

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



Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences : Chimie Industrielle
Option : Génie chimique

**SYNTHESE ET CHARACTERISATION
PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES $La Cr_{1-x}Cu_xO_3$.**

Présentée par :

ADAIKA Kaltoum

Soutenue publiquement le : 20/10/2015

Devant le jury composé de :

BOUTARFAIA Ahmed	Professeur	Président	Université d'Ouargla
OMARI Mahmoud	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
DIBI Amar	Professeur	Examineur	Université de Batna
BARKAT Djamel	Professeur	Examineur	Université de Biskra
LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El-Oued
SRITI Fatima Zohra	Maitre de Conférences	Examineur	Université de Biskra

A ma mère et ma belle mère.

A mon père et mon beau père.

A mon épouse et mes enfants.

A mes frères et sœurs,

Mes beaux frères et belles sœurs.

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à mon **DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

*J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à Monsieur **OMARI**, professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de diriger mon travail, pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués et pour sa patience tout le long de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur **A. BOUTARFAIA**, professeur et Recteur à l'université d'Ouargla. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur **DIBI Amar**, professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **BARKAT Djamel**, professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu jugé ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur **LANEZ Touhami**, professeur à l'université d'El -oued, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à Mademoiselle **SRITI Fatima Zohra**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.*

Que Mr. Brahim GUESMI, Ingénieur au laboratoire de DRX à l'université de Biskra, trouve ici toute ma gratitude et mes remerciements pour leur aide.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, mon mari et mes enfants (Younesse et Ishek) qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Sommaire

Liste de symbole	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	6

Introduction générale

Introduction générale	7
Référence	10

Chapitre I : Etude bibliographique

I- Généralités sur les oxydes mixtes	11
II. Structure pérovskite	11
II.1. Introduction	11
II.2. La structure cristalline	12
II.2.1. La valence des cations A et B	14
II.3. Stabilité de la structure	14
II.4. Pérovskite tétragonale	15
II.5. Pérovskite Rhomboédrique	15
II.6. Pérovskite Orthorhombique	16
II.7. Pérovskite monoclinique et triclinique	16
II.8. Pérovskite Polymorphisme	17
III. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels	17
III.1. Les défauts ponctuel	18
III.1.1. Lacunes	18
III.1.2. Atomes étrangers	19
III.2. Types des défauts ponctuels	20
III.2.1. Les défauts intrinsèques	20
III.2.2. Les défauts extrinsèques	21

IV. Application des oxydes mixtes de type pérovskite	21
IV.1. Introduction	21
IV.2. Les pile à oxydes solides	23
IV.2.1. Le principe de fonctionnement	23
IV.2.1.1. Electrolyte	25
IV.2.1.2. Cathode	25
IV.2.1.3. Anode	27
IV.3. Références	28

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et de caractérisation

I. Méthodes de préparation des oxydes mixtes	29
I.1. Introduction	29
I.2. La méthode sol gel	29
I.3. La méthode de co-précipitation	32
I.4. Synthèse par réaction à l'état solide	33
I.5. Influence du solvant	34
I.6. Influence de l'eau	35
II. Méthodes de caractérisation	35
II.1. Diffraction des rayons x	35
II.1.1. Appareillage et principe	35
II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	37
II.1.3. Principe d'obtention des spectres	37
II.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites	39
II.2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-Gravimétrie (ATG)	39
II.3. Analyse Granulométrique	41
II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	42
II.5. Analyse microstructurale	43
III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	47
III.1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé	47
III.1.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage	47
III.1.2. Système réversible	51

III.1.3. Système irréversible	52
III.2. Etude par Chronoampérométrie	52
III.3. Références	55

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction	57
III.2. Préparation des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	58
III.3. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	59
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) des oxydes	59
III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X	61
III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge	71
III.3.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de taux de cuivre	71
III.3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température	72
III.3.4. Analyse microstructurale des oxydes	74
III.4. Etude Electrochimique	76
III.4.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage	76
III.4.1.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant	78
1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)	78
2. Effet de taux de cuivre sur la densité de courant dans le milieu KOH (1M)	81
3. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)	84
4. Effet de taux de cuivre sur la densité de courant dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)	89
5. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carré de la vitesse dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)	92
6. Cinétique des courbes de polarisation	93
III.4.2. Etude par chronoampérométrie	96
IV.6. Références	99
Conclusion générale	102

LISTE DE SYMBOLES

Abréviations	Définitions
ΔE	<i>iconicité des liaisons anions-cations</i>
σ	<i>conductivités</i>
$V_{O^{\cdot}}$	<i>lacune d'oxygène</i>
βk	<i>largeur du rectangle</i>
$S (cm^2)$	<i>surface de l'échantillon</i>
$\Phi(cm).$	<i>Diamètre de l'échantillon</i>
$\theta(^{\circ})$	<i>Angle de Bragg</i>
$\lambda (\text{Å})$	<i>Longueur d'onde du rayonnement en</i>
$F(96500 C/mole)$	<i>Faraday constante</i>
$C (mol.cm^{-3})$	<i>concentration (mol /ml)</i>
$n(molécule/courant)$	<i>nombre d'électrons transférer</i>
Q	<i>quantité totale d'électricité</i>
KOH	<i>hydroxyde potassium</i>
CH_3OH	<i>méthanol</i>
CV	<i>voltammétrie cyclique</i>
V_b	<i>vitesse de balayage</i>
$LaCrO_3$	<i>oxyde de chromite de lanthane</i>
ABO_3	<i>oxydes type pérovskite</i>
$A.T.G$	<i>analyse thermogravimétrique</i>
$A.T.D$	<i>analyse thermique différentielle</i>
$d (hkl)$	<i>distance entre les plans réticulaires</i>
a, b, c	<i>paramètre de maille de la structure pérovskite</i>
$V (\text{Å}^3)$	<i>Volume de maille</i>
$\alpha, \beta \text{ et } \gamma$	<i>angles formés</i>
D	<i>Taille moyenne des Cristallites nm</i>
RX	<i>Diffraction des rayons X</i>
IR	<i>Spectroscopie Infrarouge</i>
MEB	<i>microscopie électronique à balayage</i>
$S(cm^2)$	<i>Surface de l'échantillon</i>
Hg/HgO	<i>électrode de mercure</i>
$V_b (mV/s)$	<i>vitesses de balayage</i>
$E_{pa} (V)$	<i>potentiel du pic anodique</i>
$I_a (mA)$	<i>intensité de courant</i>
$\Delta H_{el}^{\#o}$	<i>enthalpie standard électrochimie d'activation</i>
AFC	<i>Alcaline Fuel</i>
$PEMFC$	<i>Polymer Electrolyte Membrane Fell cell</i>
$PAFC$	<i>phosphoric acid</i>
$MCFC$	<i>Molten Carbonat Fuel</i>
$SOFC$	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

Chapitre I

Figure I.1: Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.	13
Figure I.2: Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.	13
Figure I.3: Schéma d'une lacune dans un cristal	18
Figure I.4 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers: a - Atome en substitution; b - Atome en insertion	19
Figure I.5 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.	20
Figure I.6: Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC	25
Figure I.7 : Réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5)	26

Chapitre II

Figure II.1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	32
Figure II.2 : Diffractomètre de type BRUKER D8	36
Figure II.3 : Schéma du principe du diffractomètre.	38
Figure II.4: Appareil Linseis STA PT1600.	40
Figure II.5 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.	42
Figure II.6: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S	43
Figure. II.7: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon	44
Figure II.8: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)	45
Figure II.9: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L	46
Figure II.10: Voltalab 40 PGZ 301	48

Figure II.11: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique	49
Figure II.12 : Voltammogramme cycliques pour des systèmes : réversible(A), quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)	50
Figure II.13: Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.	53

Chapitre III

Figure III.1 : Organigramme de synthèse par la méthode sol-gel.	59
Figure III.2 : Courbe ATD-ATG de l'oxyde LaCrO_3	60
Figure III.3 : Courbe ATD-ATG de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	60
Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à différentes températures (a) LaCrO_4 ; (b) CuO ; (P) phase orthorhombique.	62
Figure III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	64
Figure III.6 : Evolution de la position du pic (040) des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	65
Figure III.7 : Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de cuivre (x)	66
Figure III.8 : Evolution de la taille des cristallites pour les oxydes $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.	67
Figure III.9 : Evolution de $\log D$ en fonction de l'inverse de température.	68
Figure III.10 : Evolution du volume en fonction du taux de cuivre (x).	70
Figure III.11 : Evolution du volume en fonction de la température.	70
Figure III.12 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).	72
Figure III.13 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.	73
Figure III.14 : Morphologie par MEB des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (a) : LaCrO_3 , (b) : $\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, (c) : $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, (d) : $\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$, (e) : $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	76

Figure III.15 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCrO_3 à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.	78
Figure III.16 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.	79
Figure III.17 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.	79
Figure III.18 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.	80
Figure III.19 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.	80
Figure III.20: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	81
Figure III.21: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	82
Figure III.22: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	82
Figure III.23: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	83
Figure III.24: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	83
Figure III.25: Voltammogrammes cyclique du support platine à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$	84

LISTE DES FIGURES

- Figure III.26:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCrO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 85
- Figure III.27:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 86
- Figure III.28:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 86
- Figure III.29:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 87
- Figure III.30:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 87
- Figure III.31:** Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 90
- Figure III.32:** Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 90
- Figure III.33:** Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 91
- Figure III.34:** Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 91
- Figure III.35:** Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 92
- Figure III.36:** Evolution de la densité du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ 93

- Figure III.37:** Courbe de polarisation anodique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 94
dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$
- Figure III.38:** Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange 96
 $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 500\text{ mV}$.
- Figure III.39:** Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange 97
 $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 600\text{ mV}$.
- Figure III.40:** Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange 97
 $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 700\text{ mV}$.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Tableau I.1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .	15
--	----

Chapitre III

Tableau III.1: Taille moyenne des échantillons $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.	63
Tableau III.2: Taille moyenne des échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à $T = 1050^\circ\text{C}$.	64
Tableau III.3 : Propriétés physico-chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	69
Tableau III.4 : Propriétés physico-chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à $T = 1050^\circ\text{C}$.	69
Tableau III.5: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.	88
Tableau III.6: Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ($V = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le mélange de KOH (1M) et CH_3OH (1M).	95

Introduction générale

Introduction

Une des principales solutions à la consommation mondiale d'énergie qui s'accroît est orientée vers le développement de nouvelles technologies capables d'utiliser d'autres sources d'énergie dites renouvelables et capables de générer des puissances élevées, tout en respectant les normes internationales en matière de protection de l'environnement et d'émissions de gaz à effet de serre [1]. Parmi ces nouvelles technologies « propres » et « efficaces », les piles à combustible sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux (faible émission des gaz nocifs) et leur rendement électrique et énergétique élevé [2].

