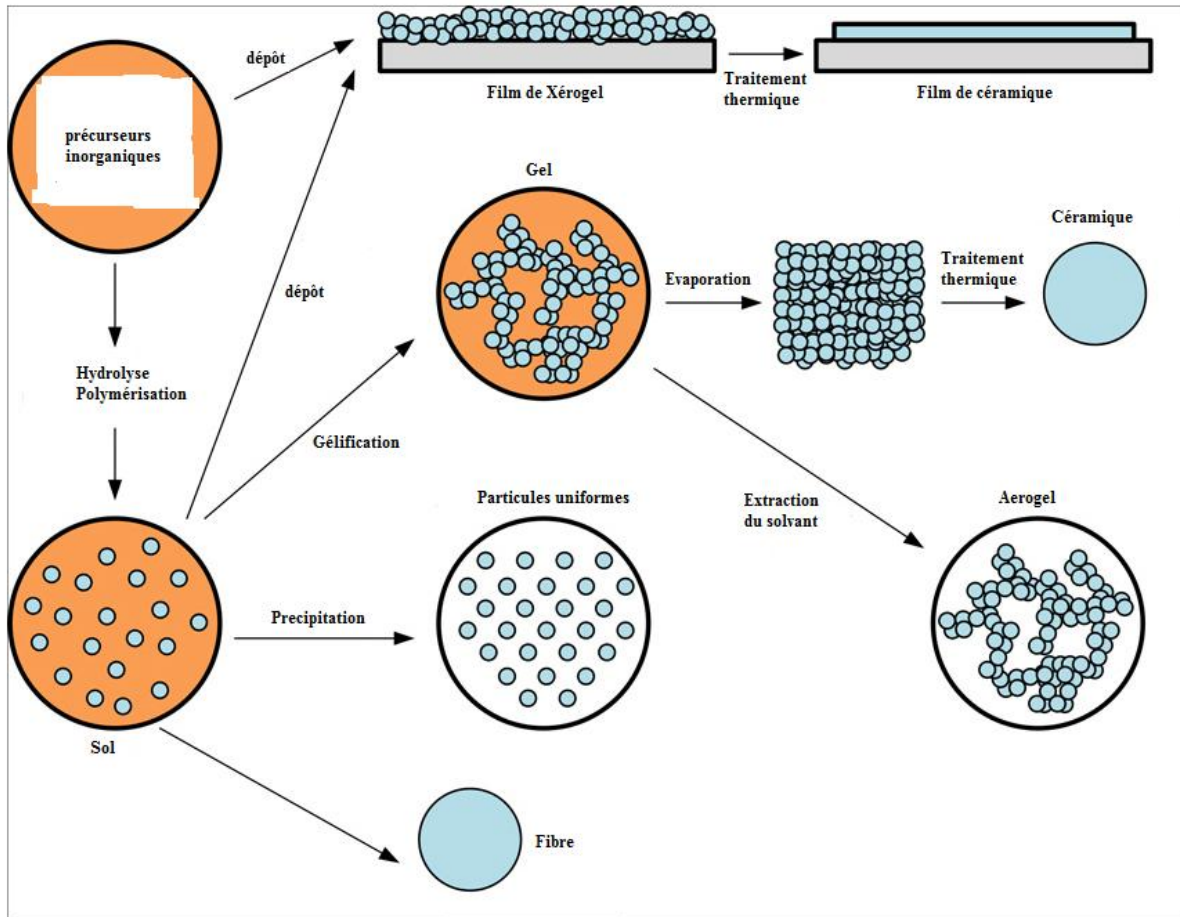


Figure II.2 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

La méthode sol-gel possède de nombreux avantages [20-22] :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins.
- Les pertes par évaporation sont minimisée, ainsi que la pollution de l'air.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

La méthode sol-gel a aussi des inconvénients :

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.

- La durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours.
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Coût des précurseurs très élevé.

b. La méthode Pechini

Cette méthode est dérivée de la méthode sol-gel aux citrates et fut brevetée en 1967 pour la fabrication de PZT et PMN pour condensateur [23]. Elle permet la création par polymérisation entre les citrates et un agent polymérisant, classiquement l'éthylène glycol, d'une résine polyester. Cet intermédiaire, offrant une meilleure dispersion des métaux, permet d'obtenir une plus grande homogénéité de la pérovskite après calcination. Cette voie de synthèse a été appliquée pour de nombreuses pérovskites différentes : LaAlO_3 [24], LaCoO_3 [25], LaFeO_3 [26], LaMnO_3 [27] et LaNiO_3 [28].

La méthode générale de ce type de synthèse est représentée figure II.3. Les étapes d'agitation et de chauffage sont différentes selon les types de pérovskites, de même que l'étape d'ajout de l'éthylène glycol.

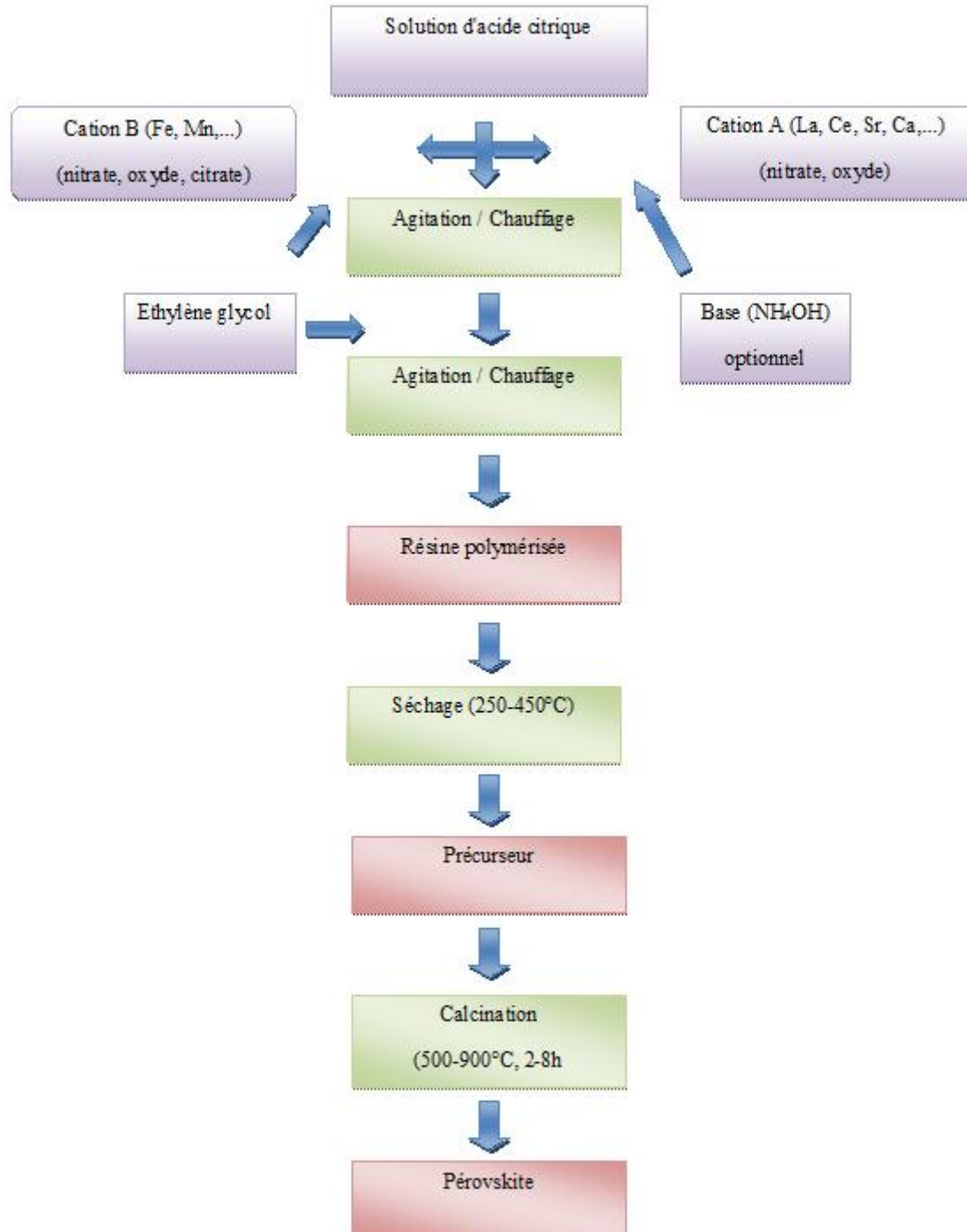


Figure II.3 : Diagramme général d'une synthèse par la méthode Pechini.

Le tableau II.1. donne les principales caractéristiques des poudres calcinées.

Tableau II.1 : Caractéristiques de différentes pérovskites obtenues par la méthode de Pechini.

Perovskite	Référence	Structure DRX	Taille des grains (nm, DRX)	Surface BET (m ² /g)
LaAlO ₃	[24]	Rhomboédrique (700°C-8h)	-	16
LaCoO ₃	[25]	Rhomboédrique (600°C-6h)	30-50	18-20
LaFeO ₃	[26]	Orthorhombique (550°C-6h)	30	-
LaMnO ₃	[27]	Rhomboédrique (700°C-6h)	30-50	-
LaNiO ₃	[28]	Rhomboédrique (750°C-2h)	14.5	-

II.1.3.b La méthode de Co-précipitation

Dans cette approche, les sels de métaux sont mis en contact directement en solution pour précipiter ensuite après évaporation du solvant ou ajout d'un agent précipitant.

Dans le cas de l'évaporation [29], les sels précurseurs, nitrates ou acétates, sont dissous dans l'eau et la recristallisation est effectuée par évaporation complète du solvant sous vide.

Dans le cas de l'utilisation d'un agent précipitant, celui-ci est ajouté aux précurseurs nitrés dissous en solution aqueuse. Une solution d'ammoniaque diluée (pH = 9, LaAlO₃ [30]) ou une solution de NaOH-Na₂CO₃ (Liu et al. [31], Wu et coll. [32], pérovskite type LaMnO₃) peuvent être utilisées, le précipité formé étant ensuite lavé à l'eau puis à l'éthanol avant séchage et calcination. Ces solides conservent une bonne surface spécifique à des températures de calcination élevées (tableau II.2).

La triméthylamine, utilisée comme agent précipitant avec le méthanol comme alcool de lavage [33], permet de diminuer les impuretés carbonées. Une corrélation entre la température d'apparition de la pérovskite et la taille des ions de substitution apparaît [31], celle-ci augmentant avec la taille de l'ion A ($\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$) ce qui se traduit par une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la surface spécifique.

Tableau II.2 : Caractéristiques de pérovskites préparées par coprécipitation à l'aide d'un agent de précipitation.

Référence	Pérovskite	Calcination	Taille de grain (nm)	Surface BET (m ² /g)
[30]	LaAlO ₃	700-800°C	50	-
[31]	La _{1-x} A _x MnO ₃ (A = Sr, Ca, Ba)	700-1200°C	18-200	0,1-47
[32]	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	900	-	23

II.1.3.c Microémulsion

Cette technique a été mise en œuvre par Giannakas et Coll. [34] pour la préparation des pérovskites LaFeO₃ et LaMnO₃. Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure de d'hexa-décyltriméthylammonium/butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajoutée une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible (microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bicontinue : Eb). Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage. Le tableau II.3 regroupe les caractéristiques des diverses pérovskites obtenus par cette méthode.

Tableau II.3 : Caractéristiques et activité des pérovskites préparées par la méthode microémulsion.

Précurseur/méthode		Calcination 650°C-4h	Calcination 800°C-4h	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)
Er	LaMnO ₃	Résidu de La ₂ O ₃	Phase Cristalline pure	24	83
	LaFeO ₃	Phase Cristalline pure		30	67
Eb	LaMnO ₃	Résidu de La ₂ O ₃		12	166
	LaFeO ₃	Phase Cristalline pure		14	143

II.1.3.d Synthèse par combustion

Cette méthode repose sur la combustion du précurseur pour former la phase pérovskite [35]. 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 [35] ou nécessiter une calcination supplémentaire. Le tableau II.4 rapporte les caractéristiques des diverses pérovskites obtenus par cette méthode.

Dans le cas de la synthèse $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ /saccharose, une phase pérovskite pure, avec une taille de particules comprise entre 10 et 20 nm, est obtenue si une quantité suffisante de combustible est ajoutée (saccharose / pérovskite = 4/1 rapport molaire). La combustion est relativement courte (1h) et les températures atteintes comparables à celles utilisées en méthode sol-gel avec un maximum de 710°C (T moyenne > 600°C).

Tableau II.4 : Caractéristiques et activité des pérovskites par combustion.

Auteur	Pérovskite	Combustible	Calcination	Taille des grains (nm)	Phase	Surface BET
Prabhakaran	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Saccharose	600-700°C	10-20	Phase cristalline	
Bansal	$\text{A}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (A= Sm, La)	Glycine	1000-1200°C	12-50	Phase cristalline	
Wang	LaFeO_3	Glycine	530°C	95	Phase cristalline	7.9
Guo	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Acide citrique	600°C	50-60	Phase cristalline	
Clivera	LaMnO_3	Urée	750°C			13.4

II.1.3.e Hydrolyse de flamme

Cette méthode est basée sur la nébulisation de la solution aqueuse des précurseurs (préférentiellement des nitrates ou des acétates) [36]. En modifiant certains paramètres comme la température de flamme au niveau du nébuliseur, le temps de séjour à haute température, la concentration et le débit de la solution, il est possible de moduler les propriétés des pérovskites [36]. Les domaines cristallins obtenus par cette méthode sont de tailles comprises entre 20 et 60 nm, et les particules élémentaires forment des agglomérats de

tailles comprises entre 100 et 500 nm. Les surfaces spécifiques sont relativement élevées, et peuvent atteindre 30 m²/g.

II.1.3.f Séchage à froid (Freeze Drying)

Le séchage à froid permet d'obtenir une homogénéité du précurseur mixte supérieure à celle obtenue avec les méthodes précédemment décrites. L'idée est de refroidir rapidement la solution dans laquelle les précurseurs ont été mis en solution, de manière à conserver son homogénéité initiale. Le solvant est ensuite évaporé à froid sous vide et les cristaux obtenus sont ensuite calcinés jusqu'à cristallisation de la phase pérovskite. La surface obtenue par Johnson et al [37], pour une série de composés La_{1-x}B_xMnO₃, varie entre 20 et 30 m²/g.

II.1.3.g Séchage par atomisation (Spray Drying)

Le séchage par atomisation permet d'accélérer la vitesse d'évaporation du solvant par pulvérisation - séchage de la solution contenant les précurseurs. Après calcination, des solides présentant des surfaces spécifiques comprises entre 10 et 20 m²/g [38] sont obtenus. Différentes variantes à ce mode de synthèse permettent d'augmenter considérablement la surface spécifique. Ainsi, l'ajout d'un additif (NH₄NO₃) permet une augmentation conséquente de la surface spécifique, qui peut atteindre presque 50 m²/g [39].

II.2 Méthodes de caractérisations

II.2.1 Diffraction des rayons x (DRX)

II.2.1.a Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D 8 utilisant la radiation K α 1-K α 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 β du cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA} ; \quad \lambda_{K\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$$

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 [θ -2 θ]. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT. [40].

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). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$, (figure II.4).



Figure II.4 : Diffractomètre de type : BRUKER –D8.

II.2.1.b Principe de fonctionnement

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- Nature électromagnétique des rayons X.

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2Å°. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous.

En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme f_e . f_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j \cdot e^{iQr} dV(r) \quad (\text{II.1})$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égale au nombre d'électrons Z. Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Ce phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougent autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient, pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \cdot \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp(i2\pi(hX_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

N_j : nombre d'atomes dans le réseau

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

$\exp\left(-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right)$: transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

B_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp(i2\pi(hX_j + ky_j + lz_j))$: phase des ondes diffusées avec :

x_j, y_j, z_j coordonnées réduites de l'atome j et hkl indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. Il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille. En pratique une difficulté majeure rend la résolution de structure plus laborieuse : seul le module du facteur de structure est accessible par l'expérience, la phase de F_{hkl} reste inconnue, c'est le problème de l'indétermination de phase.

II.2.1.c Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

- Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées.

- L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$.

II.2.1.d Principe d'obtention des spectres

On définit un plan de diffraction comme le plan formé par le faisceau incident et celui diffracté. Un plan d'atomes diffractera si l'angle θ du faisceau incident satisfait la condition de Bragg donnée par l'équation II.3.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans diffractants, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X incidents (figure II.5).

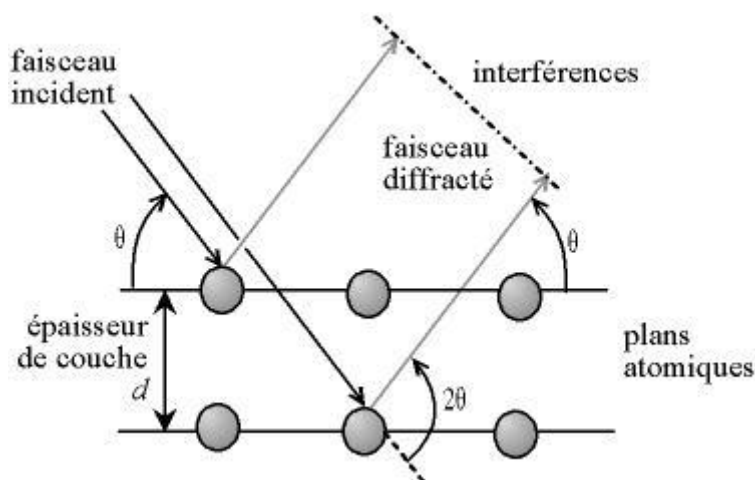


Figure II.5 : Loi de Bragg - Conditions d'interférences constructives.

On appelle \vec{n}_s la normale à la surface et \vec{n}_p la normale aux plans diffractants définis par les faisceaux incident et diffracté. L'angle ω correspond à l'angle que fait le faisceau incident avec l'intersection du plan de diffraction et la surface de l'échantillon. θ est l'angle entre le faisceau incident et l'intersection du plan de diffraction et des plans diffractants. Ψ est l'angle que fait \vec{n}_s avec le plan de diffraction. Enfin, ϕ est l'angle associé à la rotation du goniomètre supportant l'échantillon autour de la direction de \vec{n}_s .

Plusieurs configurations de mesures sont alors possibles en fonction des plans étudiés :

- Si les plans diffractants sont parallèles à la surface, on se place en configuration symétrique avec $\theta = \omega$ et $\Psi = 0$.
- Si les plans ne sont pas parallèles à la surface, on utilise la configuration asymétrique soit en découplant les mouvements de l'échantillon et du détecteur avec $\theta \neq \omega$ et $\Psi = 0$, soit en inclinant le porte échantillon de façon à ramener les plans diffractant dans les conditions de Bragg avec $\theta = \omega$ et $\Psi \neq 0$ (figure II.6).

