

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider-Biskra



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

THESE

Pour Obtenir
Le Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Sciences des Matériaux
Filière : Chimie

Présenté Par
Ilham CHADLI

Thème :

Synthèse et caractérisation des sels précurseurs
Par la méthode solgel

Soutenu le 10/05 /2017 devant la commission d'examen :

Mr. S. Belaidi

Mr. M. Omari

Mr. A. Dibi

Mr. T. Lanez

Pr. Université de Biskra,

Pr. Université de Biskra,

Pr. Université de Batna,

Pr. Université d'El oued,

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur



"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَمُّ الصَّالِحَاتُ"

"اللهم علمني ما ينفعني وانفعني بما علمتني

و زدني علما"





REMERCIEMENTS

Ces travaux se sont effectués au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement « LCME » de l'Université Mohamed Khider – Biskra , Laboratoire de Supraconductivité et Mesures magnétiques à l'Université Jordanienne des Sciences et de la Technologie (JUST), Centre des études pharmaceutiques à (JUST), et Laboratoire de chimie de l'université d'elyarmouk-Jordanie. Dirigés par Monsieur **Mahmoud OMARI**, professeure à l'Université Mohamed Khider – Biskra le directeur du Laboratoire « LCME » qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir proposé ce sujet de recherche . Sa compétence, ces encouragements et ses conseils ont rendu possible cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **Salah BELAIDI**, de l'université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Amar DIBI**, de l'université de Batna, à Monsieur le Professeur **Touhami LANEZ**, de l'université d'El-oued, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie profondément **Dr.Muna ABU-DALO**, directrice du Centre d'environnement et de la technologie de l'Université (JUST), le professeur **Borhan A. ALBISS** directeur du Laboratoire de Supraconductivité et Mesures magnétiques à l'Université (JUST), et le Professeur **Ayman HAMOUDA** de l'Université d'El-Yarmouk-Jordanie, pour m'avoir aidé et facilité mes travaux au sein des laboratoires des deux universités.

Un grand remerciement aux deux professeurs en physique de département de science de la matière, **Afak MEFTAH et Saad RAHMAN** pour toutes les discussions fructueuses qui m'ont progressés mon travail.

Je remercie nécessairement, mes collègues de département de science de la matière, et mes proches qui m'ont encouragé et aidé de près ou de loin, plus particulièrement, **Dr.Hakim CHADLI, Dr.Noura ABDESLAM, Dr.Malika ABBA, Dr.Hanan DJOUMA et, Dr.Habiba LARAOUI.....**



Je remercie profondément, aussi **Mr. Brahim GESSMI**, ingénieur au laboratoire de DRX à l'université de Biskra pour la réalisation de diffraction des analyses des rayons X avec beaucoup de patience et responsabilité.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes des deux laboratoires chimie et physique, de l'Université de Biskra, qui m'ont facilitées la réalisation de ce travail, plus particulièrement à **Hayet BENMACHICH**, ingénieur au laboratoire de chimie, à **Saaida SGUIROU** et **Zahira LAMAINI**, ingénieures au laboratoire de physique.





Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....10

Bibliographie.....13

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Cristallochimie des oxydes de structures pérovskite.....15

I.1.1. Introduction.....15

I.1.2. Structure pérovskite.....15

I.1.2.a. Pérovskites idéal.....16

I.1.2.b. Structures cristallines de la pérovskite.....17

I.1.3. Influence de l'oxyde LaCrO_3 19

I.1.4. La non-stœchiométrie dans la structure cristalline.....21

I.1.4.a. Types de défauts ponctuels.....22

❖ Défauts intrinsèques.....22

❖ Défauts extrinsèques.....24

I.1.5. Eléments de structure d'un cristal réel.....24

I.1.6. Notation de F.A. Kröger et H.J. Vink.....24

I.2. Les matériaux poreux.....26

I.3. Propriétés catalytiques des oxydes mixtes.....28

I.3.1. Notion de catalyse hétérogène.....28

I.3.2. Intérêt des oxydes mixtes pour la catalyse hétérogène.....28

I.3.3. Activité catalytique et réductibilité des oxydes pérovskites.....30

I.3.4. Effet de la composition de la surface sur l'activité catalytique.....31



I.2.Généralités sur les propriétés électriques des solutions solides	32
I.2.1.Introduction	32
I.2.2-Définition de la conductivité électrique	33
I.2.3-Les phases ionocovalentes associant des porteurs Ioniques et électroniques.	33
I.2.3.a- Les conducteurs ioniques.....	34
I.2.3.b-Les conducteurs électroniques purs.....	34
I.2.3.c-Les conducteurs mixtes.....	34
I.2.4-Equilibre général du désordre électronique dans un semi- conducteur	34
I.2.5-Les propriétés électriques des semi-conducteurs	35
I.2.5.a-Définition des matériaux semi-conducteurs.....	35
I.2.5.b-Effet de la température sur la conduction électrique d'un semi-conducteur.....	37
I.2.5.c-Effet du dopage sur la conduction électrique d'un semi-conducteur.....	39
I.2.5.d-Effet du dopage sur la structure des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.....	40
I.2.6. Propriétés électriques de LaCrO₃ dopé et non-dopé	42
I.2.7. Défauts chimiques de conducteurs pérovskites de type-p utilisés dans des piles à combustible à oxyde solide	44
Bibliographie	46

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1.Généralités sur les méthodes de synthèse	52
II.1.1.Introduction	52
II.1.2.Co-précipitation	52
II.1.3.Voie sol-gel	52
II.1.3.1.Description du procédé.....	52
II.1.3.2.Principe du procédé sol-gel.....	53
II.1.3.3.Terminologie et définitions.....	53



II.1.3.3.1.Le sol.....	53
II.1.3.3.2.Le gel.....	54
II.1.3.3.3.Le xérogel et l'aérogel.....	54
II.1.3.4- Catégories du procédé sol-gel.....	54
II.1.3.4.a.La voie polymère.....	54
II.1.3.4.b.La voie alcoxyde.....	55
II.2.Techniques de caractérisation.....	56
II.2.1.Analyse thermique ATG/ATD.....	56
- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	56
- Analyse thermique différentielle (ATD).....	56
II.2.2.Diffraction des rayons X (DRX).....	56
II.2.2.a.Principe.....	56
II.2.2.b.Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	57
II.2.2.c.Evaluation de la taille des cristallites.....	57
II.2.3.Microscopie électronique à balayage.....	58
II.2.3.a.Principe.....	58
II.2.4.Spectroscopie Infra Rouge.....	59
II.2.5.Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote (S_{BET}).....	60
II.2.5.a.Principe.....	60
II.2.6.Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH.....	60
II.2.7.Etude des propriétés catalytiques.....	61
II.2.7.a. Montage expérimental.....	61
II.2.8.Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	62
II.2.8.a.Principe.....	62
Bibliographie	64

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DES POUDRES $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$

III.1. Introduction.....	66
III.2.Synthèse des poudres céramiques de l'oxyde $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$	
Par voie sol-gel.....	66
III.2.1.Produits de départ.....	66



III.2.1.a. Matériaux de départ	67
III.2.1.b. Le solvant et l'agent complexant.....	67
III.2.2. Méthode de synthèse.....	68
III.3. Techniques de caractérisation.....	69
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.G) des précurseurs.....	69
III.3.2. Spectroscopie Infrarouge.....	71
III.3.3. Analyse radiocristallographique.....	71
III.5.3.1. Affinement de structure.....	71
III.3.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	73
III.3.5. Morphologie et surface spécifique.....	73
III.4. Résultats et discussion.....	74
III.4.1- Introduction.....	74
III.4.2- Analyse TG / ADT des précurseurs.....	74
III.4.3- Analyse radiocristallographie des oxydes.....	76
III.4.3.1- Caractérisation structurelle.....	76
III.4.3.3- Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites.....	79
III.4.4- Analyse par infrarouge IR.....	81
III.4.5- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
III.4.6- Surface spécifique et diamètre des pores.....	84
III.5- Conclusion.....	86
Bibliographie.....	88

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE ET

PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYDES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

IV.1- Introduction.....	91
IV.2- Test catalytique sur la réaction d'oxydation de C_3H_8.....	91
IV.2.1- Dispositifs expérimentales.....	91
IV.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	92
IV.3.1- Dispositifs expérimentales.....	92
IV.4- Résultats et discussion.....	94
IV.4.1- Activité catalytique pour la combustion du propane.....	94



IV.4.2-Etude des propriétés électriques.....	97
IV.4.2.1-La Conductivité électrique.....	97
IV.4.2.1-L'énergie d'activation.....	99
IV.5-Conclusion.....	101
Bibliographie.....	102
Conclusion Générale.....	104
ANNEXES.....	107
SUMMARY.....	113
ملخص.....	114
RESUME.....	115



<u>Figure I.1</u> : Structure pérovskite idéale.....	16
<u>Figure I.2</u> : Défaut de Schottky dans un cristal ionique.....	23
<u>Figure I.3</u> : Défaut de Frenkel dans un cristal ionique.....	23
<u>Figure I.4</u> : Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux.....	26
<u>Figure I.5</u> : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs.....	36
<u>Figure I.6</u> : La variation de la conductivité électrique..... d'une substance avec la température.	37
<u>Figure I.7</u> : Variation de la résistivité ρ dans un semi-conducteur..... extrinsèque en fonction de la température.	38
<u>Figure I.8</u> : Conductivité électrique d'un semiconducteur en..... fonction de la température : influence des impuretés (défauts) ; (a) peu d'impuretés ; (b) cas normal ; (c) beaucoup d'impuretés.	40
<u>Figure I.9</u> : Niveaux énergétiques approximatifs : (a) d'un semi-conducteur..... intrinsèque ; (b) extrinsèque de type n ; extrinsèque de type p.	42
<u>Figure I.10</u> : Conductivité isotherme à 1000°C pour les trois différentes compositions : $x = 0.1, 0.2, \text{ et } 0.3$ dans $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$	43
<u>Figure I.11</u> : Courbes de $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(p\text{O}_2)$ pour LSM, LST et LSCF.....	45
<u>Figure II.1</u> : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	53
<u>Figure II.2</u> : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel	54
<u>Figure II.3</u> : Principe de la loi de Bragg.....	57
<u>Figure II.4</u> : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.....	59
<u>Figure II.5</u> : (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores.....	61



<u>Figure II.6</u> : Schéma présentant le montage expérimental.....62 de mesure des propriétés catalytiques.	62
<u>Figure II.7</u> : Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 pointes.....63	63
<u>Figure III.1</u> : Différentes étapes de la synthèse des poudres de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,3$) selon la méthode sol-gel.....68	68
<u>Figure III.2</u> : Schéma présente l'appareil STA Linseis PT1600.....70 analyseur thermique	70
<u>Figure III.3</u> : Schéma présente l'appareil Shimadzu FTIR-8400 PC.....70	70
<u>Figure III.4</u> : Schéma présente l'appareil BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE.....72	72
<u>Figure III.5</u> : Schéma présente l'appareil microscope à balayage.....72 de type QUANTA FEG 45	72
<u>Figure III.6</u> : Appareil Quantachrome NOVA 2200.....74	74
<u>Figure III.7</u> : Courbe ATG/ATD du précurseur $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$74	74
<u>Figure III.8</u> : Diffractogrammes des échantillons Calcinés.....76	76
<u>Figure III.9</u> : Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant.....78	78
<u>Figure III.10</u> : Diffractogrammes des poudres $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$, calcinés à différentes températures : (*) La_2CrO_6 , (+) $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$, (P)phase pure à 1100°C78	78
<u>Figure III.11</u> : Diffractogrammes des pics principales des oxydes.....79 pérovskite $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$	79
<u>Figure III.12</u> : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$80 en fonction du taux de (Zn^{2+}).	80
<u>Figure III.13</u> : Spectre IR de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$).....81	81
<u>Figure III.14</u> : Spectres IR de $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$ calcinées à différentes températures.....82	82



Figure III.15 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres.....84
LaCr_{1-x}Zn_xO₃ : (A) x=0 ; (B)x=0.2 ; (C)x=0.3 .

Figure IV.1 : Schéma présentant le montage expérimental de la réaction.....92
d'oxydation de C₃H₈ à la surface des catalyseurs.

Figure IV.2 : Echantillon fixé sur le porte-échantillon du cryostat.....93

Figure IV.3 : Les parties principales de l'installation de la technique de quatre pointes.....93

Figure IV.4 : Photo du porte-échantillon et les connexions électriques.....94

Figure IV.5 : Conversion du propane C₃H₈ en fonction de la température.....95
pour les échantillons LaCr_{1-x}Zn_xO₃ (x=0, x=0-0.3) synthétisés par la méthode solgel.

Figure IV.6 : Evolution de la conductivité électrique de LaCr_{1-x}Zn_xO₃.....97
en fonction de la température et du taux de substitution (x=0-0.3).

Figure.IV.7 : Tracés d'Arrhenius pour différentes compositions de LaCr_{1-x}Zn_xO₃.....99

Figure. IV.8: Mécanisme de la conduction de LaCr_{1-x}Zn_xO₃ for (0≤x≤3).....100
dans le domaine de température (25- 500) °C.



Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite.....18
en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt

Tableau I.2 : Domaines des valeurs des conductivités électriques de.....37
différents types de matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs.

Tableau III.1 : Matériaux de départ.....67

Tableau III.2 : Le solvant et l'agent complexant.....67

Tableau III.3 : Paramètres de maille des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).....77

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$80

Tableau III.5 : La taille moyenne des grains (μm).....84

Tableau III.6 : Surfaces spécifiques, diamètres moyens des pores et volumes totaux.....85
des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$)



Introduction

Générale



INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte de plus d'un siècle, la pérovskite n'est utilisée que depuis quelques années. Les scientifiques viennent tout juste de se rendre compte de son potentiel énorme. Aujourd'hui, l'énergie solaire devient de plus en plus économique, par l'introduction de la pérovskite à la place du silicium. La pérovskite peut augmenter alors le rendement énergétique, et la fabrication de cellules photovoltaïques serait également moins coûteuse

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

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 [1,2]. Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et la méthode sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate). Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [3]. Le chromite de lanthane $LaCrO_3$ est depuis longtemps utilisée comme interconnecteur dans les piles SOFC et a été envisagé comme matériau de cathode [4] ou même d'anode [5]. Ce composé, à structure pérovskite, présente l'avantage d'être stable tant sous atmosphère oxydante que réductrice [6]. De plus, il peut être facilement substitué en site A par un alcalino terreux (Mg, Ca, Sr ...) et en site B par un métal de transition (Cr, Ni, Cu ...). Cette capacité peut lui conférer des propriétés intéressantes pour les applications souhaitées disparition de la transition de phase [7], amélioration de la conductivité électrique [8] et ajustement du coefficient d'expansion thermique [9].

Les solutions solides type pérovskite $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$ (M : métal composant de cations tels que Sr et Ca) possèdent un haut point de fusion, une grande conductivité électrique, et excellente stabilité contre l'atmosphère réductrice. Beaucoup de recherches ont été réalisées

INTRODUCTION GENERALE

pour utiliser ces composés comme électrodes MHD (Magnétohydrodynamique), des connecteurs à haute température, des cellules à combustible, des éléments chauffants de chaudières électriques, et autres.

L'étude de la non stœchiométrie du système strontium-lanthane et chrome, a été développée par Mizusaki et Coll en utilisant l'analyse thermogravimétrique [10].

Un oxyde type pérovskite tel que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, comporte une grande concentration de lacunes. Cependant la conductivité ionique de cet oxyde a été le sujet de plusieurs investigations. En particulier un oxyde conducteur ionique, rapide et stable, est nécessaire fortement pour l'électrolyte d'une cellule à combustible d'un oxyde solide SOFC (solid oxide fuel cell), pour améliorer la densité du courant et diminuer la température de fonctionnement.

La conductivité électrique dans LaCrO_3 est essentiellement due aux bandes $3d$ des ions Cr [11]. Alors, la conductivité électronique peut être intensifiée par substitution d'un ion de valence plus faible sur les sites La ou Cr , avec la formation de Cr^{4+} . Cependant, si de telle substitution est compensée par la formation de lacunes d'oxygène, aucune contribution additionnelle à la conductivité électronique ne sera anticipée, et cette substitution favorisera aussi bien la compensation électronique ou ionique indépendamment des conditions sous lesquelles l'équilibre de LaCrO_3 a lieu. Même si la densification exige une atmosphère réductrice, la conductivité peut être augmentée de manière appréciable par équilibre consécutif dans une atmosphère oxydante.

Néanmoins, des études intenses à base de $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} : \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}..$) ont surtout porté sur les propriétés structurales, microstructurales et, propriétés électriques. Toutefois la synthèse de $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques et électriques des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) présente un grand intérêt dans ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

Notre travail présentera quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite, et leurs propriétés, avantages et, applications industrielles.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de synthèse des oxydes mixtes, et techniques de caractérisation expérimentales physico-chimiques, de ces oxydes.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse par voie solgel « citrate » des poudres de composition $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (LCZ) d'où ($x=0.0-0.3$) ainsi la caractérisation thermique, chimique, structurale, et microstructurale de ces poudres.
- Le quatrième chapitre est consacré à la mesure de l'activité catalytique des catalyseurs $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0.0-0.3$) pour l'oxydation du propane, suivie par des mesures électriques afin de déterminer la nature de la conduction des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (conducteurs, semi-conducteurs, ou isolants), ainsi que l'effet du dopant et la température sur cette conductivité.
- En fin, on termine ce travail de recherche par une conclusion générale.

INTRODUCTION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Seyfi B, Baghalha M, Kazemian H (2009) Chem Eng J 148:306–311.
- [2] Rida K, Benabbas A, Bouremmad F, Pen˜a MA, Martı´nez-Arias A (2006) Catal Comm 7:963–968.
- [3] Nithya VD, Immanuel RJ, Senthilkumar ST, Sanjeeviraja C, Perelshtein I, Zitoun D, Selvan RK (2012) Mat Res Bull 47:1861–1868.
- [4] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [5] M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokya, Denki Kagaku, 58 (1990) 528.
- [6] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Mockli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. R. Thampi, J.Catal., 202 (2001) 229.
- [7] T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, Mater. Res. Bull., 14 (1979) 649.
- [8] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, J. Mater. Sci., 32 (1997) 2423.
- [9] N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 563.
- [10] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, Solid State Ionics, 12 (1984) 119-124.
- [11] A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, Solid State Ionics, 147 (2002) 1-11.

Chapitre I

Etude Bibliographique



I.1-Cristallochimie des oxydes de structures pérovskite

I.1.1-Introduction

L'intérêt majeur des matériaux type pérovskite de formule générale ABO_3 provient généralement de leurs applications dans l'industrie chimique moderne telle que des catalyseurs, des capteurs optique et dispositifs. Ils font alors, l'objet de nombreuses études lors des propriétés électriques et magnétiques uniques [1].

Historiquement, l'oxyde $CaTiO_3$ est le premier matériau de type pérovskite à découvert dans la nature en 1839 [2]. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

Par la suite, plusieurs oxydes ont été étudiés ayant des propriétés pour plusieurs applications, tels que les niobates alcalins $ANbO_3$ (ferroélectrique) [3]. La pérovskite de chromite de lanthane $LaCrO_3$ et ces dérivés $La_{1-x}M_xCrO_3$ ont une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [4-8].

L'objectif de chimiste du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application. Pour cela la recherche dans les pérovskites a bénéficié de l'évolution scientifique et technique dans les méthodes de synthèse, telles que les techniques sol-gel.

I.1.2-Structure pérovskite

En général, les oxydes de type pérovskite contiennent deux cations différents, entouré par des anions d'oxygène [9]. Le cation le plus grand qui peut être alcalins, alcalino-terreux, ou de terre rare il est symétrique et dodécaédrique, tandis que le cation le plus petit peut être un ion de métal de transition, est six coordonnées [10].

I.1.2.a-Pérovskite idéal

La pérovskite idéale a une structure cubique de groupe d'espace $Pm3m$ et, est représentée par la formule générale ABO_3 , dont le cation B forment des unités BO_6 en coordination octaédrique, et occupe les sommets de cube; alors que les cations A forment des groupes de AO_{12} dans la coordination dodécaédrique; et occupent le centre de cube ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$...). Cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de $a/2$ selon les trois axes x , y et z , ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille, (figure I-2.).

L'existence d'autres structures que la structure cubique idéale des oxydes pérovskites vient de la variation des cations des sites A et B (de différents rayons ioniques, charges ioniques, et électronégativité) où ces oxydes pérovskites avec d'autres structures sont souvent rencontrés à la température ambiante, mais il existe des exemples qui transforment la structure cubique à des températures élevées.

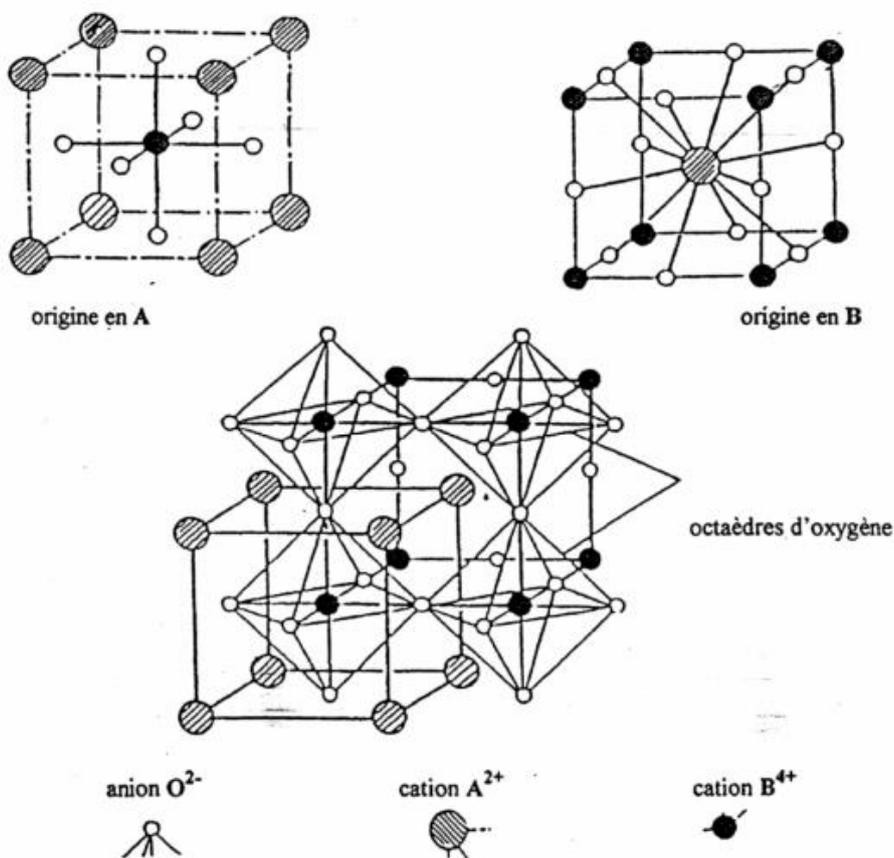


Figure I.1. Structure pérovskite idéale.

Comme l'oxyde pérovskite CaTiO_3 présente une structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pbnm au-dessous de 1380 K [2].

Afin de justifier la neutralité électrique des oxydes pérovskites de formule ABO_3 la somme des états de valence des cations A et B doit être égal à (+6) comme suite :

$\text{A}^{\text{I}+}\text{B}^{\text{V}+}\text{O}_3$ (KTaO_3), $\text{A}^{\text{II}+}\text{B}^{\text{IV}+}\text{O}_3$ (CaMnO_3) et $\text{A}^{\text{III}+}\text{B}^{\text{III}+}\text{O}_3$ (LaCoO_3 , LaMnO_3).

I.1.2.b-Structures cristallines de la pérovskite

De nombreuses pérovskites déformées sont connues. Elles ont une symétrie plus basse que la structure idéale. Les plus usuelles sont caractérisées soit par un changement de position du cation dans l'octaèdre soit par la distorsion des octaèdres.

Le calcul du facteur de tolérance de Goldschmitt [11] pour les oxydes pérovskites de type ABO_3 permet de déterminer la structure de ces composés par l'équation suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Equation I.1})$$

D'où, r_A , r_B et r_O sont les rayons des ions A, B, et O. C'est-à-dire les limites du facteur de tolérance t varient avec les rayons ioniques r_A , et r_B .

Expérimentalement la structure pérovskite correspond au domaine des valeurs du facteur de tolérance t , d'où $0,85 < t \leq 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues comme le montre le tableau (I.1):

Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt [12].