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau. Cette réaction peut se produire dans un domaine très large de température (60-1000°C) [3]. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) semblent pouvoir prendre une place importante au sein de la grande famille des piles à combustible vu leurs rendements élevés et leur capacité à co-générer de l'électricité et de la chaleur qui est dû à leur haute température de fonctionnement [4]. Cette température élevée, associée à des atmosphères oxydantes et réductrices, requiert l'utilisation de matériaux céramiques et d'interconnexion à coût élevé, pouvant subir un vieillissement prématuré. Les recherches se sont donc orientées vers la réduction de la température de fonctionnement à des valeurs comprises entre 600 et 800°C. Ceci permet d'augmenter la durée de vie de ces piles en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces et les coûts de fabrication ; ainsi, il devient possible d'utiliser des aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion en remplacement de la chromite de lanthane, matériau particulièrement cher [5]. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes.

Concernant les électrodes, les problèmes essentiels concernent la cathode ; il semble incontournable d'adapter le matériau de cathode utilisé : la pérovskite de chromite de lanthane LaCrO_3 et ces dérivés $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. L'axe de recherche consiste à remplacer ce matériau conducteur essentiellement électronique par un matériau conducteur mixte (conducteur électronique et ionique) permettant d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène [6].

Les matériaux de structure pérovskite de formule ABO_3 ; ou (A est habituellement une terre rare et B, un métal de transition) sont intéressants comme des matériaux conducteurs électroniques. Ils sont utilisés comme cathode de pile SOFC, comme des catalyseurs de combustion ou pour d'autres processus catalytiques à hautes températures dus à leur stabilité thermique et chimique élevée [7-8].

L'activité catalytique de ce type de matériaux peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé qui pourrait mener à la génération des défauts actifs favorisant l'activation des espèces de l'oxygène et qui pourrait être modifiée lors du changement de la température de calcination pendant la préparation [9].

D'autre part, ces matériaux peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et ionique par ions oxydes O^{2-}). Ils ont une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisante, d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour les piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène [10].

L'objectif de ce travail est de synthétiser de nouveaux oxydes mixtes dans le but de les utiliser comme matériaux d'électrode à oxygène. Ainsi nous joindrons l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite $LaCrO_3$ et $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.4$).

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- ❁ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite : la structure, les propriétés physico-chimiques, et électrochimiques, ainsi que les applications de ces oxydes de type pérovskite.
- ❁ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique utilisés pour ces oxydes.
- ❁ Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.4$) par voie sol-gel et à la caractérisation essentielle menée par analyse thermique (ATG / ATD), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, puis analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin on a étudié le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V dans les deux milieux :

- ✓ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- ✓ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde (1M) et la solution de méthanol.

Bibliographie

1. F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47.
2. B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1053.
3. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174(2004) 135.
4. S.T. Aruna, M. Muthuraman, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 45.
5. M. Brown, S. Prindhal, M. Mogensen, , *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2000) 45.
6. K.Hilpert, R.W.Steinbrech, F.Borromand, O.Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3009.
7. F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezos, T. Hahn, H-G. Lintz, *Appl. Catal. B* 35(2002)175.
8. M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
9. K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
10. H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Physica B* 270 (1999) 325.

Chapitre I

Etude bibliographie

I. Généralités sur les oxydes mixtes

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

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations A^{+2} et B^{+3} cas de (Co_3O_4) et des spinelles formées des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

II. Structure pérovskite

II.1. Introduction

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qu'il a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Perovski.

La maille typique d'une pérovskite à une symétrie cubique, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues.

La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

II.2. La structure cristalline

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

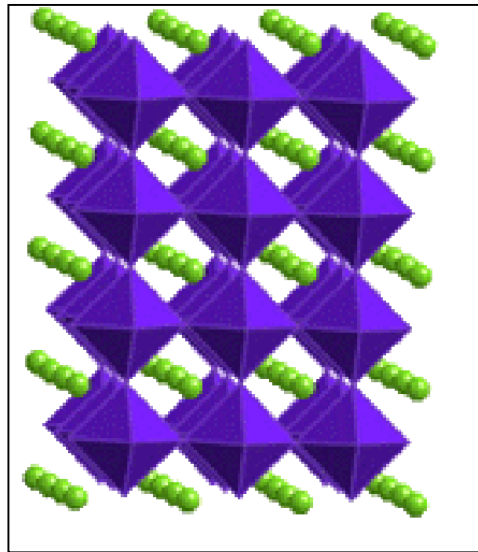


Figure I.1: Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.

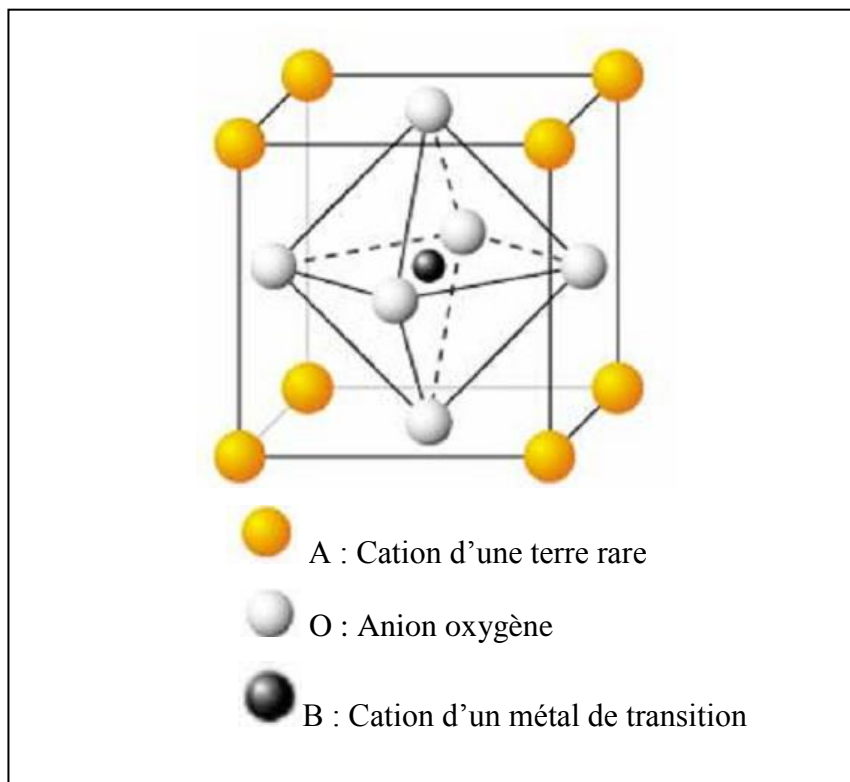


Figure I.2: Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

II.2.1. La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3(KNbO_3)$, $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3(SrTiO_3)$ $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3(LaTiO_3)$.

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

II.3. Stabilité de la structure

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

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

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

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

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

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

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0,85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	orthorhombique
$0,9 < t < 1$	rhomboédrique
$t = 1$	cubique
$1 < t < 1,06$	hexagonale

II.4. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, quatre à $2,00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2,17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, quatre à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans batio_6 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et la rayon ionique du Pb, ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation.

II.5. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement

avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$.

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

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

II.6. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pb\text{nm}$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z=4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le poly GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 . Etc

II.7. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

II.8. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

III. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [3]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel créé par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [4].

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

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

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [5].

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

III.1. Les défauts ponctuel

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

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

III.1.1. Lacunes

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

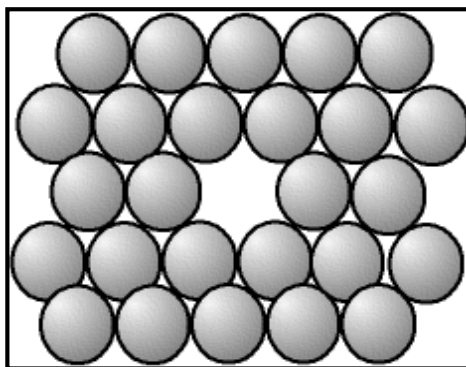


Figure I.3: Schéma d'une lacune dans un cristal

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

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

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [6].

III.1.2. Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [7].