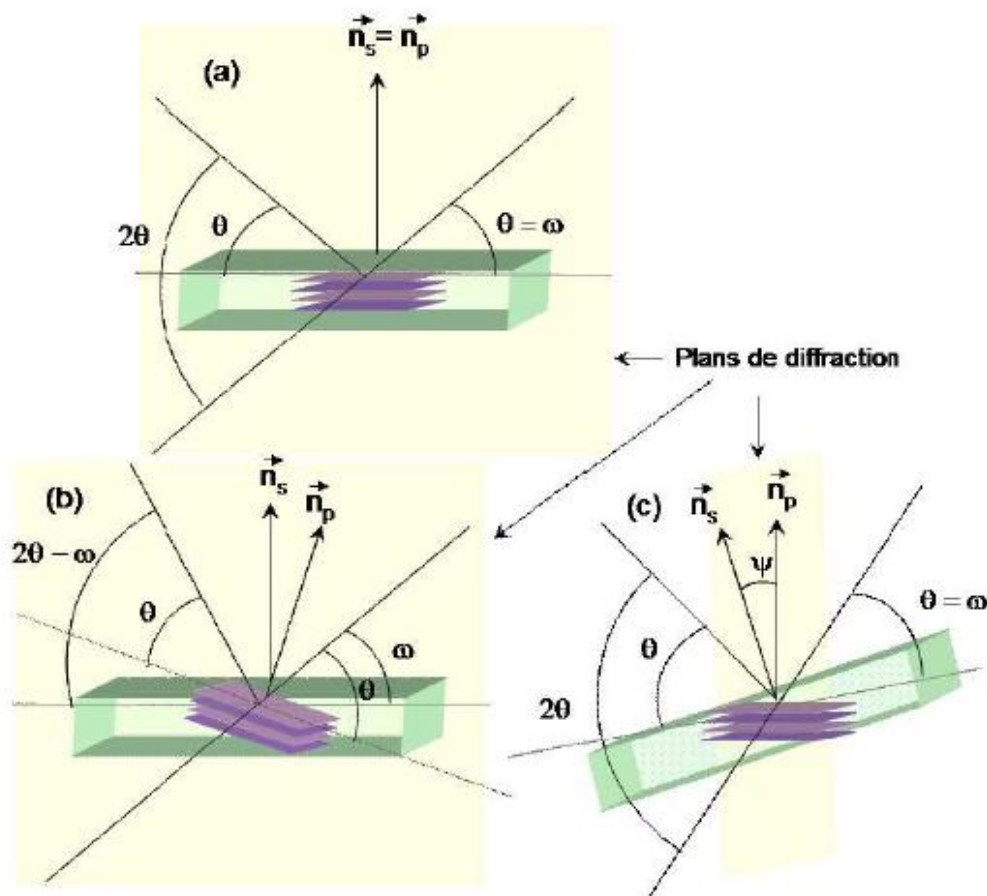


Figure II.6 : Représentation des configurations (a) symétriques, (b) asymétrique avec $\theta \neq \omega$ et $\Psi = 0$, (c) asymétrique avec $\theta = \omega$ et $\Psi \neq 0$.

Les diffractomètres utilisés dans le laboratoire au cours de ma thèse sont des montages de type Bragg-Brentano en configuration asymétrique en θ - θ (mouvement du faisceau et du détecteur) et θ - 2θ (mouvement de l'échantillon et du détecteur) (figure II.7).

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, " BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2}=1.54443 \text{ \AA}$), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA.

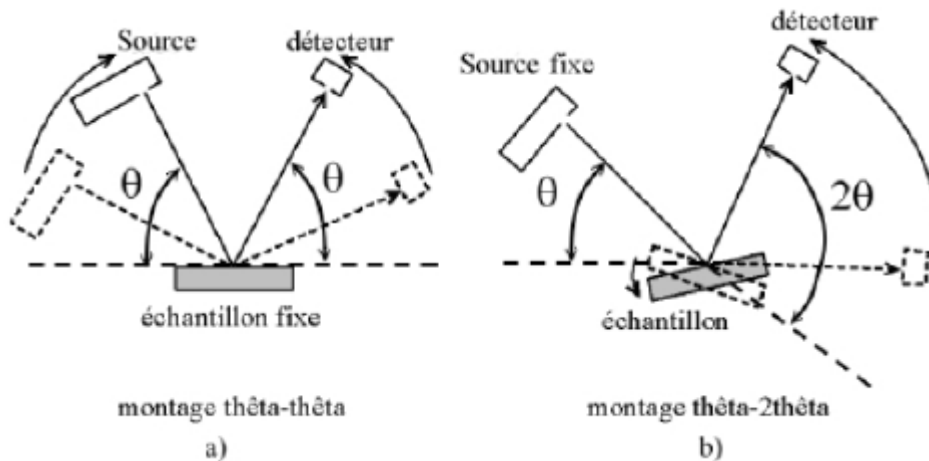


Figure II.7 : Schéma des montages Bragg-Brentano.

II.2.1.e 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 \AA 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 [41]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

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

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

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

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

II.2.2 Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure II. 8).

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

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



Figure II.8 : Appareil TG: 70/217Thristor-Power supplylinse.

II.2.3 Analyse Granulométrique

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particule) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de Diffraction (Figure II.9). 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.

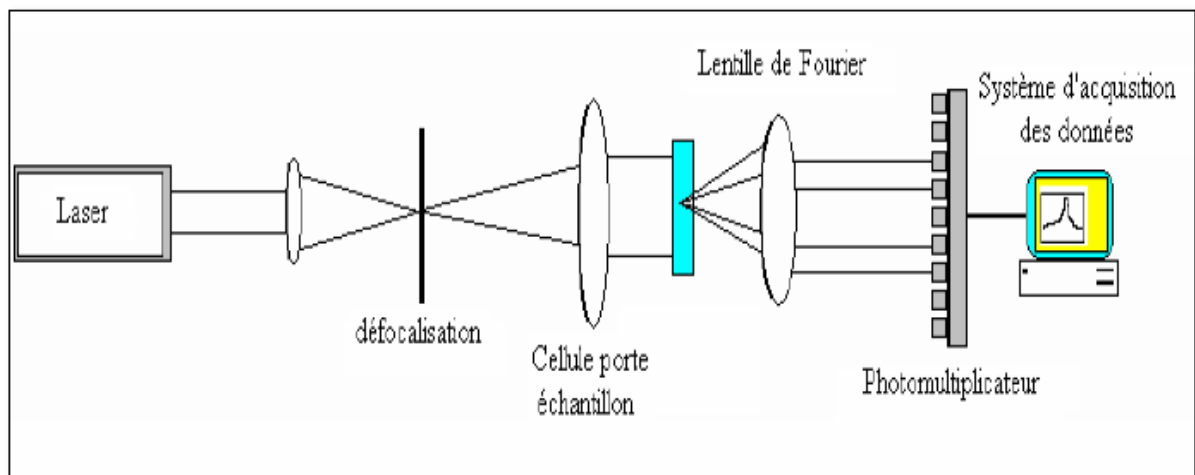


Figure II.9 : Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser.

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'une granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (figure II.10). L'analyse permet la détermination de la répartition Granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 500 μm .

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

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



Figure II.10 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

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

Deux types de déformations sont observés pour les vibrations : les élongations de liaisons appelés vibration de valence ou *stretching* et les vibrations de déformation ou *bending* correspondant à des changements d'angles de liaisons.

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

$$T_r = I / I_0$$

(II.5)

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier **FTIR-8400s** (Figure II-11), sur un spectromètre **PYE UMCAM PHILIPS**, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm⁻¹. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.11 : FTIR-8400s.

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. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des électrons avec l'échantillon. La figure (II.12) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

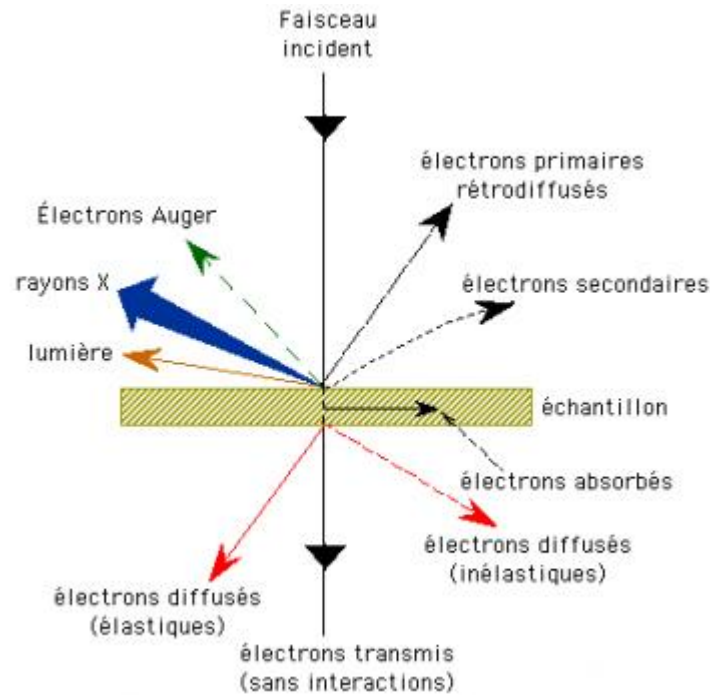


Figure II.12 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (Figure II. 13). Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. L'or est l'un des éléments qui

présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega / m$). Il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. En revanche, L'or absorbe beaucoup les rayons X, ce qui le rend inutilisable dans le cadre d'étude par microanalyse X. Dans ce cas, il est fréquent d'utiliser l'élément carbone qui a une forte résistivité ($\rho = 0.35\Omega / m$), mais qui est peu absorbant pour rayons X.

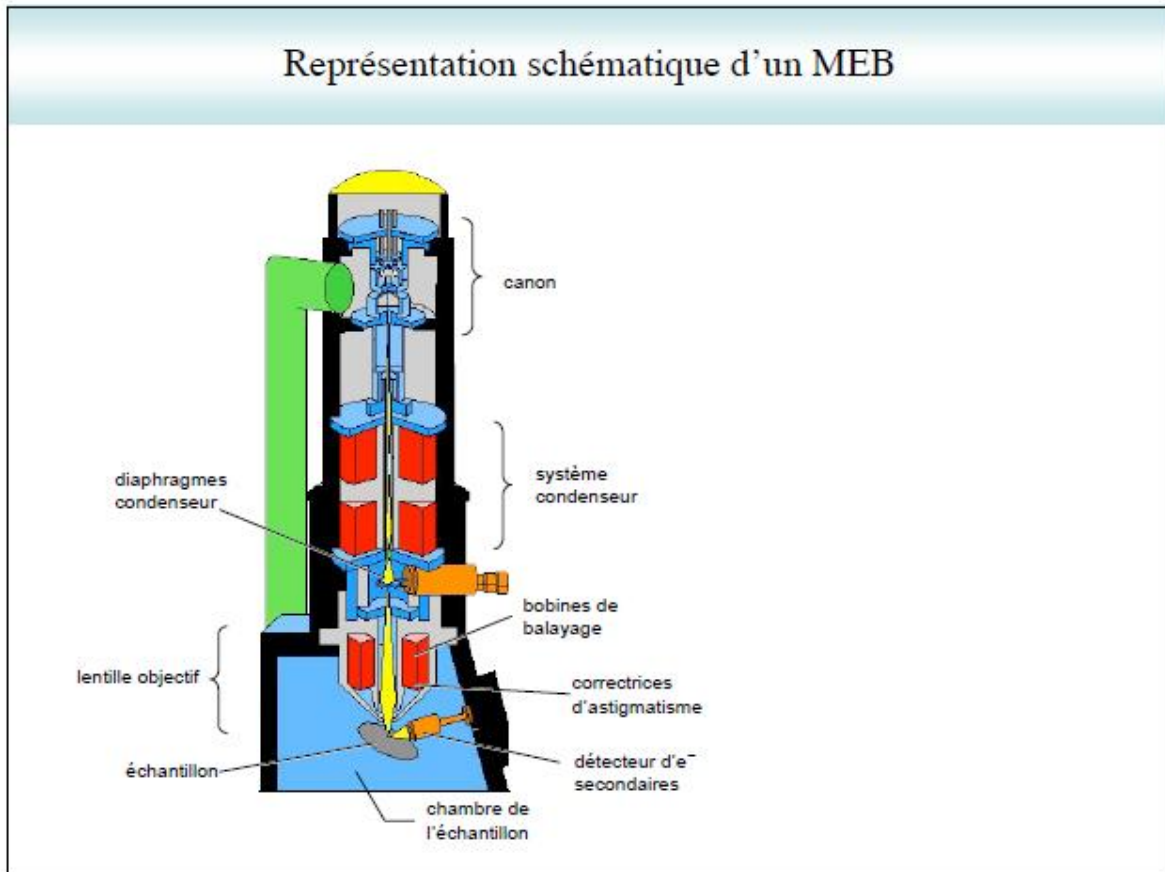


Figure II.13 : Représentation schématique d'un MEB.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure II.14). [42-43].



Figure II.14 : MEB JEOL JSM.6390L.

II.2.6 Mesure de la texture

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

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique S_{BET}
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

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

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un porosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à

établissement d'un équilibre. La quantité (v) de gaz absorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre (P), de la température (T), de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77 K et le gaz est de l'azote comme précisé ci dessus.

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

La surface spécifique S_{BET} des matériaux a été mesurée par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (-196 ° C) en utilisant un Quantachrome NovaWin2 (1994-2006 Quantachrome Instruments version 2.2) (figure II.15).



Figure II.15 : Quantachrome NovaWin2 (1994-2006 Quantachrome Instruments version 2.2).

II.2.6.a Porosité et surface

- Surface spécifique S_{BET}

La surface S_{BET} , exprimée en m^2/g , correspond à la surface totale externe des grains et à la surface interne des pores. Cette surface est usuellement mesurée à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K.

La détermination de la surface spécifique par volumétrie d'azote à 77 K est une technique très utilisée. Un poids connu d'échantillon de catalyseur est placé dans une cellule de verre et installé dans l'analyseur. Des volumes précis d'azote sont appliqués sur le catalyseur en mesurant la pression à l'intérieur de la cellule expérimentale. De cette façon une isotherme d'adsorption est obtenue. Pour la détermination de la surface spécifique, les valeurs de $p/p_0 < 0,3$ sont suffisantes. Cette région de l'isotherme, connue comme la région linéaire, est alors analysée en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmet-Teller) :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.6})$$

V : volume chimisorbé (cm^3/g)

V_m : volume de la monocouche (cm^3/g)

P : pression d'équilibre

P_0 : pression de vapeur saturante

C : constante BET caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat-adsorbant, avec $C = e^{\frac{(E_a-E_l)}{RT}}$ avec E_a énergie d'adsorption et E_l de liquifaction.

Le tracé de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ permettant d'accéder aux constantes C et V_m .

La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot V_m \cdot N_a \cdot \frac{10^{-20}}{m \cdot V_M} \quad (\text{II.7})$$

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad (\text{II.8})$$

σ : 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 de la monocouche (cm^3/g).

V_M : Volume molaire de l'adsorbant (cm^3/mol)

ρ : masse volumique réelle (g/m^3).

- Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda [44] ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{II.9})$$

r_p : Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P . Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation II.9, il faut préalablement poser quelques conditions :

premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P / P_0 prises sur l'isotherme de désorption.

- Les différents types d'isothermes

Brunauer et col [45] ont classé les différents isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles, notées I à V dans la figure II.16. Cette classification a été réemployée depuis dans de nombreux articles étudiant ces phénomènes d'adsorption de gaz par un solide.

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5 nm.
- les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.
- Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter des hystérésis qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2,5 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

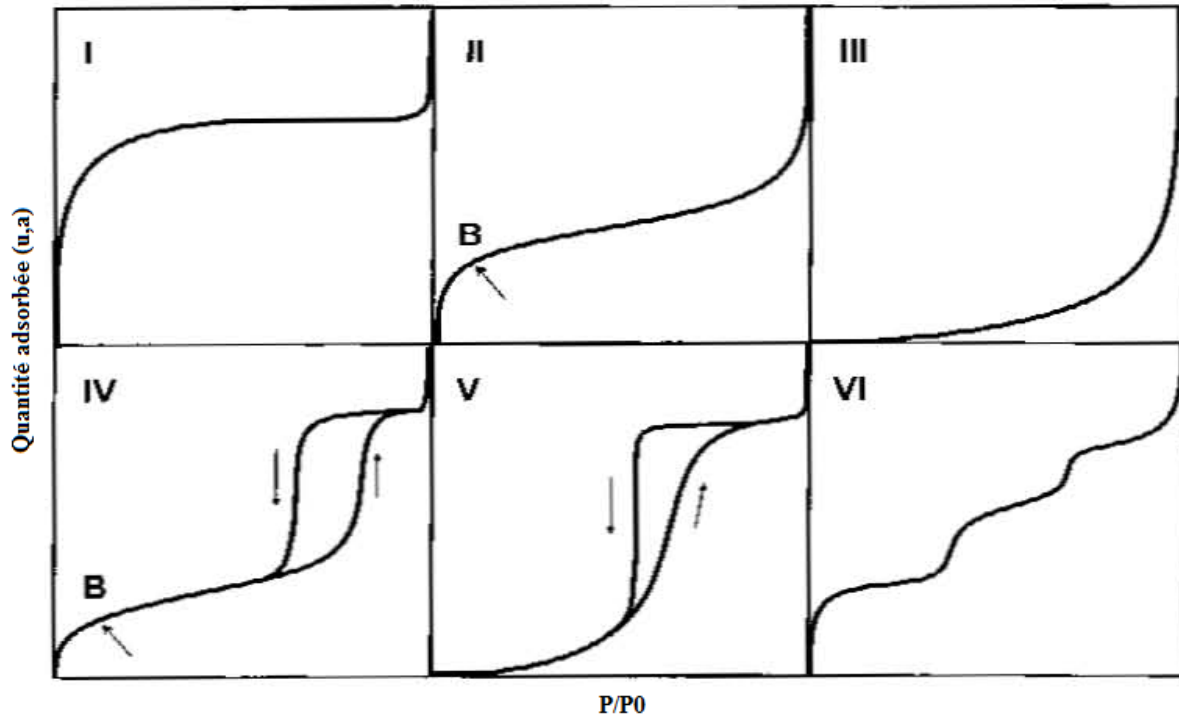


Figure II.16 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

- L'isotherme d'adsorption de type VI présente des "marches". Cette isotherme est observée dans le cas de formation de couches adsorbées successives sur des surfaces énergétiquement homogènes.

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

II.3 Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.3.1 Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

II.3.1.a Etude par voltammétrie cyclique à balayage de potentiel

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [46]. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions

chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil **volta lab 40 PGZ 301** figure (II-17) ci-dessous.



Figure II.17 : Voltalab 40 PGZ 301.