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0,85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	Orthorhombique
$0,9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

Un grand nombre de matériaux de type pérovskite présentent plusieurs modifications polyamorphes. Comme par exemple l'oxyde BaTiO_3 présente les transformations suivantes en augmentant la température :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique.

Il est indispensable de noter que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des deux paramètres qui sont le facteur de tolérance t , et l'ionicité des liaisons, d'où cette dernière est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\bar{\chi} = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2} \quad (\text{Equation I.2})$$

où χ_{A-O} , χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [13].

I.1.3-Influences de l'oxyde solide LaCrO_3

La chromite de lanthane est un oxyde de structure pérovskite, présente l'avantage d'être stable tant sous atmosphère oxydante que réductrice [14]. De plus, il peut être facilement substitué en site A par un alcalino terreux (Mg, Ca, Sr ...) et en site B par un métal de transition (Cr, Ni, Cu ...). Cette capacité peut lui conférer des propriétés intéressantes pour les applications souhaitées : disparition de la transition de phase [15], amélioration de la conductivité électrique [16] et ajustement du coefficient d'expansion thermique [17].

Les matériaux ayant une conductivité élevée, qui peuvent être utilisés dans les environnements corrosifs ainsi qu'à haute température ont été beaucoup demandé depuis déjà plusieurs années. Comme un résultat de leur point de fusion et conductivité électrique élevée, les chromates de terres rares ont suscité un grand intérêt pour de telles applications. Un des matériaux candidats prometteurs est LaCrO_3 , qui satisfait à beaucoup d'exigences d'électrodes haute température pour les générateurs de puissance (MHD) et les piles à combustible. Cependant, la volatilité et la corrosion possible imposent certaines limites pour l'utilisation de ce système.

Plusieurs investigations [18,19] ont été reportées reliant le rôle de la composition chimique et la stœchiométrie cationique à la volatilisation et la conductivité électrique de LaCrO_3 . Ces études montrent que les matériaux tels que LaCrO_3 , MgCr_2O_4 respectent une bonne partie de ces exigences, sauf la volatilisation et la stabilité chimique aux températures d'études. Pour de telles applications, la stabilité demandée des propriétés sur un large domaine de pression d'oxygène à hautes températures ($\approx 1700^\circ\text{C}$) aussi bien que la nécessité de fabriquer des structures non poreuses, demande une profonde compréhension du comportement de ces matériaux. Par exemple, à cause des joints de grains, on peut obtenir une bonne densité des composés à des proportions en Cr élevées, tel que LaCrO_3 , est très difficile sous des conditions atmosphériques à ambiantes. Cependant, le contrôle de la pression en oxygène proche à celle spécifiée, par la phase limite Cr/ Cr_2O_3 supprime les joints de grains et permet une bonne compacité de se produire [20-22].

Dans une autre étude [23], il a été trouvé que la volatilisation de LaCrO_3 à des températures inférieures à 1600°C peut être réduite de manière substantielle par la

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

substitution de 10% du chrome, avec l'aluminium avec peu de dégradation sur les autres propriétés telle que la conductivité.

L'étude de la non stœchiométrie du système strontium-lanthane et chrome, a été développée par Mizusaki et Coll en utilisant l'analyse thermogravimétrique [24]. Yasuda.[25] et Flandermeyer.[26] ont étudié le même système par addition de calcium et magnésium respectivement. Récemment la chimie du défaut de chromate du lanthane par addition du strontium et vanadium dans les deux sites A et B respectivement, a été appliqué pour expliquer l'expansion isotherme du cristal à basse pression partielle d'oxygène [27].

Un oxyde type pérovskite tel que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, comporte une grande concentration de lacunes. Cependant la conductivité ionique de cet oxyde a été le sujet de plusieurs investigations. En particulier un oxyde conducteur ionique, rapide et stable, est nécessaire fortement pour l'électrolyte d'une cellule à combustible d'un oxyde solide SOFC (solid oxide fuel cell), pour améliorer la densité du courant et diminuer la température de fonctionnement.

La cellule à combustible est considérée comme la prochaine génération technologique de la production d'énergie, comme elle expose une bonne et large transformation de l'énergie effective. En particulier, la SOFC est importante depuis que l'efficacité de la conversion d'énergie est haute, et le gaz naturel peut être utilisé directement comme combustible.

A présent, Y_2O_3 -stabilisé au ZrO_2 (YSZ) est utilisé largement comme le conducteur de l'ion de l'oxyde, cependant les exigences extrêmement pratiques des hautes températures du fonctionnement sont des inconvénients majeurs pour les appareils électrochimiques, utilisant YSZ, dus à la conductivité de l'ion de l'oxyde limitée. Par conséquent, le développement d'un conducteur ionique avec une conductivité électrique élevée a été considéré comme un sujet très important pour les chercheurs et les ingénieurs de l'industrie [28].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Meadowcroft a observé une augmentation de 3 ordres de grandeurs de la conductivité de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ après équilibre dans une atmosphère oxydante [18]. Cependant l'équilibre dans une atmosphère réductrice produit une appréciable augmentation de la résistivité. Faber et Coll.[22] ont suggérés que $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ est un conducteur de type $-p$ et sa conductivité provient de la présence des ions Cr à valence multiple due à l'addition du strontium. Anderson et Coll.[23] a reporté que la substitution d'un ion à valence constante c'est-à-dire, Al^{3+} dans LaCrO_3 , augmente le coefficient de l'expansion thermique, décroît la conductivité électrique, et supprime la transformation orthorhombique-rhomboédrique, alors que la substitution à valence faible c'est-à-dire, Mg^{2+} produit une augmentation importante de la conductivité électrique.

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés Physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide [29]. Récemment, le dopage dans le site B des oxydes de type perovskite a souvent été effectuée pour contrôler diverses propriétés. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes de structure pérovskite tel que, l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) [30].

En plus, des études intenses à base de $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} : \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}..$) ont surtout porté sur les propriétés structurales, microstructurales et, propriétés électriques. Toutefois la synthèse de $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques et électriques des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) présente un grand intérêt dans ce travail.

I.1.4-La non-stœchiométrie dans la structure cristalline

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites. La non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques [31,32].

Dans un cristal parfait, tous les atomes devraient occuper leurs positions idéales dans le réseau mais une telle situation ne peut exister qu'à la température du zéro absolu, 0°K . Au-dessus de cette température, la structure compacte des défauts, peut-être des défauts

étendus tels les dislocations et les joints de grains qui influent beaucoup sur la résistance mécanique du matériau. Des défauts peuvent aussi exister sur des positions atomiques ; ce sont des défauts ponctuels.

La présence de défauts s'avère déterminante pour un cristal dans la mesure où ils affectent plus ou moins selon leur nature et leur concentration, de nombreuses propriétés macroscopiques des cristaux [33,34].

Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant, par les défauts que par la nature du cristal, qui peuvent n'intervenir qu'en tant que porteur, ou matrice pour ces défauts.

La conductivité de certains semi-conducteurs est entièrement due aux impuretés chimiques dans le cristal (ou dopage). La couleur de nombreux cristaux provient des imperfections. La luminescence des cristaux est presque toujours liée à la présence de défauts. La diffusion des atomes peut être considérablement accélérée par les impuretés ou les défauts. Les propriétés mécaniques et plastiques sont en général contrôlées aussi par les défauts [33-36].

I.1.4.a-Types de défauts ponctuels

Les défauts ponctuels, résultent de la présence d'un atome étranger sur un site particulier ou d'une lacune, là où devrait normalement se trouver un atome. Il existe deux catégories principales de défauts ponctuels qui sont :

❖ Défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques font partie intégrante de la structure du cristal. Ils ne changent pas la composition globale et de ce fait sont aussi qualifiés de défauts stœchiométriques. Ils sont repartis en deux groupes, sont :

- ***Défauts de Schottky***

Ils sont constitués par des lacunes dans le réseau. Dans un solide MX (1/1), un défaut de Schottky est formé par une paire de sites vacants, une lacune cationique et une lacune anionique. La figure (I.2), présente ce type de défaut, le nombre de lacunes cationiques et de lacunes anioniques doit être le même pour conserver la neutralité électrique.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans une structure de type MX_2 , un défaut de Schottky est formé par une lacune d'ion M^{2+} et deux lacunes d'anions X^- pour équilibrer les charges électriques.

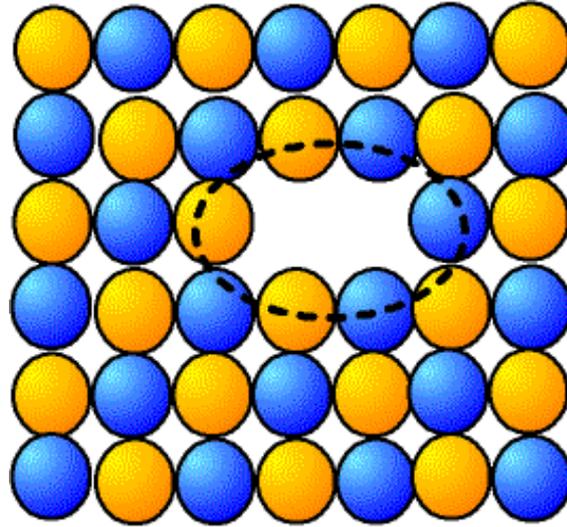


Figure I.2.Défaut de Schottky dans un cristal ionique

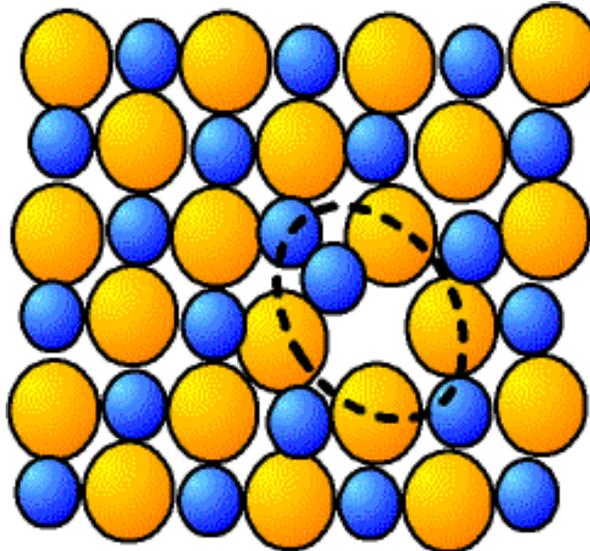


Figure I.3.Défaut de Frenkel dans un cristal ionique

- *Défauts de Frenkel*

Un défaut de Frenkel se produit en général sur un sous-réseau d'un cristal, lorsqu'un atome ou un ion se place dans un site interstitiel, créant aussi une lacune. La figure (I.3) présente un cation déplacé du réseau et logé dans un site interstitiel dans une structure de type NaCl. Les défauts de Frenkel anioniques, où un anion se place en site interstitiel, sont moins courants. Les anions sont en général plus gros que les cations et ils sont plus difficilement comprimés dans un site interstitiel de faible coordinence.

- ❖ *Défauts extrinsèques*

Les défauts extrinsèques signifient, l'introduction de lacunes dans un cristal par dopage avec une impureté choisie. Les lacunes ainsi créées sont des lacunes extrinsèques [34]. Ce dopage provoque, d'une part le désordre d'atomes propres du sous-réseau cristallin (défauts de Schottky et défauts de Frenkel), et d'autre part il modifie la neutralité électrique du système. L'obtention de la neutralité électrique résulte de la mobilité des différents porteurs de charge, tel que anions, cations et électrons.

I.1.5-Eléments de structure d'un cristal réel

Il est possible de distinguer deux types principaux d'éléments de structure :

- Ceux qui mettent en jeu des sites normaux du réseau, qu'ils soient cationiques (sites du sous-réseau des cations) ou anioniques (sites du sous-réseau des anions).
- Ceux qui mettent en jeu des sites interstitiels. Dans ce cas, c'est la nature de l'espèce chimique occupant ce type de sites dans le cristal réel qui permettra d'identifier le sous-réseau (anionique ou cationique) auquel ces éléments de structure appartiennent.

La notation utilisée pour décrire un élément de structure doit donc permettre :

- Une caractérisation du sous-réseau mis en jeu (normal, interstitiel),
- Une identification de l'espèce chimique présente (ou absente) dans ce sous-réseau.
- Une identification de la charge portée par cet élément.

La notation de Kröger-Vink préconisée par l'IUPAC répond à ces critères. C'est celle que nous utiliserons [35].

I.1.6-Notation de F.A.Kröger et H.J.Vink

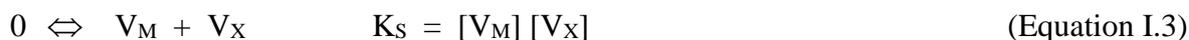
Nous utiliserons la description des phases cristallisées à l'aide des « éléments de structure » en utilisant la notation de F.A.Kröger et H.J.Vink [37].

Dans le cas d'un composé binaire ionocovalent de type MX_n les éléments de structure possibles pour le cristal sont au nombre de 6 et correspondent aux trois situations suivantes :

- M ou X présents sur leurs sites normaux : M_M, X_X
- M ou X absents de leurs sites normaux (lacunes) : V_M, V_X
- M ou X présents sur leurs sites normalement vides (interstitiels) : M_i, X_i .

En réalité, suivant la structure cristalline, le rapport des rayons et les charges partielles de M et X, prédomine l'un des trois désordres intrinsèques suivants :

- Désordre de Schottky :



- Désordre de Frenkel cationique



- Désordre de Frenkel anionique



Dans le cas d'un cristal ionocovalent plus complexe qu'un composé binaire (ou d'un cristal binaire comportant des impuretés), mais portant des charges partielles de même signe (par exemple un métal L ou un non métal Y), conduit à l'existence de défauts de substitution tels que :

- L_M (L placé sur un site normalement occupé par M) ;
- Y_X (Y placé sur un site X).

I.2-Les matériaux poreux [38]

A l'intérieur d'un solide, plusieurs types de pores, se différenciant par leur capacité à accueillir un fluide, peuvent coexister (Fig. 1.11) : parmi eux, les pores fermés (a), isolés de leurs voisins et les pores ouverts (b, c, d), qui communiquent avec la surface externe des grains. L'observation des milieux poreux montre aussi que les pores se distinguent par leur forme qui peut être (pour ne citer que quelques exemples) cylindrique (b, d), sphérique, en fente ou en bouteille (c).



Fig.I.4 : Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux

Les matériaux poreux tiennent également une place importante dans le domaine médical et pharmaceutique où ils permettent l'encapsulation de principes actifs et la restitution ciblée de médicaments.

Pour qu'un milieu poreux soit attractif, la taille de ses pores doit pouvoir être modulée ou encore présentée une certaine homogénéité selon l'utilisation voulue, ce qui explique que la plupart des matériaux poreux soient généralement obtenus par voie de synthèse chimique.

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

Les céramiques poreuses offrent des propriétés intéressantes : faible densité, stabilité à haute température, faible conductivité thermique, activité catalytique, résistance à la corrosion et à l'érosion. Certaines de ces propriétés sont évidemment inhérentes aux céramiques denses. Leur fragilité et les difficultés rencontrées pour corréler les propriétés mécaniques et thermiques à la

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

structure poreuse sont deux problèmes majeurs quant à l'utilisation de ces matériaux. De nos jours les céramiques poreuses occupent une place importante dans des applications liées à l'environnement et à l'économie d'énergie.

Les matériaux céramiques poreux interviennent dans de nombreuses applications comme la filtration, les catalyseurs ou supports de catalyseur, les bioréacteurs, les piles à combustibles, les capteurs de gaz, la séparation de gaz, l'isolation thermique et électrique [39].

Des céramiques traditionnelles poreuses sont employées pour la filtration de l'eau depuis 1861 [40]. Dans des champs d'application plus récents, des mousses céramiques présentant une bonne résistance aux chocs thermiques sont utilisées pour filtrer des métaux fondus. Des matériaux poreux (alumine, carbure de silicium) sont également employés pour la filtration des gaz d'échappement dans l'automobile.

L'utilisation des matériaux poreux comme catalyseurs ou supports de catalyseur est possible grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'ils développent. Les réactions chimiques interviennent lorsque le gaz est en contact avec les surfaces du matériau (souvent revêtu). L'objectif est donc d'offrir un maximum de surface au passage du gaz afin de traiter des débits importants.

Les bioréacteurs sont utilisés pour produire des réactions chimiques entre un liquide et des organismes ou enzymes piégés dans un matériau poreux. Les céramiques sont utilisées pour leur haute résistance chimique. Des pores de 15 nm à 70 nm de diamètre sont requis pour immobiliser des enzymes et des pores de 5 μm à 30 μm pour des microorganismes. Les matériaux présentant une répartition bimodale en taille de pores sont très employés dans ces applications. Ils permettent de fixer via les plus petits pores les microorganismes alors que les pores de plus grandes dimensions favorisent le transport du liquide [41].

La présence de pores dans un matériau céramique entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Le matériau s'oppose alors davantage au passage de la chaleur, ces propriétés isolantes sont améliorées. Les briques réfractaires représentent une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux. Elles sont principalement utilisées pour la construction de fours.

Les céramiques isolantes interviennent dans des applications très variées. Dès les années 1970 des matériaux fibreux isolants, réutilisables, sont utilisés pour la protection thermique des navettes spatiales américaines lors de l'entrée dans l'atmosphère.

I.3-Propriétés catalytiques des oxydes mixtes

I.3.1-Notion de catalyse hétérogène

On appelle catalyseur : Toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux (ostwald, 1902). La recherche en catalyse hétérogène s'intéresse à trouver des substances, essentiellement solides, capables de faciliter une réaction chimique entre réactifs (solides et/ou gazeux). Cependant, le catalyseur ne peut affecter que sur la vitesse ou le rendement de la réaction, et ne peut permettre une réaction chimique thermodynamiquement impossible, il modifie seulement la cinétique d'une réaction réalisable thermodynamiquement.

Dans cette étude, nous intéressons seulement par les catalyseurs solides en présence de réactifs gazeux, dont les principales étapes de la transformation chimique des réactifs sur la surface du catalyseur sont : l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur, la transformation chimique des réactifs, et la désorption, puis l'évacuation des produits.

Par suite de différentes réactions lentes sur la surface du catalyseur, ce dernier soit chimiquement modifié, et il perd son activité catalytique et sa sélectivité. Alors, chaque catalyseur possède une durée de vie limitée.

I.3.2-Intérêt des oxydes mixtes pour la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène [42] occupe une place importante dans la majorité des procédés industriels de conversion d'énergie et de dépollution. Parmi ces procédés, la combustion catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des hydrocarbures ou encore le vaporeformage sont appelés à jouer des rôles importants dans la production d'énergie de demain.

Les systèmes catalytiques à base de métaux nobles supportés restent parmi les systèmes les plus utilisés et les plus actifs pour de telles applications. Cependant, les températures élevées et les conditions sévères de travail de ces procédés conduisent à une désactivation prématurée de ces matériaux. La désactivation des catalyseurs à haute température est généralement le résultat de plusieurs phénomènes : le frittage de la phase active par croissance cristalline [43], la perte de surface spécifique du support causée par

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

l'effondrement des pores ou par la modification des phases [44], la décomposition thermique des espèces actives [45-47]. Egalement, à très haute température, la sublimation partielle de la phase active peut être observée [48]. D'autre part, les réserves limitées en métaux nobles et leurs coûts élevés sont également des paramètres à prendre en compte lors du choix du système catalytique pour une application industrielle.

Il semble donc judicieux de s'orienter vers le développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de métaux de transitions afin de répondre aux exigences industrielles en termes d'activité et de stabilité thermique, mais également pour réduire les consommations en métaux nobles responsables de la majeure partie des coûts de production de ces derniers. Dans cette optique, certains oxydes mixtes nanocristallins ont suscité un grand intérêt durant les trente dernières années. Une structure cristalline flexible en composition peut permettre d'insérer au moins un cation réductible, conférant ainsi à ces matériaux des propriétés redox intéressantes pour certaines réactions de catalyse hétérogène, et notamment dans le domaine de la catalyse environnementale. Ainsi, une large gamme d'oxydes mixtes peut être produite avec différentes compositions chimiques mais également avec différentes compositions de surface. Cette multiplicité de formulation permet de contrôler finement les propriétés physico-chimiques de ces derniers et de les utiliser dans différentes réactions catalytiques [42].

Parmi les oxydes mixtes étudiés, les pérovskites. Les oxydes solides de structure pérovskite permettent l'introduction de divers métaux de transitions par substitution dans le site A et/ou B afin de répondre aux exigences industrielles en termes d'activité et de stabilité thermique, mais également pour réduire les consommations en métaux nobles responsables de la majeure partie des coûts de production de ces derniers.

Dans cette optique, certains oxydes mixtes nanocristallins ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. Une structure cristalline peut permettre d'insérer au moins un cation réductible, conférant ainsi à ces matériaux des propriétés redox intéressantes pour certaines réactions de catalyse hétérogène, et notamment dans le domaine de la catalyse environnementale. Ainsi, une large gamme d'oxydes mixtes peut être produite avec différentes compositions chimiques mais également avec différentes compositions de surface. Cette multiplicité de formulation permet de contrôler finement les propriétés physico-chimiques de ces derniers et de les utiliser dans différentes réactions catalytiques [42].

I.3.3-Activité catalytique et réductibilité des oxydes pérovskites

Les oxydes métalliques mixtes avec la structure pérovskite ont été largement étudiés dans ces dernières années. Les pérovskites lanthanides premières (en particulier $A = \text{La}$, $B =$ premier rangée métal de transition) ont reçu beaucoup d'attention dans l'oxydation de CO . Pendant trois décennies du siècle dernier, de profondes inquiétudes ont été émergent sur les gaz d'échappement d'automobile qui provoquent la pollution de l'environnement grave.

Plusieurs recherches ont tenté d'utiliser les pérovskites comme catalyseurs de dépollution au lieu des métaux nobles. En outre, les pérovskites contenant Co et Mn sont les plus actifs pour la combustion de méthane [49].

Les propriétés de réduction et d'adsorption d'oxygène des pérovskites sont directement liées à leur activité catalytique pour les réactions d'oxydation [50,51]. Il a été observé sur une série LaBO_3 ($B = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaCoO_3 et LaMnO_3 , sont aussi les plus actives pour les réactions d'oxydation, contrairement à la moins réductible d'entre elles, LaCrO_3 .

Le mécanisme de réduction conduisant à la réduction du métal de transition au sein de la pérovskite s'effectue en deux étapes. Des essais menés sur un solide de formule PrCoO_3 en réduction en température programmée (TPR) montre que le cobalt n'est pas immédiatement réduit à son état métallique. La première étape est une réduction du Co(III) en Co(II) pour une température avoisinant 660K :

D'autres paramètres comme la température de calcination ont un effet sur la réductibilité. Irusta et al. ont montré que les pics de réduction sont déplacés vers les hautes températures lorsque la température de calcination augmente, attribuant ce phénomène au grossissement des particules et à une augmentation de la résistance diffusionnelle. Cette même équipe a mesuré l'effet de la substitution partielle du lanthane (La(III)) par du strontium (Sr(II)). La différence de valence semble induire un déséquilibre de la distribution de charges au sein du réseau de la pérovskite en provoquant d'après les auteurs l'apparition de Co(IV) et de lacunes cationiques. Cette diminution de la cristallinité a pour effet de faciliter la mobilité de l'oxygène dans le réseau ce qui améliore la réductibilité [52].

Dans la littérature [53], les oxydes LaCrO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ et $\text{LaCr}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ont été étudiés en tant que catalyseurs de combustion dont (2% de CH_4 dans l'air) et se sont révélés d'être

des oxydes les moins actifs parmi les pérovskites de lanthane de métaux de transition [54, 55, 57 -59]. Cependant, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ est le plus actif parmi les $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_3$ (M = Fe, Co, Mn et Y) pour l'oxydation du CO (2% de monoxyde de carbone dans l'air) [54]. La faible activité pour l'oxydation du CH_4 est liée à la faible conductivité ionique [54], une faible adsorption d'oxygène, et l'inactivité d'oxygène de réseau pour l'activation et l'oxydation de CH_4 [57, 60].

La substitution du catalyseur LaCrO_3 de faible activité catalytique par un alcalino-terreux et une série des premiers éléments de métaux de transition, peut améliorer considérablement l'activité vers la conversion du méthane. Il a été observé que, parmi les éléments alcalino-terreux, le Mg a un effet inhibiteur, alors que la substitution de Ca et Sr a amélioré l'activité catalytique pour l'oxydation de CH_4 . Aussi, les expériences de substitution du métal de transition sur le site B indiquent que Co a un effet inhibiteur, alors que Mn et Fe ont montré une amélioration de l'activité catalytique, par comparaison à l'activité du matériau de base LaCrO_3 .