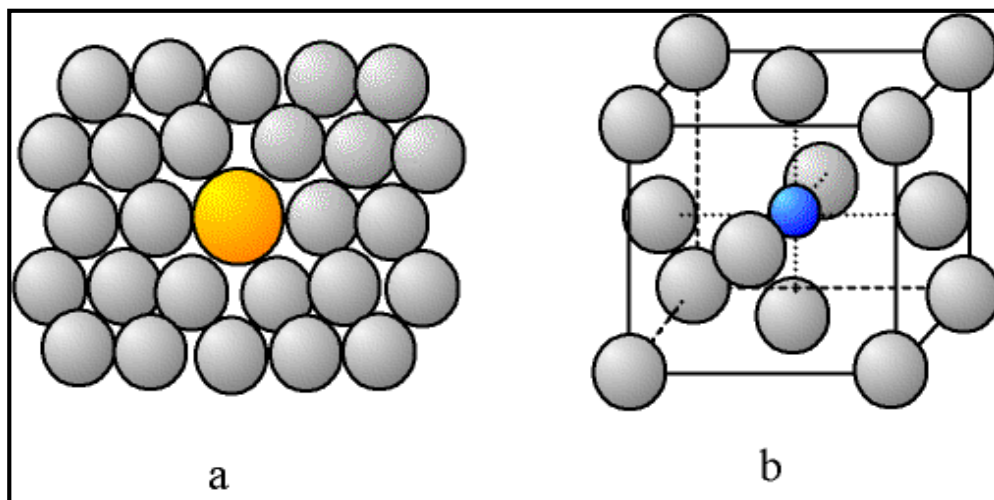


Figure I.4 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers
a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion

III.2. Types des défauts ponctuels

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

III.2.1. Les défauts intrinsèques

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

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [8].

- *Défauts de Schottky*

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

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

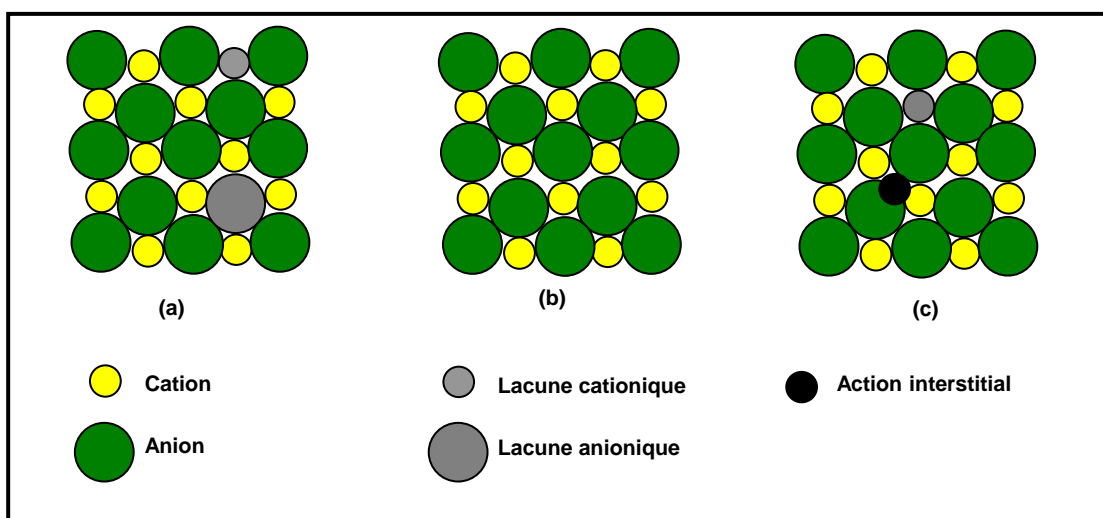


Figure I.5 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

- *Défauts de Frenkel*

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [9]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

III.2.2. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [8].

IV. Application des oxydes mixtes de type pérovskite

IV.1. Introduction

Pour les besoins d'énergie et sa survie, l'homme utilise depuis longtemps les richesses de son environnement. Cependant, depuis quelques années une prise de conscience collective de la nécessité de protéger cet environnement est apparue. Elle s'illustre notamment par différents protocoles qui voient le jour ou le durcissement des normes de rejets des industries et des particuliers dans l'environnement. Enfin, l'épuisement à terme des richesses naturelles fossiles (pétrole, gaz...) conduit à les économiser en améliorant des solutions existantes, mais aussi en recherchant de nouvelles solutions alternatives à la production d'énergie pour la satisfaction de nos besoins.

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique. L'énergie électrochimique issue de la réaction par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former l'eau peut être convertie en énergie électrique et en chaleur par la pile à combustible.

L'existence de plusieurs types de piles à combustible est un avantage important. Certaines peuvent utiliser les combustibles classiques pour une conversion plus ou moins efficace en courant continu, d'autres nécessitent pour leur fonctionnement de l'hydrogène pur qui doit être produit artificiellement. L'énergie nécessaire pour la production d'hydrogène peut dans les meilleurs des cas être à nouveau récupérée. L'hydrogène n'est qu'un moyen de transport de l'énergie, qui doit d'abord être disponible; La diffusion des piles à combustible à basse température est donc limitée pour des raisons physiques dues à l'hydrogène.

Les piles à combustible à haute température peuvent convertir directement les hydrocarbures. Elles sont déjà adaptées à l'utilisation du gaz naturel, à l'avenir, elles pourront aussi utiliser du biogaz. L'intérêt pour les piles à électrolyte solide ou à carbonates fondus croît régulièrement alors qu'un certain désenchantement est observé pour les piles à basses températures [10].

Le succès de ces piles laissa augurer les perspectives les plus optimistes dès la fin des années 1960, les piles pourraient constituer une réponse aux problèmes énergétiques du monde entier.

Ce qui fit le succès des piles à bord des missions spatiales américaines (faible encombrement, hautes performances, peu ou pas d'émissions toxiques, production d'eau réutilisable) pourrait permettre de réaliser des centrales électriques stationnaires.

Malheureusement, ces piles, utilisant des électrolytes alcalins, nécessitaient un apport d'hydrogène pur, ce qui n'était techniquement pas compatible avec l'utilisation de combustibles ordinaires (gaz naturel, charbon) et peu coûteux comme source d'hydrogène. L'hydrogène ainsi produit contenait en effet des impuretés dommageables pour la pile (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone), ce qui écourtait considérablement la durée de vie des composants électrochimiques tels qu'ils avaient été conçus par la NASA [10].

A ce jour et malgré les avancées technologiques réalisées au cours des trente dernières années, la commercialisation des piles à combustible reste marginale. Depuis 160 ans, les chercheurs ont donc tenté d'améliorer les performances des piles d'un point de vue électrique, chimique et physique. De ces nombreuses recherches ont émergé cinq grandes familles de piles à combustible, classées selon le type d'électrolyte utilisé : les piles alcalines (AFC pour Alkaline Fuel Cells), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les piles à acide phosphorique (PAFC pour Phosphoric Acid Fuel Cell), les piles à oxyde solide (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) et les piles à carbonate fondu (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell). Parmi ces piles, on a basé notre étude sur les piles à oxydes solides (SOFC).

IV.2. Les piles à oxydes solides

IV.2.1. Le principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la Figure I.6.

La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O^{2-} grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions oxyde O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrites ci-dessous [11].

La technologie SOFC retient l'attention pour les raisons suivantes :

* Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.

* Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide " et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.

*La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.

* Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.

* Pas de pollution sonore qui est due à l'absence de parties mécaniques responsables des nuisances sonores [12].

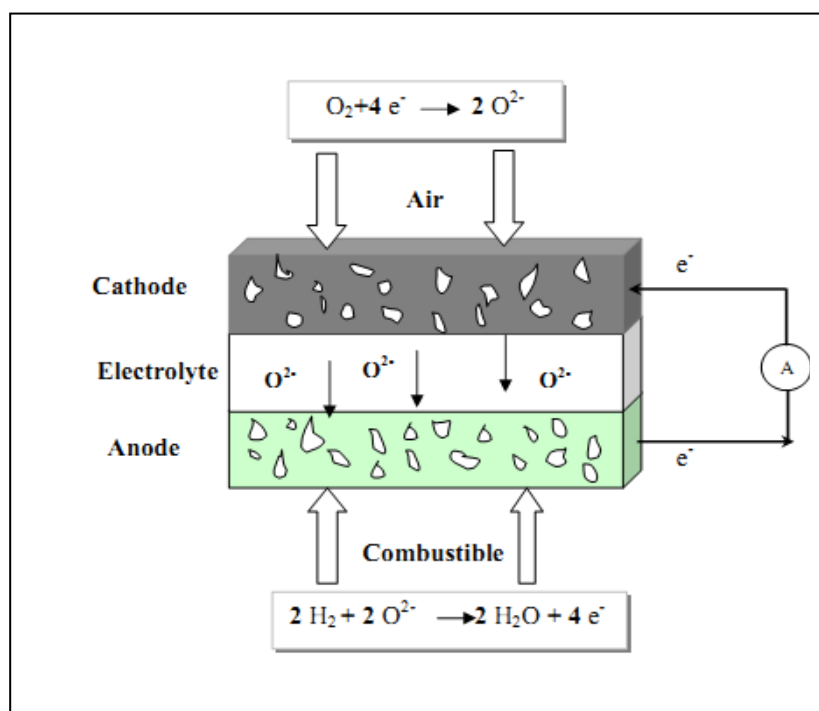


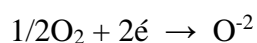
Figure I.6: Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC

IV.2.1.1. Electrolyte

Il doit être dense afin de séparer les compartiments de l'oxygène et du combustible et donc chimiquement stable vis-à-vis de ces deux atmosphères, c'est-à-dire dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($0,21 < PO_2 < 10^{-21} \text{ atm}$). Son rôle est d'acheminer les ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit. Le matériau d'électrolyte doit donc être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. De plus, de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont indispensables pour résister aux chocs thermiques et au fluage.