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

Comme illustré sur la Figure II.18, elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

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

$$E = E_i \pm rt \quad (\text{II.10})$$

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

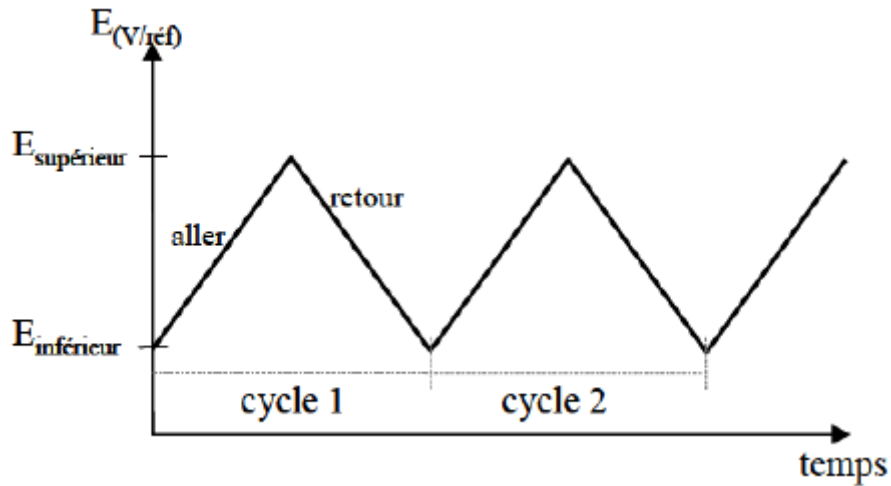


Figure II.18 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

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

Sur la figure II.19. Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

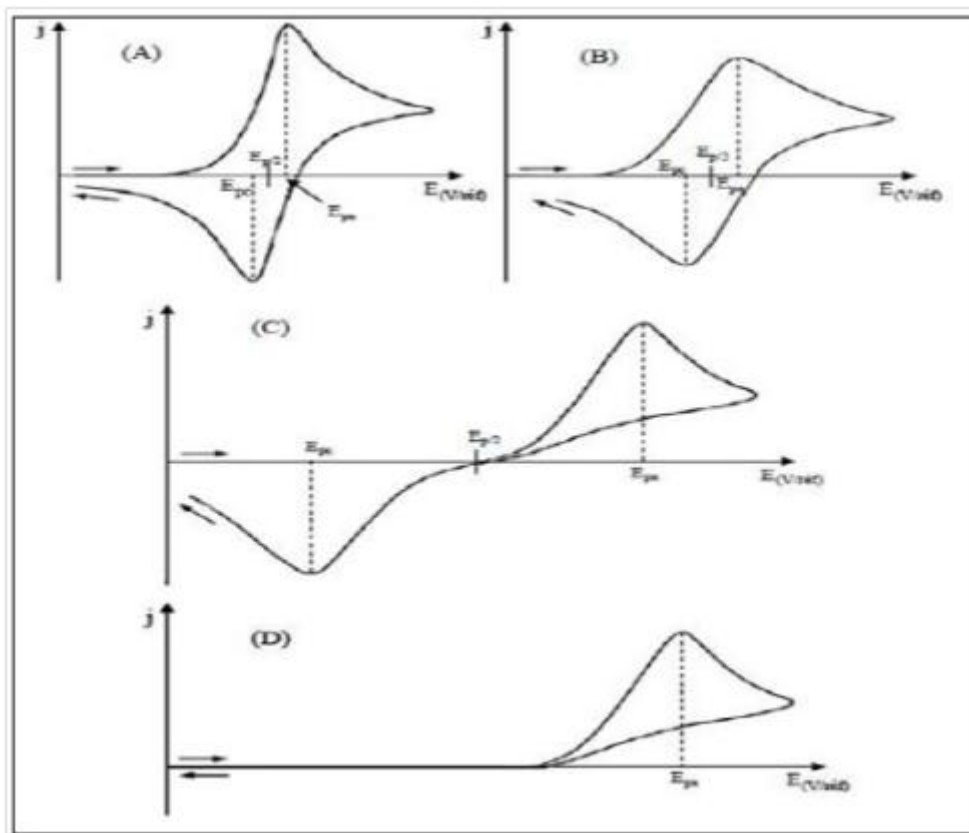


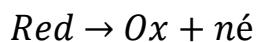
Figure.II.19 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible (A), quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible (D).

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

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

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

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



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

II.3.1.b Système réversible

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (**I-9**) qui, combinée aux équations de Butler-Vollmer (**I-14 et I-15**), permet d'obtenir l'expression de la densité de courant du pic (j_{pa}) :

$$J_{pa} = 0.4463 \left[\frac{F^3}{RT} \right] \eta^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (II.11)$$

Ce qui donne à 25°C :

$$J_{pa} = (2.69 \cdot 10^5) \cdot \eta^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (II.12)$$

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

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

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \cdot \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \cdot mv \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.13})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés par la présence d'un pic anodique et du pic cathodique correspondant (Figure II.19, cas A). Les potentiels des deux pics, **E_{pa}** et **E_{pc}**, permettent de remonter à la valeur de potentiel standard apparent du couple considéré :

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{II.14})$$

Enfin, si le produit formé à l'électrode est stable et en considérant une vitesse de balayage suffisamment élevée pour négliger la rétrodiffusion de cette espèce de l'interface vers le cœur de la solution, alors le rapport en valeur absolue $\frac{j_{pa}}{j_{pc}}$ est égal à 1.

II.3.1.c Système irréversible

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

$$J_{pa} = 0.4958 \cdot F \cdot D_{Red}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{Soit à } 25^\circ\text{C} : J_{pa} = (2.99 \cdot 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage des potentiels.

Selon la relation de Nicholson et Shain :

$$E_{pa} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_{Red}^{\frac{1}{2}}}{K^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F r}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec : } |E_p - E_{p/2}| = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} \cdot mv \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.18})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (Figure II.19, cas D), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (Figure II.19, cas C).

II.3.2 Etude par Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macro électrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [47].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I_{(t)} = nFAC_R \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad (\text{II.19})$$

I : courant (A);

t : temps (s) ;

n : nombre d'électrons échangés (mol) ;

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

A : surface de l'électrode (cm²) ;

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

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

Comme illustré sur la figure II. 20, ci-dessous, un exemple de chronoampérométrie.

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (\text{II.20})$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces Oxydées ou réduites (**I.10**). La Chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

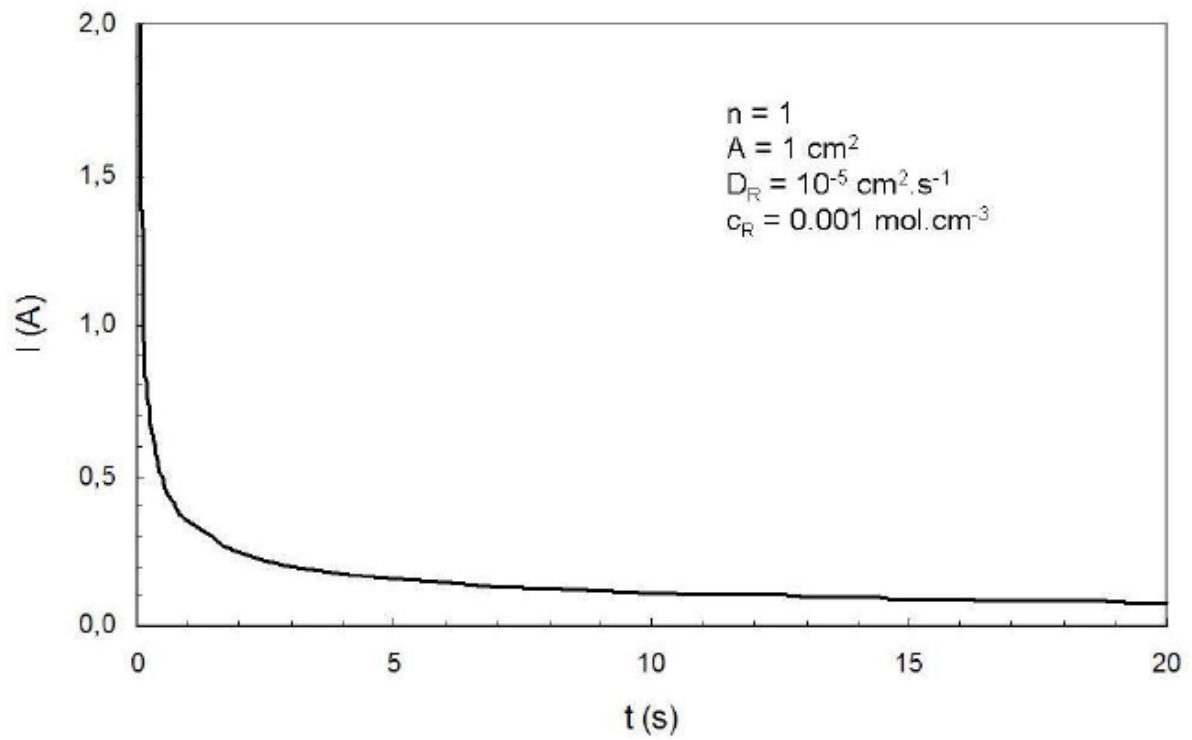


Figure II.20 : Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell.

Références bibliographiques

- [1]. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazo, *Chem. Lett.*, (1985) 1743.
- [2]. L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.*, 29 (1986) 303.
- [3]. M. Panneerselvam, K. J. Rao, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 596.
- [4]. N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 4446.
- [5]. J. Ding, X. Lu, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B.*, 171 (2010) 31.
- [6]. Y. Zhu, Y. Sun, X. Niu, F. Yuan, H. Fu, *Catal. Lett.*, 135 (2010) 152.
- [7]. C. Fu, W. Cai, L. Zhou, H. Chen, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 9444.
- [8]. B. S. Barros, D. M. A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A*, 378 (2010)69.
- [9]. J. Wang, X. Junmin, W. Dongmei, N. Weibeng. *Sol. St. Ion*, 124 (1999) 271.
- [10]. Q. Zhang, F. Saito, *J. All. Comp.*, 297 (2000) 99.
- [11]. S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 345.
- [12]. X. Junmin, J. Wang, T. Weisang, *J. All. Comp.*, 308 (2000) 139.
- [13]. F. Zheng, J. Chen, X. Wan Li and M. Chen, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3498.
- [14]. P. Colomban, *Ceramics Intern*, p. 15-23, 1989.
- [15]. P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and Surface Chemistry* Marcel Decker, New-York, 1997.
- [16]. H. B. Weiser, *A textbook of colloid Chemistry*, Wiley, New-York, p. 2-4, 1949.
- [17]. W. Turner, *Ceramic Bulletin*, vol. 70, n°9, 1991.
- [18]. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *New J of Chem.*, Vol. 14, p. 513, 1990.
- [19]. C. J. Briker and G. Sherrer. *Sol-Gel Science, Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, Sandiego, 1989.
- [20]. J. D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 48, p. 1-10, 1982.
- [21]. J. D. Mackenzie. (*Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*), edited by L. L. Hench and Ulrich (*Wiley, New York*, 1984).
- [22]. C. R. Cho, M. S. Jang, S. Y. Jeong, Y. B. Kim. *Cryst. Res. Technol.* vol.28, n°8, p. 1085-1092, 1993.
- [23]. M. P. Pechini, no. 3330697 (1967).
- [24]. M. Kakihana, T. Okubo, *J. Alloys Compd.*, 266 (1998) 129.
- [25]. M. Popa, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 251.
- [26]. M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 437.
- [27]. M. Popa, J. Franchetti, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 135.

- [28]. N. Thi Hong Le, J. M. Calderon-Moreno, M. Popa, D. Crespo, L. Van Hong, N. Xuan phuc, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 403.
- [29]. M. E. Pirez, Thèse de Doctorat, 2004, LCL, Université Lille 1.
- [30]. W. Li, M. W. Zhuo and J. L. Shi, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 365.
- [31]. Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 89 (2002) 213.
- [32]. X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199.
- [33]. C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel, *Catal. Today*, 50 (1999) 247.
- [34]. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Appl. Catal., B*, 49 (2004) 147.
- [35]. K. Prabhakaran, Jorly Joseph, N. M. Gokhale, S. C. Sharma and R. Lal, *Ceram. Int.*, 31 (2005) 327.
- [36]. R. A. M. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Formi, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 130 (200) 197.
- [37]. D. W. Jr. Johnson, P. K. Gallagher, F. Schrey, W. W. Rhodes, *Ceramic Bull*, 55 (1976) 520.
- [38]. J. Kirchnerova, D. Klvana, *Sol. St. Ion*, 123 (1999) 307.
- [39]. H. Imai, K. Takami, M. Naito, *Mater. Res. Bull*, 19 (1948) 1293.
- [40]. R. Ouhes, *Eléments de Radiocristallographie* (1984).
- [41]. R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 169.
- [42]. J. P. Eberhat, *Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris*. Dunod.(1997).
- [43]. J. Lynch, *Analyse physicochimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation*, p133-136, Cambridge, (2001).
- [44]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380, (1951).
- [45]. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
- [46]. Reys. *Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie*, thèse matériaux. Institut national de science appliquée, 1992. p 240.
- [47]. H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

physico-chimiques

des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$

$(0 \leq x \leq 0.15)$

III.1 Introduction

La synthèse traditionnelle de poudres $LaAlO_3$ à partir de poudres d'oxydes mixtes stoechiométriques nécessite habituellement une température supérieure à 1500 °C [1]. Ce procédé de réaction à l'état solide présente plusieurs inconvénients, tels que la température de réaction élevée, grande taille de particules, l'homogénéité chimique limitée et une faible capacité de frittage. Divers procédés chimiques à basse température (700-900 °C) ont évolué pour la préparation des poudres homogènes et plus fines telles que la co-précipitation [2], sol-gel [3], technique aerosol-furnace [4] et la voie citrate-combustion [5]. Le but de notre travail est de synthétiser des oxydes mixtes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ avec une pureté élevée à (700-900 °C) et des poudres plus fines avec une surface spécifique élevée. Pour atteindre cet objectif, la méthode sol-gel a été utilisée. Dans ce chapitre, les oxydes mésoporeux $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) nanopoudres ont été synthétisés par procédé sol-gel. Les propriétés de ces poudres ont été caractérisées par différentes techniques analytiques, y compris thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle, diffractométrie aux rayons X, spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, analyse Brunauer-Emmett-Teller et analyse Barrett-Joyner-Halenda et la Voltammétrie Cyclique afin de rationaliser le comportement électrochimique des matériaux.

III.2 Préparation des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ par voie sol-gel

Les séries de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pérovskites ($0 \leq x \leq 0.15$) ont été synthétisées par le procédé sol-gel utilisant de l'acide citrique comme agent complexant. $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (pureté 99,99 %), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (pureté 98 %) et $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté 98,5 %) sont dissoutes dans de l'éthanol absolu. Ensuite, une solution d'acide citrique (pureté 99,5 %) dans l'éthanol a été ajoutée à la solution de métal. Le rapport acide citrique / ions métal a été fixé à **2.1: 1** et la quantité totale d'éthanol utilisée a été choisie pour atteindre une concentration de **15 g / L** de l'oxyde mixte finale (tableau III.1). La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné pendant 6 heures dans un four électrique à une température de 800 °C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La figure III.1 montre l'organigramme de la synthèse de ces oxydes.

Tableau III.1: Quantités des nitrates de métaux (g) et la quantité totale d'éthanol (ml) pour une concentration de 15 g / L de l'oxyde mixte finale.

Oxydes	$m_{(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}$ (g)	$m_{(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)}$ (g)	$m_{(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)}$ (g)	$m_{(C_6H_8O_7 \cdot H_2O)}$ (g)	V(EtOH) (ml)
$LaAlO_3$	4,33	3,75	0	4,41	143
$La_{0,95}Mg_{0,05}AlO_3$	4,11	3,75	0,128	4,41	121
$La_{0,9}Mg_{0,1}AlO_3$	3,9	3,75	0,26	4,41	117
$La_{0,85}Mg_{0,15}AlO_3$	3,68	3,75	0,38	4,41	113

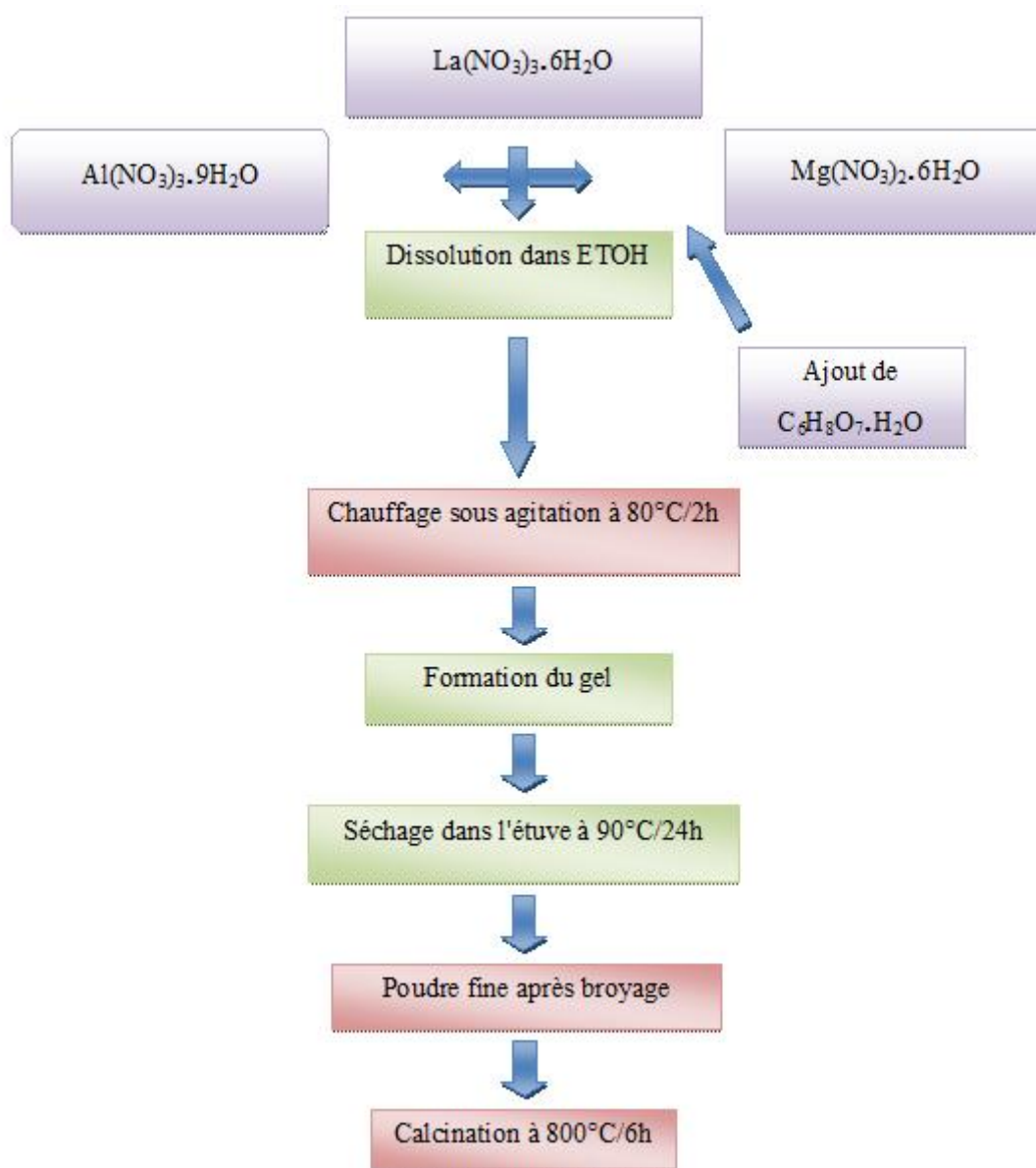


Figure III.1 : Organigramme de synthèse des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.