I.3.4-Effet de la composition de la surface sur l'activité catalytique

La pérovskite[61] assume des structures bien définies. Cependant, on a rapporté que leurs compositions extérieures diffèrent sensiblement dans certains cas du volume [62-67], selon les conditions en lesquelles elles ont été préparées et la composition en volume. La surface tend souvent à être pauvre en cations catalytiquement actifs du site-B, et dans d'autres travaux [63, 65, 68] ont même corrélé l'activité d'oxydation avec la concentration extérieure des cations B. Nakamura [69] a étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique spécifique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2$) pour l'oxydation de propane. Bien que LaCoO_3 reste presque au même niveau d'activité, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ a suivi un profil d'activité avec un maximum à 850°C . L'activité réduite aux températures de calcination en-dessous de 850°C peut être due à la formation inachevée de la structure de pérovskite, alors que la perte d'activité au-dessus de 850°C était attribuée à un changement de la composition extérieure, c.-à-d., enrichissement extérieur des sites-A, particulièrement Sr [62,67]. On a signalé que même la surface de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ calciné était sujet des changements de la composition pendant le suivant traitements d'oxydation aux températures au-dessus de 500°C , menant à la réduction des propriétés catalytiques [67].

Tous ces résultats suggèrent la nature souple de la surface de la pérovskite. On estime que la méthode de préparation des pérovskites avec la structure bien définie de surfaces et la composition, est très importante pour des études d'application comme des catalyseurs. On a également observé d'autres changements de la surface de ces composés induisent par exposition à l'atmosphère réduite ou par l'humidité.

La présence des phases secondaires sur la surface des pérovskites peut fortement influencer les propriétés catalytiques. Tabata et coll [70] ont synthétisé une famille de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0-0.5$) à la température de calcination 1173K. Ces catalyseurs ont été examinés pour l'oxydation de CO à 523 K et du CH_4 à 733 K. Ils ont constaté que la composition de surface et le comportement catalytique changeaient en grande partie avec la substitution. L'activité pour les deux réactions a montré un maximum en fonction de la substitution de cérium à $x = 0.1$ pour les deux réactions.

I.4-Généralités sur les propriétés électriques des solutions

solides

I.4.1-Introduction

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

On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante [71].

- Par des électrons : Conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs).
- Par des atomes chargés : conducteurs ioniques,
- Par des électrons et des atomes chargés : Conducteurs mixtes.

I.4.2-Définition de la conductivité électrique

Il est important de souligner, que si la conductivité des cristaux ioniques est liée à l'existence des défauts ponctuels, elle n'en est pas pour autant nécessairement assurée par eux. La conductivité due à un porteur de charge est de la forme :

$$\sigma = C u z F \quad (\text{Equation I.6})$$

Où C est la concentration en porteurs de charge par unité de volume et u la mobilité électrique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$). Celle-ci correspond à la vitesse de l'espèce sous l'action d'un champ électrique unitaire.

Lorsque plusieurs particules transportent le courant, on peut définir pour chacune d'elles une conductivité partielle σ_p , la conductivité totale σ_t étant la somme des conductivités partielles, soit :

$$\sigma_t = \sum \sigma_p. \quad (\text{Equation I.7})$$

Dans les cristaux ioniques, on distingue traditionnellement la contribution ionique et la contribution électronique [72] soit :

$$\sigma_t = \sigma_{\text{ionique}} + \sigma_{\text{électronique}}. \quad (\text{Equation I.8})$$

I.4.3-Les phases ionocovalentes associant des porteurs ioniques et électroniques.

Dans les céramiques les liaisons sont de type ionocovalente d'où, les électrons sont partagés dans les liaisons mais la probabilité de les rencontrer préférentiellement près de l'un des atomes est plus élevée. La proportion de liaisons ioniques et de liaisons covalentes dépend de la différence de l'électronégativité entre les éléments constitutifs. Le caractère ionocovalent conduit à des structures cristallines de géométrie compacte et étendue.

La plus part des composés ionocovalentes présentent dans des conditions appropriées, une conduction assurée à la fois par les porteurs ioniques et les porteurs électroniques. On peut

distinguer dans les deux cas suivant l'importance relative des parts de conduction ionique et électronique.

I.4.3.a- Les conducteurs ioniques

Ce sont des phases dans lesquelles la nature et la concentration des défauts ponctuels sont à l'origine d'une conductivité ionique très supérieure à la conductivité électronique. Les plus connues sont les cristaux « ioniques » à *bande interdite* relativement large. Tous les électrolytes solides cristallisés ou amorphes appartiennent à cette catégorie, pour autant qu'ils soient placés dans les conditions suffisamment proches de leur *domaine d'ionisation*.

I.4.3.b-Les conducteurs électroniques purs

La conduction électronique dans un solide peut être assurée par des électrons situés sur des orbitales moléculaires (O.M) délocalisées « cristallines », c'est-à-dire formées par le recouvrement d'orbitales atomiques (O.A) dans toute l'étendue du cristal. Le modèle dit des « bandes » s'applique alors.

Si par contre, certains électrons n'occupent pas en permanence d'orbitale délocalisées, mais peuvent sauter de temps à autre sur des O.A inoccupées d'un atome voisin (ou d'orbitales moléculaires formées par recouvrement d'orbitales atomiques d'atomes voisins), le modèle utilisé est celui du « *saut d'électron* » ou « *petit polaron* » [73].

I.4.3.c-Les conducteurs mixtes

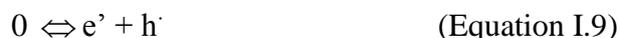
Conformément à l'usage, nous réserverons le nom de conducteurs mixtes aux phases dans lesquelles la conductivité électronique (qui peut être de type métallique ou semi-conductrice) est au moins du même ordre de grandeur que la conductivité ionique. La conductivité électronique y est généralement très supérieure à la conductivité ionique.

I.4.4-Equilibre général du désordre électronique dans un semi-conducteur

Quel que soit le type de désordre électronique, la conduction électronique peut être décrite en faisant appel à deux types de porteurs.

1. Les électrons libres e' : Ils correspondent à des électrons qui occupent les niveaux d'énergie normalement vides (d'une manière analogue à des atomes en positions interstitielles).
2. Les trous d'électrons h' : Ce sont des niveaux électroniques inoccupé par suite de départ de l'électron qui les occupe normalement (d'une manière analogue à une lacune dans le réseau cristallin). Cette description est valable quelque soit la manière dont l'électron et le trou se sont formés (passage de la bande de valence à la bande de conduction, passage d'une orbitale atomique occupée à une orbitale atomique normalement vide, etc.)[74].

L'équilibre thermodynamique générale correspondant s'écrit :



Sa constante d'équilibre est :

$$K_e = [e'] \cdot [h'] \quad (\text{Equation I.10})$$

I.4.5-Les propriétés électriques des semi-conducteurs

La chromite de lanthane pur LaCrO_3 est un semi-conducteur type p, de conductivité électrique $\sigma = 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Pour cela, dans ce qui suit je vais rappeler les définitions des semi-conducteurs et leurs propriétés électriques.

I.4.5.a-Définition des matériaux semi-conducteurs

Dans l'ensemble des corps solides, le semiconducteur se distingue par des propriétés particulières. L'expression semiconducteur suggère qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins bien qu'un métal. La conductivité électrique σ ou son inverse la résistivité électrique $\rho = 1/\sigma$, sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présentent l'un des plus vastes domaines de variation. En générale, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semi-conducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications [75].

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence,

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de Conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [76]. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La bande interdite ou « gap » correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p (figure I.4).

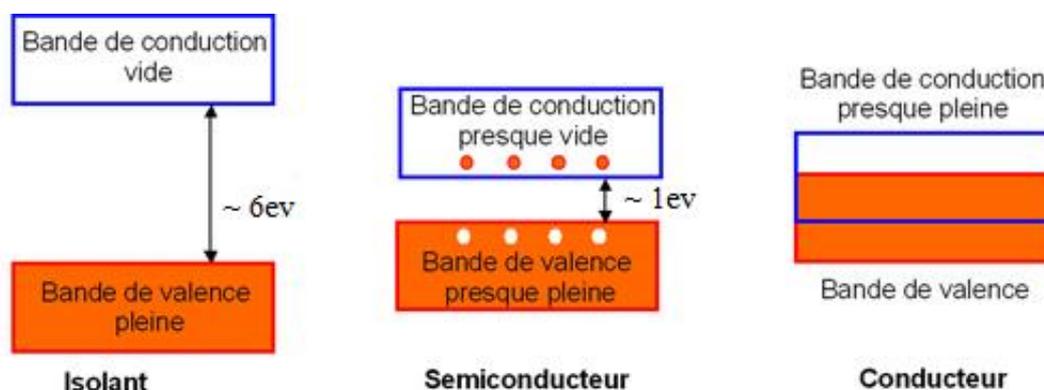


Figure I.5. Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs

Les semiconducteurs ont une grande importance dans notre société depuis longtemps . Pour leurs utilisations comme composants des appareils d'applications vastes telles que l'électronique l'informatique et télécommunication ...etc

Du point de vue électrique, le semiconducteur est un matériau intermédiaire entre isolant et conducteur, d'où les valeurs de la conductivité (σ) ont été publiées dans le tableau suivant :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.2 : Domaines des valeurs des conductivités électriques de différents types de matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs.

Matériau	Isolan	Semi-Conducteur	Conducteur
Conductivité électrique σ (S.cm ⁻¹)	10 ⁻¹⁹ -10 ⁻¹¹	10 ⁻¹¹ -10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁷

I.4.5.b-Effet de la température sur la conduction électrique d'un semi-conducteur

La variation de la conductivité électrique d'une substance avec la température est la base de sa classification en conduction métallique, semi-conducteur, ou supraconducteur. Le critère qui permet de distinguer un métal d'un semi-conducteur est la façon dont la conductivité électrique dépend de la température (figure I.5).

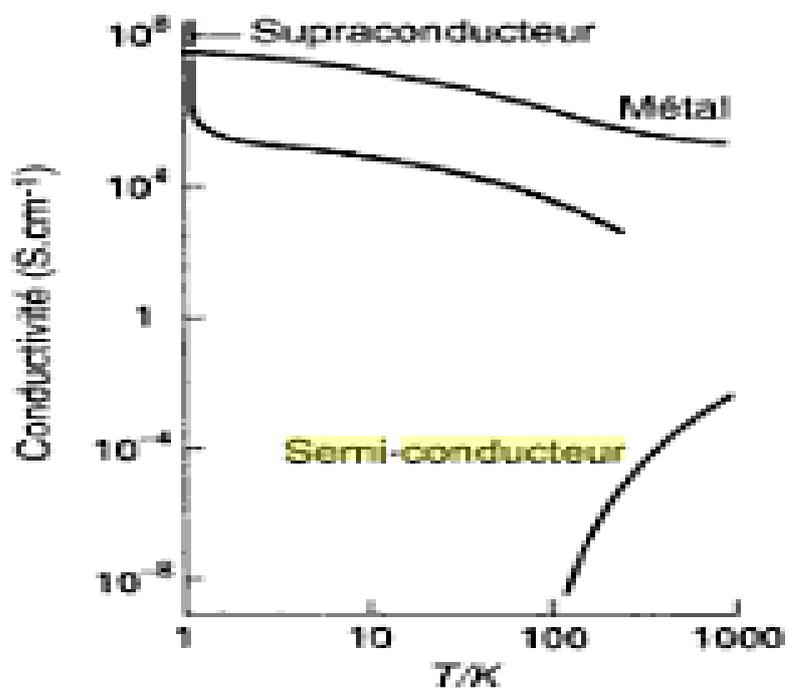


Figure I.6. La variation de la conductivité électrique d'une substance avec la température.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Un conducteur métallique est une substance dont la conductivité électrique *diminue* lorsque la température augmente.
- Un semi-conducteur est une substance dont la conductivité *augmente* avec la température.

De façon générale (mais ce n'est pas un critère), les conductivités des métaux à température ambiante sont plus élevées que celles des semi-conducteurs [77].

La figure ci-dessous montre une représentation schématique de la variation de la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) dans un semi-conducteur extrinsèque. A basse température, ρ diminue lorsque T augmente, car les centres donneurs(ou accepteurs) vont libérer leurs électrons (ou trous) jusqu' à ce que tous les donneurs (ou accepteurs) soit excités. Aux températures intermédiaires le nombre de porteurs est constant mais ρ augmente comme dans les matériaux en raison d'une diminution de la mobilité des porteurs avec la température.

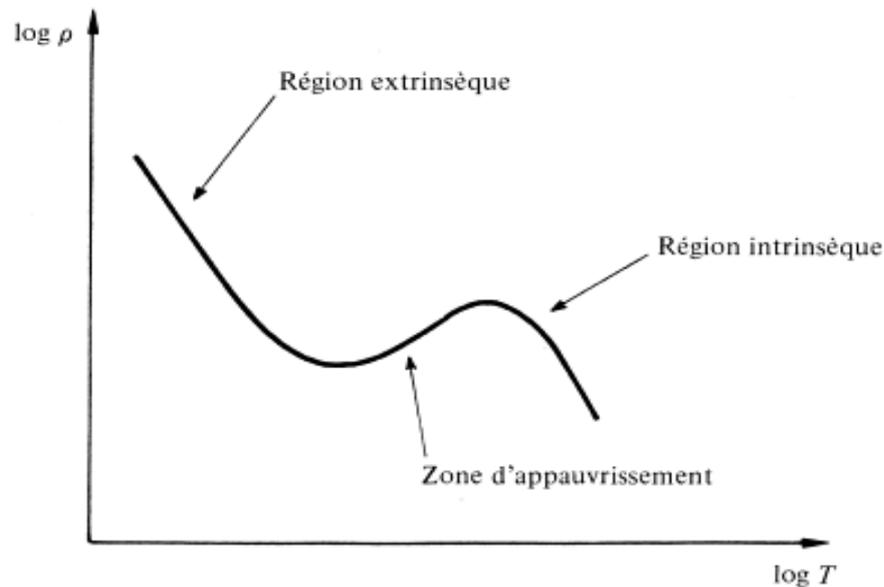


Figure I.7. Variation de la résistivité ρ dans un semi-conducteur extrinsèque en fonction de la température

A température élevée ρ diminue ensuite, car l'énergie thermique est suffisante pour exciter directement les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. C'est sorte d'activation thermique mais on peut également activer la conductivité électrique des semi-

conducteurs et des isolants par un rayonnement électromagnétique. On parle alors de *photoconductivité* [76].

I.4.5.c-Effet du dopage sur la conduction électrique d'un semi-conducteur

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit une loi qui permet de caractériser incontestablement un semi-conducteur. Quand la température augmente, la conductivité d'un semi-conducteur augmente. Selon le domaine de température considéré et selon l'état de pureté du matériau, elle augmente même en suivant une loi exponentielle qui fait apparaître une énergie d'activation pouvant atteindre l'électronvolt (eV). Le processus de conduction est donc thermiquement activé. Schématiquement, la variation typique de la conductivité électrique en fonction de la température est présentée par la courbe (b) de la figure (I.7). A basse température, une variation de la forme :

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Equation I.11})$$

fait intervenir une énergie d'activation E de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolts. Dans cette expression T est la température absolue et k la constante de Boltzmann. A haute température, une loi analogue est suivie mais avec une énergie d'activation plus élevée, de l'ordre d'électronvolt.

Dans l'intervalle de température compris entre ces deux comportements typiques, un domaine de saturation ou d'épuisement peut être observé, avec une faible variation compliquée de la conductivité en fonction de la température, pouvant passer par un maximum.

À la figure (I.7) on a représenté schématiquement les influences de la pureté du matériau semi-conducteur sur la variation de la conductivité en fonction de la température : la courbe (a) correspond à un semi-conducteur très pur, appelé *intrinsèque* qui reste isolant jusqu'à des températures relativement élevées. La courbe (c) correspond à un semi-

conducteur contenant beaucoup d'impuretés ou de défauts, en général appelé *dégénéré*, qui est un bon conducteur sans énergie d'activation nettement marquée.

L'augmentation exponentielle de la conductivité en fonction de la température contraste avec la loi représentative pour les métaux où c'est l'inverse de la conductivité σ , la résistivité électrique, qui augmente quand la température croît. Dans le cas d'un métal normal à très basse température, la résistivité est constante et prend la valeur de la résistivité résiduelle. A plus haute température, la résistivité est proportionnelle à une puissance de la température absolue : $\rho \propto T$ [75].

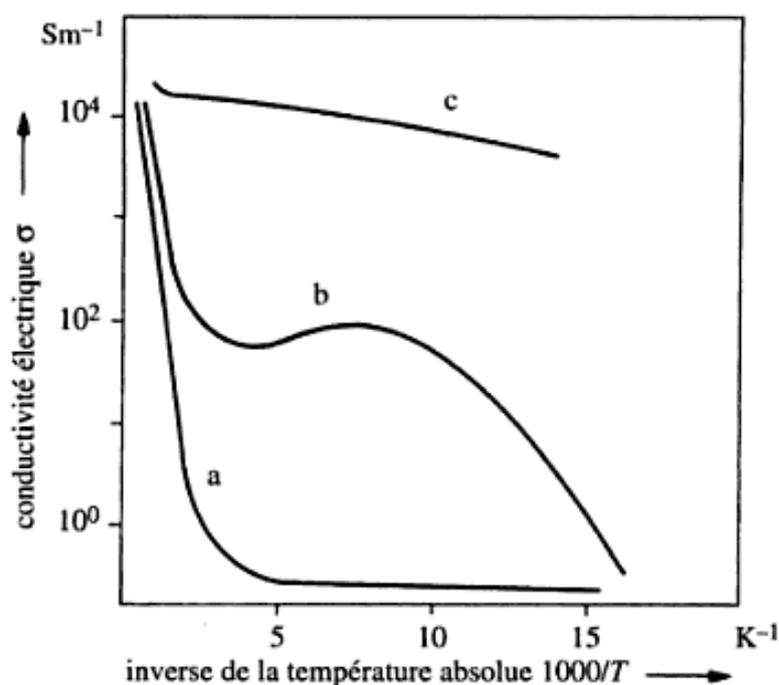


Figure I.8. Conductivité électrique d'un semiconducteur en fonction de la température : influence des impuretés (défauts) ; (a) peu d'impuretés ; (b) cas normal ; (c) beaucoup d'impuretés.

I.4.5.d-Effet du dopage sur la structure des bandes d'énergie d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n=p=ni$ (ni est la concentration intrinsèque).

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs, d'où le semi-conducteur devient « extrinsèque ». On distingue deux types de dopage sont :

- Le dopage de type N, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés ; par substitution d'une quantité d'un élément constituant le réseau cristallin de valence supérieure, par un nouveau élément de valence inférieure.
- Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés, par substitution d'une quantité d'un élément constituant le réseau cristallin de valence inférieure, par un nouveau élément de valence supérieure.

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (Figure I.8), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage P (Figure I.8), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence.

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

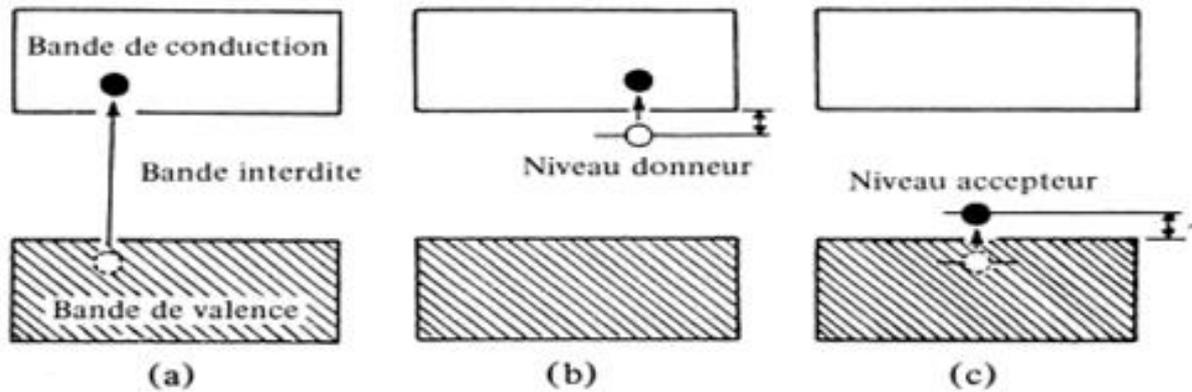
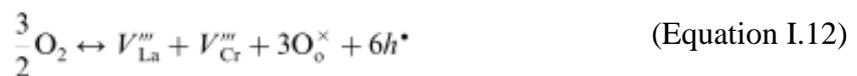


Figure I.9. Niveaux énergétiques approximatifs : (a) d'un semi-conducteur intrinsèque ; (b) extrinsèque de type n ; (c) extrinsèque de type p [76].

I.4.6. Propriétés électriques de LaCrO_3 dopé et non-dopé

La conductivité électrique, d'un composé stoechiométrique LaCrO_3 , est améliorée grâce au dopage par un alcalino terreux en site A [78]. L'échange d'un ion trivalent par un ion divalent induit la formation de chrome tétravalent (Cr^{4+}). Pour une pression d'oxygène élevée, la concentration en lacune d'oxygène est alors proche de zéro.

Une étude antérieure [79] sur LaCrO_3 indique qu'il est un conducteur de type p et devient non stoechiométrique par la formation de lacunes cationiques. Les sites vacants de cations chargés négativement sont électriquement compensés par l'apparition simultanée de trous d'électrons chargés positivement. La conduction électrique dans LaCrO_3 non dopé se produit par le mécanisme de petit polaron via le transport de trous d'électrons. La réaction non stoechiométrique de type p est donnée par :



Où V_{La}''' et V_{Cr}''' sont les sites vacants de La et Cr, respectivement, O_o^\times est le site de l'oxygène, et h^\bullet est le trou d'électrons.

Un certain nombre d'articles [79-88] a discuté la nature de la chimie des défauts et de la conductivité électrique de LaCrO_3 dopé. Il est bien documenté que dans un environnement d'activité d'oxygène élevée, où la pression partielle d'oxygène est généralement supérieure à 10^{-8} atmosphère, la charge négative M'_{La} (M représente Sr ou Ca) ou N'_{Cr} (N représente

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Mg, Fe, Ni, Cu ou Co) est compensée électroniquement par une transition $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ [88-90]. La condition de la neutralité peut être simplement décrite comme :

$$[M'_{\text{La}}] \text{ où } [N'_{\text{Cr}}] = [\text{Cr}'_{\text{Cr}}] \quad (\text{Equation I.13})$$

Dans le cas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ l'équation (I.13) devient : $[\text{Ca}'_{\text{La}}] = [\text{Cr}'_{\text{Cr}}]$.

Les espèces de défauts prédominants sont Ca'_{La} et Cr'_{Cr} , en utilisant la notation de Kroger - Vink. Le transport électrique dans LaCrO_3 dopé est dominé par le saut de petit polaron des porteurs de charge localisée au Cr-sites. Dans cette situation, les notations de h^\cdot et Cr'_{Cr} ont le même sens.