IV.2.1.2. Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène.



A ce jour la plus forte chute ohmique au sein du cœur de la pile est due au matériau de cathode. Il doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et

dimensionnelle dans l'environnement oxydant. Il doit avoir une activité électrocatalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$). Il faut également que la cathode possède une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs.

La cathode doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte [13].

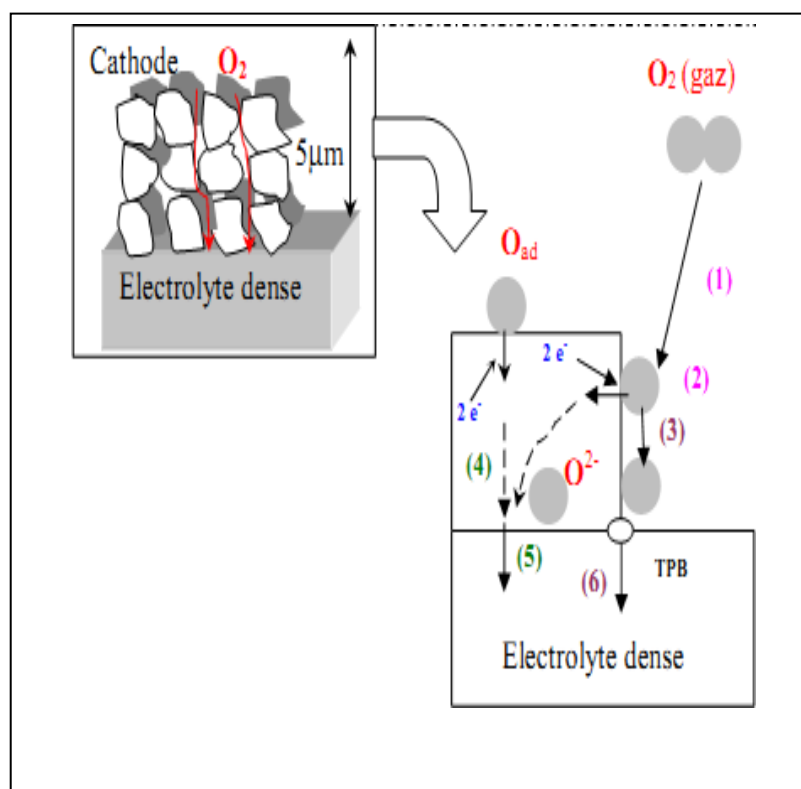


Figure I.7 : Réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1,2,3 et 6) ou mixte (étapes (1,2,4 et 5))

IV.2.1.3. Anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O^{2-} . Les matériaux constituant l'anode doivent être stables en milieu réducteur. L'anode doit avoir une bonne conductivité électronique ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$) ainsi qu'une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible. Elle doit avoir une microstructure poreuse pour permettre l'acheminement du gaz jusqu'aux sites de réaction et un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants de la pile [14].

Bibliographie

1. D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu. Rev.Mater. Sci.*, 15(1985) 329.
2. N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
3. Christain et H el ene Ng o, *Introduction à la physique des semi conducteurs*, édition Dunod, Paris (1998) 65.
4. J.L. Teyssier, H Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs*, édition Dunod, Paris (1992) 45.
5. M.Brousseau, Masson, *Physique des solides propriétés électroniques*, Paris (1992) 81.
6. Y Quéré, edition Marketing, *Physique des matériaux*, Paris (1988) 145.
7. L Smart, E Moore, Edition Masson, *Introduction à la chimie du solide*, Paris (1997) 147-148.
8. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, édition Dunod, Paris (1972) 642.
9. F.A.Kr ger, et H.J.Vink, Ed.F.Seitz et D.Turndull, *Solid State Physics*, , Academic Press New-York 3(1966) 307.
10. Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain. $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-0.33}\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Journal of applid Physic*, (2001) 3471-3475.
11. M. Raccah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 (1967) 932.
12. E .J. Baran, P .J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11
13. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI* 120 (1999) 51-60.
14. W. Grover Coors, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 150.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

I. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

I.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, etc.....

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [1].

I.2. La méthode sol gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent

également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_nH_{2n+1}$) [2].

➤ **Terminologie :**

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

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. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [3].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [4].

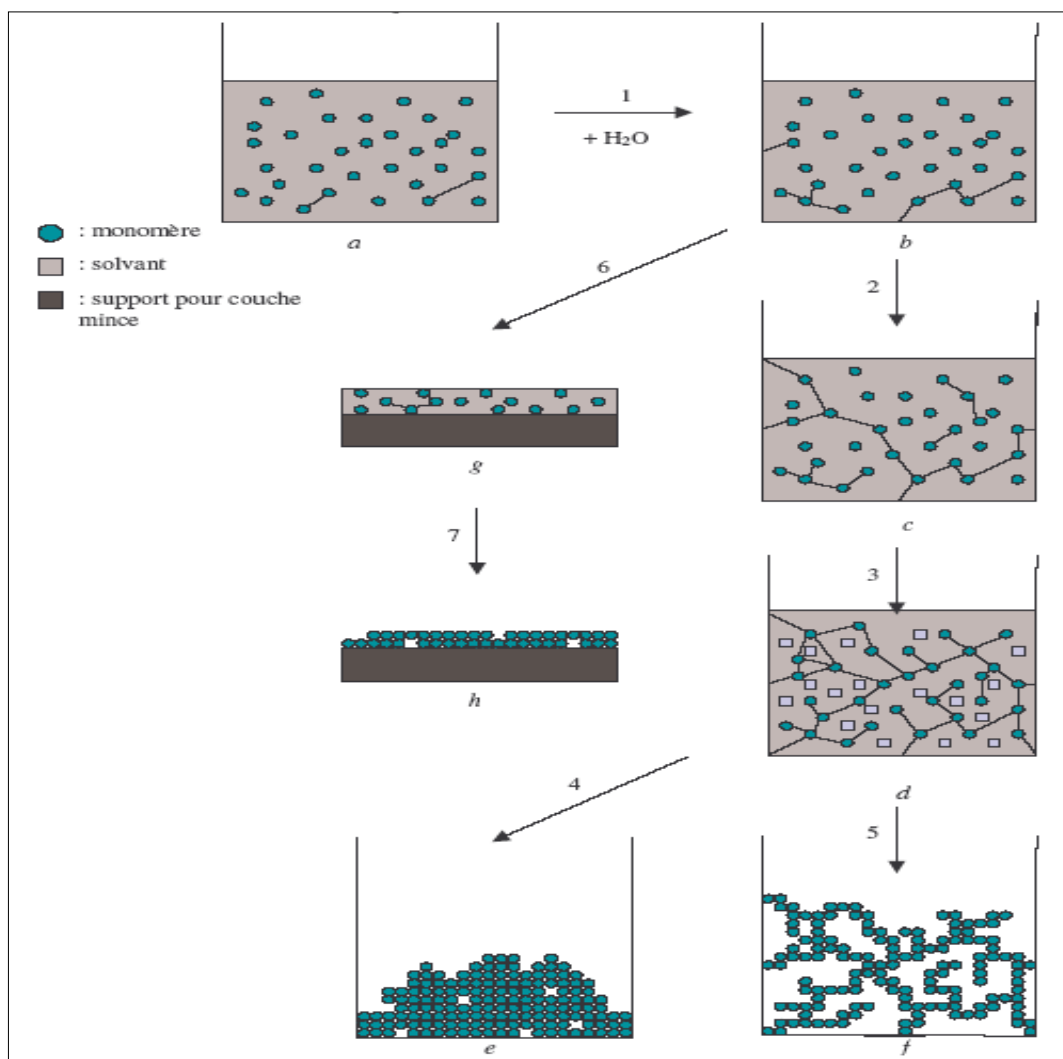


Figure II.1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

I.3. La méthode de co-précipitation

La méthode de synthèse par co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs, utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme

d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [5].

I.4. Synthèse par réaction à l'état solide

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

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000 °C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maîtriser en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [6].

a) Matières premières:

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui

sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) Mélange, Broyage :

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

c) Calcination:

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

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [7].

I.5. Influence du solvant

Le solvant [8]: les alcoxydes ne sont en général. Peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

Un solvant protique est un solvant qui est susceptible de donner un proton. L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur ont été étudiées par Artaki *et al.* [8]. Il les a classés en trois catégories.

- les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide)
- les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile)
- les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Les solvants les plus favorables à la formation d'une phase silice sont les solvants polaires et protiques. En effet, en catalyse acide, ces solvants stabilisent d'autant mieux les intermédiaires, qu'ils forment avec eux des liaisons hydrogènes. Par contre, en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les solvants les plus appropriés sont donc les aprotiques polaires qui stabilisent l'état de transition chargé et qui solvates les réactifs.

I.6. Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [9].

D'autres études [10].ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

II. Méthodes de caractérisations

II.1. Diffraction des rayons x

II.1.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D8 utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les

rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz polycristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha_1}=1,54056 \text{ \AA}; \lambda_{K\alpha_2}=1,54439 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $[\Theta-2\Theta]$. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT [11].



Figure II.2 : Diffractionmètre de type BRUKER D8

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

II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [12].

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

II.1.3. Principe d'obtention des spectres

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

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

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

θ : Angle de diffraction.