III.3 Caractérisations physico-chimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$

III.3.1 Analyse thermique (A.T.G – A.T.D)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) ont été utilisées pour évaluer les conditions optimales pour la calcination. Les analyses thermogravimétriques, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min, montrent que, pour une masse initiale de 50 mg de l'oxyde $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ (figure III.2), la perte de poids se produit en quatre étapes principales. La première étape correspond à une perte d'eau est indiquée par un large pic endothermique à environ 120 °C sur la courbe ATD. La seconde étape de perte de poids à la plage de température de 180-340 °C associée à un pic fortement exothermique et un faible pic exothermique peut être attribuée à la décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique et une partie des nitrates [6]. Le changement exothermique a eu lieu à 340-500°C est due à l'oxydation de la matière organique et l'élimination des groupes nitrate [7]. Les deux pics exothermiques successifs qui ont lieu à 650-820 °C correspondent probablement à l'oxydation / décomposition des ions carbonates complexes et la formation de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ cristallin, respectivement. Un gain de poids faible entre 700 et 800 °C a été observée. Ceci est probablement dû à l'absorption de l'oxygène de l'air [8].

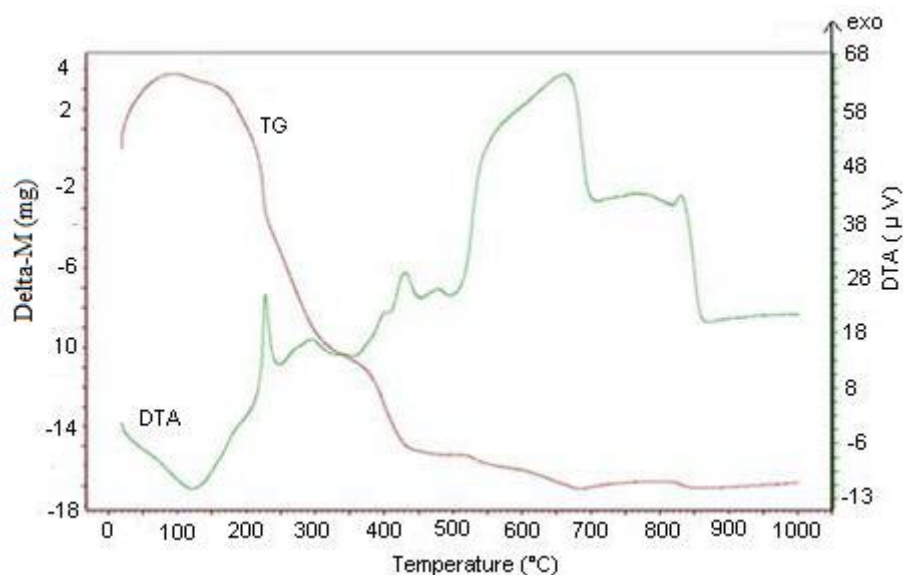


Figure III.2 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de l'oxyde $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$.

III.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

III.3.2.a Détermination des paramètres de maille

Les échantillons élaborés, sous forme de nanopoudres, ont été caractérisés par diffraction de rayons X à la température ambiante. L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. La figure III.3 montre le diagramme de diffraction de rayons X réalisé dans le domaine angulaire de 10 à 80 degrés 2θ ; le temps de comptage est de 2 seconde avec un pas de 0,03 degrés 2θ . L'affinement des paramètres de maille est obtenu à l'aide du logiciel celref. D'après analyse du diagramme de diffraction (figure III.3), et comparaison avec un diagramme standard de $LaAlO_3$, on voit bien que le $LaAlO_3$ obtenu à 800 ° C, cristallise dans une pure phase pérovskite de structure rhomboédrique (carte JCPDS 31-0022) ayant un groupe spatial $R3m$ (n° 160), avec les paramètres de maille $a = b = 5.364$ Å et $c = 13.11$ Å. Donc, tous les pics de diffraction dans ces diffractogrammes peuvent être attribués à la structure rhomboédrique de $LaAlO_3$ qui confirment que la concentration de dopage n'a aucune influence sur la formation de la phase cristalline.

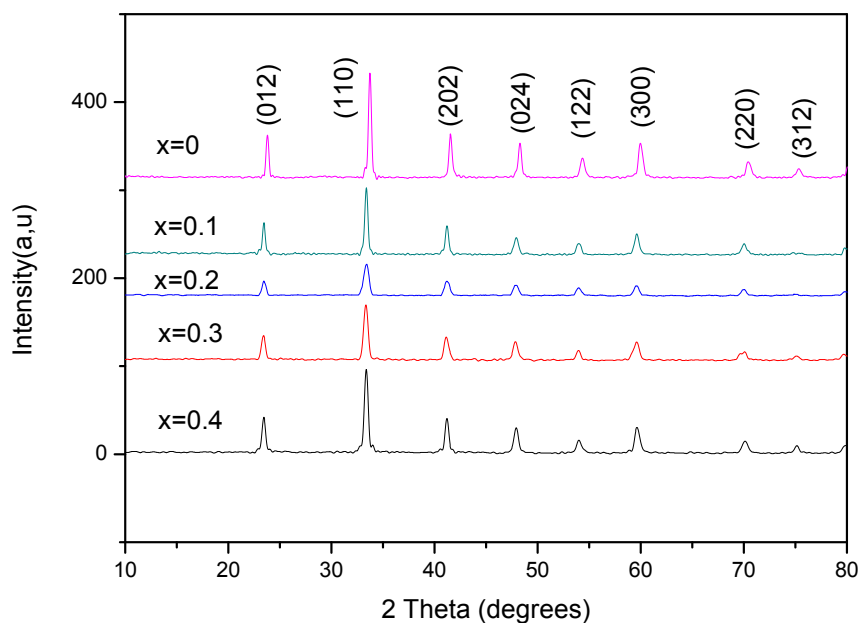


Figure III.3: Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été déterminés à partir de la distance entre les plans réticulaires d_{hkl} principaux en utilisant la relation suivante [9]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.1})$$

$$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

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

h, k, l : les indices de Miller.

Les paramètres de maille des différents échantillons sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les paramètres de maille des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Oxyde	a(Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaAlO ₃	5.360	13.110	326.22
La _{0,9} Mg _{0,1} AlO ₃	5.367	13.151	328.06
La _{0,8} Mg _{0,2} AlO ₃	5.372	13.167	329.11
La _{0,7} Mg _{0,3} AlO ₃	5.372	13.167	329.11
La _{0,6} Mg _{0,4} AlO ₃	5.372	13.167	329.11

Comme on le voit dans le tableau III.2, le volume de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ augmente avec la teneur en Mg dans la plage de composition $0 \leq x \leq 0.2$. Les variations des paramètres de maille et de volumes ne sont pas observées à $x \geq 0.2$, ce qui nous ramène à chercher la solubilité limite de la solution solide dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0.2$ avec un incrément de $x = 0.05$. La figure III.4 montre les diagrammes de diffraction de rayons X de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ et 0.15).

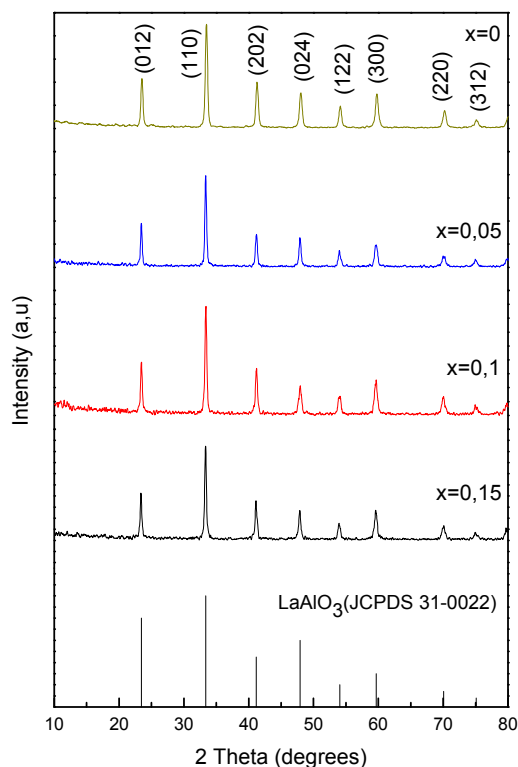


Figure III.4: Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

Les paramètres de maille sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les paramètres de maille des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

Oxyde	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$LaAlO_3$	5.360	13.110	326.22
$La_{0.95}Mg_{0.05}AlO_3$	5.366	13.130	327.35
$La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$	5.367	13.151	328.06
$La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$	5.372	13.166	329.10

La figure III.4 montre clairement que les raies de diffraction caractéristiques de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ sont décalés de façon continue vers des angles de diffraction plus bas avec l'augmentation de x. Comme on le voit dans le tableau III.3, le volume de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ augmente avec la teneur en Mg dans la plage de composition $0 \leq x \leq 0.15$. Ce résultat suggère que des ions Mg occupent les sites de Al dans le réseau cristallin de $LaAlO_3$. Ceci est probablement dû à la plus grande différence dans le rayon ionique entre Mg^{2+} et La^{3+} que celle entre Mg^{2+} et Al^{3+} ($r_{Al^{3+}} = 0.535 \text{ \AA} < r_{Mg^{2+}} = 0.72 \text{ \AA} < r_{La^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$) [10]. nous concluons que les additions de Mg peuvent seulement former une solution solide limitée et la

limite de solubilité est d'environ $x \leq 0.15$. Ceci est en bon accord avec un précédent travail sur $La_{1-x}Mg_xFeO_3$.

La figure III.5 montre les raies de diffraction des rayons X de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ calciné à 700-800 °C pendant 6 h. Après avoir été chauffée à 700 °C dans l'air, la poudre est quasi amorphe et est caractérisée par une ligne large continue. Les pics caractéristiques de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ sont apparus à 720 °C avec une faible intensité, ce qui signifie la transformation de la phase amorphe à la phase cristalline $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$. En plus de la phase pérovskite, quelques pics ont été identifiés à ressembler à celles de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS 01-071-5408) et d'oxyde de magnésium MgO (JCPDS 01-071-3631). Le chauffage du précurseur à 800 °C montre la présence de la phase pérovskite pure de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ et les diagrammes de diffraction sont en excellent accord avec la carte JCPDS 31-0022.

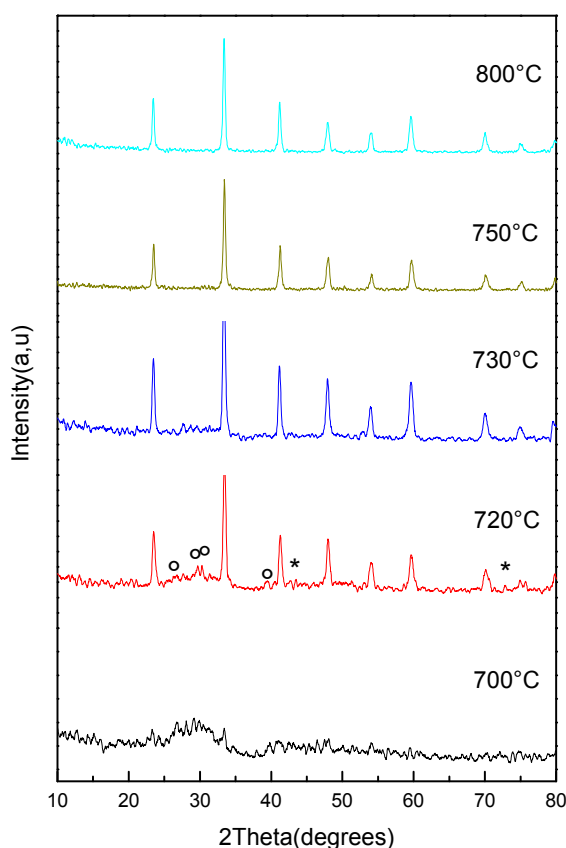


Figure III.5 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ en fonction de la température de calcination, (o) La_2O_3 ; (*) MgO .

III.3.2.b Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.4 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [11]:

$$D = (0.9\lambda/\beta \cos \theta) \quad (\text{III.2})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement, θ est l'angle du pic de diffraction, et β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radian).

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.

Echantillon	Position de la raie la Plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur β (rad)	Taille moyenne des Cristallites D (Å°)
LaAlO ₃	33,7719	0,004346	305.1731
La _{0,95} Mg _{0,05} AlO ₃	33,3688	0,004869	272.6479
La _{0,9} Mg _{0,1} AlO ₃	33,3919	0,005044	263.1978
La _{0,85} Mg _{0,15} AlO ₃	33,3546	0,005218	254.4200
La _{0,8} Mg _{0,2} AlO ₃	33,4214	0,006789	195.5226

La taille des cristallites obtenue à partir du diagramme de diffraction pour différentes compositions est présentée sur la figure III.6.

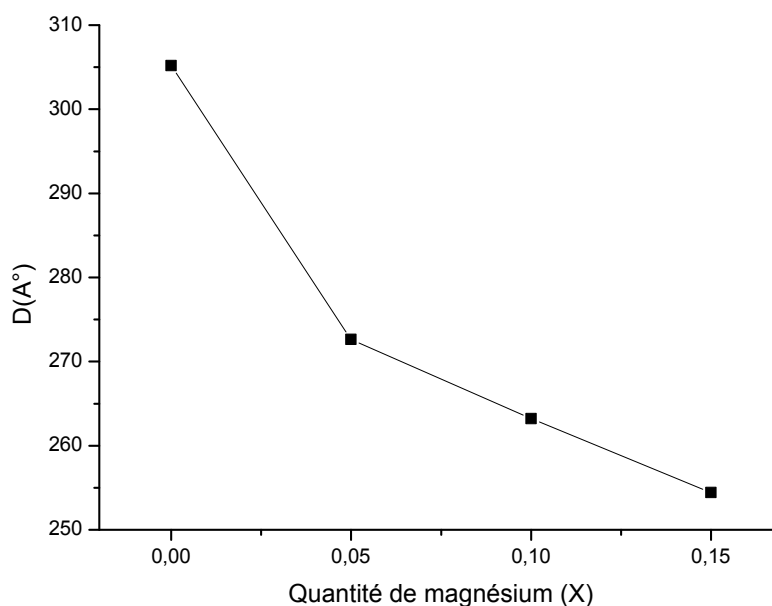


Figure III.6 : Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de magnésium.

A partir de cette figure, les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 25,4 à 30,5 nm, ce qui indique clairement le caractère nanométrique de ces poudres. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation du taux de magnésium. Ceci est probablement dû au dopage de Mg^{2+} qui a empêché la taille des particules $LaAlO_3$ de grandir pendant le traitement à haute température. Des résultats similaires ont été trouvés pour $LaFeO_3$ dopé au Mg [10] et $LaAlO_3$ dopé au Ni [12].

III.3.3 Spectroscopie infrarouge

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

L'analyse IR des échantillons synthétisés est importante pour le contrôle du processus de réaction et les propriétés des matériaux obtenus à la fois. La figure III.7 montre les spectres IR de poudres $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) pérovskites obtenues à 800 ° C. Le spectre de $LaAlO_3$ présente deux fréquences à 664 et 440 cm^{-1} , qui sont typiques pour des vibrations de valence de la liaison M-O (éventuellement La-O et Al-O) pour les composés de structure pérovskite. Les spectres des pérovskites substituées $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) sont similaires à celui de la structure rhomboédrique de $LaAlO_3$. On observe que les positions des bandes dépendent de la composition du pérovskite. De pur au $LaAlO_3$ dopé, les deux bandes se déplacent vers les nombres d'onde supérieurs. Cela peut être dû à la distribution de Mg^{2+} qui remplace Al^{3+} dans le site B. Un résultat similaire a été trouvé pour $LaAlO_3$ dopée au Ca [13].

La figure III.8 montre les spectres IR de $La_{0,9}Mg_{0,1}AlO_3$ obtenus à différentes températures de calcination. À 700 ° C (figure III.9), les bandes de transmittance à 1488, 1070, 843 et 773 cm^{-1} ont été détectées pour les complexes d'ion carbonate CO_3 [14]; la bande de transmittance à 443 cm^{-1} doit être attribuée à la liaison M-O (M = Al et / ou La) dans l'oxyde [15].

La bande de transmittance dans la région de 1385 cm^{-1} indique la présence du groupe fonctionnel NO_3^- (vibration d'élongation de la liaison N-O) [14] dans l'échantillon. En chauffant jusqu'à 750° C, les intensités des bandes de transmittance caractéristiques des complexes d'ion carbonate CO_3 ont été considérablement diminuées et on voit l'apparition des bandes de transmittance de $La_{0,9}Mg_{0,1}AlO_3$ cristallin dans le spectre infrarouge à 669 et 443 cm^{-1} .

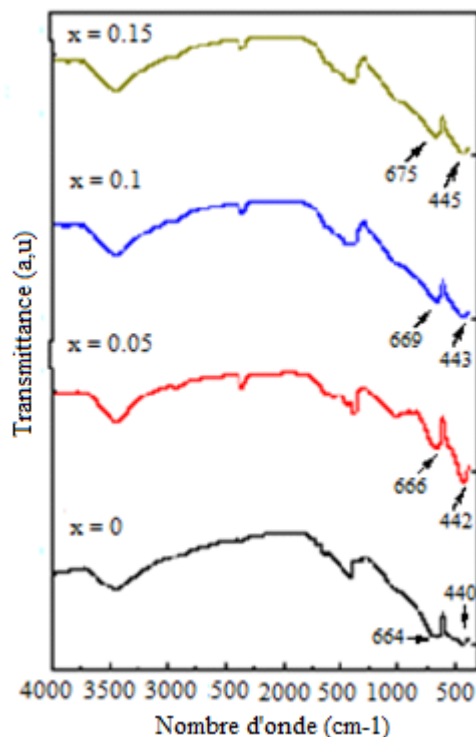


Figure III.7 : Spectres d'analyse infrarouge des poudres de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

En combinant les résultats de l' IR et de DRX avec les résultats de l'analyse thermique (à savoir, les courbes ATG et ATD dans la figure III.1), on peut conclure que la formation de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ cristallin a commencé à environ 700 ° C.

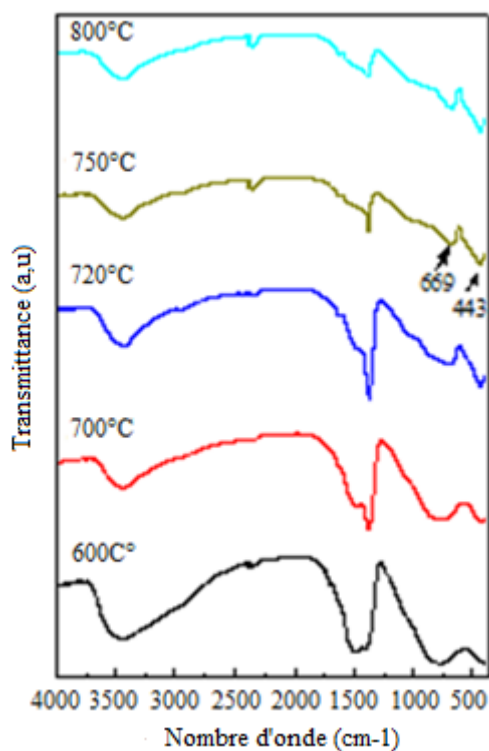


Figure III.8 : Spectres d'analyse infrarouge effectués sur la poudre $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ à différentes températures de calcination.