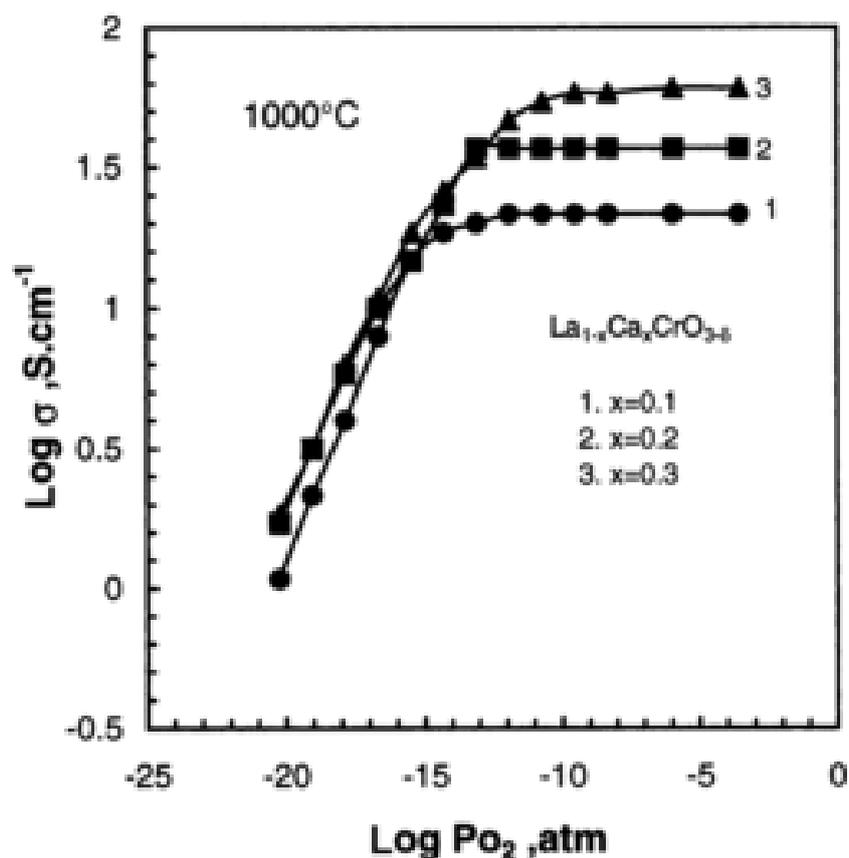
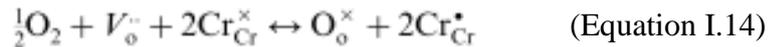


Figure.I.10. Conductivité isotherme à 1000°C pour les trois différentes compositions : $x = 0.1, 0.2,$ et 0.3 dans $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ [88]

Comme il est démontré sur la Figure (I.9), (à pressions partielles d'oxygène élevées) l'augmentation de la concentration en calcium entraîne une augmentation considérable de la conductivité électrique [88]. Ceci peut être interprété d'une meilleure concentration de trous d'électrons par un mécanisme de compensation électronique.

A une faible activité d'oxygène, l'équilibre entre les espèces de défauts et l'atmosphère environnemental est exprimée par:



I.4.7. Défauts chimiques de conducteurs pérovskites de type-p utilisés dans des piles à combustible à oxyde solide [92]

Pour un semi-conducteur type p, la conductivité électrique totale σ , est donnée par :

$$\sigma = qN\mu \quad (\text{Equation I.15})$$

où μ est la mobilité, q est la charge de porteur, et N est la concentration du transporteur de charge. En raison de la mobilité soit, des électrons ou des trous est nettement supérieure à celle des ions d'oxygène, la conductivité totale est dominée par la conduction du trou.

Ainsi, il peut être prévu que la concentration des lacunes d'oxygène est extrêmement faible à relativement basse température (\sim température ambiante), par conséquent la conductivité devrait augmenter avec l'augmentation de la température en raison de la mobilité croissante.

A température élevée, en diminuant le nombre de porteurs totaux, la concentration des lacunes d'oxygène augmente et, la mobilité, cependant, augmente de façon continue. Un changement de la température correspondant à la conductivité maximale est observé, comme indiqué dans la figure (I.10) Par conséquent, une conductivité maximale à une température donnée est prévue en raison d'une mobilité croissante et décroissante concentration de porteurs (trous). Ainsi, le maximum de la conductivité représente la

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

température à laquelle la concentration de lacune d'oxygène commence à agir sur la concentration des porteurs.

Cela signifie que la concentration des lacunes d'oxygène n'est pas négligeable à cette température et en dessus de cette température, mais en dessous de cette température l'influence de la concentration des lacunes d'oxygène sur la conductivité totale est négligeable.

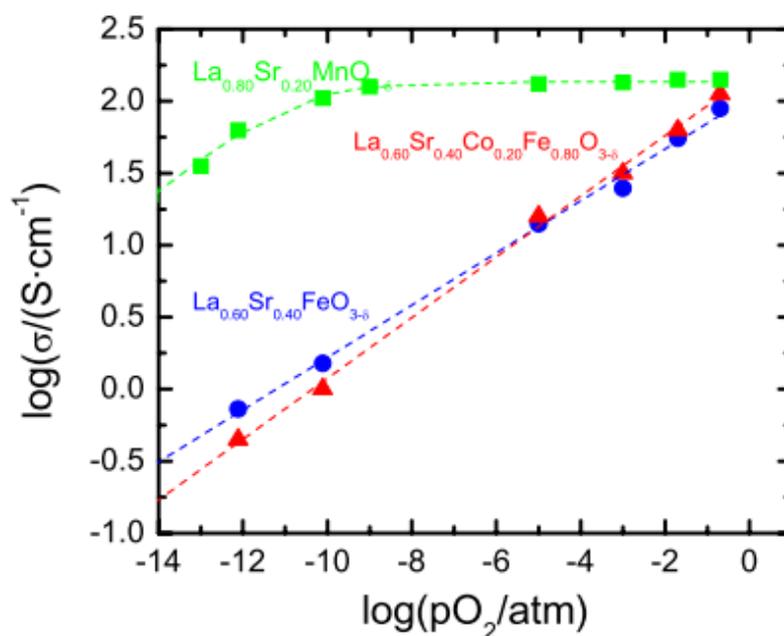


Figure.I.11. Courbes de $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(pO_2)$ pour LSM, LST et LSCF

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Ishihara, Springer, US (2009).
- [2] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, *Chemical Engineering* 143 (2008) 299-307.
- [3] L. E. Cross and R. E. Newnham, *The American Ceramic Society*, 3 (1986) 289-305
- [4] S.Geller ,E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [5] J.B.Webb, M.Sayer, A.Mansingh, *Can.J.Phys.* 55(1977)1725.
- [6] D.B.Karim, A.T.Aldred, *Phys.Rev.* B20 (1979)2255.
- [7] I.Yasuda, T.Hikita, *J.Electrochem.Soc.* 140(1993)1699.
- [8] J.Mizusaki, S.Yamauchi, K.Fueki, A.Ishikawa, *Solid State Ionics* 12(1984)119.
- [9] H. R. Wenk and A. G. Bulach, *Minerals:Their Constitution and Origin*, Cambridge University Press, Cambridge, (2005).
- [10] L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro, Marcel Dekker, New York, (1993).
- [11] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Videnk. Akad., Kl.1 : Mat. Narurvidensk. Kl.8* (1926).
- [12] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958).
- [13] H. LIDJICI, Thèse du Doctorat de L'université de Toulouse (2011).
- [14]T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 649.
- [15]M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 2423.
- [16]N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
- [17]C. P. Khattak, D. E. Cox, *Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 463.
- [18]D.B. Meadowcroft et J.Winner, *Am.Ceram.Soc. Bull.* 58 (1979) 610.
- [19]J.W. Halloran et H.U. Anderson, *J.Am.Ceram.Soc.* 57 (1974) 150.
- [20]H.U. Anderson, *J.Am.Ceram.Soc.* 57 (1974) 34.
- [21]G.Groupp et H.U.Anderson, *J.Am.Ceram.Soc.* 59 (1976) 449.
- [22]J.Faber, M.Mueller, W.Procarione, A.Aldred, et H.Knott, conference on high temperature science related to open cycle, cool fired MHD systems Argonne, National Laboratory, Argonne, Avril (1977) 154-159.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [23] H.U. Anderson, R. Murphy, K. Hunphrey, B. Rossing, A. Aldred, in the Rare Earths in Modern science and Technology, Editeur G.J. Mc Carthy. Et J.J. Rhyne. Plenum, New York (1978) 55-61.
- [24] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, Solid State Ionics, 12 (1984) 119-124.
- [25] I. Yasuda et T. Hikita, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1699.
- [26] B. K. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, A. K. Agarwal, U. H. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 67 (3) (1984) 195.
- [27] A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, Solid State Ionics, 147 (2002) 1-11.
- [28] D.B. Meadowcroft, Br. J. Appl. Phys. 2 (1969) 1225.
- [29] R. F. Cienfuegos, thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2008).
- [30] M. Oishi, K. Yashiro, J.-O. Hong, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, Solid State Ionics 178 (2007) 307-312.
- [31] J. Frenkel. Physical-Review, 54(1938) 647.
- [32] W. Schottky and C. Wagner. Z. Physik. Chem. B, 11(1930)63.
- [33] P. Sarrazine, A. Galerie, J. Foullet, Les mécanismes de la corrosion sèche, EDP Sciences, Paris, (2000) 79-82.
- [34] L. Smart, E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Paris, (1997) 147-148
- [35] F. A. Kröger and H. J. Vink, Solid State physics, Edited by F. Seitz and, T. Turnball, Vol.3. Academic press, New York, (1965) 307.
- [36] Ch. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{em}ed, Dunod, Paris, (1998) 482-483.
- [37] F. A. Kröger et H. J. Vink, Solid State Physics, 307, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, Vol.3. Academic Press, New-York, (1966).
- [38] Omar Ben Mya, thèse de l'Université de Biskra (2015) 36, 37, 102, 103.
- [39] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nauko, Porous Materials Process Technology and applications. Kluwer, London, U.K., 1998.
- [40] Y. Shiraki, History of Technology of Ceramics (in Japanese), Gihodo Tokyo 1983, p. 206.
- [41] S. Sakka, Ceram. Japan, 24(1989)601-607
- [42] Said Laassiri, Thèse du Doctorat, Université Laval Québec, Canada, (2013).

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [43] R.J. Liu, P.A. Crozier, C.M. Smith, D.A. Hucul, J. Blackson, G. Salaita, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) 111-121.
- [44] H. Arai, M. Machida, *Catalysis Today*, 10 (1991) 81-94.
- [45] A. Baylet, S. Royer, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2008)237-247.
- [46] T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, T. Ohhashi, M. Yamada, T. Tsuchiya, Y. Furuse, *Catalysis Today*, 26(1995) 345-350.
- [47] P. Euzen, J.-H. Le Gal, B. Rebours, G. Martin, *Catalysis Today*, 47 (1999) 19-27.
- [48] J. Hermann, *Journal of the Less Common Metals*, 78 (1981) 33-41.
- [49] N.T. Thao, thèse de l'Université Laval Québec(2007).
- [50] R. W. McCabe, P.J. Mitchell, *Appl. Catal* 27 (1986) 83.
- [51] H.K. Plummer Jr., W.L.H. Watkins, H.S. Ghandi, *Appl. Catal.* 29 (1987) 261.
- [52] B. L. Asseur, thèse de l'Université Laval Québec(2009).
- [53] Sfeir, J., A. Buffat, F., MÖckli, P., Xanthopoulos, N., Vasquez, R., & all., *J. Catal.* 202, 229–244 (2001).
- [54] Doshi, R., Alcock, C. B., Gunasekaran, N., and Carberry, J. J., *J. Catal.* 140, 557 (1993).
- [55] Seiyama, T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34, 281 (1992).
- [56] Nakamura, T., Petzow, G., and Gauckler, L. J., *Mat. Res. Bull.* 14, 649 (1979).
- [57] Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., and Seiyama, T., *Appl. Catal.* 26, 265 (1986).
- [58] Gunasekaran, N., Bakshi, N., Alcock, C. B., and Carberry, J. J., *Solid State Ionics* 83, 145 (1996).
- [59] McCarty, J. G., and Wise, H., *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [60] Fierro, J. L. G., Tascon, J. M. D., and Tejuca, L. G., *J. Catal.* 93, 83 (1985).
- [61] Rida Kamel, Thèse du Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [62] K. Tabata , S. Kohiki, *J. Mat. Sci. Lett.* 6 (1987) 1030-1032
- [63] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki , M. Misono, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4031.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [64] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 1882.
- [65] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3037.
- [66] K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 9 (1979) 273.
- [67] Y. Teraoka, N. Yamazoe, T. Seuyama, *J. Surf. Sci. Sot. Jpn.* 9 (1988) 41-46.
- [68] Y.Z-Steenwinkel, J.Beckers, A.Bliek, *Appl.Cataly A* 235(2002)79.
- [69] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980)1679.
- [70] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, M. Misono, *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 4031.
- [71] D. W. Xia, D. Soltz, J. Smid, *Solid State Ionics*, 14(1984)221.
- [72] A. Vallée, S. Bessner et J. Pradhomme, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 1579.
- [73] S. Sylla, J. Y. Sanchez, M. Armand, *Electrochimica Acta*, 37(1992)1699.
- [74] P.Sarraine, A.Galerie, J.Foultier, *Les mécanismes de la corrosion sèche*, EDP Sciences, Paris, (2000) 99.
- [75] Francis Lévy, *Physique et technologie des semi-conducteurs*, première édition(1995)2.
- [76] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*, troisième édition, (1999)402-403.
- [77] D.F. Shriver, Mr Peter William Atkins, *Chimie inorganique*, troisième édition(2001)105.
- [78] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Abe, S. Yamamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, in : U. Bossel (Ed.), *First European SOFC forum*, Lucerne, Switzerland, 1994, p. 465.
- [79] B. Meadowcroft, in: T. Gray, (Ed.), *International Conference on Strontium Containing Compounds*, Atlantic Research Institute, Halifax, Canada, 1973, pp. 119.
- [80] J.Mizusaki, S.Yamauchi, K.Fueki, A.Ishikawa, *Sol.Stat.Ion.*12 (1984) 119.
- [81] D.P. Karim, A.T. Aldred, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 2255.
- [82] H.U.Anderson, J.H.Kuo, D.M.Sparlin, in: S.C.Singhal, (Ed.), *Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, PV89-11, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1989, pp. 111.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [83] B.F. Flandermeyer, M.M. Nasrallah, D.M. Sparlin, H.U. Anderson, High Temp. Sci. 20 (1985) 259.
- [84] J.B. Webb, M. Sayer, A. Mansingh, Can. J. Phys. 55 (1977) 1725.
- [85] B.K. Flandermeyer, M.M. Nasrallah, A.K. Agarwal, H.U. Anderson, J. Amer. Ceram. Soc. 67 (1984) 195.
- [86] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, Sol. Stat. Ion. 12 (1984) 119.
- [87] H.E. Hofer, W.F. Kock, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2889.
- [88] I. Yasuda, T. Hikita, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1699.
- [89] I. Yasuda, T. Ogiwara, H. Yakabe, in: H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.), (SOFC-VII), Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Tsukuba, Japan, June 3-8, 2001, pp. 783.
- [90] J.W. Park, Y.K. Lee, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, (Eds.), (SOFC-V), Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Aachen, Germany, June 2-5, 1997, pp. 1253.
- [91] S.P. Simner, J.S. Hardy, J.W. Stevens, T.R. Armsrong, in: S.C. Singhal, M. Dokiya, (Eds.), (SOFC-VI), Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Honolulu, Hawaii, October 17-22, 1999, pp. 696.
- [92] X-D. Zhou, H. U. Anderson, Defect chemistry of p-type perovskite conductor used in solid oxide fuel cells, Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49(2), 749.

Chapitre II

Généralités sur les méthodes de synthèse

Et techniques de caractérisations



II.1-Généralités sur les méthodes chimiques de synthèse

II.1.1-Introduction

Le début de la chimie douce a synchronisé la crise de l'énergie de 1974, d'où, les chercheurs ont fait un grand intérêt à la diminution des coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)[1].

II.1.2-Co-précipitation

La Co-précipitation est une méthode de chimie douce, peut conduire à l'obtention des poudres à des tailles de grains nanométriques[2]. Cette méthode est caractérisée, comme toutes les méthodes de chimie douce, par l'obtention des poudres de tailles des grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et pures [1]. Afin de gagner des poudres pareilles il est nécessaire de contrôler des paramètres physico-chimiques du milieu, tels que le pH, les forces ioniques, et la température de la solution [3].

II.1.3-Voie sol-gel

II.1.3.1-Description du procédé

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [4,5]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

II.1.3.2-Principe du procédé sol-gel

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (figure III.1) :

- ✓ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base,
- ✓ Gélification,
- ✓ Formation d'un xérogel par le séchage,

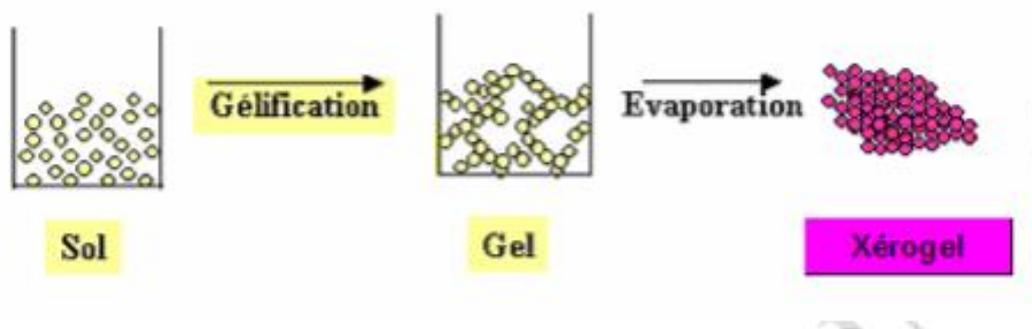


Figure II.1.Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [6].

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [7,8].

II.1.3.3-Terminologie et définitions

II.1.3.3.a-Le sol

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvation de ces particules permet la formation un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [6].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [9-11].

II.1.3.3.b-Le gel

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [11,12] . Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

II.1.3.3.c-Le xérogel et l'aérogel

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées pour la transition gel-poudre amorphe (Figure III.2).

- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est l'aérogel.

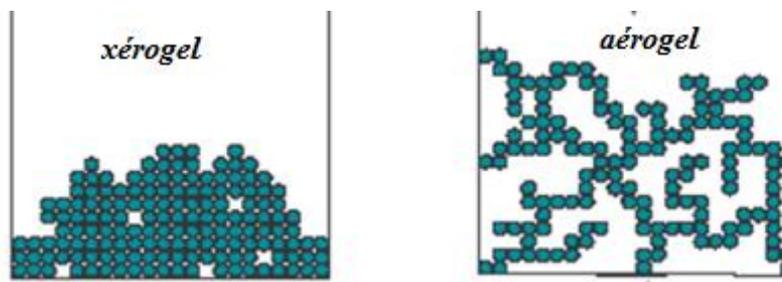


Figure II.2.Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

II.1.3.4- Catégories du procédé sol-gel

Les procédés [6] de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie *Polymère* et la voie *alcoxyde*.

II.1.3.4.a-La voie polymère

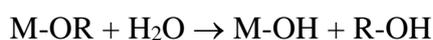
Ce procédé correspond au brevet déposé par Pécchini en 1967 [13]. Il s'agit d'incorporer des métaux le long de chaînes de polymères organiques. L'obtention d'un polymère «

chélatant» (par estérification dans le brevet initial), qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long des chaînes polymères, permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire qui favorise, au cours du traitement thermique, l'apparition de la phase oxyde désirée.

II.1.3.4.b-La voie alcoxyde

Les précurseurs sont, dans ce cas, des alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et OR est un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Cette voie met en œuvre un mécanisme d'hydrocondensation des précurseurs. Il se décompose en deux étapes qui sont simultanées voire même compétitives : l'hydrolyse et la condensation :

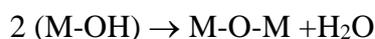
- *L'hydrolyse* de l'alcoxyde forme un hydroxyalcoxyde :



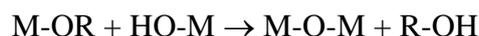
Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

- *La condensation* : Rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde peut se dérouler selon trois mécanismes :

-Condensation par alcoxylation (avec des hydratation) :



-Condensation par oxolation (avec désalcoylation) :



-Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo) :



II.2-Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

II.2.1-Analyse thermique ATG/ATD

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

- *Analyse thermogravimétrique (ATG)*

Elle est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physique ou physico-chimique qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

- *Analyse thermique différentielle (ATD)*

L'ATD représente la variation de la température entre l'échantillon et une référence, elle permet d'identifier les événements exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation...

II.2.2-Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.2.a-Principe

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau

incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig.II.1)

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{Equation II.1})$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

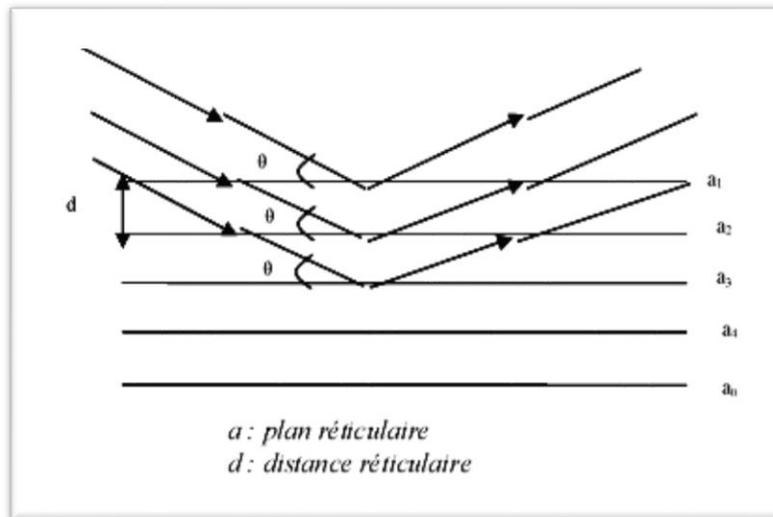


Figure II.3. Principe de la loi de Bragg.

II.2.2.b-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.

II.2.2.c-Evaluation de la taille des cristallites

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Debye-Scherrer (Equation II.2) après correction de la largeur instrumentale :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Equation II.2})$$

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

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

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

θ : la moitié de la position angulaire du pic considéré.

B: est la largeur angulaire à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) .

II.2.3-Microscopie électronique à balayage

Dans notre étude la microscopie électronique a balayage a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration de Zic sur la morphologie des poudres d'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, d'où ($x=0-0.3$).

II.2.3.a-Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétrodiffusés.

Dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires et à l'émission des rayons X car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie de la surface et de la composition de l'échantillon.

Les électrons secondaires sont créés par l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm et sont faiblement énergétiques (< 50 eV). Le détecteur d'électrons secondaires est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur. Les schéma de principe d'un MEB est représenté dans la Figure II.4.

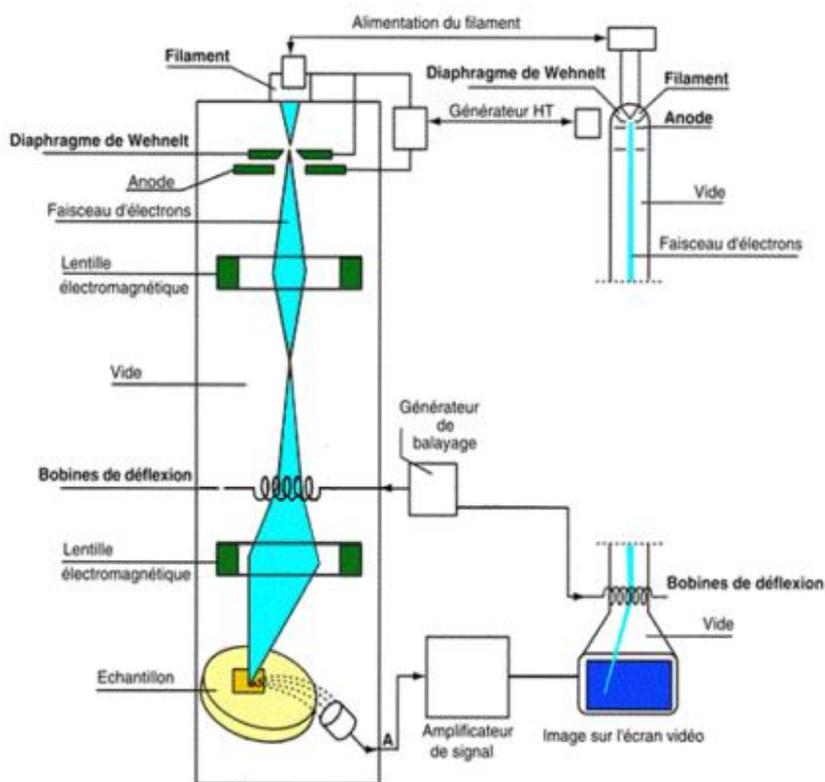


Figure II.4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

II.2.4-Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [14].

Dans le domaine des sciences de matériaux, la spectroscopie infrarouge est utilisée en complément des analyses de caractérisation, pour connaître les liaisons entre les atomes, ou encore connaître les substitutions qui s'y sont produites. L'infrarouge permet aussi d'en déduire l'évolution de ces matériaux vis à vis de leur environnement, c'est-à-dire elle permet de caractériser les composés qui se sont introduits dans le matériau, tel que l'eau liée à la molécule ; dans ce cas-là, elle est sous forme -OH et son pic apparaît vers les 3000 cm^{-1} [15], d'où les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées dans le moyen IR ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$).

La comparaison de bandes observées d'un spectre infrarouge par les tables de référence permet l'identification des composés étudiés [16-18].