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

n : Nombre entier

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, " BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha1}=1.54060\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha2}=1.54443\text{\AA}$), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA. (Figure II.4) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

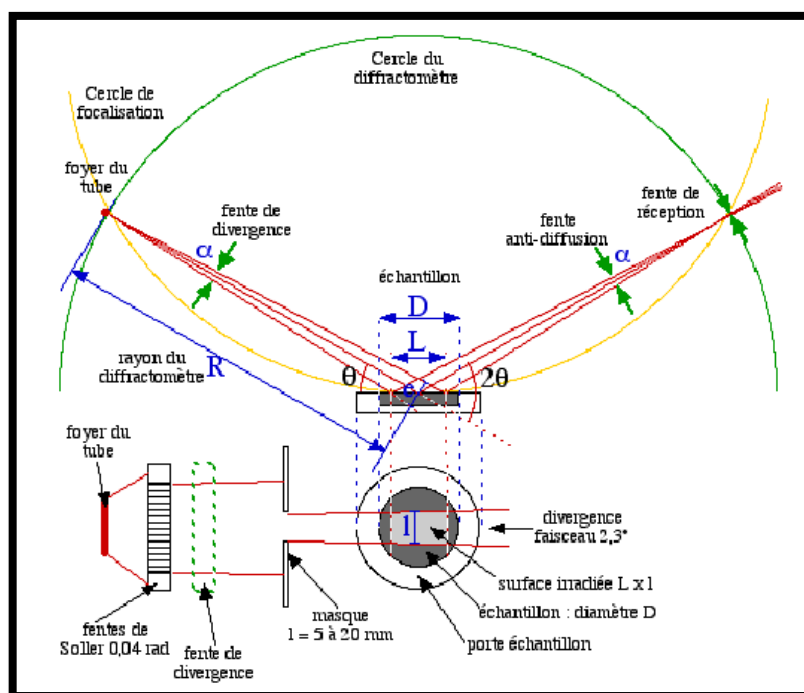


Figure II.3 : Schéma du principe du diffractomètre.

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

II.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites

❁ La méthode de Scherrer

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

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* [13]:

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

Où :

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

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

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

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

II.2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-Gravimétrique (ATG)

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

température, sous atmosphère contrôlée (**Figure II.3**).

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

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type Appareil TG: **Appareil Linseis STA PT1600**.

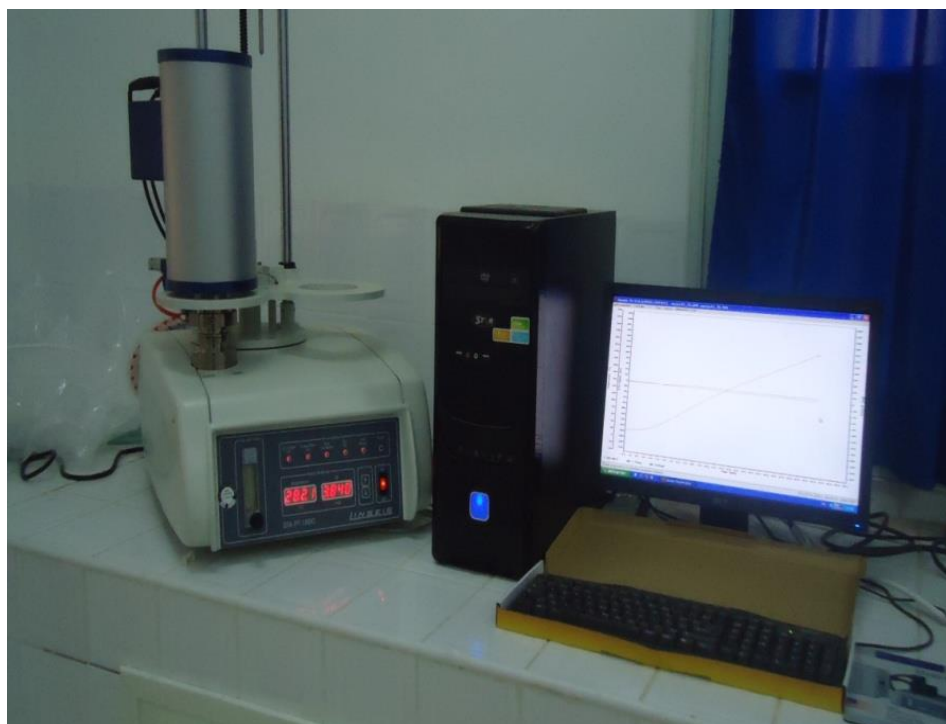


Figure II.4: Appareil Linseis STA PT1600.

II.3. Analyse Granulométrique

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours des particules) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de diffraction (Figure 3). L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

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

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

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



Figure II.5 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

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

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \quad (3)$$

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de $10 \text{ Tonnes par cm}^2$ (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des

pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR-8400s** (**Figure II.5**), sur un spectromètre PYE UMCAM PHILIPS, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.6: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.5. Analyse microstructurale:

✿ Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude

de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon (**Figure II.6**) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

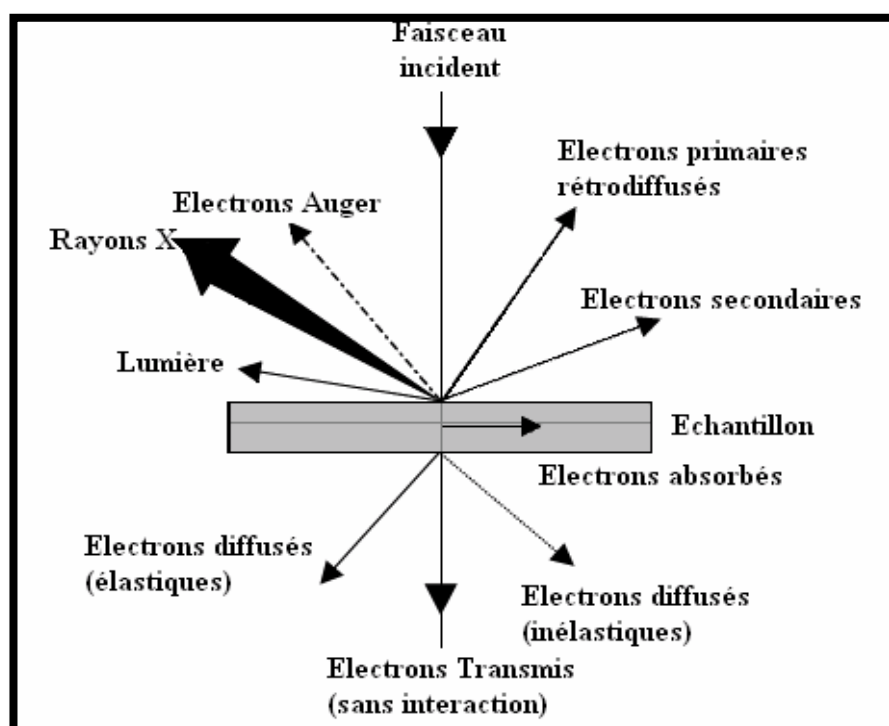


Figure.II.7: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (**Figure II.7**). Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon.

Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega / m$), il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. En revanche, L'or absorbe beaucoup les rayons X, ce qui le rend inutilisable dans le cadre d'étude par microanalyse X. Dans ce cas, il est fréquent d'utiliser l'élément carbone qui a une forte résistivité ($\rho = 0.35\Omega / m$), mais qui est peu absorbant pour rayons X.

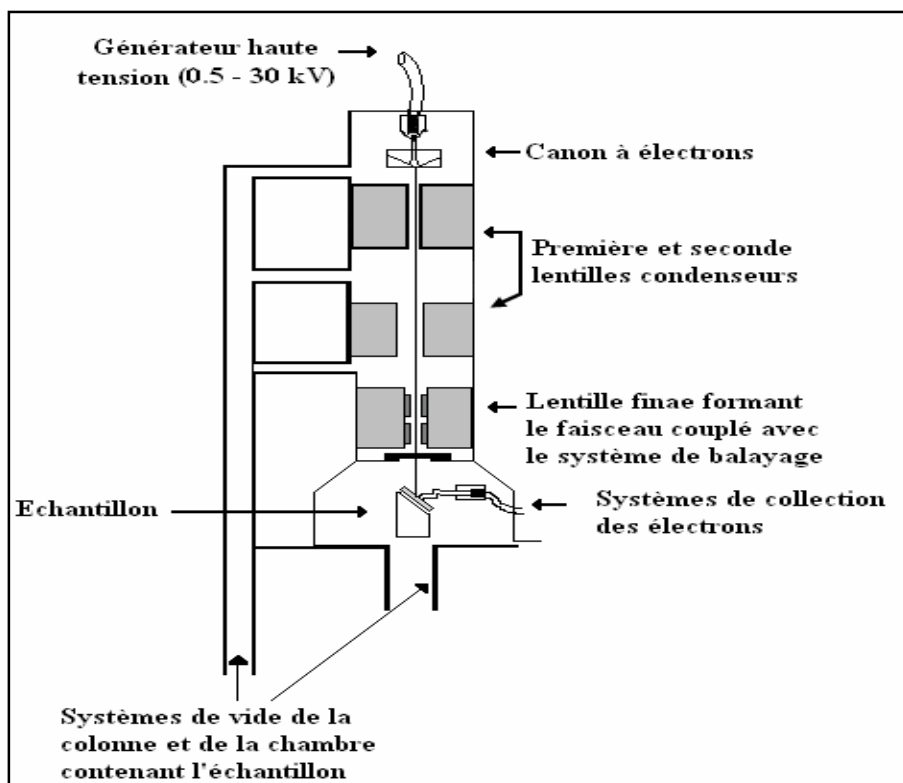


Figure II.8: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules.