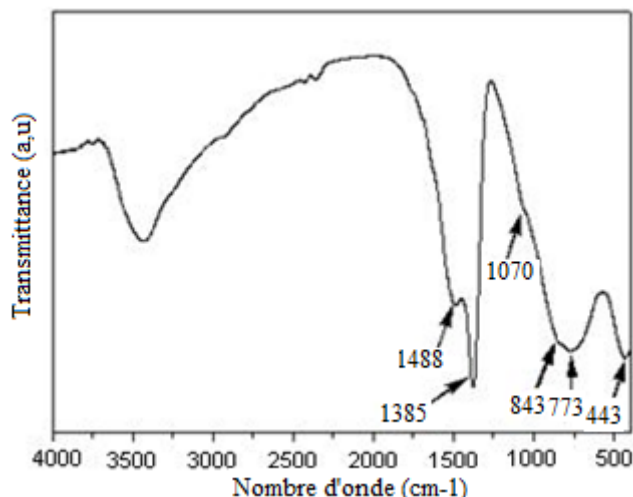


Figure III.9 : Spectre d'analyse infrarouge de la poudre $La_{0,9}Mg_{0,1}AlO_3$ obtenu à $700^\circ C$.

III.3.4 Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) a été choisie dans le but de montrer l'influence du dopant de magnésium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser. A l'issue de la calcination à $800^\circ C$, la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée (eau ultra-pure) dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure III.10, donne la distribution des tailles de grains de $LaAlO_3$, $La_{0,95}Mg_{0,05}AlO_3$, $La_{0,9}Mg_{0,1}AlO_3$ et $La_{0,85}Mg_{0,15}AlO_3$ respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre $0,02$ et $500 \mu m$.

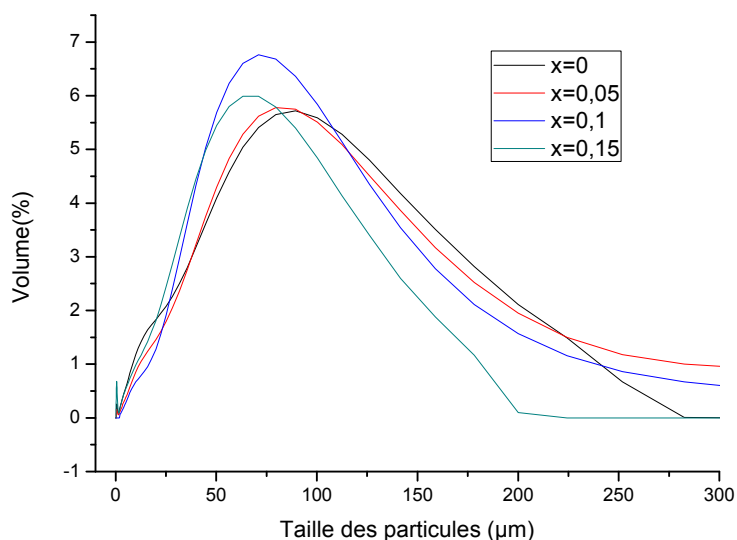


Figure III.10 : Distribution granulométrique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

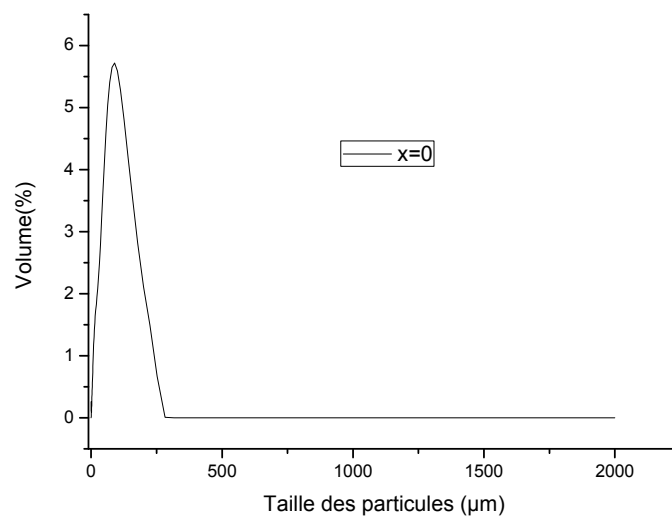


Figure III.11 : Distribution granulométrique de l'oxyde de LaAlO₃.

Les résultats portés sur la figure III.11 montrent une répartition granulométrique en une mode, en nombres de particules. Ce mode dont le pic est centré à 87,8 µm de la distribution volumique est 5,7 %.

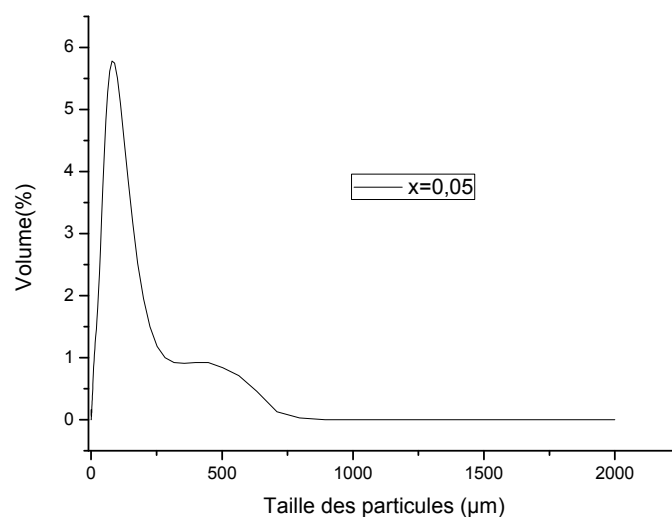


Figure III.12 : Distribution granulométrique de l'oxyde de La_{0,95}Mg_{0,05}AlO₃.

Les distributions des diamètres moyens des grains du La_{0,95}Mg_{0,05}AlO₃ présentent deux populations, le premier mode représente le pic est centré à 76,06 µm de la distribution

volumique est 5,75 %, il suit le deuxième mode dont le maximum est centré à 453,54 μm de 0,89 % de la distribution (figure III.12).

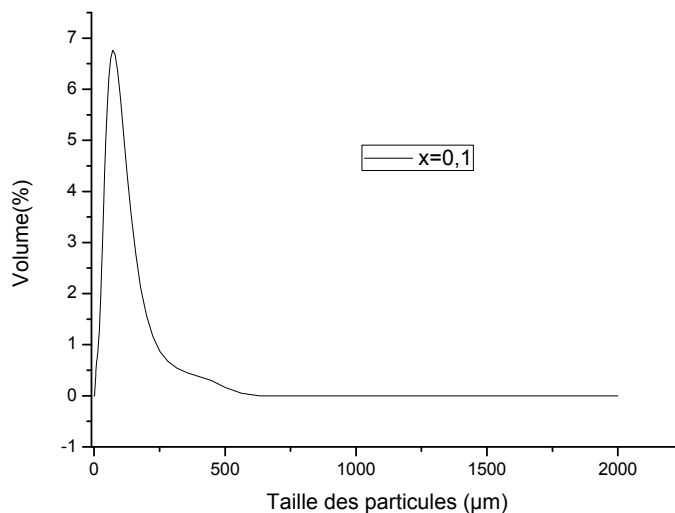


Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$.

Les distributions des diamètres moyens des grains du $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ présentent deux populations, le premier mode représente le pic est centré à 70,21 μm de la distribution volumique est 6,73 %, il suit le deuxième mode dont le maximum est centré à 418,82 μm de 0,36 % de distribution (figure III.13).

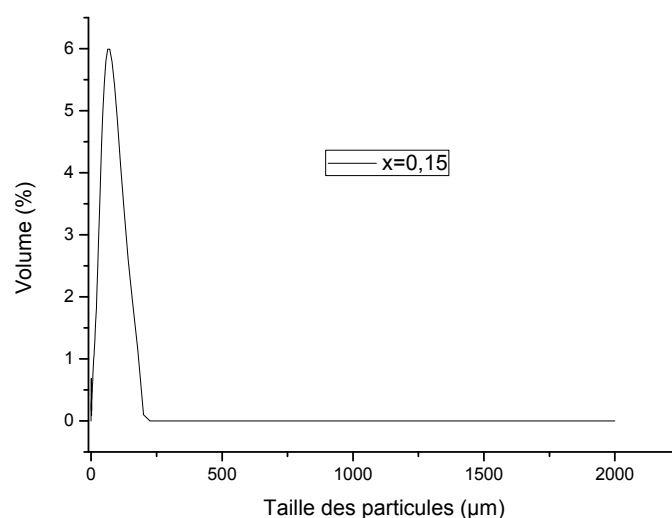


Figure III.14 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$.

Les résultats portés sur la figure III.14 montrent une répartition granulométrique en une mode, en nombres de particules. Ce mode dont le pic est centré à 64,81 μm de la distribution volumique est 5,97 %.

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

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

Composition X(Mg)	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
X=0	10,011	66,711	161,852	77,352
X=0.05	16,583	85,182	243,840	119,747
X=0.1	22,479	70,577	165,128	87,469
X=0.15	5,298	53,080	123,029	59,800

III.3.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Des micrographies MEB ont été prises afin d'étudier la morphologie des particules de la pérovskite en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL (modèle JSM6390LV).

La figure III.15 montre les micrographies MEB des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) calcinés à 800 ° C. Les images MEB ont révélé des grains agglomérés de différentes tailles allant de 500 nm à ~ 15 μm . Un résultat similaire a également été trouvé dans l'oxyde $LaAlO_3$. En effet, Yu et al. [16] ont rapporté que l'agglomération des particules était probablement due à la présence de complexes d'ion carbonate CO_3 dans l'échantillon. Ceci est bien soutenu par l'analyse FTIR (quelques carbonate est observée, comme le montre la figure III.8, ce qui est en accord avec la diminution du pic de transmission à 1488 cm^{-1}).

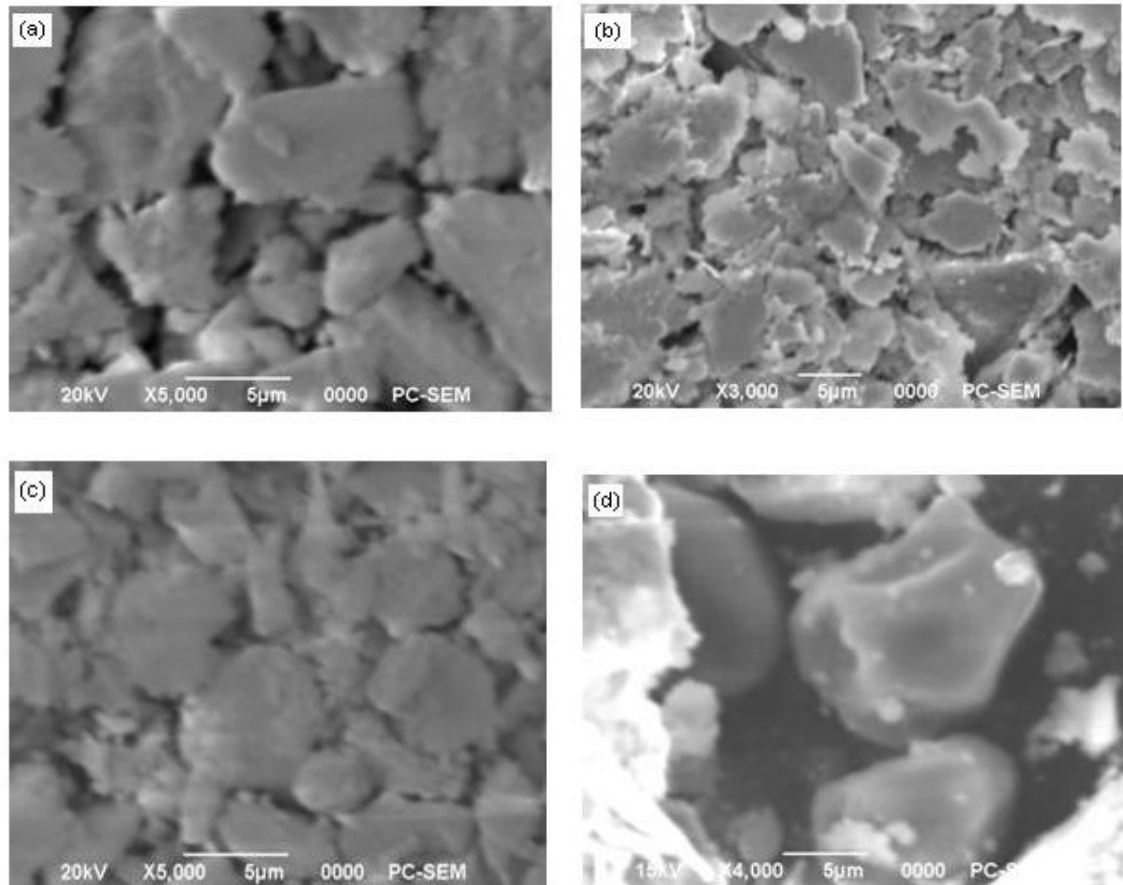


Figure III.15 : Micrographies MEB des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) calcinés à $800^\circ C$.

III.3.6 Analyse BET et BJH

La surface spécifique S_{BET} des matériaux a été mesurée par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide ($-196^\circ C$) en utilisant un Quantachrome NovaWin2 (1994-2006 Quantachrome Instruments version 2.2). Le volume et le diamètre des pores ont également été obtenus à partir de la branche de désorption de N_2 isothermes d'adsorption / désorption utilisant la formule de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

La surface spécifique et la porosité des oxydes pérovskites $La_{1-x}Mg_xAlO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) ont été étudiées en utilisant N_2 isothermes d'adsorption et désorption après calcination à $800^\circ C$, comme le montre la Figure III.16. Tous les échantillons montrent une isotherme de type IV avec un type H1 boucles d'hystérésis dans la pression relative (p / p_0) de gamme de 0,6-1,0 [17,18], qui est la caractéristique des matériaux mésoporeux synthétisés par procédé sol-gel.

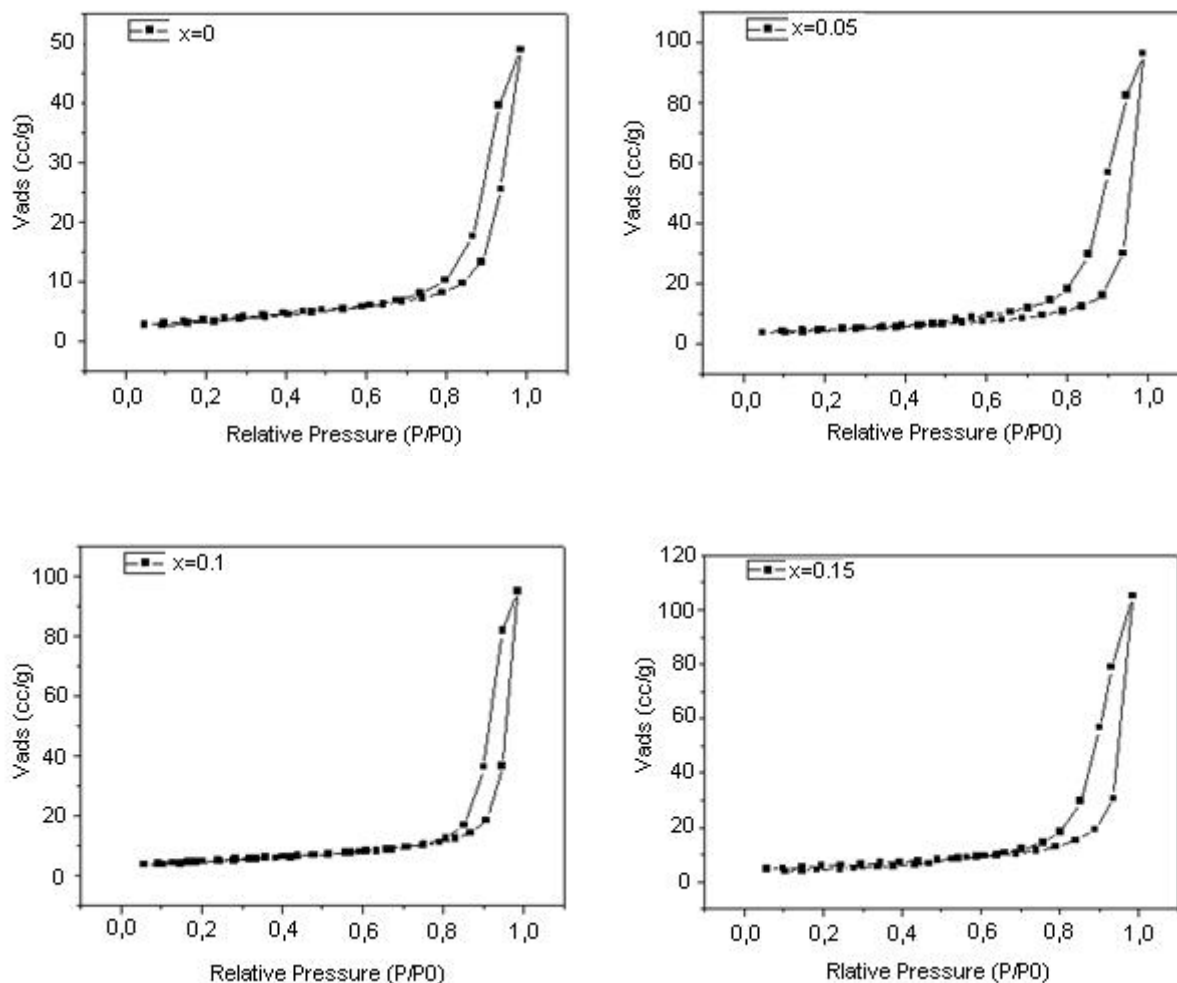


Figure III.16 : Isothermes de N_2 d'adsorption/désorption des oxydes mesoporeux $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

Comme on le voit dans le tableau III.6, les surfaces spécifiques et les volumes des pores des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) augmentent par rapport à celles obtenues pour $LaAlO_3$ et le diamètre des pores diminue, ce qui indique que les aluminates de lanthane substitués par le magnésium $La_{1-x}Mg_xAlO_{3-\delta}$ ont de meilleures propriétés d'adsorption que $LaAlO_3$.

Tableau III.6 : La surface spécifique S_{BET} , le volume et le diamètre des pores des catalyseurs $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ calcinés à $800^\circ C$.

Oxydes	S_{BET} surface Area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)
$LaAlO_3$	12.919	0,07575	11.2848
$La_{0.95}Mg_{0.05}AlO_3$	16.533	0,147	8.8530
$La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$	17.390	0.1489	8.8401
$La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$	20.024	0.1626	8.8056

Un résultat similaire a été trouvé dans l'oxyde $Ce_xSn_{1-x}O_2$. En effet, Yao et al. [19] ont rapporté que la substitution du Ce^{4+} par Sn^{4+} dans le réseau de CeO_2 conduit à une augmentation simultanée de la surface spécifique et le volume des pores qui est bénéfique pour le contact avec les molécules de réactif et d'améliorer encore les performances catalytiques. Ces modifications peuvent être liées à la taille des cristallites de ces échantillons dans une certaine mesure. En d'autres termes, l'incorporation de Sn^{4+} dans le réseau de CeO_2 peut améliorer efficacement la propriété texturale.