II.2.5-Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote (S_{BET})

II.2.5.a-Principe

La surface spécifique S_{BET} (m^2/g) correspond à la somme de la surface totale externe des grains et la surface interne des pores (en m^2), par unité de masse (en g). La mesure de la surface spécifique s'appuie sur le modèle de l'isotherme d'adsorption BET [19]. Brunauer, Emmet et Teller [19] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée (N_2) par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equation II.3})$$

P : Pression d'équilibre

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

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

V_M : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat en (cm^3/g).

C : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié

II.2.6-Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda [20] 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 :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)} \quad (\text{Equation II.4})$$

r_p : Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

On distingue deux catégories de pores représentés sur la Figure. II.5 : les pores ouverts qui sont connectés à la partie extérieure du matériau et les pores fermés qui sont isolés à l'intérieur du matériau. Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux [21].

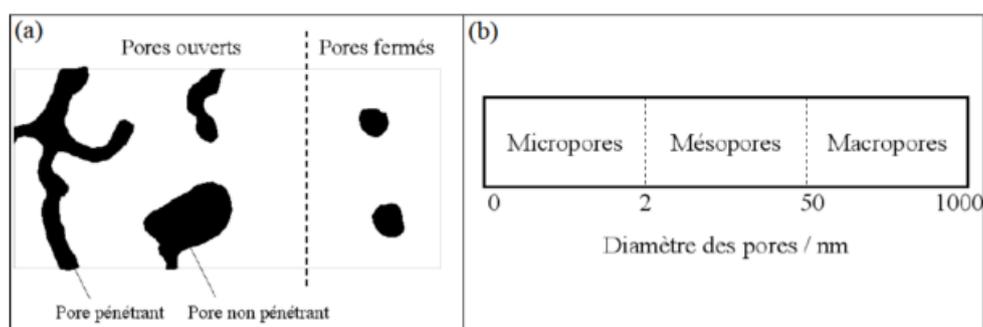


Figure II.5 : (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores [21].

II.2.7-Etude des propriétés catalytiques

L'étude des propriétés catalytiques de nos échantillons a été réalisée au sein du *laboratoire de chimie de l'université d'El-Yarmouk (Jordanie)*.

II.2.7.a-Montage expérimental

Figure. (II.6) est une représentation schématique de l'installation expérimentale d'effectuer à la fois, la déshydrogénation oxydante et des réactions d'oxydation totale du propane. Ces réactions ont été effectuées dans un réacteur à écoulement à lit fixe en Pyrex (46 cm de long x 2,2 cm large) avec un disque fritte placée 10 cm au-dessus du fond chauffé au moyen d'un four électrique tubulaire programmable (GSL1100X, MTI Corporation). Les débits des gaz sont contrôlés par un contrôleur de débit massique électronique à quatre canaux (Matheson - 8274). L'analyse des échantillons a été effectuée par Chromatographie en phase gazeuse (GC) comme suit: Le mélange réactionnel a été analysé par Chromatographie en phase gazeuse (HP 5890) avec un détecteur de conductivité thermique

connecté un système d'intégration de la Chromatographie (SRI 203), avec l'injecteur, les températures, détecteur, et des colonnes de 100, 150 et 550C, respectivement. La colonne utilisée était une SP-1700 de 23%, 80% Chromosorbpatte, emballé ss 1/8 "x 30 '

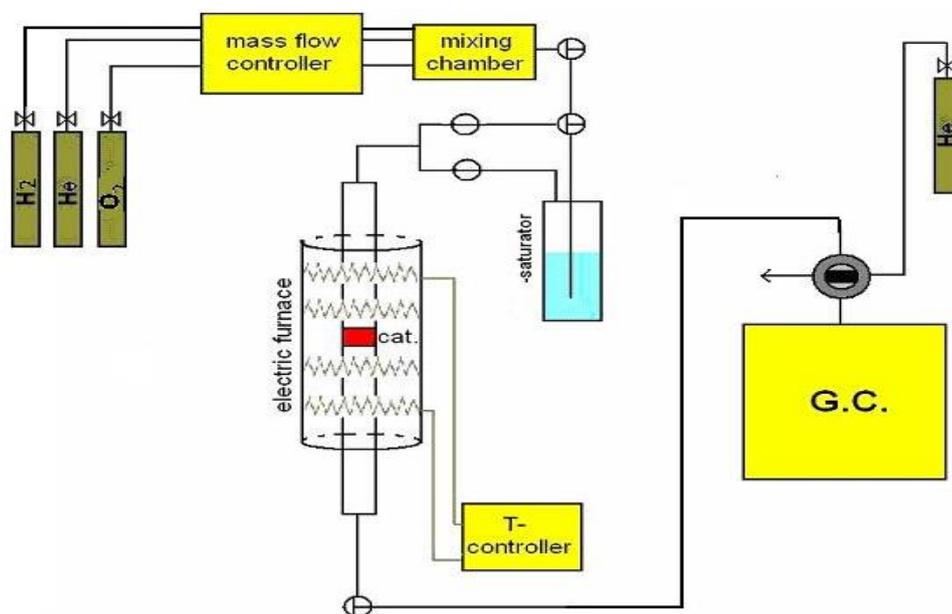


Figure II.6. Schéma présentant le montage expérimental de mesure des propriétés catalytiques.

II.2.8-Mesure de la résistivité par la méthode des quatre points

II.2.8.a-Principe

La méthode des quatre points est une technique désirable permet la mesure de la résistivité des matériaux conducteurs d'une façon rapide. Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre points, on applique quatre points métalliques (quatre électrodes) alignées sur la surface de l'échantillon (pastille) (Figure II.7).

Dans la disposition des 4 points alignées, les deux électrodes externes (1,4) servent à amener le courant i , alors que les deux électrodes internes (2,3) permettent la mesure de la différence de potentiel ΔV , dont l'écart entre deux électrodes est de 1mm.

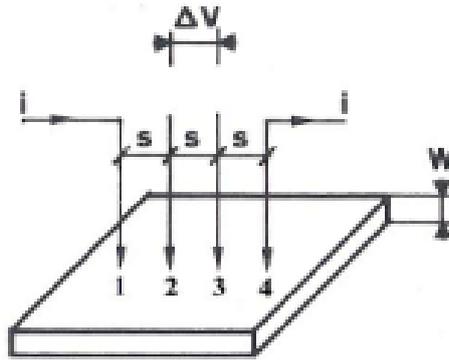


Figure II.7. Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 pointes

Pour mesurer la résistivité on donne

$$\Delta V/i = k. \sigma / d$$

d'où :

$$k = \ln 2 / \Pi$$

σ : La résistivité de l'échantillon

d : L'épaisseur de disque (l'échantillon),

K : Coefficient

Alors :
$$\sigma = d.(\Delta V/i).(\Pi / \ln 2)$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1]K. Ouzaouit, thèse de l'Université du Sud Toulon Var (2007)29.
- [2]M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, 6 (1995) 325-337.
- [3]B-A Didier et J-P Bonnet, Technique de l'ingénieur Traité Electronique AF 6 620 Paris.
- [4]J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57 (1846) 319-355.
- [5]W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [6]C.Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007)24-25.
- [7]D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [8]Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [9]A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [10]C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [11]H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11-16.
- [12]N. Cygankiewicz, thèse de l'Université Montpellier 2 (1985).
- [13]M.P. Pechini, Patent, 3.330.697, (1967).
- [14]D. Skoog, Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México, (1989).
- [15]Méthodes Spectrométriques D'analyse Et De Caractérisation, Génie des Procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne
- [16]L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley, New York, (1960).
- [17]L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen, London, (1968).
- [18]G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts. John Wiley, New York, (1980).
- [19]Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., 60(1938)309
- [20]E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, Journal of the American Chemical Society, 73(1951) 373-380 .
- [21]Omar Ben Mya, thèse de l'Université de Biskra (2015)102.

Chapitre III
Synthèse et
techniques de
caractérisations de
l'oxyde LCZ



Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie sol-gel « citrate » des poudres de composition $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (LCZ) d'où ($x=0.0-0.3$) ainsi la caractérisation thermique, chimique, structurale et microstructurale de ces poudres. La synthèse par réaction par voie sol-gel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique.

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel.
- La seconde partie, décrit les différentes techniques de caractérisation tels que :

-L'analyse thermogravimétriques et thermique différentielle (ATG/ATD).

-L'analyse infrarouge.

-L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), afin de déterminer la pureté des composés synthétisés ainsi que leurs propriétés structurales.

-L'analyse de la microstructure des matériaux a été réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) .

-Analyse de la répartition granulométrique,

-Détermination de la surface spécifique des poudres par BET, et diamètre des pores.

III.2-Synthèse des poudres céramiques de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Par voie sol-gel

III.2.1-Produits de départ

Les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres céramiques, sont des produits commerciaux de différentes impuretés varient selon la marque et le fournisseur, ce qu'il influe d'une façon directe sur la pureté des poudres.

Chapitre III : SYNTHESE ET THECHIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.2.1.a Matériaux de départ

Les matériaux de départ sont des nitrates de lanthane, de chrome et, de Zinc hydratés : $[\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}]$. Ces nitrates sont exposés dans le tableau ci-dessous selon leur pureté.

Tableau III.1 : Matériaux de départ.

Nitrate	Marque	Pureté
$\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$	Biochemchemopharma	95%
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$	Biochemchemopharma	98%
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$	Biochemchemopharma	98%

III.2.1.b- Le solvant et l'agent complexant

L'agents complexant est un acide carboxylique (acide citrique) . Cet acide possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

Tableau III.2 : Le solvant et l'agent complexant

	Marque	Pureté
<u>(Solvant)</u> Ethanol absolue $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Biochemchemopharma	96%
<u>(Agent complexant)</u> Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Biochemchemopharma	99.5%

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Le solvant utilisé est l'éthanol absolu. Cette méthode de synthèse a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. La marque et la pureté de chacun de ces deux produits sont présentées sur le tableau (III.2).

III.2.2-Méthode de synthèse

La formation de la résine polymérique est obtenue par réaction de condensation entre l'acide citrique et l'éthanol absolu (eth.abs). On a fait la synthèse d'oxyde mixte $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel suivant les étapes suivantes (Figure III.1):

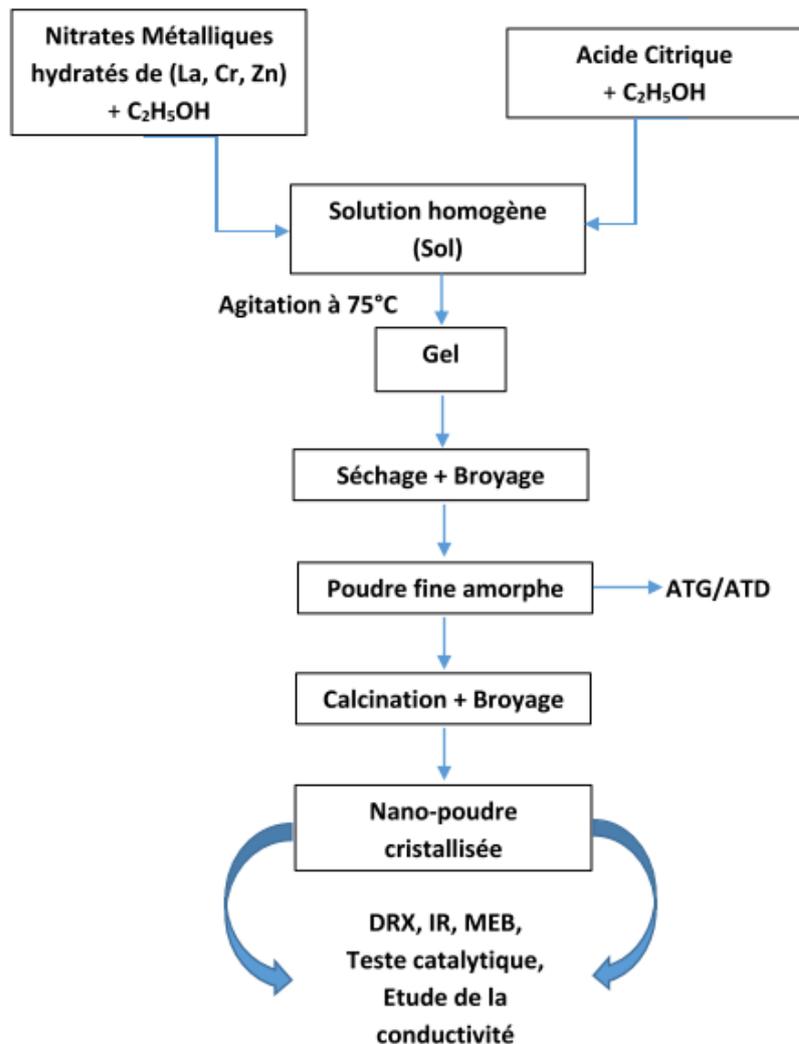


Figure III.1. Différentes étapes de la synthèse des poudres de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,3$) selon la méthode sol-gel.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

On dissout chaque quantité $m(\text{g})$ de nitrates métalliques $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et d'acide citrique dans des volumes d'éthanol. Après la dissolution totale des produits solides dans l'éthanol absolu, on mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à 75°C , avec agitation continue. Ensuite on ajoute d'acide citrique dissout dans l'éthanol absolu, gout à gout avec la burette.

La température de mélange est fixée à 75°C relatif à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel. On met le gel résultant dans l'étuve à 75°C pendant 12 heures où, à la fin du séchage on obtient un xérogel. Afin d'obtenir une poudre fine amorphe, on a broyée le solide résultant (xérogel). Ce broyage ne prend pas plus de dix minutes, grâce à la taille très fine des grains de ces poudres.

Le traitement thermique de ces poudres à différentes températures entre 400°C - 1100°C de calcination dans le four, est nécessaire afin de réaliser les caractérisations à différentes phases des systèmes tels que LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$.

III.3. Techniques de caractérisation

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

L'analyse thermique des précurseurs est effectuée en utilisant (*STA Linseis PT1600 analyseur thermique*), à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ dans des conditions atmosphériques au sein du laboratoire de chimie d'université de Biskra..

Chapitre III : SYNTHESE ET THECHIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$



Figure III.2. Appareil
STA Linseis PT1600 analyseur thermique



Figure III.3. Appareil Shimadzu FTIR-8400 PC.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation des poudres est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant analyse car elles sont fortement hygroscopiques.

III.3.3. Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique des échantillons a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra. Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{Cu K}\alpha$ ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert HighScore .

III.3.3.a-Affinement de structure

On compare les valeurs des positions (2θ) des pics observés aux valeurs classées du fichier ASTM afin de déterminer le système cristallin et le groupe d'espace. Ensuite on fait l'indexation du diagramme de diffraction en utilisant le programme CELREF afin de déterminer les plans hkl pour chaque réflexion, et en fin on calcule les paramètres de maille.

Chapitre III : SYNTHESE ET THECHIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$



Figure III.4. Appareil
BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE



Figure III.5. Appareil microscope à balayage
de type QUANTA FEG 450

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.3.4-Microscopie électronique à Balayage (MEB)

L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons est un microscope à balayage de type QUANTA FEG 450. Cette analyse a été réalisée au *centre de nanotechnologie à l'Université Jordanienne des Sciences et de la Technologie*.

III.3.5-Morphologie et surface spécifique

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée à 77.40K sur un appareil Quantachrome NOVA 2200. Avant l'adsorption, les échantillons ont été dégazés pendant 2heures à 180°C. Cette analyse a été réalisée au *Centre des études pharmaceutiques à l'Université Jordanienne des Sciences et de la Technologie*.



Figure III.6. Appareil Quantachrome NOVA 2200.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.4. Résultats et discussion

III.4.1- Introduction

La synthèse des poudres céramique LCZ par voie sol-gel est suivie d'un ensemble de méthodes de caractérisations de ces poudres afin d'identifier ces matériaux de point de vue thermique (ATG/ATD), chimique (IR), structurale et microstructurale (DRX), et morphologie de la surface (MEB et BET). Ces méthodes de caractérisation seront présentées avec les appareils utilisés.

III.4.2- Analyse TG / ADT des précurseurs

Afin d'obtenir des informations sur les différents phénomènes se produisant au cours de la calcination du précurseur de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, on a réalisé l'analyse thermique différentielle (A.T.D) et thermogravimétrie (A.T.G). La figure III.7, expose les courbes TG / DTA avec 78% de perte de poids dans la plage de température (23- 1000) ° C.

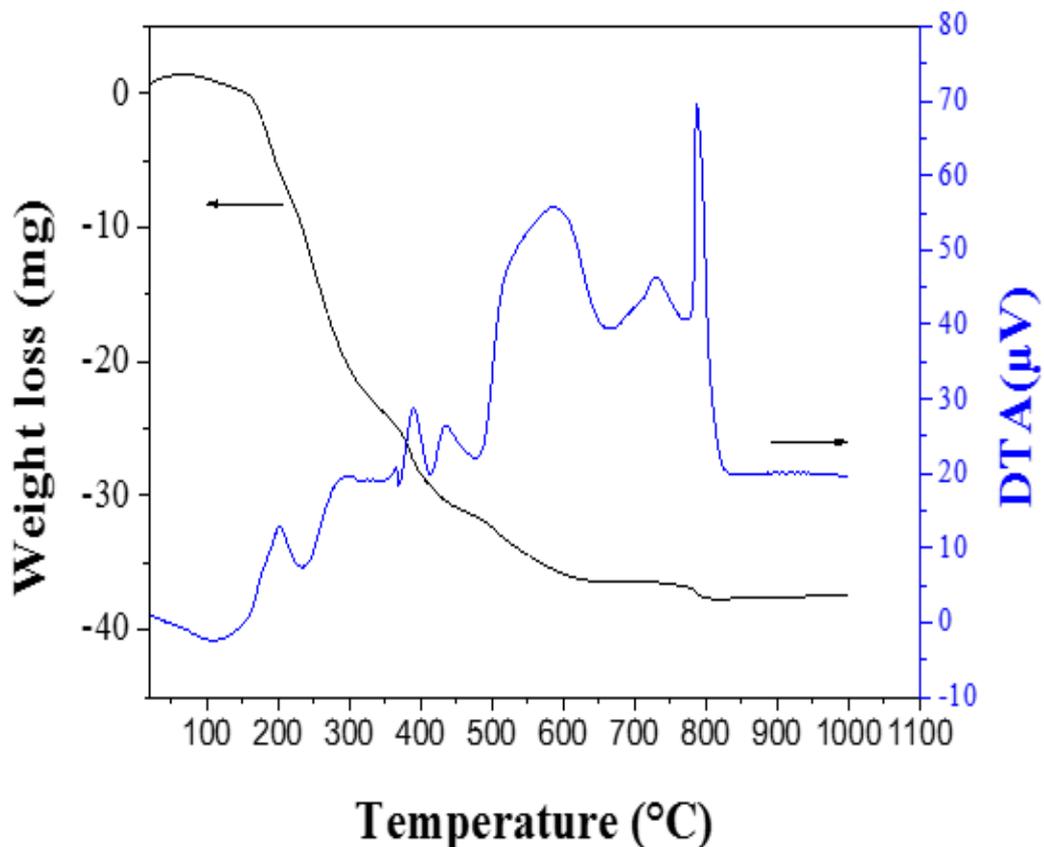


Figure III.7. Courbe ATG/ATD du précurseur $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

La courbe (TGA) présente cinq étapes de perte de poids, et la courbe (DTA) présente un large pic endothermique et huit pics exothermiques, dans la plage de température indiquée. Dans la première région de température allant jusqu'à $170\text{ }^\circ\text{C}$, une faible perte de poids d'environ 2% avec un large pic endothermique à $T \sim 108,6\text{ }^\circ\text{C}$, peut être affecté à la déshydratation et à la transformation du citrate en aconitate [1].

Une grande réduction de poids (50%) observée dans le domaine de température ($170\text{-}380$) $^\circ\text{C}$ accompagnée de trois pics exothermiques (200 , $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $370\text{ }^\circ\text{C}$). Ceci peut correspondre à l'oxydation et la combustion des complexes métalliques [2].

Les troisième et quatrième étapes de perte de poids (22%) situés à $\sim (380\text{-}500\text{ }^\circ\text{C})$ et $\sim (500\text{-}660\text{ }^\circ\text{C})$, respectivement, accompagnées de trois pics exothermiques à $\sim (400\text{ }^\circ\text{C}$, $440\text{ }^\circ\text{C}$, et $580\text{ }^\circ\text{C})$. Cela peut correspondre à la combustion des matières organiques résiduelles, la décomposition du carbonate de métal, le début de la cristallisation, et la transformation structurelle pour former des oxydes.

L'étape de la dernière perte de poids (4%) se situe entre $660\text{ }^\circ\text{C}$ et $830\text{ }^\circ\text{C}$, accompagnée de deux pics exothermiques. Un faible pic exothermique environ $730\text{ }^\circ\text{C}$, peut être attribué à des réactions de décomposition de la phase secondaire La_2CrO_6 , et un pic exothermique fort, environ $800\text{ }^\circ\text{C}$, pourrait être lié à la transformation structurelle pour former le cristal $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$.

Après $830\text{ }^\circ\text{C}$, nous ne trouvons pas la perte de poids, indiquant la stabilisation de la courbe DTA, et que l'oxyde solide $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$ amorphe a été complètement transformé à l'état cristallin de structure pérovskite.

Enfin, il est important de noter que ces résultats ont été confirmés par les deux techniques d'analyse, DRX et FTIR.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.4.3-Analyse radiocristallographie des oxydes

III.4.3.1-Caractérisation structurale

La calcination des poudres synthétisés a été effectuée à différentes températures pendant 6 h d'une vitesse de $5^\circ/\text{min}$. Pour l'oxyde LaCrO_3 la température de calcination est 1000°C , alors que la température de calcination de l'oxyde dopé $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,3$) est 1100°C , d'où la coloration des poudres calcinées allant du vert terne pour LaCrO_3 au brun foncé pour ($\text{LaCr}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$).

Les analyses DRX effectuées pour chaque composition, indique que tous les composés sont de système orthorhombique et de groupe d'espace $\text{Pbnm}(62)$ PDF N°(00-024-1016). La figure (III.8) montre la superposition des pics des diffractogrammes des oxydes LaCrO_3 non dopé, et dopés par le Zn. D'après cette figure on observe un léger déplacement des raies en augmentant la quantité de Zn, ce qui indique alors, que le dopant Zn a substitué le Cr dans une solution solide [3].

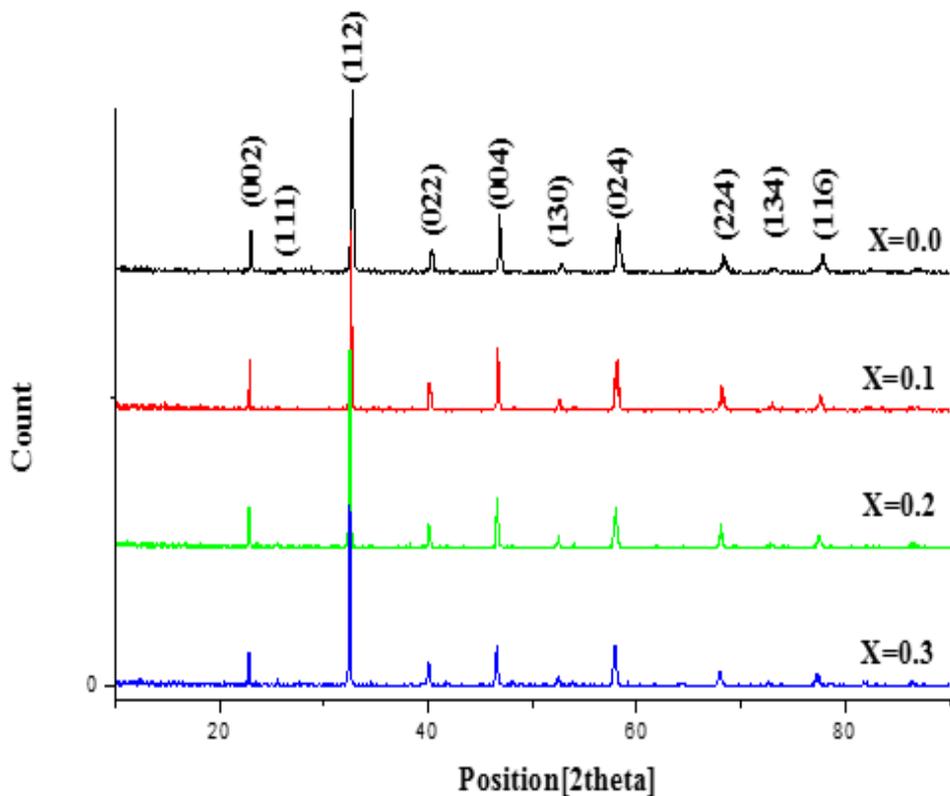


Figure.III.8. Diffractogrammes des échantillons Calcinés.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

L'affinement des paramètres de maille de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par le logiciel CELREF (version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS ») nous a permis de déterminer les paramètres de maille pour chaque composé (Tableau III.3).