De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (**Figure II.8**) [14-15].



Figure II.9: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

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

III.1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

III.1.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [16]. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la

réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil **volta lab 40 PGZ 301 (figure II.9)** ci-dessous.



Figure II.10: Voltalab 40 PGZ 301

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

Comme illustré sur (**Figure II.10**), elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

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

$$E = E_i \pm rt \quad (4)$$

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

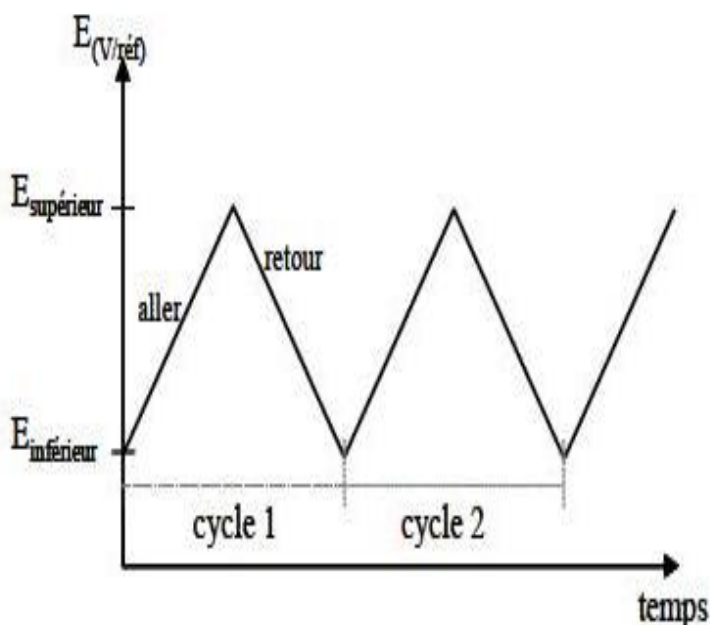


Figure II.11: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur (**Figure II .11**) sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

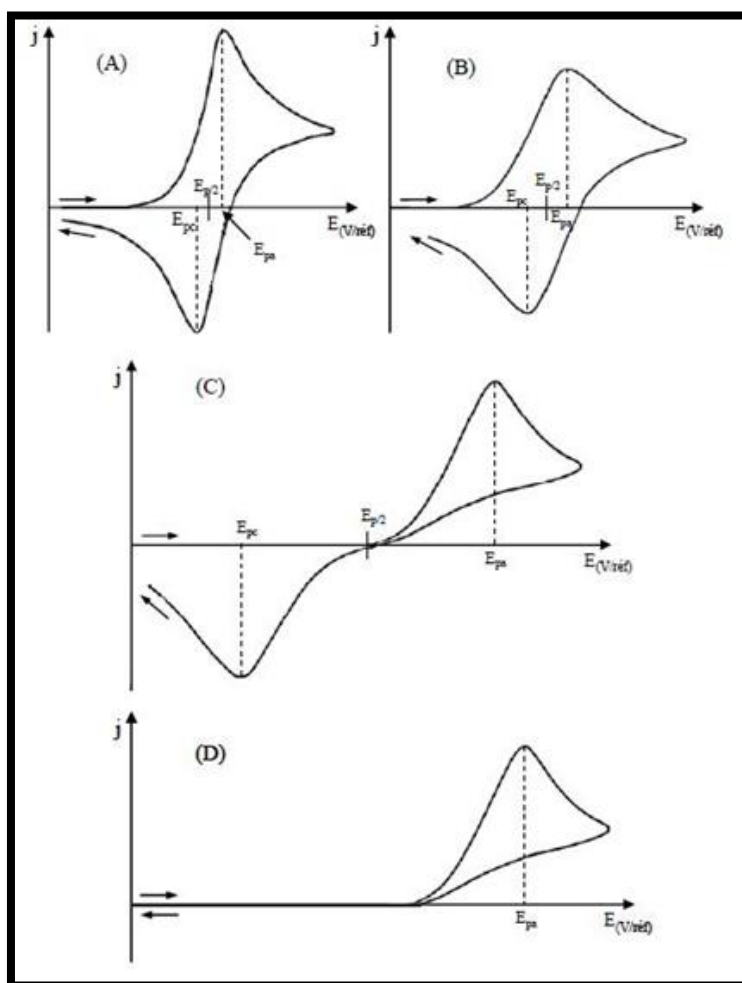


Figure II.12 : Voltammogramme cycliques pour des systèmes : réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)

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

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

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

Par la suite, une réaction d'oxydation de type : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$, est considérée, avec uniquement l'espèce Red présente en solution au début de l'expérience.

III.1.2. Système réversible

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (**I-2**) : qui, combinée aux équations de Butler-Volmer, permet d'obtenir l'expression de la densité de courant du pic (j_{pa}) :

$$j_{pa} = 0.4463 \left[\frac{F^3}{RT} \right] \eta^{3/2} \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}}^{\text{sol}} \cdot r^{1/2} \quad (5)$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_{pa} = (2.69 \cdot 10^5) \cdot \eta^{3/2} \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}}^{\text{sol}} \cdot r^{1/2} \quad (6)$$

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

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

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \cdot \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \cdot \text{mv} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (7)$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés par la présence d'un pic anodique et du pic cathodique correspondant (Figure II -11, cas A). Les potentiels des deux pics, E_{pa} et E_{pc} , permettent de remonter à la valeur de potentiel standard apparent du couple considéré :

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (8)$$

Enfin, si le produit formé à l'électrode est stable et en considérant une vitesse de balayage suffisamment élevée pour négliger la rétro-diffusion de cette espèce de l'interface vers le cœur de la solution, alors le rapport en valeur absolue

$\frac{j_{pa}}{j_{pc}}$ est égal à 1.

III.1.3. Système irréversible

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

$$j_{Pa} = 0.4958 \cdot F \cdot C_{Red}^{sol} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot r^{1/2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T}\right)^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{soit à } 25^\circ\text{C} : j_{Pa} = (2.99 \cdot 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (10)$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage des potentiels selon la relation de Nicholson et Shain :

$$E_{Pa} = E^{O'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{K^O}\right) + \ln\left(\frac{\alpha F r}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad (11)$$

$$\text{Avec } |E_P - E_{P/2}| = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} \cdot m v \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (12)$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (Figure II.11, cas D), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (Figure II.11, cas C).

III.2. Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macroélectrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable.[22].

La loi de Cottrell est exprimé comme suit :

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (13)$$

Où:

F = constante de Faraday = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molecule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

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

C = concentration (mol.cm⁻³).

t = temps (second).

Comme illustré sur la (Figure II.12) ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

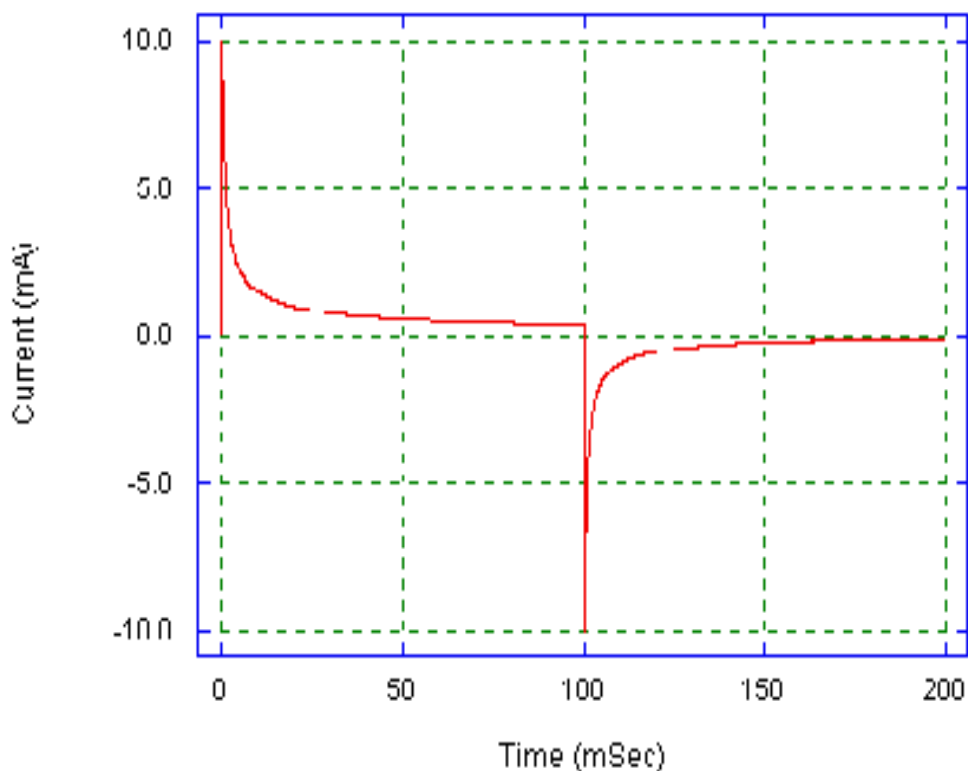


Figure II.13: Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (14)$$

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

Bibliographiques

1. Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007).
2. A .Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France),(1989).
3. C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
4. M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental (1995) 325-337.
5. B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan,Comprehensive treatise of Electrochemistry, Ed Plenum press New York,(1982)
6. A.G.Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
7. R. Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
8. Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
9. Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
10. The International Union of Crystallography, Vol. A, Springer (2005).
11. M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, (2001)323.
12. I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas; Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process, J. Non-Cryst. Sol. (1986) 81; 381-395.
13. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera "Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 520 ,Issues 1-2, Février 2002, Pages 47-52
14. R .Nicholson. I. Schain; J.Anal.chem.36 (1964)706.