D'autre part, Abdolrahmani et al. [20] ont rapporté que la surface de pérovskites $La_{1-x}Ag_xMn_{0.8}Cu_{0.2}O_3$, préparé par procédé sol-gel, augmente avec la teneur en Ag, ce qui indique que l'Ag peut être utile pour augmenter la surface spécifique.

Pour analyser la taille et le volume des pores, les tracés de la distribution des tailles des pores sont étudiées par désorption branche de la méthode BJH. La figure III.17 (a) montre la BJH désorption cumulative du volume des pores de la poudre $LaAlO_3$. Les données montrent que le volume total des pores est d'environ $0,07575 \text{ cm}^3 / \text{g}$ et que la majeure partie de ce volume est composé de mésopores (entre 2 et 50 nm). La figure III.17 (b) montre la BJH désorption cumulative du volume des pores de la poudre $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$. Le volume total des pores est d'environ $0,1489 \text{ cm}^3 / \text{g}$, constitué essentiellement de mésopores.

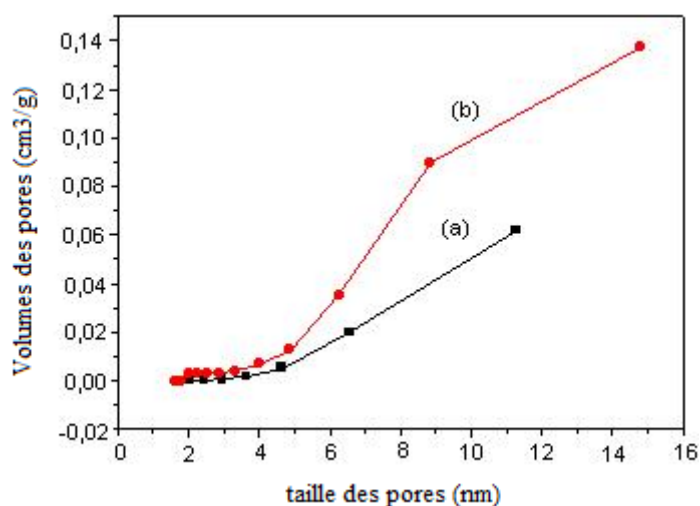


Figure III.17: Distribution de la taille des pores de $LaAlO_3$ (a) et $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ (b).

III.4 Etude du comportement électrochimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)

III.4.1 Introduction

Les électrodes à oxygène bifonctionnels jouent un rôle clé dans le développement de métal électriquement rechargeables air/piles. De nombreux types d'électrocatalyseurs ont été étudiés pour réduction de l'oxygène et les réactions de l'évolution. Par rapport aux catalyseurs de métaux nobles, les oxydes métalliques sous la forme de pérovskites, pyrophores et des spinelles présentent les avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme bifonctionnels électrodes pour la réduction de l'oxygène et réactions d'évolution [21]. 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 [22,23]. La Substitution de Al^{+3} par Mg^{+2} augmente la vacante d'oxygène, et ainsi la concentration d'ions oxygène support de conductivité. Pour cela nous avons étudié les performances électrochimiques selon le degré de dopage de magnésium des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.

III.4.2 Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxyde $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1*2cm^2$.

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

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metro hm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301. L'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel volta Master4. Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution aqueuse de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M).

Avant chaque mesure les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et +1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux a différents vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

III.4.3 Etude par voltammétrie cyclique

III.4.3.a 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 $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ 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 + CH₃OH.

III.4.3.b Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)

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

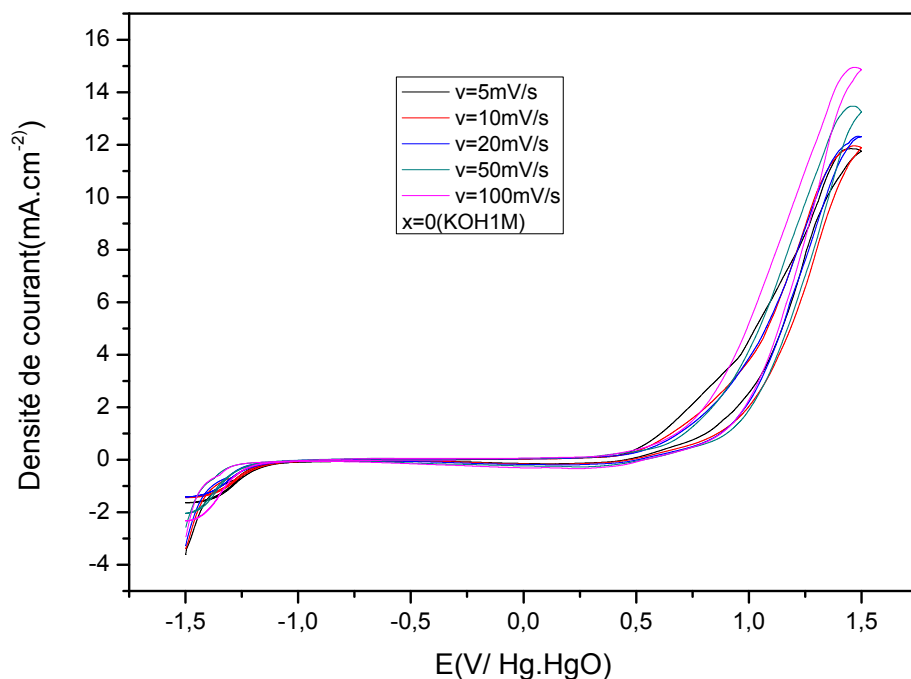


Figure III.18 : Voltammogrammes de l'oxyde $LaAlO_3$ à différentes vitesses dans $[KOH] = 1M$, $T = 25^\circ C$.

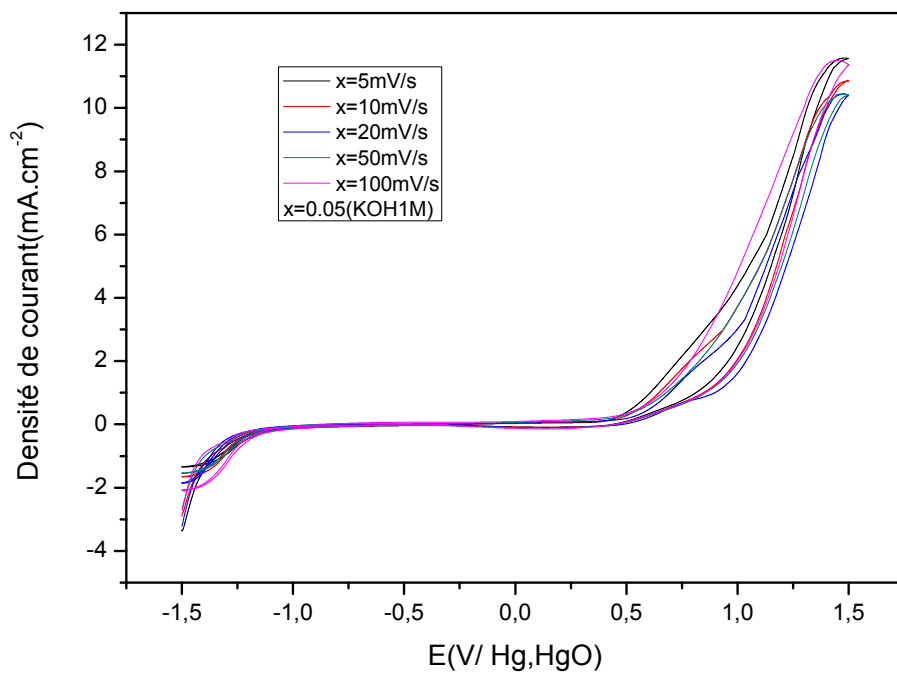


Figure III.19. Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.95}Mg_{0.05}AlO_3$ à différentes vitesses dans $[KOH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

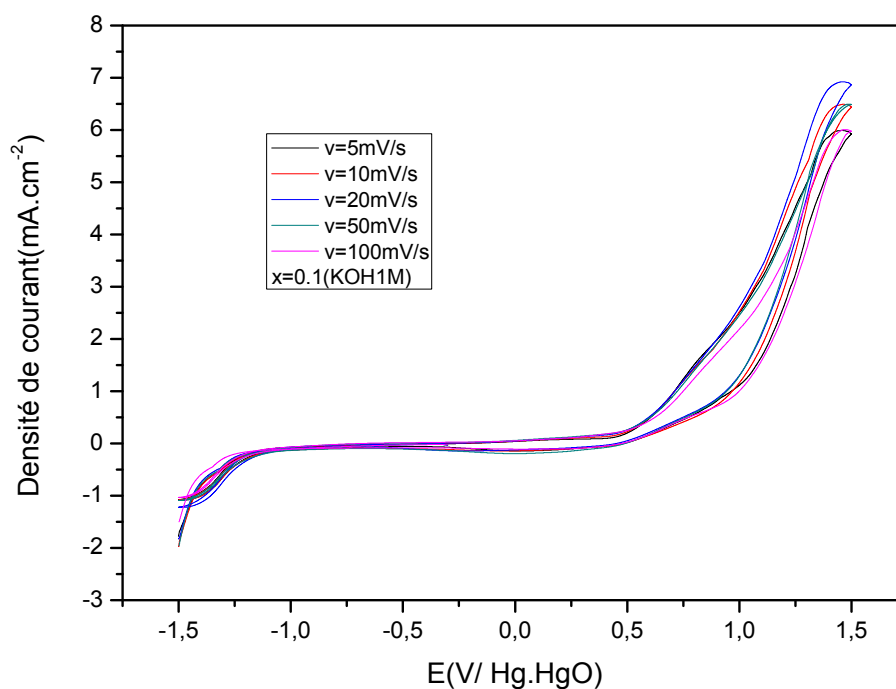


Figure III.20 : Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ à différentes vitesses dans $[KOH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

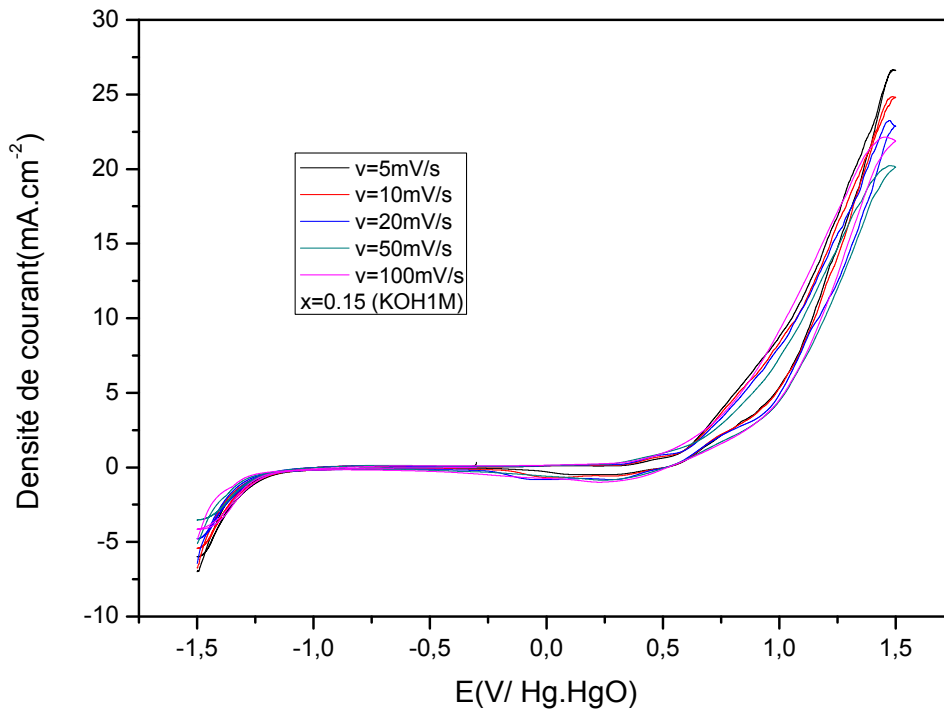


Figure III.21 : Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ à différentes vitesses dans $[KOH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

On constate que dans chaque courbe de toutes les figures présentées, la nature des voltammopérogrammes est presque la même quelle que soit la vitesse de balayage. Un seul pic anodique $350 \leq E_{pa} \leq 500$ mv et un pic correspondant cathodique $100 \leq E_{pc} \leq 350$ mv avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés. Une évolution de la position des pics 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 [24]. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur, ces pics d'oxydation et réduction sont probablement dû au couple Ni(II)/Ni(III) du support nickel [25]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro adsorbés sur les sites actifs Ni(II) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène [25].

III.4.3.c Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

L'effet de la vitesse sur les oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont présentés dans les figures suivantes:

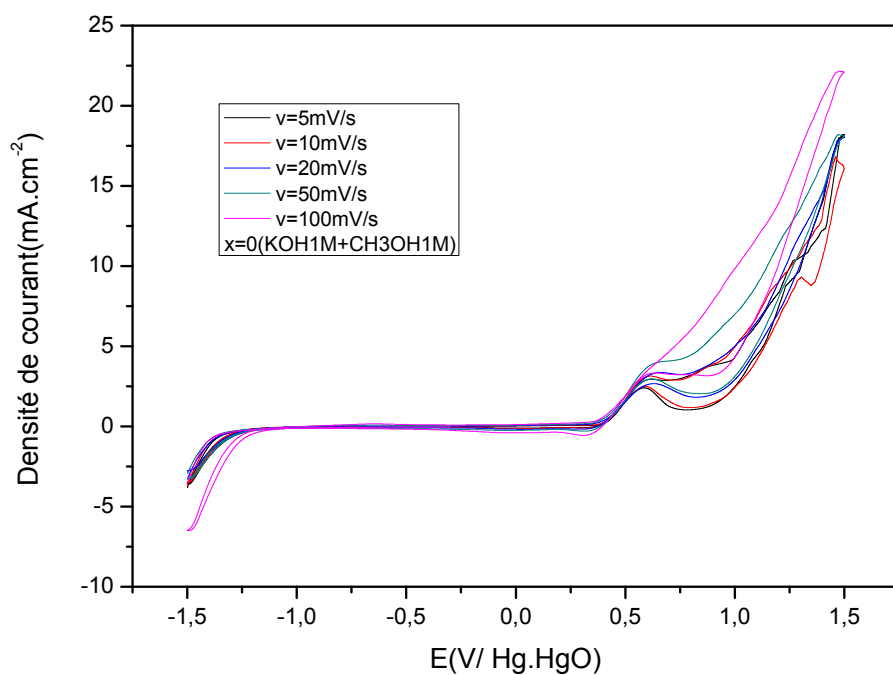


Figure III.22 : Voltammogrammes de l'oxyde $LaAlO_3$ dans $[KOH] = 1M$ et $[CH_3OH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

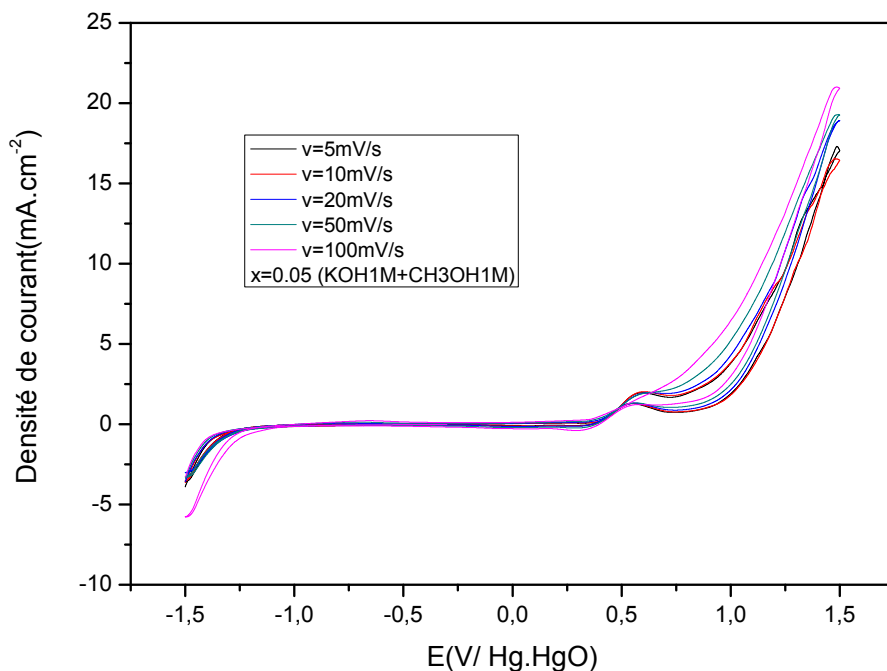


Figure III.23 : Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.95}Mg_{0.05}AlO_3$ dans $[KOH] = 1M$ et $[CH_3OH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

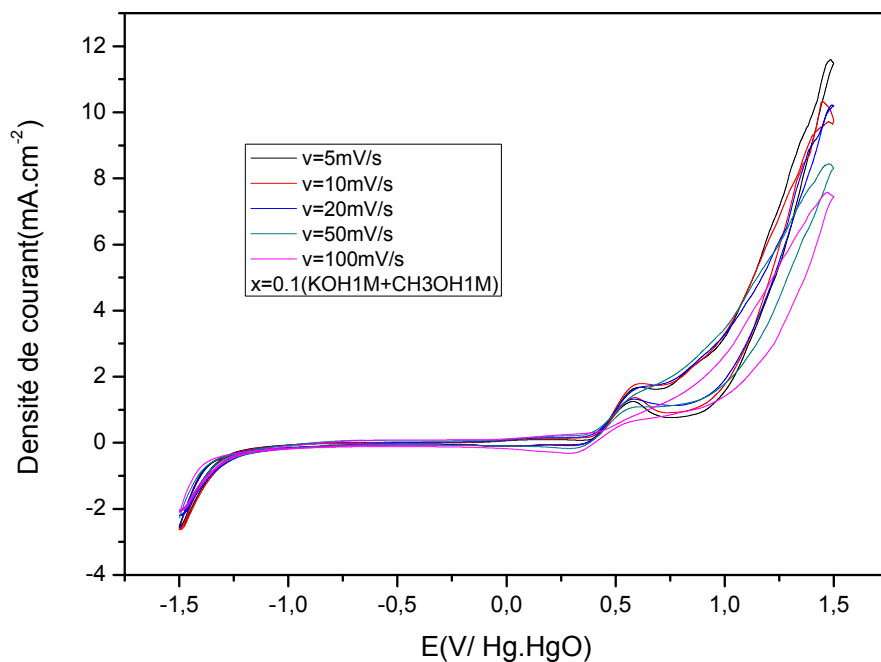


Figure III.24 : Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3$ dans $[KOH] = 1M$ et $[CH_3OH] = 1M, T=25^\circ C$.