En outre, le volume de la maille élémentaire de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ augmente avec l'augmentation de la teneur Zn^{2+} à la suite du remplacement de Cr^{3+} par Zn^{2+} (Figure III.9). Ceci provient de la différence entre le rayon ionique du chrome ($R_{(\text{Cr}^{3+})} = 0,62 \text{ \AA}$) et le rayon ionique du zinc ($R_{(\text{Zn}^{2+})} = 0,74 \text{ \AA}$).

Tableau III.3 : Paramètres de maille des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	V(Å)³
0	5.4758	5.5108	7.7529	90	233.953
0.1	5.4789	5.5121	7.7483	90	234.002
0.2	5.4832	5.5061	7.7627	90	234.366
0.3	5.4932	5.5123	7.7582	90	234.923

La figure IV.4. montre les résultats d'analyse DRX de la poudre amorphe synthétisée ($\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$) calcinée à différentes températures (500-1100) °C.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

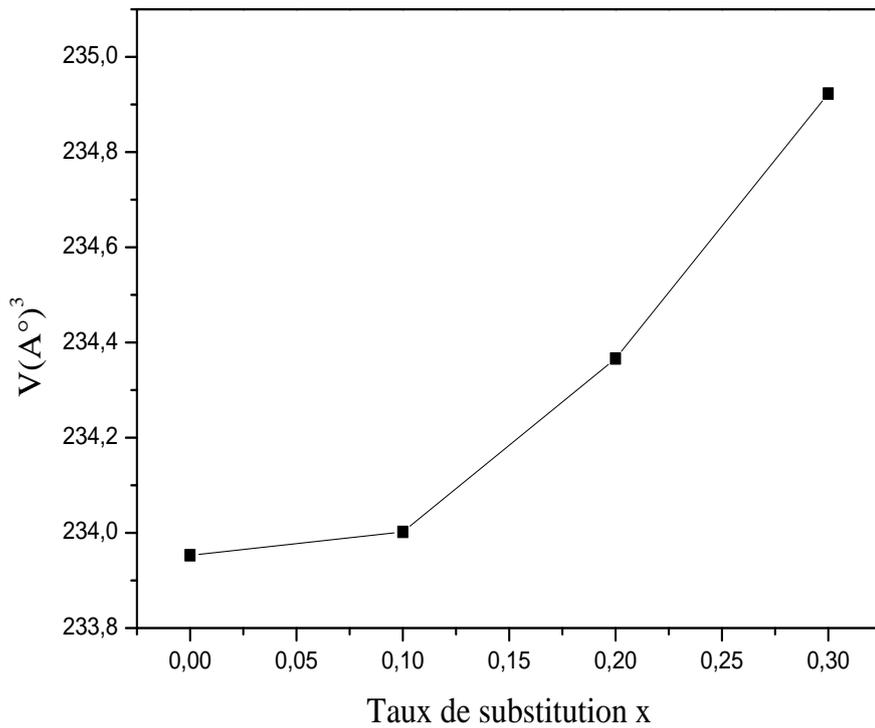


Figure.III.9. Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant.

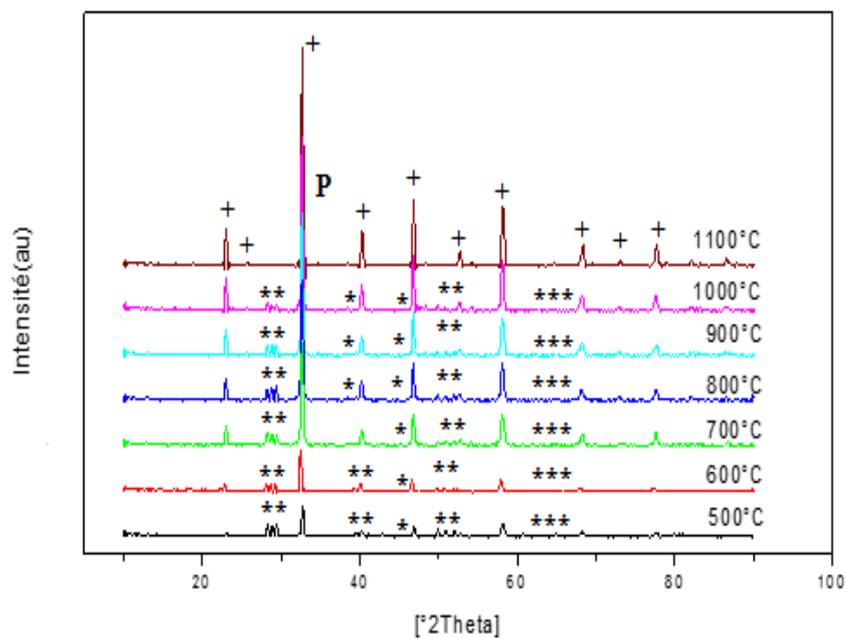


Figure III.10. Diffractogrammes des poudres $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, calcinés à différentes températures : (*) La_2CrO_6 , (+) $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, (P) phase pure à 1100°C.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Ces analyses montrent que la poudre de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à (500-600-700-800-900-1000) °C comporte une phase secondaire (***) attribuée à l'oxyde La_2CrO_6 , PDF N°(00-026-0817). Les pics de cette phase secondaire (La_2CrO_6) se réduisent en augmentant progressivement la température de calcination, jusqu'à la disparition totale à 1100 °C.

III.4.3.3-Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites

Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, s'effectue en utilisant la relation de Debye-Scherrer (Eq. III.2). Pour cela il a été nécessaire d'envisager les pics principaux des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (Figure III.11.) D'où les valeurs des tailles moyennes des cristallites sont représentées au tableau (III.4.)

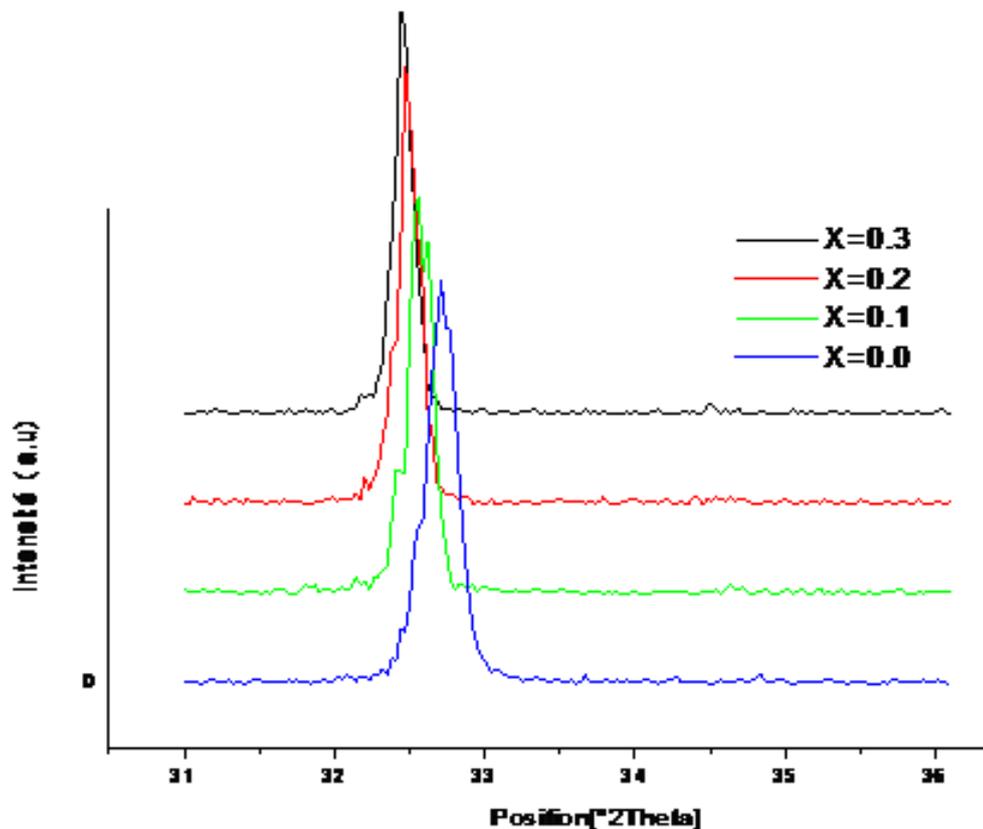


Figure III.11.: Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$

	Position[°2Theta]	FWHM (rad)	D(nm)
LaCrO₃	32,7686	0,00490	29,46
LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O₃	32,6571	0,00350	41,17
LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O₃	32,7113	0,00300	48,06
LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O₃	32,5695	0,00271	53,21

Le tracé de la variation de la taille moyenne des cristallites D(nm) en fonction du taux du dopant (Zn^{2+}) dans l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (figure III.12) indique l'augmentation de D(nm) en augmentant le taux de substitution(X).

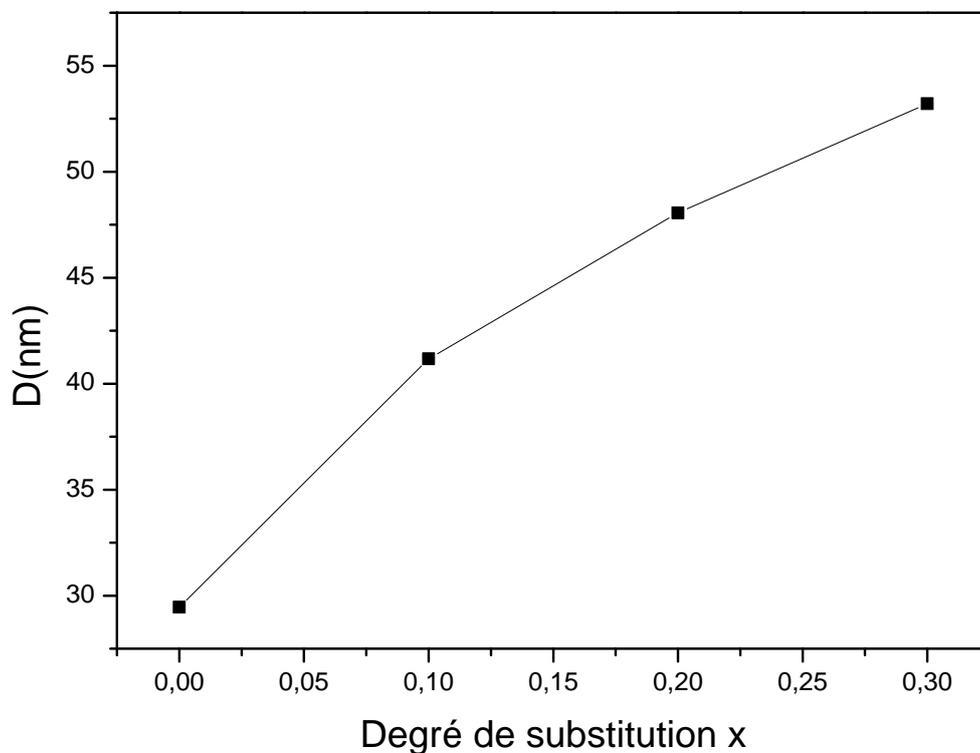


Figure III.12: Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$ en fonction du taux de (Zn^{2+}).

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

En outre, ces valeurs sont plus faibles que les résultats ont été trouvés pour $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,1$ à $0,3$) [4], et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,4$) [5], et sont semblables aux résultats ont été trouvés pour Ca LaAlO_3 dopée [6].

III.4.4-Analyse par infrarouge IR

Les poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,3$) obtenues par calcination des poudres amorphes à 1000°C pour ($x = 0$) et 1100°C pour ($x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,3$) pendant 6 heures, ont été analysées par FTIR dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} . Les résultats de l'analyse FTIR sont en bon accord avec les résultats RX.

La figure III.13, montre que les poudres cristallisés, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,3$) ayant des spectres identiques, d'où on observe deux pics d'absorption autour de 424 cm^{-1} et 618 cm^{-1} qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Cr, et à la déformation O-Cr-O, respectivement [7].

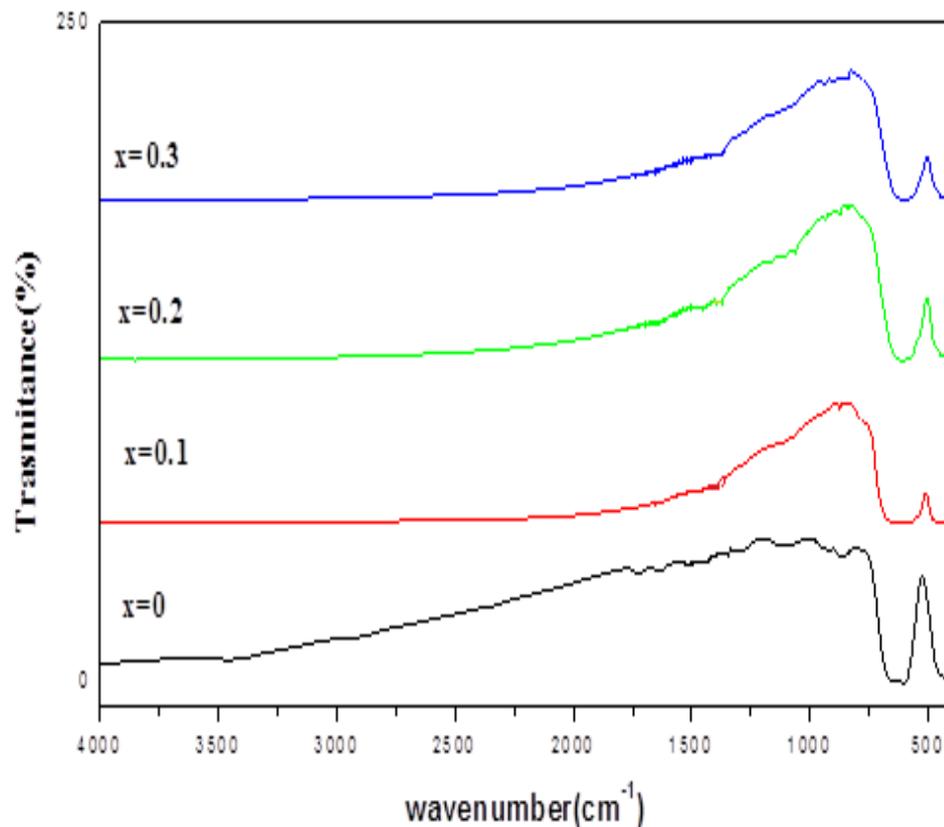


Figure III.13. Spectre IR de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Pour déterminer les changements dans l'environnement chimique des échantillons synthétisés par voie sol-gel, on a pris l'échantillon $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ comme exemple. Les spectres FT-IR du gel séché, et les échantillons calcinés à différentes températures de 400°C à 1100°C, sont enregistrés et présentés dans la Figure III.14.

Le gel séché a montré des bandes caractéristiques à environ 3415 cm^{-1} , qui est une vibration d'élongation caractéristique d'hydroxylate (O-H) indiquant la présence de l'eau adsorbée [8]. Les deux pics forts localisés à 1730 et 1200 cm^{-1} sont affectés à des vibrations d'élongation de (C=O) et (C-O), respectivement. Ces deux bandes d'absorption liées à l'acide carboxylique (acide citrique).

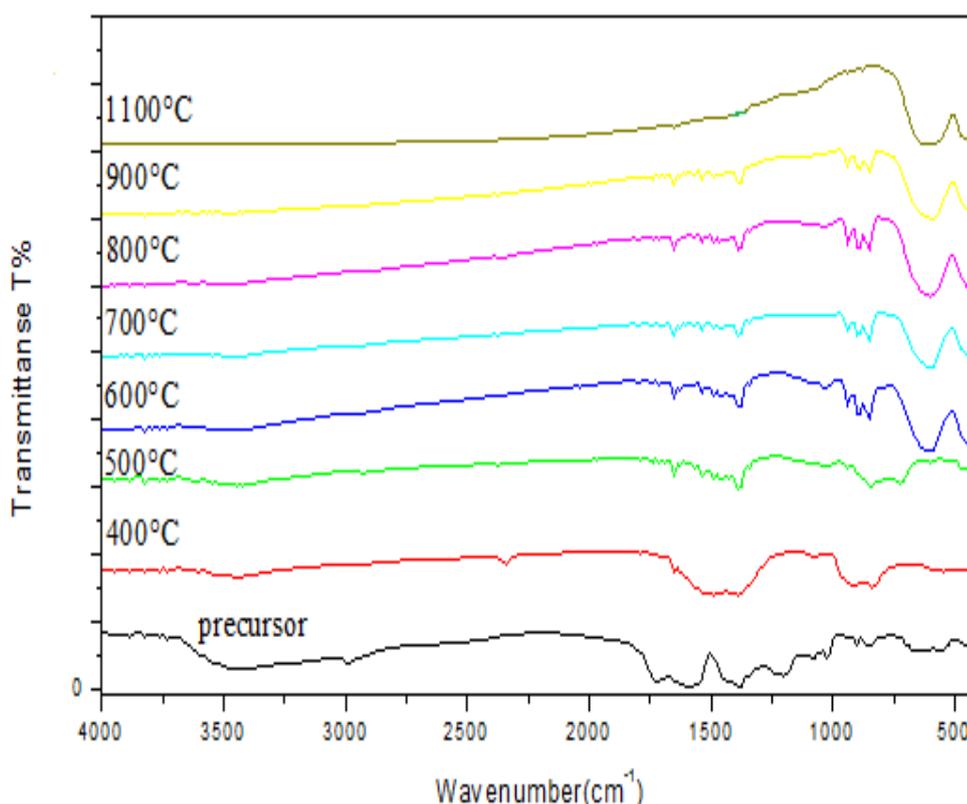


Figure III.14. Spectres IR de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à différentes températures.

Les bandes d'absorption localisée à 1380 et 1580 cm^{-1} montre la présence du groupe nitrate [9-11], ce qui signifie l'existence des groupes (NO_3^-) dans la structure de gel au cours de la gélification de la solution mixte formée par les nitrates et l'acide citrique.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Dans les spectres FT-IR de la poudre calcinée à 400 et 500°C, les bandes d'absorption du groupe nitrate disparaissent en raison de la décomposition des nitrates. Et les bandes de diminution de carboxylate, en raison de la décomposition de citrate. En outre, nous distinguons à 400 °C, des bandes d'absorption à 1500, 1384, 913 et 835 cm^{-1} en raison de carbonates [12-14]. Selon Chakrabarti et Maiti [15], la disparition des bandes d'absorption du groupe carboxyle (-COO) et d'ions nitrate (NO_3^-) lors de la combustion, est due à la réaction d'oxydo-réduction anionique du gel où le groupe carboxylique agissent comme réducteur et les ions NO_3^- agissent comme oxydant.

Les spectres d'échantillons calcinés dans le domaine de températures (600-1000) °C, montrent que trois nouveaux pics apparaissent dans la région $\sim 847\text{-}944\text{ cm}^{-1}$. D'après les résultats de diffraction des rayons X, ils peuvent être liés à la phase secondaire (La_2CrO_6). D'un autre côté, des bandes spectroscopiques significatives à 593 et 423 cm^{-1} apparaissent de 600 °C à 1100 °C, qui sont liés au composé $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ pérovskite. Les deux bandes d'absorption à 593 cm^{-1} et à 423 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de Cr-O dans l'octaèdre CrO_6 et, la vibration de déformation de (O-Cr-O) respectivement [16-18].

III.4.5-Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

La figure III.15 correspond à la morphologie des échantillons examinés par microscopie (MEB). Elles ont été fixées sur un porte-échantillon en aluminium et recouverte d'une fine couche de platine, afin d'éviter l'accumulation de charge électrique pendant l'observation. Les poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ synthétisés par voie sol-gel sont un peu agglomérées donnant des grains presque sphériques, ainsi que les granulométries moyennes des poudres allant de 0.123 μm à 0.286 μm (Tableau III.5). En outre, ces résultats sont proches de celles des poudres $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr ou Ce, x = 0,0-0,3) [4] préparés par le procédé sol-gel (Pechini).

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

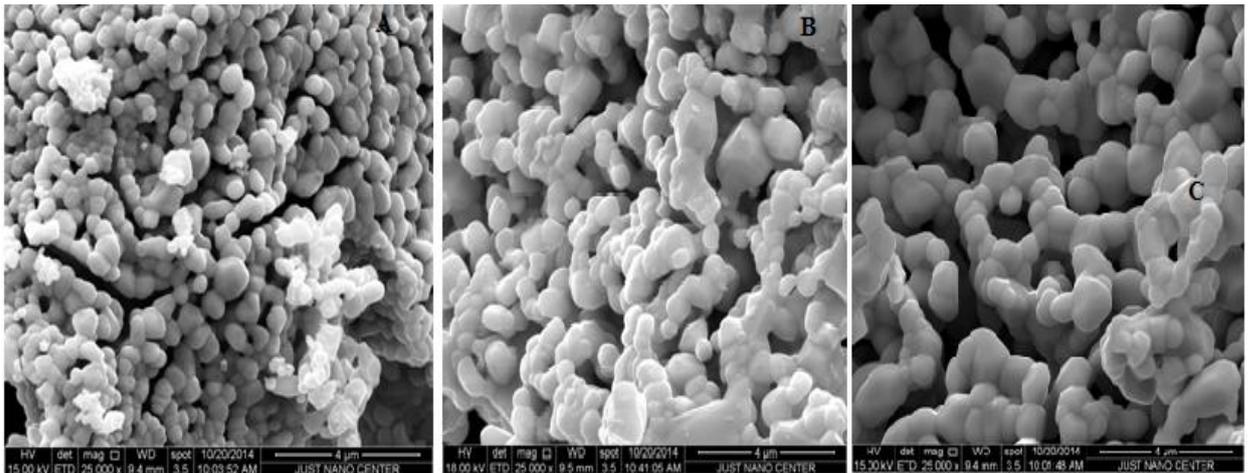


Figure III.15. Images de microscopie électronique à balayage des poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$: (A) $x=0$; (B) $x=0.2$; (C) $x=0.3$.

Tableau III.5 : La taille moyenne des grains (μm)

Echantillon	Taille des grains (μm)
LaCrO_3	0.123
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$	0.236
$\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$	0.286

III.4.6-Surface spécifique et diamètre des pores

Les surfaces spécifiques des solutions solides étudiées ont été obtenues par la méthode dite B.E.T. En plus de la détermination des surfaces spécifiques avec cette méthode, on a abouti les diamètres moyens des pores et le volume total de chaque solution solide.

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.6, les surfaces spécifiques des solutions solides $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$), varient de 0.4993 à 1.7276 m^2/g , dont ces valeurs sont généralement très faibles du fait des températures de calcination élevées (1000-1100) $^\circ\text{C}$. En outre, la substitution d'une quantité x du chrome par le Zinc dans la solution solide de

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

chromite de lanthane entraîne une diminution de surface spécifique S_{BET} , suite à l'occupation des pores par les particules métalliques.

Tableau III.6 : Surfaces spécifiques, diamètres moyens des pores et volumes totaux des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$)

Catalyseur	T°C de calcination	Surface spécifique S_{BET} (m²/g)	Volume total poreux V (cm³/g)
LaCrO_3	1000	1.7276	0.00259
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$	1100	0.4993	0.00076
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$	1100	0.9355	0.00121
$\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$	1100	0.5387	0.00075

Nous avons constaté alors, que la plus grande valeur de la surface spécifique est attribuée à la chromite de lanthane non dopé. Cela peut être expliqué par la taille du dopant (Zn) qu'il possède le rayon ionique le plus grand ($R_{\text{Zn}^{2+}} > R_{\text{Cr}^{3+}}$), ce qui conduit à la diminution du volume moyen des pores occupés.

En plus de la température de calcination, il y a deux autres paramètres influençant la surface spécifique, sont la pression et le temps de calcination, dont le paramètre (S_{BET}) prend les valeurs idéales à basse pression, basse température, et courte durée de calcination.

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

III.5- Conclusion

Dans cette partie du travail, on a bien détaillé les étapes de la synthèse des oxyde pérovskites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$) par la méthode sol-gel. Ensuite, on a vérifié l'effet de la substitution du chrome par le Zinc dans les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, ainsi l'effet de la température de calcination sur les différentes caractéristiques de la pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ déterminées par les techniques (ATG/ATD, IR, DRX, MEB, et BET).