15. H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed, 1989.

16. Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèse matériau. Institut national de science appliquée (1992) 240.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

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

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [2].

La pérovskite de chromite de lanthane $LaCrO_3$ et ces dérivés $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ ont une stabilité chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, une grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [3-7]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.) [8-13].

Différentes poudres précurseurs citrates de chromite de lanthane dopés au cuivre ont été préparées par chimie douce et calcinés à différentes températures. Ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure pérovskite $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique et la morphologie des échantillons ont été examinés par ATD-ATG et microscope électronique à balayage (MEB).

III.2. Préparation des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

La méthode sol –gel a été utilisée pour préparer les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$), comme le montre la Figure III.1. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.0%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.00%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.5%) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après quatre heures environ, d'un liquide visqueux (gel).

On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 550, 650, 750, 850, 950 et 1050°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

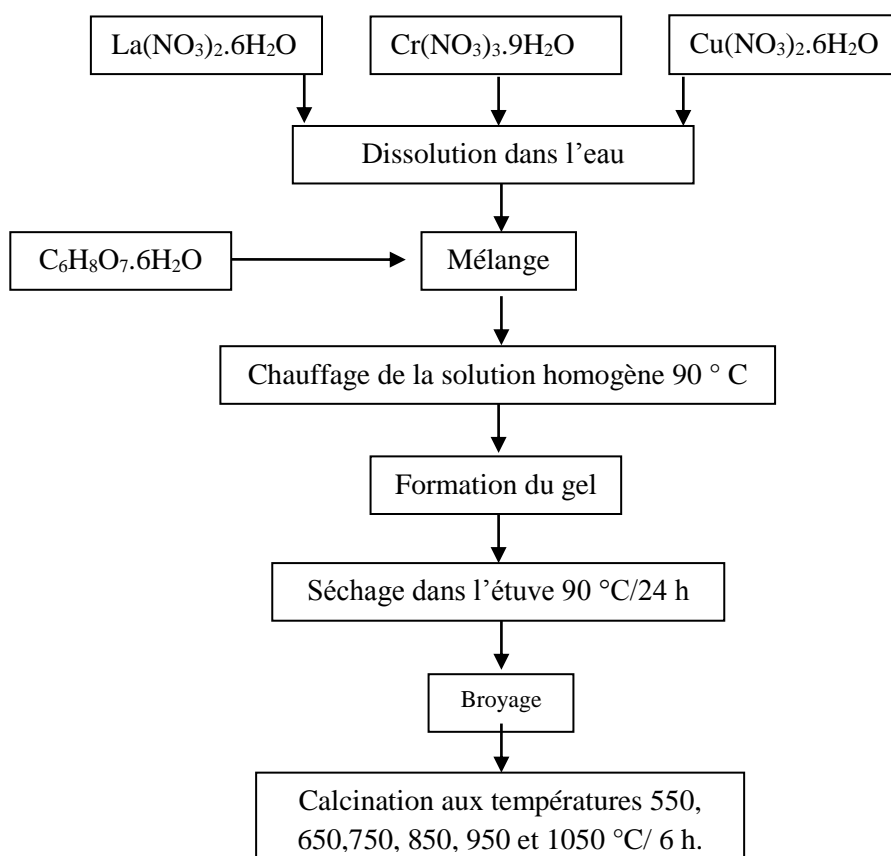


Figure III.1 : Organigramme de synthèse par la méthode sol-gel.

III.3. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

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

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ est analysé par thermogravimétrie (ATG) et par analyse de température différentielle (ATD) respectivement, sur un appareil de type Linseis, sous un flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 900°C . Les résultats obtenus pour notre oxyde sont représentés sur la Figure III.2.

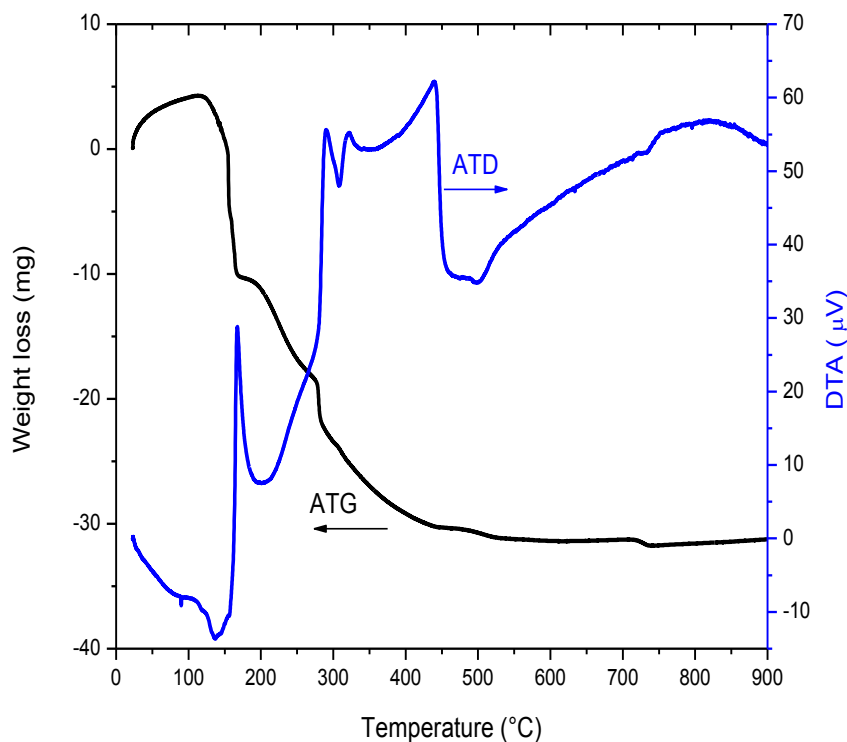


Figure III.2 : Courbe ATD-ATG de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

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

Une première partie comprise entre 25 et 150 °C, représente une perte de poids progressive, avec un pic endothermique à environ 130 °C peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [14].

Le suivant est le processus exothermique entre 150 et 500 °C, avec quatre pics que la température augmente. Les trois premiers pics à environ 170, 280, 320 °C peuvent être attribués à la déshydrations au cours de la transformation de l'acide citrique à l'aconitate [15], la décomposition du nitrate et la combustion de molécules organiques respectivement. Le dernier pic exothermique à environ 440 °C correspond probablement à la décomposition de carbonate ou oxyde de carbonate [16].

Un chauffage supplémentaire ($T > 450$ °C), représente une perte de poids relativement faible, est corrélée avec un petit pic endothermique à environ 730 °C qui peut être attribuée à la formation progressive d'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$. Ce dernier qui est probablement attribuable à la formation de l'oxyde a été également trouvé pour l'oxyde non dopé LaCrO_3 à ~700 °C, synthétisé par le procédé sol-gel [17].

La température à laquelle la phase pérovskite commence à apparaître est plus élevée dans l'oxyde dopé au cuivre (~730 °C) que pour le cas non dopé (~700 °C). Ceci est probablement dû à la substitution du chrome avec le cuivre qui élève la température de réaction pour former l'oxyde.

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

La poudre de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinée à différentes températures a été analysée par DRX (Figure III.3). L'enregistrement a été effectué dans le domaine angulaire de 20 à 70° avec un pas de 0.025°.

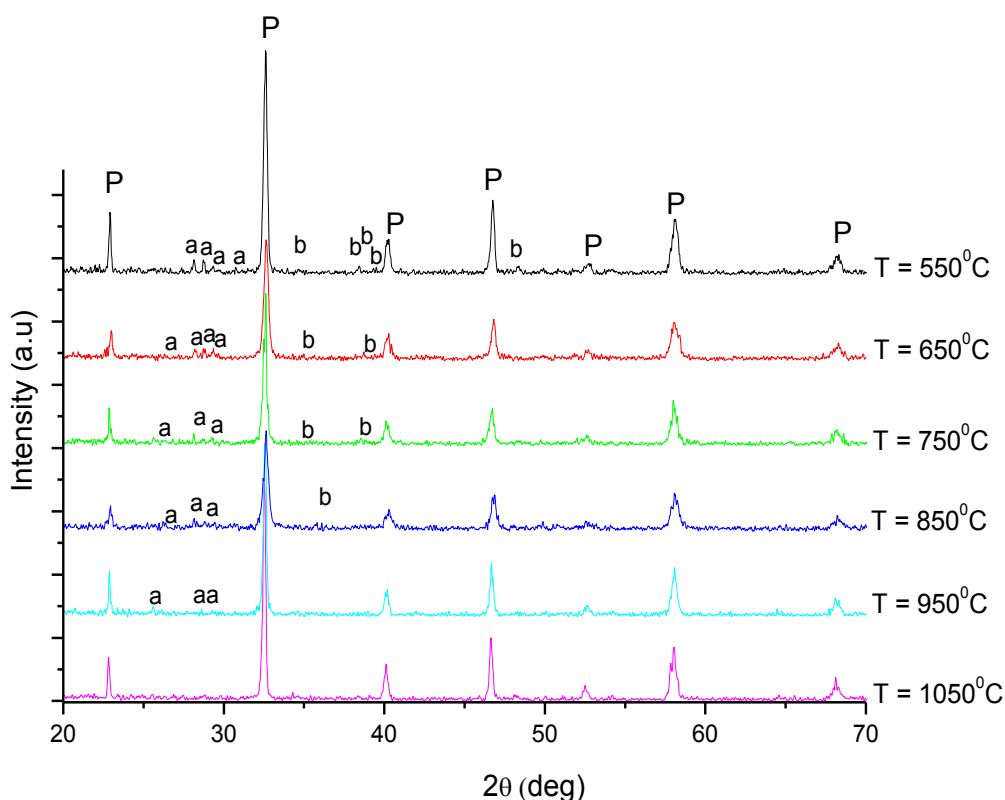


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à différentes températures (a) LaCrO_4 ; (b) CuO ; (P) phase orthorhombique.