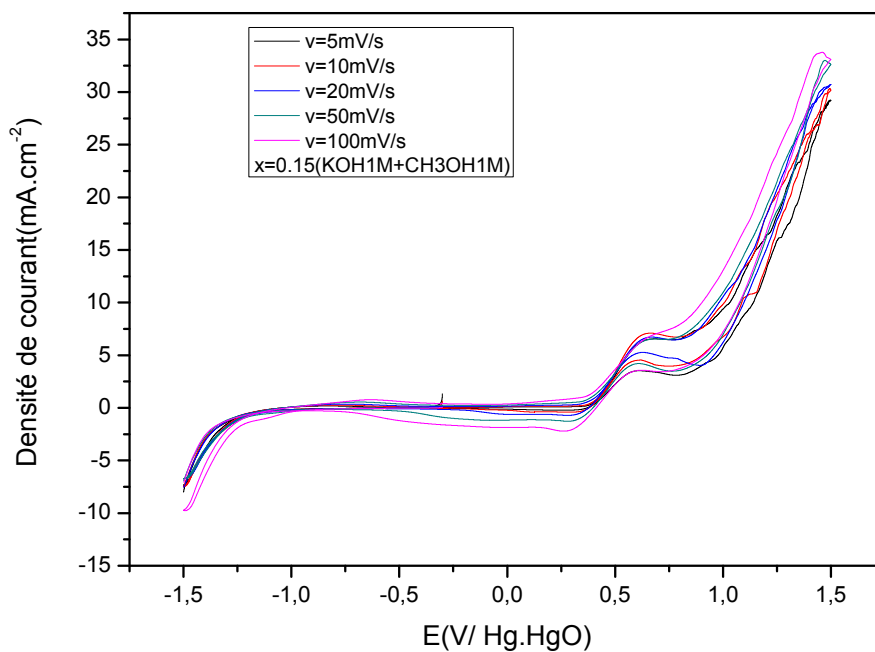


Figure III.25 : Voltammogrammes de l'oxyde $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ dans $[KOH] = 1M$ et $[CH_3OH] = 1M, T=25^\circ C$.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs 0.5-0.6V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène. Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [26]. La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau III.7 ci-dessous. Les données montrent que l'électrode $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableaux III.7 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.

LaAlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)			
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
	5	0,380	1,51579	0,369	0,6195	1,5016
	10	0,369	1,43653	0,361	0,61525	1,5289
	20	0,378	1,46426	0,325	0,66125	1,61955
	50	0,361	1,40267	0,343	0,6665	1,700
	100	0,406	1,25	0,395	0,6843	1,79302

La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)			
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
	5	0,370	2,55662	0,352	0,595	1,854
	10	0,352	1,93252	0,388	0,60338	1,8803
	20	0,361	1,72317	0,343	0,6305	1,9251
	50	0,369	1,79014	0,325	0,6124	1,96701
	100	0,406	2,13563	0,316	0,621	2,02655

La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)			
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
	5	0,379	2,56046	0,379	0,61213	2,94519
	10	0,369	2,11021	0,361	0,619	3,13893
	20	0,342	1,7417	0,343	0,6487	3,36312
	50	0,361	1,65893	0,334	0,6215	4,03972
	100	0,388	1,97563	0,397	0,6396	4,4097

$La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ Vitesse ($mV \cdot s^{-1}$)	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
	$E_{Initiation}$ (V)	I_a (mA) $E = 0.8V$	$E_{Initiation}$ (V)	E_p (V)	I_p (mA)
5	0,360	4,81841	0,343	0,68488	6,53827
10	0,350	4,50937	0,352	0,664	6,55791
20	0,368	4,14984	0,316	0,6715	6,72459
50	0,350	3,5969	0,334	0,6845	6,91928
100	0,388	4,31589	0,361	0,675	7,09675

III.4.4 Effet de la substitution du Lanthane par le magnésium sur la densité de courant

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

III.4.4.a Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

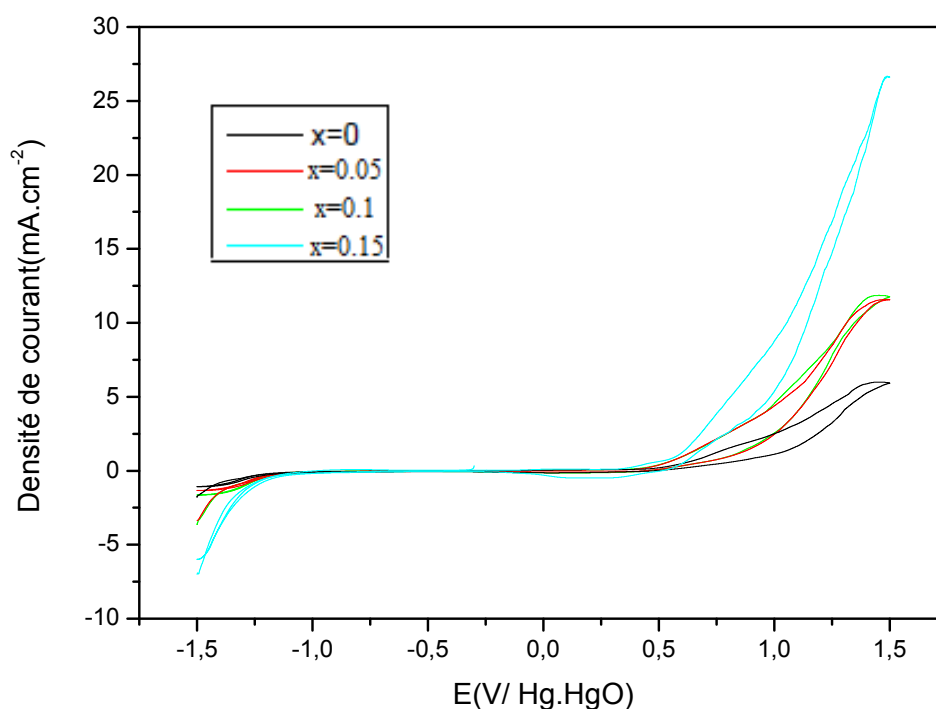


Figure III.26 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans $v=5mV/s$;
 $[KOH] =1M$ et $T=25^\circ C$.

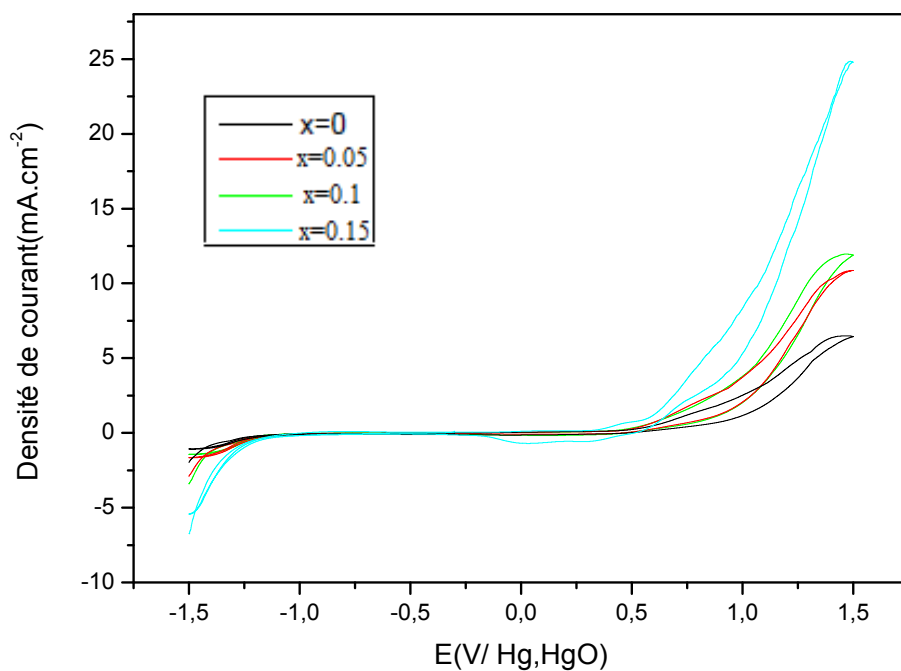


Figure III.27 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans $v=10mV/s$;
[KOH] =1M et $T=25^\circ C$.

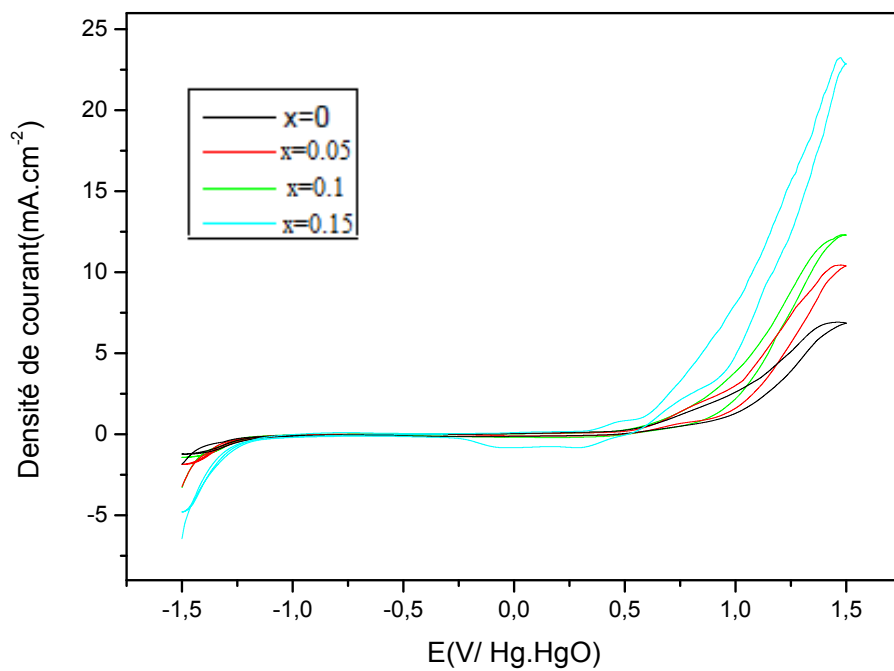


Figure III.28 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans $v=20mV/s$;
[KOH] =1M et $T=25^\circ C$.

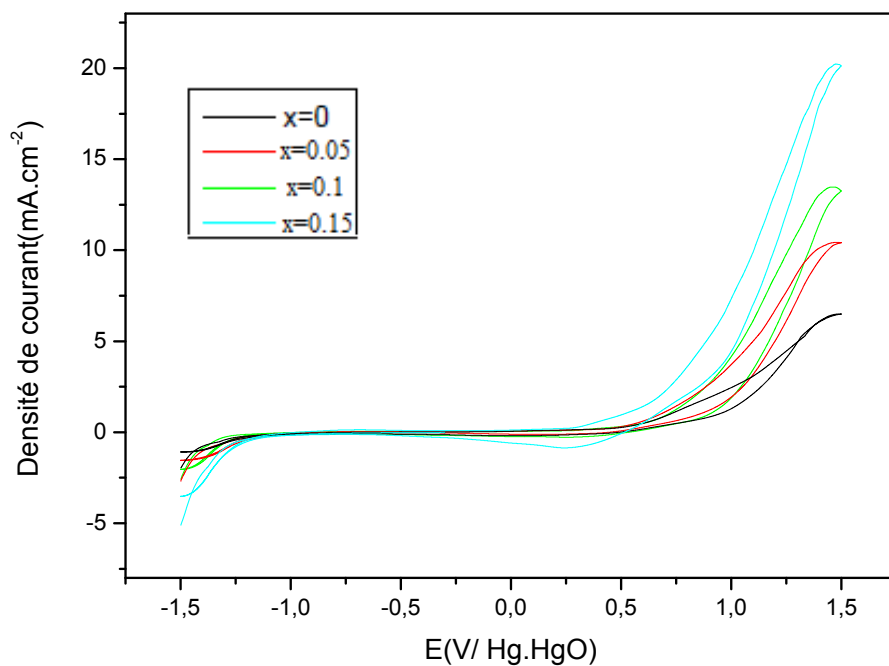


Figure III.29 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans $v=50mV/s$;
[KOH] =1M et $T=25^\circ C$.

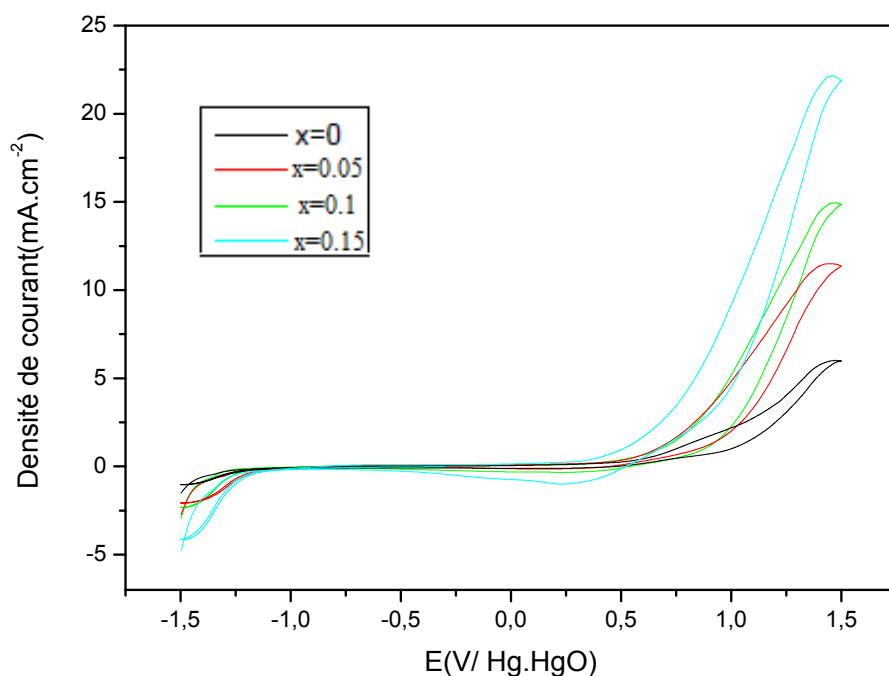


Figure III.30 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ dans $v=100mV/s$;
[KOH] =1M et $T=25^\circ C$.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec le taux de magnésium, ces résultats signifient que $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais $LaAlO_3$ a la plus basse.

Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est: $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3 > La_{0.9}Mg_{0.1}AlO_3 > La_{0.95}Mg_{0.05}AlO_3 > LaAlO_3$. 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 [26]. 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. [27,28].

III.4.4.b Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH₃OH (1M)

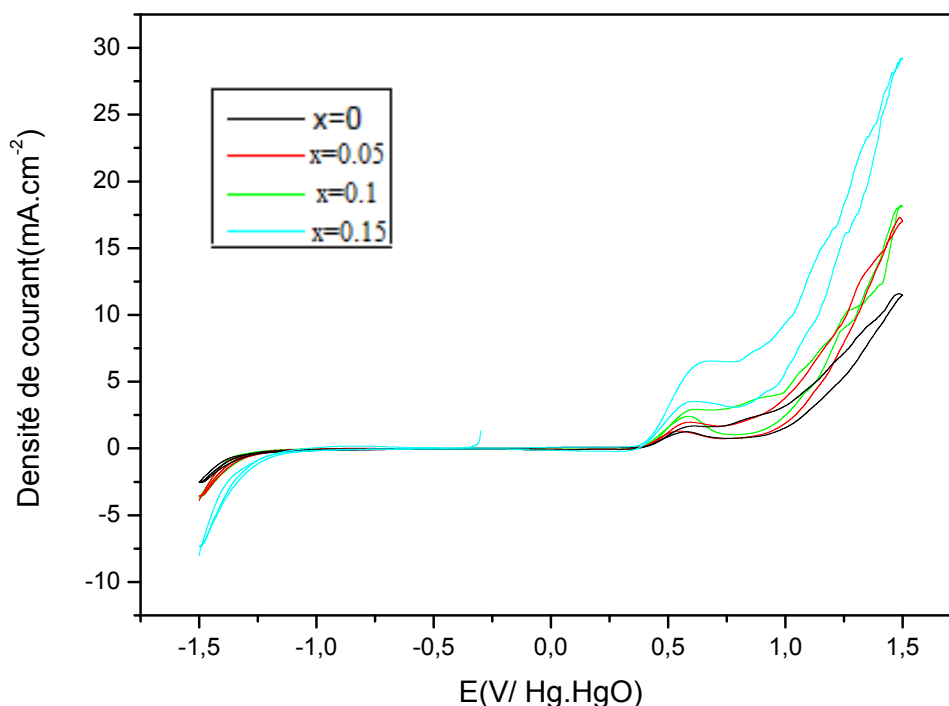


Figure III.31 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pour $v=5$ mV/s ; $[KOH] = 1M$ et $[CH_3OH] = 1M$, $T=25^\circ C$.

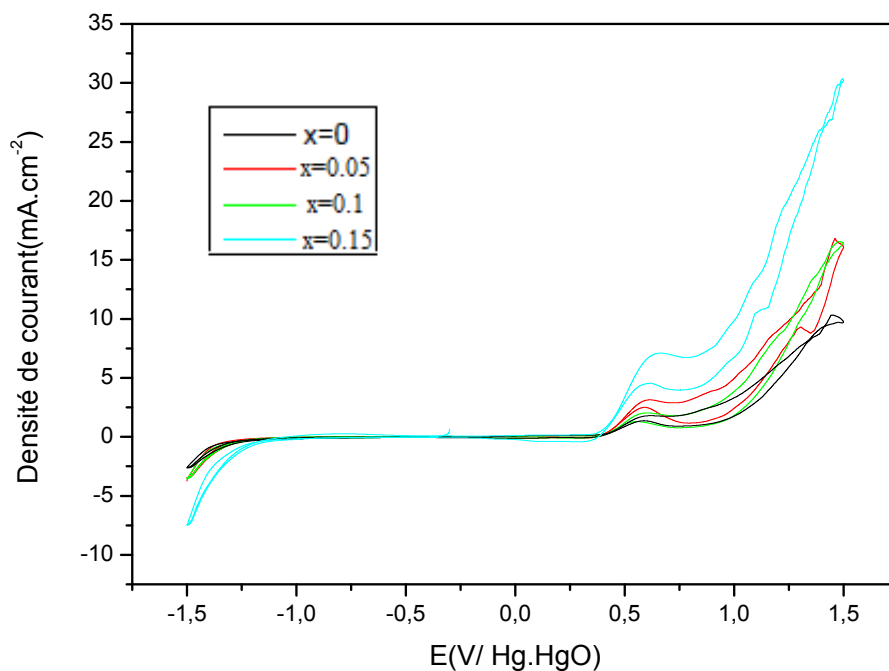


Figure III.32 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pour $v=10$ mV/s ;
[KOH] =1M et [CH₃OH] =1M, T=25°C.

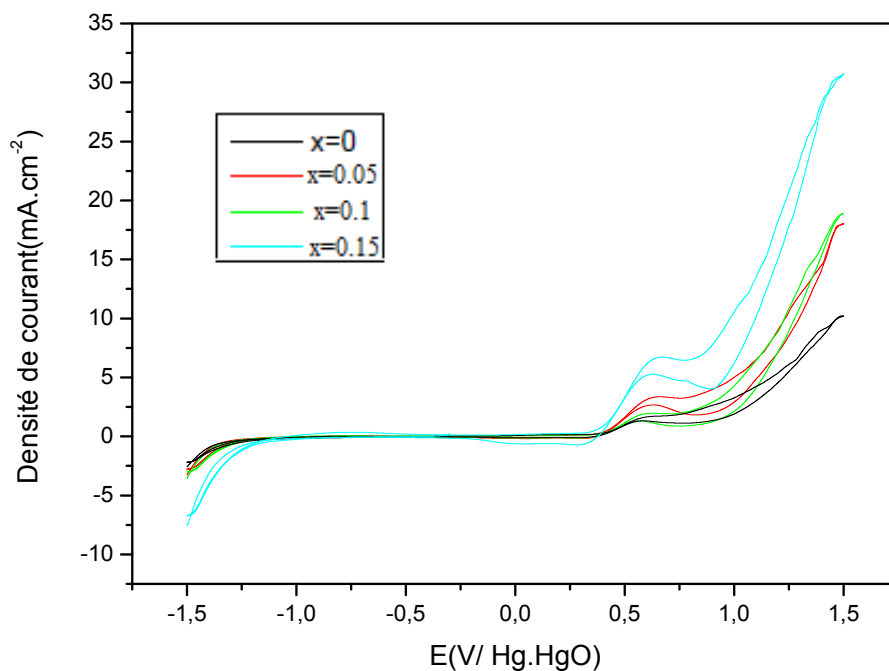


Figure III.33 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pour $v=20$ mV/s ;
[KOH] =1M et [CH₃OH] =1M, T=25°C.