Les principaux résultats obtenus sont : L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) montre les différentes transformations suivant le cycle du chauffage dans la plage de température (23-1000) °C, et la stabilité de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ est reçue à 800°C après la combustion des matières organiques résiduelles, la décomposition du carbonate de métal, et la décomposition de la phase secondaire La_2CrO_6 environ 730°C.

Du point de vue structural, la caractérisation des poudres par DRX vérifient que ces poudres cristallisent dans le système orthorhombique de groupe d'espace $\text{pbnm}(62)$ PDF N°(00-024-1016) d'où la taille des cristallites varie entre (29,46-53,21) nm.

L'affinement des paramètres des mailles montre que le volume de la maille augmente avec le degrés de substitution x , du fait du rayon ionique du zinc supérieure à celui du chrome, et de la température de calcination élevée (1000°C, 1100°C).

L'étude de la microstructure des poudre par micrographie MEB a montré que la taille des grains de la poudre varie entre (0.123-0.286) μm pour ($x=0.0-0.3$).

Ainsi, les oxydes solides $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ préparés par la voie sol-gel, nécessitent l'étape de traitement thermique à haute température ($1000 \leq T^\circ\text{C} \leq 1100$) afin d'achever le processus de cristallisation. Du fait de températures de la calcination élevées, ces échantillons présentent des surfaces spécifiques réduites ($0.4993 \leq S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) \leq 1.7276$) et faibles volumes totaux poreux compris entre (0.00075-0.00259) cm^3/g .

Chapitre III : SYNTHESE ET THECHIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ivanova S, Senyshyn A, Zhecheva E, Tenchev K, Stoyanova R, Fuessb H (2010) *J Sol St Che* 183 :940-950
- [2] Samat AA, Abdullah NA, Ishak MAM, Osman N (2012) *W Acad Sc Eng and Tech.* 6(10):951-955
- [3] J. D. Carter, H. U. Anderson and M. G. Shunmsky, Structure and Phase Transformation of Lanthanum Chro-mate, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, No. 2, (1996).
- [4] Rida k , Benabbas A, Bouremmad F, Peña MA, Sastre E, Martínez-Arias A (2008) *Appl Catal B Env* 84: 457-467
- [5] Adaika K, Omari M (2015) *Sci Technol* 75:298-304
- [6] Diafi M, Omari M (2012) *Bol Soc Esp Ceram Vidr* 51(6):337–342
- [7] Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM, Afr S (2011) *J Chem* 64 :71-78
- [8] Baranauskas A, Jasaitis D, Kareiva A (2002) *Vibr Spectrosc* 28- 263-275
- [9] Zhenxing Y, Ji Z, Longtu L, Hongguo Z, Zhilun G (2000) *J Magnet and Magn Mat* 208:55-6
- [10] Lobree LJ, Hwang ICh, Reimer JA, Bell AT (1999) *Catal Lett* 63 :233-240
- [11] Hadjiivanov K, Knozinger H, Tsyntsarskib B, Dimitrov L (199) *Catal Lett* 62 :35-40
- [12] Busca G, Lorenzelli V (1982) *Mater Chem* 7:89-126
- [13] Mali A, Ataie A (2005) *Scripta Mater* 53:1065-1070
- [14] Yu HF, Lin HY, Magn J (2004) *Magn Mater* 283:190-198
- [15] Chakrabarti N, Maiti HS (1997) *Mater Lett* 30:169-173
- [16] Subba Rao GV, Rao C N R, Ferraro JR (1970) *applied spectroscopy* 24:436-445

Chapitre III : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

[17] Jitaru I, Berger D, Fruth V, Novac A, Stanica N, Rusu F (2000) Ceram Inter 26:193-196

[18] Zheng W, Pang W, Meng G, Peng D (1999) J Mater Chem 9 :2833-2836

Chapitre IV
Etude des propriétés
Catalytiques et
Electriques



CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

IV.1- Introduction

Ce chapitre est consacré à la mesure de l'activité catalytique des catalyseurs $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0.0-0.3$) pour l'oxydation du propane, suivie par des mesures électriques afin de déterminer la nature de la conduction des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (conducteurs, semi-conducteurs, ou isolants), ainsi que l'effet du dopant et la température sur cette conductivité.

IV.2-Test catalytique sur la réaction d'oxydation de C_3H_8

IV.2.1- Dispositifs expérimentales

Cette étude a été effectuée au sein du *laboratoire de chimie à l'université d'El-Yarmouk, Jordanie*. Les échantillons calcinés à différentes températures ont été testés sur la réaction d'oxydation du propane (C_3H_8) à la pression atmosphérique. Les particules en poudre ($m=100\text{mg}$).

Les échantillons de différents catalyseurs ont été placés sur le lit de catalyseur du réacteur (figure IV.1). Ensuite, deux gaz l'oxygène O_2 et l'hélium He ont été passés sur le catalyseur dans le réacteur (vers le bas), tandis que le chauffage de la température ambiante à $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Ensuite, le catalyseur est maintenu dans ces conditions pendant une heure afin d'assurer le nettoyage de surface (oxydation de toutes les impuretés). Le système a été ensuite refroidi à $300\text{ }^\circ\text{C}$, où le gaz du propane a été introduit ainsi que l'oxygène O_2 à différents débits (ayant des rapports différents $\text{O}_2/\text{propane}$). Après, la température du réacteur a été augmentée progressivement jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}$ d'une vitesse de ($3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Il s'agit d'étudier l'effet de la température sur les deux, l'activité catalytique et la sélectivité.

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

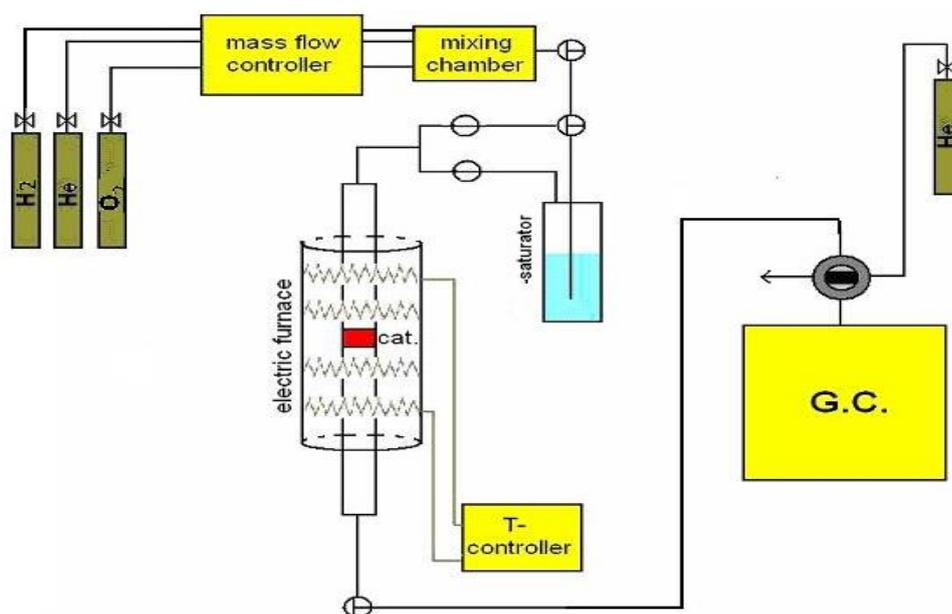


Figure IV.1. Schéma présentant le montage expérimental de la réaction d'oxydation de C_3H_8 à la surface des catalyseurs.

IV.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

IV.3.1- Dispositifs expérimentales

Cette étude a été effectuée au sein du *Laboratoire de Supraconductivité et Mesures magnétiques à l'Université (JUST) Jordanie*. La dépendance en température de la résistivité a été mesurée par la technique de quatre pointes, les parties principales de l'installation sont décrites comme suit (figures : IV.2, IV.3, IV.4) :

- Source Mètre de KEITHLEY (modèle 2425) avec une source de tension, de $5\mu V$ à 105 V et de mesurer le courant de 100 pA à 3.165 A.

1. Un cryostat (Dewar) a trois espaces indépendants. Le premier est l'espace vide qui est évacué pour assurer une isolation thermique. Le deuxième espace est constitué par un réservoir qui contient l'azote liquide. La troisième région est la plus intérieure est le tube à échantillon central, contient le porte-échantillon et les connexions électriques (figure IV.8).
2. Régulateur de température numérique de LakeShore modèle 331.
3. La source de courant - tension (jusqu'à 20A).
4. Accessoires (outils de coupe, des agents de nettoyage, de pâte Ag ...).

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES



Figure IV.2. Echantillon fixé sur le porte-échantillon du cryostat



Figure IV.3. Les parties principales de l'installation de la technique de quatre pointes.

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

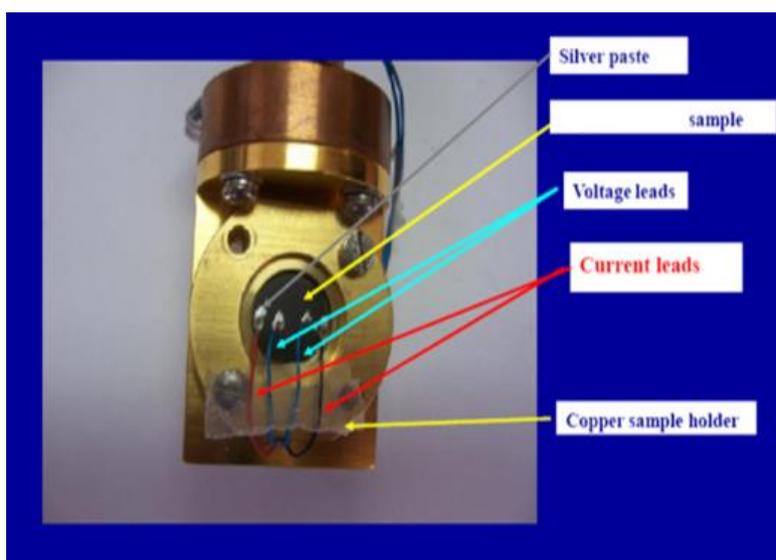
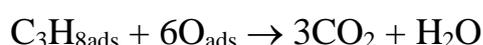
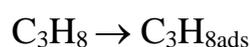
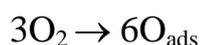


Figure IV.4. Photo du porte-échantillon et les connexions électriques.

IV.4-Résultats et discussion

IV.4.1-Activité catalytique pour la combustion du propane

Le mécanisme de la réaction d'oxydation totale du propane sur les catalyseurs peut être schématisé par les réactions suivantes :



La figure. IV.5. montre les résultats du test catalytique obtenu pour l'oxydation de C_3H_8 . Cette étude montre que l'activité catalytique augmente dans l'ordre de l'augmentation du degré de substitution comme suit :



Ainsi que la transformation du propane croît en fonction de la température pour tous les catalyseurs.

Les bons catalyseurs pour cette réaction sont $\text{LaCr}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$, où le premier catalyseur a présenté une conversion maximale (76,2%) à 577°C, et le second catalyseur a

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

présenté un taux de conversion maximal (75%) à la même température. D'un autre côté, les deux autres catalyseurs $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ et LaCrO_3 ont présenté une faible efficacité pour cette réaction, par rapport aux deux premiers. Le catalyseur $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ a montré une conversion maximale (40,6%), près de 600 °C, et le catalyseur LaCrO_3 a montré une conversion maximale (34,3%), près de 600 °C.

L'observable aussi, c'est que l'oxydation du propane sur les surfaces de tous les catalyseurs commence en même température (350°C). Cette température valide celle du début de l'abaissement de la conductivité électrique par suite de la réduction du Cr^{4+} en Cr^{3+} . Alors, on peut expliquer le commencement de l'activité catalytique de tous les catalyseurs à la même température (350°C) par la diffusion de l'oxygène de réseau vers la surface en formant des lacunes d'oxygène à cette température comme il est mentionné ci-dessous (propriétés électriques).

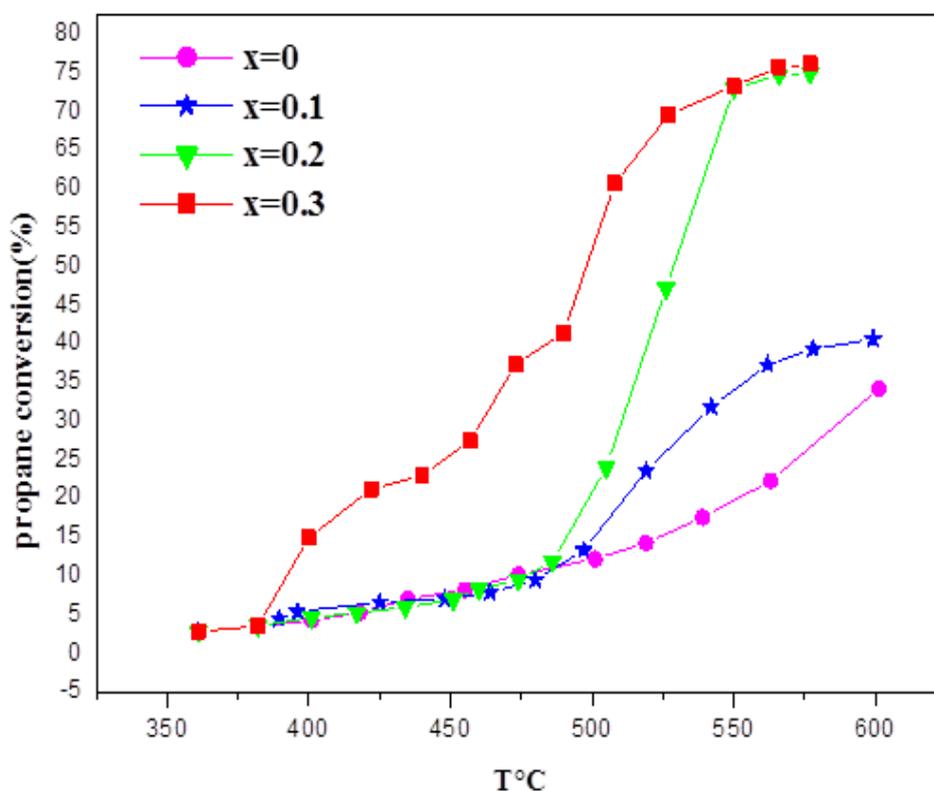


Figure IV.5 : Conversion du propane C_3H_8 en fonction de la température pour les échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0$, $x=0-0.3$) synthétisés par la méthode sol-gel.

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

Il y a beaucoup de discussions concernant l'activité catalytique des pérovskites. Les plus commentés sont : États d'oxydation de l'ion de métal de transition, et la quantité d'oxygène non-stoechiométrique. Il est observé dans la littérature que l'oxygène non-stoechiométrique peut être un facteur important pour l'interprétation de l'activité catalytique dans l'oxyde pérovskite d'une série des métaux de transition [1].

Des résultats antérieurs [2] montrent que les deux pérovskites LaCoO_3 et LaMnO_3 ont une meilleure activité catalytique que LaNiO_3 pour l'oxydation du propane. Il a été observé ainsi, sur une série LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaCoO_3 et LaMnO_3 , sont aussi les plus actives pour les réactions d'oxydation, contrairement à la moins réductible d'entre elles, LaCrO_3 [3].

Selon les valeurs de la conversion du propane, il a été observé que l'oxydation du propane sur la surface du catalyseur LaCoO_3 a commencé à 130°C [2]. Cependant tous les catalyseurs $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) ont commencé la conversion à 350°C qui est une température élevée par rapport 130°C .

Ainsi, la distinction entre la catalyse surfaciale et interfaciale est fortement liée à la facilité de la migration des ions oxydes des pérovskites. Si les ions oxydes sont suffisamment mobiles, ceux de la surface ont une chance de participer à la catalyse [4], ceci provoque alors la catalyse interfaciale. Si les ions oxydes ne sont pas mobiles, le mécanisme surfaciel dominerait [5].

Lors de ces estimations, on peut conclure que la conversion du propane sur les catalyseurs $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) s'effectue avec un mécanisme de catalyse interfaciale, dans laquelle le catalyseur participe comme réactif qui est consommé et régénéré dans un cycle continu. Ceci procède de préférence à températures relativement élevées, selon la combinaison du cycle réduction-oxydation des catalyseurs [5].

Enfin, l'activité catalytique des catalyseurs, pour l'oxydation totale du propane C_3H_8 dépend principalement de quatre facteurs, de la composition chimique de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), de la morphologie (dont la taille des particules, la distribution de taille des pores et

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

la surface spécifique du catalyseur), la température de calcination ($1000\text{ °C} \leq T \leq 1100\text{ °C}$), et le procédé de synthèse des poudres (méthode sol-gel).

IV.4.2-Etude des propriétés électriques

IV.4.2.1-La Conductivité électrique

Les échantillons des chromites de Lanthane dopés au Zinc ($x=0-0.3$) ont été caractérisés de point de vue électrique, pour un domaine de température de 25 °C (300 K) à 500 °C (800 K), avec un pas de 50 °C (figure IV.6)

La figure ci-dessus montre les tracés de l'évolution de la conductivité électrique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ en fonction de la température ($T=25-500\text{ °C}$) et de degré de substitution ($x=0-0.3$).

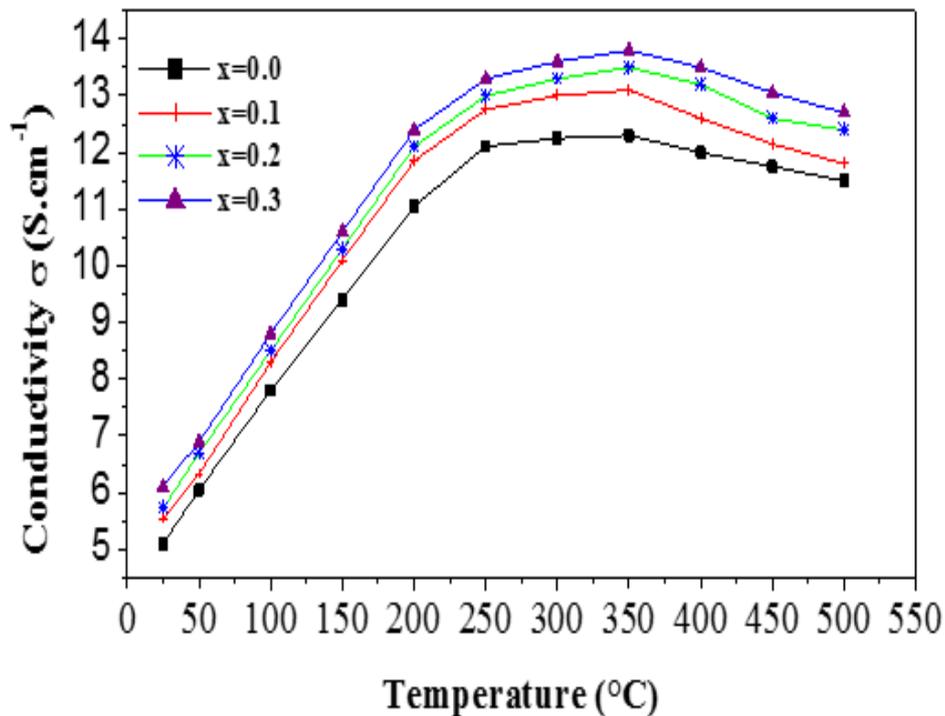


Figure IV.6. Evolution de la conductivité électrique de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ en fonction de la température et du taux de substitution ($x=0-0.3$).

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

Généralement la conductivité électrique σ (S.cm⁻¹) augmente avec le degré de substitution, mais varie suivant deux régimes en fonction de la température dans le domaine choisie.

A pressions partielles d'oxygène élevées supérieure à 10⁻⁸ atmosphères, l'augmentation de la concentration de Zinc dans la solution solide, entraîne une augmentation considérable de la conductivité électrique. Ceci peut être interprété par l'augmentation de la concentration des trous d'électrons par un mécanisme de compensation électronique. D'une autre façon, la conductivité électrique de LaCrO₃ dopé est due de la compensation de la charge négative Zn'_{Cr} électroniquement par une transition Cr³⁺ → Cr⁴⁺ dans le système [6-8]. Ainsi, la concentration de petits polaron augmente avec l'augmentation des niveaux de dopage, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique [9].

Par conséquent, la conductivité électrique de tous les échantillons augmente avec l'augmentation de la température dans la plage de température (25-350) °C, ce qui indiquant une activation thermique [10] et que les échantillons sont des semi-conducteurs.

La conductivité électrique maximale obtenue à 350 °C est $\sigma \sim 13.8$ S /cm pour la composition de LaCr_{0.3}Zn_{0.3}O₃. Cette valeur est beaucoup plus grande que différentes compositions telles que, La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3- δ} [36] et La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ [11]. Ceci indique que le zinc substitué dans le site B(Cr) de LaCr_{0.3}Zn_{0.3}O₃ peut significativement améliorer la conductivité électrique de cette solution solide.

Au-dessus de cette température jusqu'à 500 °C, une légère diminution de la conductivité est observée pour toutes les compositions, parce que dans cette région caractérisée par un nombre sensiblement constant de porteurs de charge, la dépendance en température de la conductivité des semi-conducteurs est similaire à celle du métal pur [12].

A température élevée (T > 350°C), en diminuant le nombre de porteurs de charge (trous), la concentration des lacunes d'oxygène augmente et, la mobilité, diminue. Ainsi, le maximum de la conductivité représente la température à laquelle la concentration de lacune d'oxygène commence à agir sur la concentration des porteurs. Cela signifie que la concentration des lacunes d'oxygène n'est pas négligeable à cette température et en dessus de cette

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

température. Mais en dessous de cette température l'influence de la concentration des lacunes d'oxygène sur la conductivité totale est négligeable.

En fin, on peut dire que ces matériaux synthétisés sont des semi-conducteurs à basse température ($T \leq 350^\circ\text{C}$), et réagissent comme conducteurs à haute température ($T > 350^\circ\text{C}$), d'où la conductivité des semi-conducteurs augmente avec la température, et celle des conducteurs diminue en augmentant la température.

IV.4.2.1-L'énergie d'activation

Le tracé d'Arrhenius pour les différentes compositions nous a permis d'estimer les valeurs d'énergie d'activation correspondantes à chaque composition (figure IV.7).

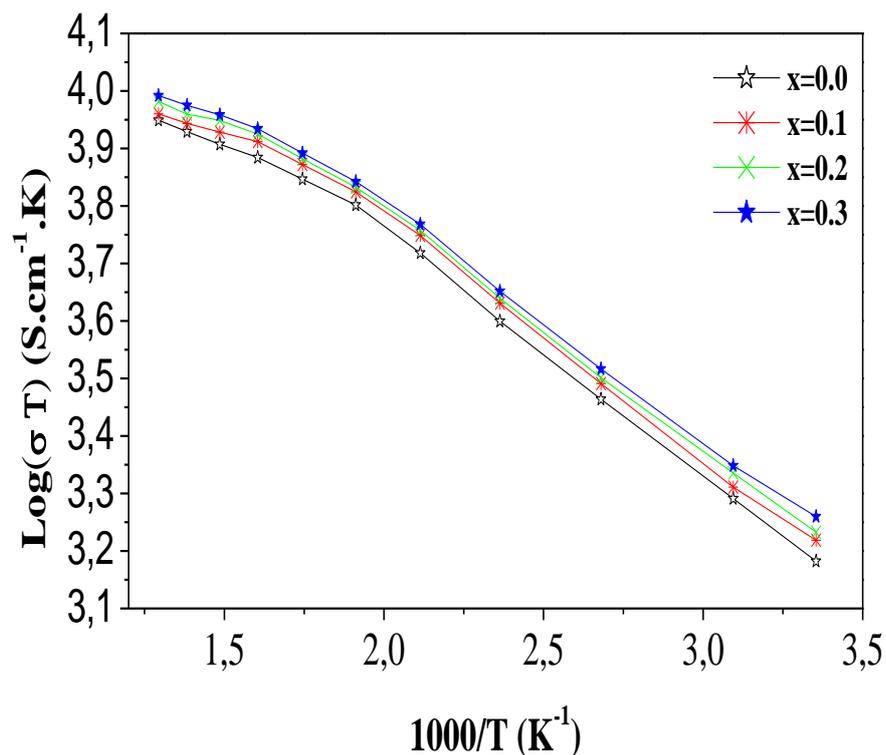


Figure.IV.7. Tracés d'Arrhenius pour différentes compositions de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

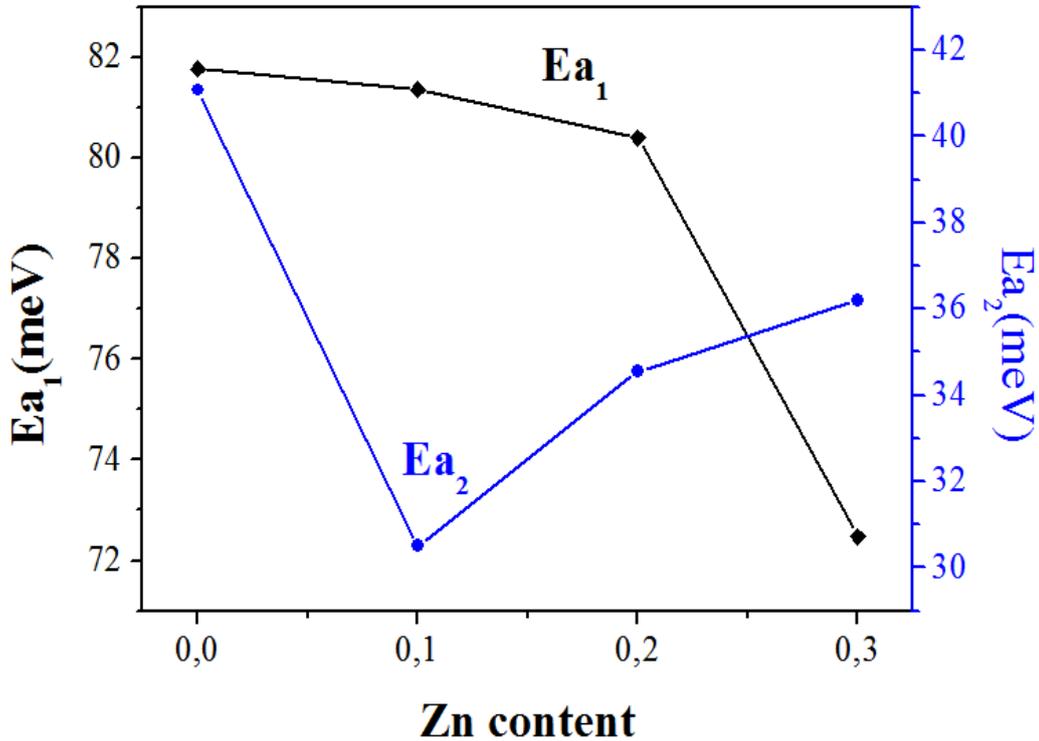


Figure. IV.8: Mécanisme de la conduction de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ for $(0 \leq x \leq 3)$ dans le domaine de température (25- 500) °C.

La linéarité observée des courbes $\text{Log}(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$, pour toutes les compositions à basse température indique que l'élévation de la température, augmente le saut de petits polarons, et par conséquent les conductivités électriques augmentent à basse température dans tous les échantillons, ce qui implique que la conduction électrique se produit par l'activation thermique du saut de petits polarons [9, 13].

À des températures plus élevées, les courbes présentent un écart significatif de la linéarité. Il est attribué à une augmentation de la perte d'oxygène induite thermiquement (formation des lacunes d'oxygène), ce qui diminue la concentration et la mobilité des porteurs de charge électroniques [14,15]. Les tracés montrent alors, deux différentes zones avec des valeurs d'énergie d'activation pour chaque composition.

La figure IV.8 montre le mécanisme de conduction de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ pour $(0 \leq x \leq 3)$ dans la plage de température de 25 °C à 500 °C. Les énergies d'activation E_{a_1} (meV) pour la conduction électronique ont été calculées à partir des pentes des lignes droites sur la gamme

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

de basses températures. Alors que les énergies d'activation E_{a2} (MeV) pour la conduction ionique d'oxygène ont été calculées à partir des pentes des lignes droites sur la plage de température élevée d'où, E_{a1} (meV) de la conduction électronique pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ synthétisé par le procédé sol-gel varie dans (81,77- 72,48) meV avec le degré de substitution ($0 \leq x \leq 0.3$).

IV.5-Conclusion

Les résultats de l'activité catalytique de l'oxyde pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) (synthétisé par la méthode solgel) obtenues, pour l'oxydation de C_3H_8 montrent que l'activité catalytique augmente dans l'ordre de l'augmentation du degré de substitution ($0 \leq x \leq 0.3$) en augmentant la température dans le domaine ($350 \leq T \leq 600$) °C.

Pour la conductivité électrique, Nous avons constaté que la conductivité électrique des échantillons augmente avec la quantité de dopant Zn. En outre, la conductivité électrique de tous les échantillons augmente avec l'augmentation de la température dans la plage de température (25 à 350) °C, ce qui indique que les échantillons sont des semi-conducteurs, tandis que la conductivité électrique maximale obtenue est $\sigma_{350 \text{ °C}} \sim 13,8 \text{ S/cm}$, pour la composition $\text{LaCr}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$. Au-dessus de cette température jusqu'à 500 °C, une légère diminution de la conductivité est observée pour toutes les compositions, parce que dans cette région la dépendance de la température avec la conductivité des semi-conducteurs est devenue similaire à celle du métal pur. Les énergies d'activation E_{a1} (meV) pour la conduction électronique pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ synthétisé par le procédé sol-gel varie dans (81,77- 72,48) meV avec le degré de substitution ($0 \leq x \leq 0.3$).

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET ÉLECTRIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Kivana, J. Delval, J. Kirchnerova, J. Chaouki, *Appl. Catal. A: Gen.*, 165 (1997) 171
- [2] P. R. N. Silva, A. B. Soares, Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion, *Journal of Eclética Química*, Vol.34, No. 1, (2009) 36.
- [3] B. L. Asseur, thèse de l'Université Laval Québec (2009).
- [4] Y. Moro-oka, W. Ueda. *Shokubai(Catalyst)* 25 (1983) 271.
- [5] Rida Kamel, Thèse du Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [6] I. Yasuda, T. Ogiwara, H. Yakabe, in: H. Yokokawa, S.C.Singhal, (Eds.), (SOFC-VII), *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Tsukuba, Japan, June 3-8, 2001, pp. 783.
- [7] J.W.Park, Y.K.Lee, in: U. Stimming, S.C.Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, (Eds.), (SOFC-V), *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Aachen, Germany, June 2-5, 1997, pp. 1253.
- [8] S.P.Simner, J.S.Hardy, J.W.Stevens, T.R.Armsrong, in: S.C.Singhal, M.Dokiya, (Eds.), (SOFC-VI), *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Honolulu, Hawaii, October 17-22, 1999, pp. 696.
- [9] Fu Y-P, Wang H-Ch, Ouyang J (2011) *Int J Hydro Ene* 36:13073-13082
- [10] Jiang SP, Liu L, Ong KP, Wu P, Li J, Pu J (2008) *J Pow Sour* 176 :82-89
- [11] Kang M, Yun J, Cho C, Kim C, Tai W (2013) *Open J Inorg Non-Metall Mat* 3:37-42
- [12] Mitchell BS (2004) *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. Wiley Int, Canada
- [13] Fu Y-P, Wang H-C (2011) *Int J Hyd Ener* 36:747-754
- [14] Tai LW, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM, Sehlin SR (1995) *Sol St Ion* 76 :273-283
- [15] Xu Q, Huang DP, Chen W, Lee JH, Wang H, Yuan RZ (2004) *Scrip Mater* 50 :165-170

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré à la synthèse de l'oxyde pérovskite ($\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$) ($x=0.0-0.3$) par voie sol-gel, et les techniques expérimentales de caractérisation, structurales, microstructurales, catalytiques, et électriques en fonction de la température de calcination et le degré de substitution x .

Les résultats des poudres céramiques par différentes techniques expérimentales justifient que :

- ✚ Ces poudres cristallisent dans le système orthorhombique de groupe d'espace $\text{pbnm}(62)$ PDF N°(00-024-1016) d'où la taille des cristallites varie entre (29,46-53,21) nm,
- ✚ La taille des grains de la poudre varie entre (0.123-0.286) μm pour ($x=0.0-0.3$),
- ✚ Du fait de températures de la calcination élevées, ces échantillons présentent des surfaces spécifiques réduites ($0.4993 \leq S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) \leq 1.7276$) et faibles volumes totaux poreux compris entre (0.00075-0.00259) cm^3/g ,
- ✚ L'avantage de la substitution du chrome par le zinc dans l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.30$), s'envisage dans les deux propriétés telles que les propriétés catalytiques et les propriétés électriques,
- ✚ Les résultats de l'activité catalytique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ obtenues, pour l'oxydation totale de C_3H_8 montrent que l'activité catalytique augmente dans l'ordre de l'augmentation du degré de substitution ($0 \leq x \leq 0.3$) en augmentant la quantité du dopant (Zn), et la température du chauffage dans le domaine ($350 \leq T \leq 600$) $^\circ\text{C}$,
- ✚ La substitution d'une quantité ($0.1 \leq x \leq 0.30$) du chrome d'une quantité du zinc influe l'élévation de la conductivité électrique du semi-conducteur $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ dans le domaine de température ($25 \leq T \leq 350$) $^\circ\text{C}$. dont la conductivité électrique maximale obtenue est $\sigma_{350^\circ\text{C}} \sim 13,8 \text{ S/cm}$, pour la composition $\text{LaCr}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$. Au-dessus de la température 350°C jusqu'à 500°C , la conductivité des semi-conducteurs est devenue similaire à celle du métal pur.

CONCLUSION GENERALE

En perspectives, la suite de ce travail sera :

- ✚ Etude des propriétés électrochimiques.
- ✚ Réaliser d'autres tests catalytiques sur d'autres composés organiques polluants.
- ✚ Réaliser l'analyse XPS.

ANNEXES



ANNEXES

Name and formula

Reference code: 00-024-1016
PDF index name: Lanthanum Chromium Oxide
Empirical formula: CrLaO₃
Chemical formula: LaCrO₃
Second chemical formula: 0.5 (La₂O₃ · Cr₂O₃)

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbnm
Space group number: 62

a (Å): 5,4790
b (Å): 5,5130
c (Å): 7,7560
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 234,28

RIR: 5,50

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Star (S)

Comments

Color: Green

References

Primary reference: Gooden, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1972)

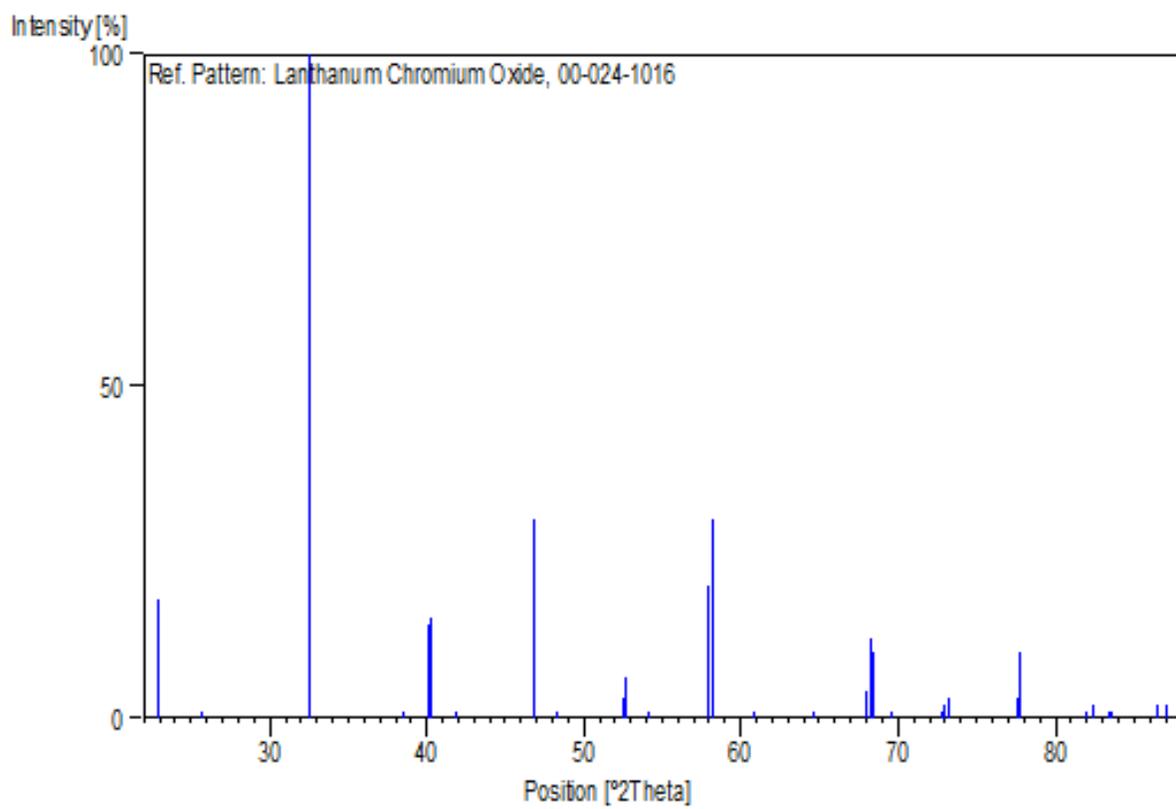
ANNEXES

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,88000	22,902	18,0
2	0	0	2	3,87000	22,962	17,0
3	1	1	1	3,47000	25,652	1,0
4	1	1	2	2,74500	32,594	100,0
5	2	1	1	2,34000	38,439	1,0
6	0	2	2	2,24600	40,115	14,0
7	2	0	2	2,23700	40,284	15,0
8	1	1	3	2,15200	41,948	1,0
9	0	0	4	1,94000	46,789	30,0
10	2	2	1	1,88400	48,267	1,0
11	1	3	0	1,74200	52,488	3,0
12	1	1	4	1,73600	52,683	6,0
13	3	1	1	1,69100	54,198	1,0
14	1	3	2	1,58900	57,995	20,0
15	0	2	4	1,58500	58,155	25,0
16	2	0	4	1,58200	58,276	30,0
17	1	2	4	1,52300	60,766	1,0
18	3	1	3	1,44000	64,678	1,0
19	0	4	0	1,37820	67,962	4,0
20	2	2	4	1,37250	68,283	12,0
21	4	0	0	1,36970	68,442	10,0
22	0	2	5	1,34990	69,589	1,0
23	0	4	2	1,29860	72,766	1,0
24	1	3	4	1,29560	72,961	2,0
25	3	1	4	1,29230	73,178	3,0
26	3	3	2	1,22860	77,654	3,0
27	1	1	6	1,22660	77,805	10,0
28	2	4	2	1,17340	82,062	1,0
29	0	2	6	1,16990	82,361	2,0
30	3	3	3	1,15830	83,369	1,0
31	3	1	5	1,15600	83,572	1,0
32	0	4	4	1,12330	86,589	2,0
33	4	0	4	1,11870	87,034	2,0

ANNEXES

Stick Pattern



ANNEXES

Name and formula

Reference code: 00-026-0817
PDF index name: Lanthanum Chromium Oxide
Empirical formula: CrLa_2O_6
Chemical formula: La_2CrO_6

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
a (Å): 4,3970
b (Å): 4,2350
c (Å): 13,7500
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,52
Volume of cell (10⁶ pm³): 256,04
Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Indexed (I)

Comments

References

Primary reference: Berjoan et al., *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 309, (1973)
Unit cell: *Ibid.*, *Rev. Chim. Miner.*

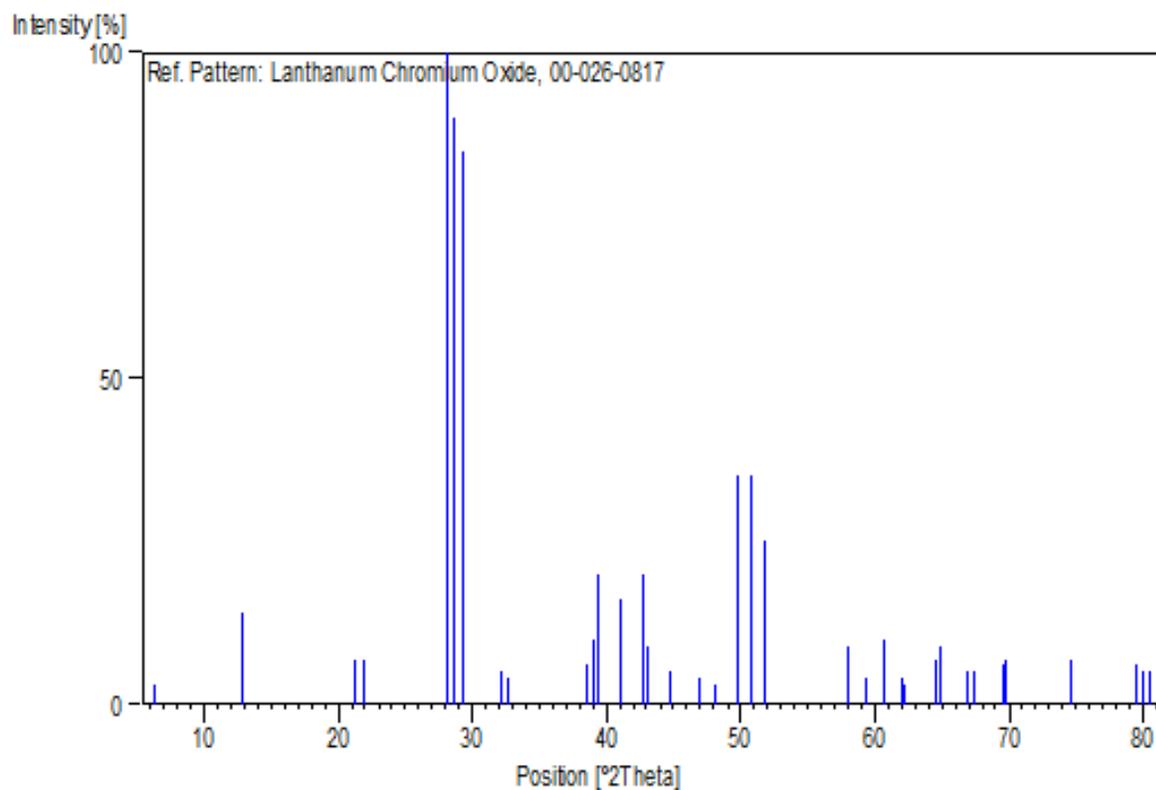
ANNEXES

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	14,00000	6,308	3,0
2	0	0	2	6,88000	12,857	14,0
3	1	0	1	4,19000	21,187	7,0
4	0	1	1	4,05000	21,929	7,0
5	1	0	3	3,17000	28,127	100,0
6	0	1	3	3,11000	28,681	90,0
7	1	1	0	3,05000	29,258	85,0
8	1	1	2	2,78600	32,102	5,0
9	0	0	5	2,74400	32,607	4,0
10	1	0	5	2,33300	38,559	6,0
11	0	1	5	2,30600	39,029	10,0
12	0	0	6	2,28800	39,348	20,0
13	2	0	0	2,19800	41,030	16,0
14	0	2	0	2,11900	42,633	20,0
15	2	0	2	2,09700	43,103	9,0
16	0	2	2	2,02600	44,693	5,0
17	2	1	1	1,93400	46,943	4,0
18	1	2	1	1,89000	48,104	3,0
19	1	1	6	1,83200	49,728	35,0
20	2	1	3	1,79600	50,795	35,0
21	1	2	3	1,76200	51,847	25,0
22	2	0	6	1,58700	58,075	9,0
23	0	2	6	1,55500	59,388	4,0
24	0	0	9	1,52700	60,590	10,0
25	1	1	8	1,49400	62,075	4,0
26	2	2	2	1,49100	62,213	3,0
27	1	0	9	1,44300	64,528	7,0
28	0	1	9	1,43600	64,881	9,0
29	3	0	3	1,39700	66,926	5,0
30	3	1	0	1,38700	67,473	5,0
31	0	3	3	1,35000	69,583	6,0
32	3	0	4	1,34800	69,701	7,0
33	2	2	6	1,27100	74,610	7,0
34	2	2	7	1,20400	79,551	6,0
35	0	1	11	1,19900	79,950	5,0
36	1	2	9	1,19300	80,434	5,0

ANNEXES

Stick Pattern



SUMMARY

A new perovskite solid solution system of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, x=0.1, x=0.2, x=0.3$) were synthesized through solgel method. The effect of Zn doping on the lanthanum chromite prepared was investigated. Thermal decomposition of the dried gel of $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ was characterized by TG-DTA thermal analysis. The synthesized powders were characterized by means X-ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR), scanning microscope (SEM) and, measurement of catalytic activities for the oxidation of C_3H_8 . Finally, electrical properties were characterized by the standard four-probe technique. From the preceding analysis it can be shown that the amorphous powders crystallize in a perovskite structure at 1000°C for ($x = 0$), and at 1100°C for ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) in the orthorhombic system with Pbnm (62) space group (JCPDS 24-1016), where the crystallite size ranges from (29.46 to 53.21) nm. In addition, the catalytic activity on C_3H_8 conversion increases by increasing the concentration of the Zinc in the solid solution. Thus, the oxides $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) having the comportment of semiconducteurs hence the electrical conductivity also increases with the degree of substitution .

Keywords: $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, Perovskite, solgel, TG/DTA, infrared spectra (IR); X-ray diffraction (XRD), scanning microscope (SEM), BET, oxidation of Propane, Resistivity.

ملخص

يتمحور هذا العمل حول دراسة تجريبية تخص التحضير بطريقة محلول-هلام والتوصيف الفيزيائي و الكيمياءى للأكسيد LaCrO_3 نقياً و عند استبداله في الموقع-B، بعنصر الزنك Zn ، $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0.30 \geq x \geq 0$) . استخدمنا مختلف تقنيات التوصيف و هي: التحليل الحراري (TGA/DTA)، حيود الأشعة السينية (XRD) المسح الضوئي للمجهر الإلكتروني (SEM)، تحليل الأشعة تحت الحمراء (IR) ، قياس المساحة السطحية للعينات بتطبيق طريقة (BET) ، واختبار الحفازة للعينات لأكسدة البروبان C_3H_8 ، وقياس الناقلية الكهربائية بتقنية الأربع نقاط . وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها، وجدنا أن مساحيق العينات التي تم تحضيرها بطريقة محلول-هلام ، تتبلور عند 1000 درجة مئوية لما ($0 = x$) و عند 1100 درجة مئوية لما ($x=0.1, 0.2, 0.3$) في نظام الأرتورومبيك بمجموعة الفضاء (JCMS 24-1016) PDF N° (62) Pbnm . حيث أن حجم الكريستليت يتراوح بين (29،46،21-53) نانومتر. تتبلور ميزة استبدال الكروم بالزنك لدى الأكاسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ في كل من الخصائص التالية : الحفزية و الناقلية الكهربائية ، حيث أن كل من النشاط الحفزي و الناقلية الكهربائية يزداد بزيادة تركيز الزنك في المحلول الصلب. كما أن الأكاسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0.30 \geq x \geq 0$) لها خاصية أنصاف النواقل حيث أن الناقلية تزداد بزيادة درجة الحرارة .

كلمات البحث: $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، بيروفسكيت، $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، طريقة محلول-هلام ، / TG ، DTA ، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) . حيود الأشعة السينية (XRD) ؛ المسح الضوئي للمجهر الإلكتروني (SEM) ؛ BET ، أكسدة البروبان ، المقاومة .

RESUME

Ce travail se concentre sur l'étude expérimentale concernant la synthèse par voie sol-gel et la caractérisation physicochimique de l'oxyde pérovskite LaCrO_3 substitué au Zinc dans le site-B, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

Différentes techniques de caractérisation utilisées sont : l'analyse thermique (ATG/ATD), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse IR, mesure de la surface spécifique des échantillons par l'application de la méthode de(BET), le test catalytique des échantillons sur la réaction d'oxydation de C_3H_8 , et l'étude des propriétés électriques par la méthode de quatre pointes.

D'après les résultats obtenus, on a estimé que les poudres synthétisée par la méthode solgel cristallisent à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pour ($x = 0$), et à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pour ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) dans le système orthorhombique de groupe d'espace $\text{pbnm}(62)$ (JCPDS 24-1016), d'où la taille des cristallites varie entre (29.46-53.21) nm. L'avantage de la substitution du chrome par le zinc dan l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ s'envisage dans les deux propriétés telles que les propriétés catalytiques et les propriétés électriques, d'où l'activité catalytique croiten augmentant la concentration du zinc dans la solution solide, comme la conductivité électrique, ainsi que les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ayant le comportement des semi-conducteurs, d'où la conductivité électrique croit avec la température.

Mots clés: *Perovskite, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, sol-gel, TG/DTA, spectre infrarouge (IR); diffraction des rayons X (DRX); Microscopie électronique à Balayage (MEB), BET, Oxydation du Propane, Résistivité.*