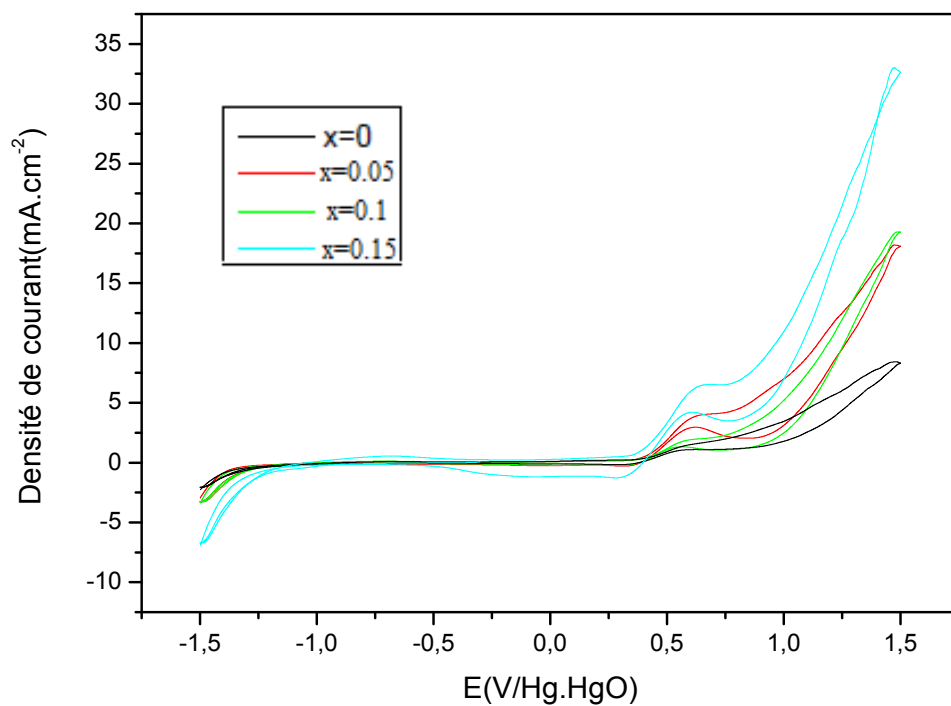


Figure III.34 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pour $v=50$ mV/s ;
[KOH] =1M et [CH₃OH] =1M, T=25°C.

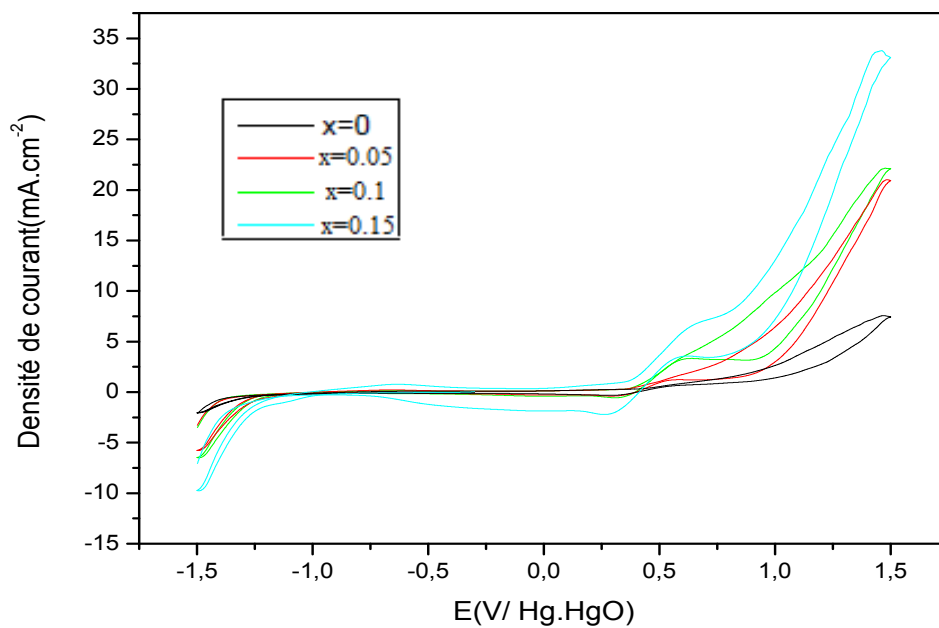


Figure III.35 : Voltammogrammes des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$ pour $v=100$ mV/s ;
[KOH] =1M et [CH₃OH] =1M, T=25°C.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potentiels obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20, 10 et 5 mV/s) et les données du tableau III.8 montrent que toutes les courbes sont similaires. Deux pics anodiques dans les deux balayages anodique et cathodique sont observés qui correspondent à l'oxydation du méthanol. Il est clair que les pics de courant augmentent avec l'augmentation de la teneur en Mg. Une comparaison des activités électrocatalytiques de différents échantillons, l'électrode de $La_{0.85}Mg_{0.15}AlO_3$ a donné le courant le plus élevé du pic anodique d'oxydation du méthanol, révélant un effet positif de la substitution de Mg sur l'activité électrocatalytique de $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.

Ceci est probablement dû à la structure de la pérovskite contenant du Mg. A savoir, la substitution partielle des ions La^{3+} avec des ions Mg^{2+} conduit à des lacunes d'oxygène dans la structure. On suppose que les défauts ponctuels dans la structure, conduisent probablement à une conductivité de type mixte - électronique et ionique - de l'électrode modifiée qui facilite le processus électrocatalytique.

Tableaux III.8 : Effet de la substitution d'une quantité x de Lantane par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

V = 100 mV.s ⁻¹	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaAlO ₃	0,406	1,25	0,395	0,6843	1,79302
La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	0,406	2,13563	0,316	0,621	2,02655
La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	0,388	1,97563	0,397	0,6396	4,4097
La _{0.85} Mg _{0.15} AlO ₃	0,388	4,31589	0,361	0,675	7,09675

V = 50 mV.s ⁻¹	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaAlO ₃	0,361	1,40267	0,343	0,6665	1,700
La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	0,369	1,79014	0,325	0,6124	1,96701
La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	0,361	1,65893	0,334	0,6215	4,03972
La _{0.85} Mg _{0.15} AlO ₃	0,350	3,5969	0,334	0,6845	6,91928

V = 20 mV.s ⁻¹	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{Initiation} (V)	I _a (mA) E = 0.8V	E _{Initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaAlO ₃	0,378	1,46426	0,325	0,66125	1,61955
La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	0,361	1,72317	0,343	0,6305	1,9251
La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	0,342	1,7417	0,343	0,6487	3,36312
La _{0.85} Mg _{0.15} AlO ₃	0,368	4,14984	0,316	0,6715	6,72459

$V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	I_a (mA) $E = 0.8V$	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	E_p (V)	I_p (mA)
LaAlO ₃	0,369	1,43653	0,361	0,61525	1,5289
La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	0,352	1,93252	0,388	0,60338	1,8803
La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	0,369	2,11021	0,361	0,619	3,13893
La _{0.85} Mg _{0.15} AlO ₃	0,350	4,50937	0,352	0,664	6,55791

$V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	I_a (mA) $E = 0.8V$	$E_{\text{Initiation}}$ (V)	E_p (V)	I_p (mA)
LaAlO ₃	0,380	1,51579	0,369	0,6195	1,5016
La _{0.95} Mg _{0.05} AlO ₃	0,370	2,55662	0,352	0,595	1,854
La _{0.9} Mg _{0.1} AlO ₃	0,379	2,56046	0,379	0,61213	2,94519
La _{0.85} Mg _{0.15} AlO ₃	0,360	4,81841	0,343	0,68488	6,53827

III.5 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

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

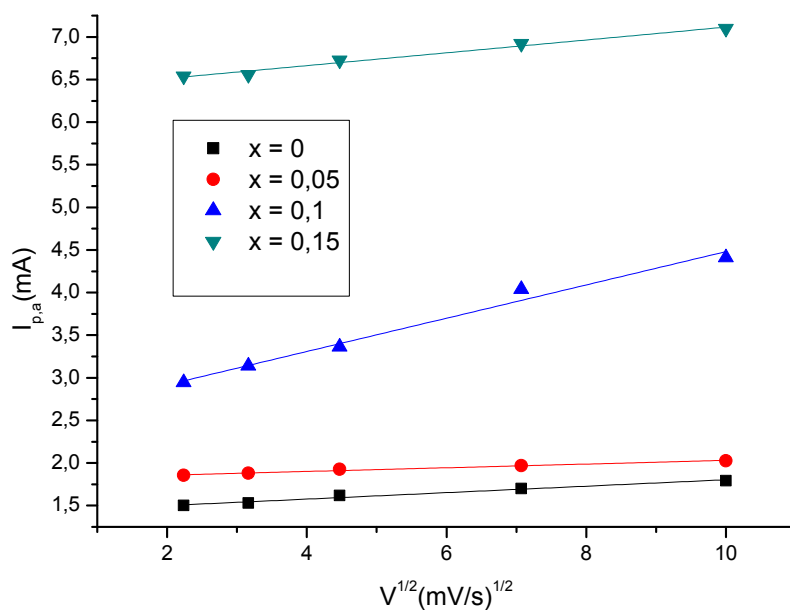


Figure III.36 : Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

La figure III.36 ; $I_p = f(\sqrt{V})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

Références Bibliographiques

- [1]. G.Y. Sung, K.Y. Kang, S.C. Park, G.Y. Sung, K.Y. Kang, S.C. Park, "Synthesis and preparation of lanthanum aluminate target for radio-frequency magnetron sputtering", *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 437–439.
- [2]. K. Vidyasagar, J. Gopalkrishnan, C.N.R. Rao, Synthesis of complex metal oxides using hydroxide, cyanide, and nitrate solid solution precursors, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 29–37.
- [3]. P. Peshev, V. Slavova, Preparation of lanthanum aluminate thin films by a sol–gel procedure using alkoxide precursors, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 255–261.
- [4]. B. C. Lux, R.D. Clark, A. Salazan, L.K. Sveumand, M.A. Krebs, Aerosol generation of lanthanum aluminate, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2669–2672.
- [5]. M. D. S. Kumar, T.M. Srinivasan, P. Ramasamy, C. Subramanian, Synthesis of lanthanum aluminate by a citrate-combustion route, *Mater. Lett.* 25 (1995) 171–174.
- [6]. M. Lebid, M. Omari. *Arab. J. Sci. Eng.* 2014, 39, 147-152.
- [7]. H. F. Yu, Y. M. Guo. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 1984-1988.
- [8]. A. Samson Nesaraja, S. Dheenadayalanb, I. Arul Rajb, R. Pattabiramanb. *J. Ceram. Process. Res.* 2012, 13, 601-606.
- [9]. H. M. Zhang, Y. Shimizu Teraoka. *J. of Catal.* 1990, 121: 432–440.
- [10]. R. D. Shannon. *Acta Cryst.* 1976, A 32, 751-767.
- [11]. B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffractions*, Addition Wesley, Reading, MA, 1978.
- [12]. L. Djoudi, M. Omari. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2015, 25, 796–803.
- [13]. M. Diafi, M. Omari. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 2012, 51(6), 337-342.
- [14]. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies-Tables and Charts*, third ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [15]. H. Yu, J. Wang, S. Wang, Y. Kuo. *J. Phys. Chem. Solids* 2009, 70, 218-223.
- [16]. Yu, H. F.; Guo, Y. M. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 1984-1988.
- [17]. Y. G. Wang, J. W. Ren, Y. Q. Wang, F. Y. Zhang, X. H. Liu, Y. Guo, G. Z. Lu. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15293-15298.
- [18]. F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C. M. Yang, M. Thommes. *J Phys. Chem. C* 2010, 114, 9344-9355.
- [19]. X. Yao, Y. Xiong, W. Zou, L. Zhang, S. Wu, X. Dong, F. Gao, Y. Deng, C. Tang, Z. Chen, L. Dong, Y. Chen. *Appl. Catal. B* 2014, 144, 152–165.
- [20]. M. Abdolrahmani, M. Parvari, M. Habibpoor. *Iran. J. Chem. Eng.* 2012, 9 (3), 31-47.

- [21]. K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [22]. N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica. Acta.* 48, 1567 (2003).
- [23]. O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, (John Wiley and Sons, Ltd., England, 2003).
- [24]. M. A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W. Khalil, *J. Power Sources*, 134(2004), 160.
- [25]. S. K. Tiwari, P. chartier, R. N. Singh, *J. Electrochem.* 142(1995), 148.
- [26]. M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M. H. Hamed
Electrochim. Acta 48 (2003) 3423.
- [27]. H. M. Zhang, Y. Shimizu Teraoka. *J. of Catal.* 1990, 121: 432–440.
- [28]. A. Kahoul, A. Hammouche, F. N[^]aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J. F. Koenig,
Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1955.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation et les propriétés électrochimiques des oxydes pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

Dans la première partie, les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (FTIR, DRX et ATG-ATD). L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que L'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{AlO}_3$ monophasé a été formé à partir de la température de calcination $T > 700^\circ\text{C}$.

Nous avons étudié, dans la seconde partie, l'effet de la substitution du lanthane par le magnésium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ et 0.15) obtenus par la méthode sol-gel. Les principaux résultats obtenus sont :

- L'étude par diffraction des rayons X , nous a permis d'identifier la phase rhomboédrique du système $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ à la température de calcination 800°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume (V) varient avec la teneur en magnésium et sont proches de celles de la littérature.

- La taille moyenne des cristallites diminuent progressivement lorsque le taux de dopant de magnésium augmente.

- Dans LaAlO_3 dopée, la solubilité limitée des ions Mg dans le site cationique B a atteint environ 15%. La faible solubilité est probablement causée par la différence de rayon ionique compris entre dopant Mg^{2+} et des cations mères.

- La substitution du lanthane par le magnésium entraîne des variations importantes sur la surface spécifique. Ces différences en surface et l'évolution de celles-ci avec le taux de substitution x sont en bon accord avec la taille des grains, révélée par diffraction des rayons X (DRX).

- Les courbes d'adsorption / désorption suggèrent que tous les échantillons sont mésoporeuses parmi les particules d'agglomérats. Les images MEB montrent que les poudres sont constituées par des particules nanométriques de forme irrégulière.

- Le volume totale des pores et le diamètre des pores sont rangés entre $0,075 - 0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $8,8-11,28 \text{ nm}$, respectivement.

- D'autre part, l'étude du comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.0 - 0.15$) dans les deux milieux : la solution KOH (1M) et le mélange de solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M).

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel choisi entre -1.5 V et 1.5V. L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grandes que le taux de dopant magnésium est élevé.

- L'étude des propriétés électrocatalytiques des composés étudiés avec voltamétrie cyclique a révélé que $\text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{AlO}_{3-\delta}$ a montré une meilleure activité catalytique par rapport aux autres composés pour l'électro-oxydation de méthanol.

Abstract

In this work, oxides mesoporous $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) nanopowders were synthesized by sol-gel method. The properties of these powders were characterized with several analytical techniques including thermogravimetric and differential thermal analysis, X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, Brunauer-Emmett-Teller analysis and Barrett-Joyner-Halenda analysis. After the precursor was further calcined at 800°C for 6h in air, a single-phase perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), was formed without any traceable impurities based on XRD diffraction analysis. Surface areas, pore diameters and crystallite sizes are in the $12.9\text{-}20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $8.8\text{-}11.28 \text{ nm}$ and $25.4\text{-}30.5 \text{ nm}$ ranges, respectively. Taking into consideration the possible application of these compounds as catalysts in direct methanol fuel cells, their catalytic properties towards oxidation of methanol in basic solutions were studied by cyclic voltammetry. $\text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{AlO}_3$ modified electrodes responded extremely well to methanol by giving high anodic current for methanol oxidation.

Keywords: Mesoporous LaAlO_3 , perovskite, sol-gel method, specific surface area, Electrocatalytic properties.

Résumé :

Dans ce travail, des oxydes mésoporeux $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ nanopoudres ($0 \leq x \leq 0.15$) ont été synthétisés par la méthode sol-gel. Les propriétés de ces poudres ont été caractérisées par plusieurs techniques d'analyse comprenant l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle, la diffractométrie aux rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, l'analyse Brunauer-Emmett-Teller et l'analyse de Barrett-Joyner-Halenda. Après la calcination du précurseur à 800°C pendant 6 h à l'air, une pérovskite monphasée, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$), a été formée sans aucune trace d'impuretés, basée sur l'analyse de diffraction de rayons X. Les surfaces, les diamètres de pores et les tailles de cristallites sont respectivement dans les plages de $12,9\text{-}20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $8,8\text{-}11,28 \text{ nm}$ et $25,4\text{-}30,5 \text{ nm}$. Compte tenu de l'application éventuelle de ces composés comme catalyseurs dans des piles à combustible direct au méthanol, leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du méthanol dans des solutions basiques ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. L'électrode $\text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{AlO}_3$ a très bien répondu au méthanol en donnant un courant anodique élevé pour l'oxydation du méthanol.

Mots clés: Mesoporeux LaAlO_3 , perovskite, méthode sol-gel, surface spécifique, propriétés électrocatalytiques.

ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير عينات من الاكاسيد $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) بطريقة Sol-gel. وخواص هذه المركبات تمت معاينتها بالعديد من تقنيات التحليل الفيزيائي ونخص بالذكر التحليل الطيفي بالأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري الوزني والتفاضلي،... بعد تكليل المركبات عند درجة حرارة 800°C لمدة 6 ساعات في الهواء، تشكل لدينا البيروفسكيت احادي الطور خالي من الشوائب حسب تحليل الأشعة السينية. ابعاد السطح النوعي، اقطار المسامات وحجوم الكريستاليت تنتمي حسب الترتيب الى المجالات التالية : $12,9\text{-}20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ، $8,8\text{-}11,28 \text{ nm}$ و $25,4\text{-}30,5 \text{ nm}$. مع الأخذ بعين الاعتبار إمكانية تطبيق هذه المركبات كحافز في خلايا وقود الميثانول المباشر، تمت دراسة الخواص التحفيزية تجاه اكسدة الميثانول في محاليل اساسية باستخدام طرق السيكلوفلتمتري ووجد ان الالكترود $\text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{AlO}_3$ اظهر استجابة كبيرة للميثانول باعطاءه تيار مهبطي عال الموافق لأكسدة الميثانول.

الكلمات المفتاحية : ميزومسامي LaAlO_3 ، البيروفسكيت، طريقة Sol-gel، السطح النوعي، الخواص الكهروتحفيزية.