A partir de cette figure, il est évident que la structure pérovskite est la phase principale, mais les pics de faible intensité de phases secondaires sont présents dans les diffractogrammes correspondants à 550° C < T < 950 ° C. Après avoir chauffé l'échantillon à

550 °C à l'air, les pics caractéristiques de la phase pérovskite apparaissent, mais avec une faible intensité.

En plus de la phase pérovskite, quelques pic sont été identifiés à ressembler à celles de l'oxyde de cuivre CuO dans la plage de température de 550 à 850° C. Leurs pics de diffraction disparaissent progressivement, tandis que la cristallinité de la phase de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination en présence de la phase précitée. À 1050 °C, le diagramme de diffraction présente une phase pérovskite unique sans phases secondaires.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs à ce système ont été enregistré dans les mêmes conditions opératoires. Les différents spectres présentés permettent d'identifier la structure d'oxyde élaboré par voie sol gel.

Les diagrammes de poudre XRD de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) calcinés à 1050 °C sont donnés dans la Figure III.4. Elle montre la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure orthorhombique (JCPDS00-033-0701). Il n'y a aucune différence notable entre les spectres de diffraction des rayons X de LaCrO_3 et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x > 0$). En outre, le déplacement progressif vers les faibles angles observé sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante de Cu (Figure III.5), est dû à l'incorporation des ions de cuivre avec un grand rayon ionique (0,73 Å) en comparaison avec le chrome (0,615 Å) ou l'effet de la taille des cristallites. Dans notre étude, le déplacement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites. Les tableaux II.1 et III.2 montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule Debye-Scherrer : $D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos\theta}$ (1)

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

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

γ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å (1.54059Å).

B : Largeur à mi-hauteur.

Tableau .III.1: Taille moyenne des échantillons $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.

Température (°C)	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B(rad)	Taille moyenne des cristallites. D (nm)
T= 550	32.6408	0.0051	22.04
T= 650	32.6379	0.0062	23.40
T= 750	32.5648	0.0051	28.03
T= 850	32.5963	0.0046	31.18
T= 950	32.5612	0.0036	40.10
T= 1050	32.5180	0.0039	46.74

Tableau .III.2: Taille moyenne des échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à T = 1050°C.

Echantillon	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B(rad)	Taille moyenne des cristallites. D (nm)
LaCrO_3	32.6758	0.0036	40,12
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	32.5942	0.0036	40,11
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	32.5180	0.0039	46,74
$\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	32.6113	0.0026	56,08
$\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	32.6373	0.0039	60,75

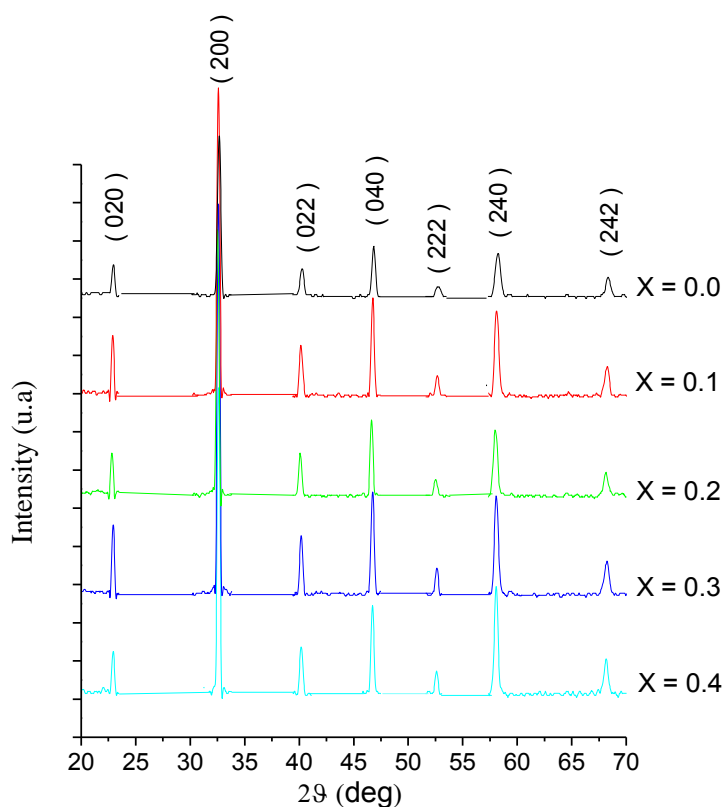


Figure III.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

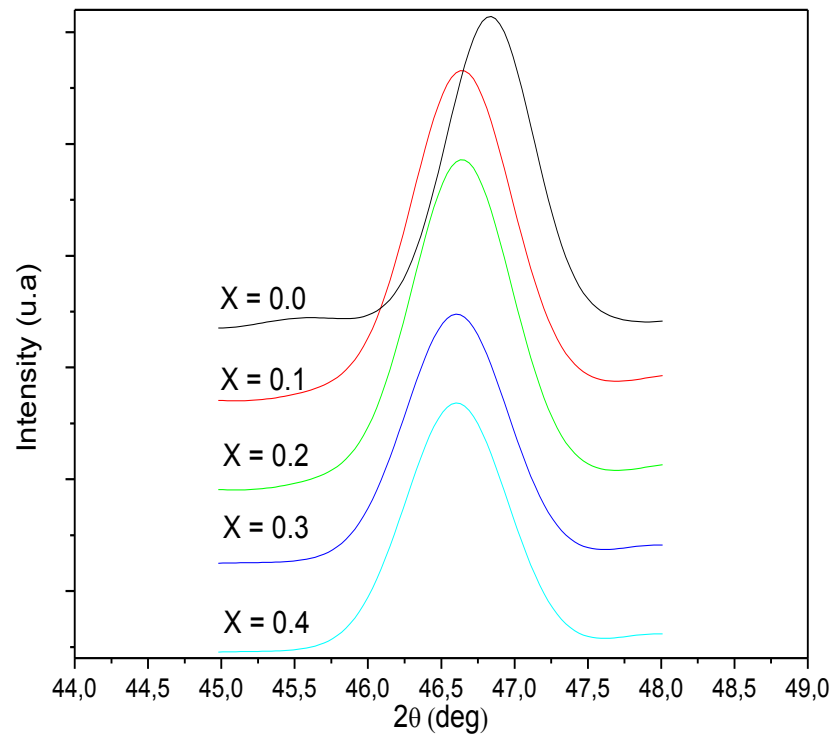


Figure III.5 : Evolution de la position du pic (040) des oxydes LaCr_{1-x}Cu_xO₃

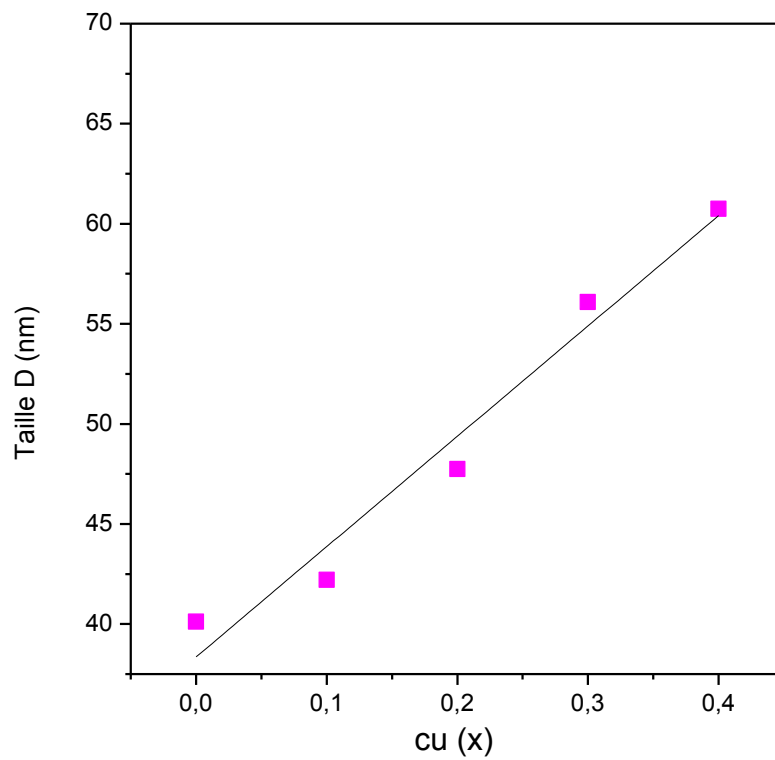


Figure III.6 : Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de cuivre (x)

L'effet de la substitution de chrome par du cuivre sur la taille des particules obtenues à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.6. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 40,12 à 60,75 nm. On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est probablement dû à l'incorporation de Cu^{2+} dans le réseau LaCrO_3 qui conduit à la croissance des cristallites. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ [18] et BaTiO_3 dopé au Mn [19]. Il a été démontré que la croissance de cristallites BaTiO_3 dopé au Mn sont promus en raison de l'augmentation des lacunes d'oxygène.

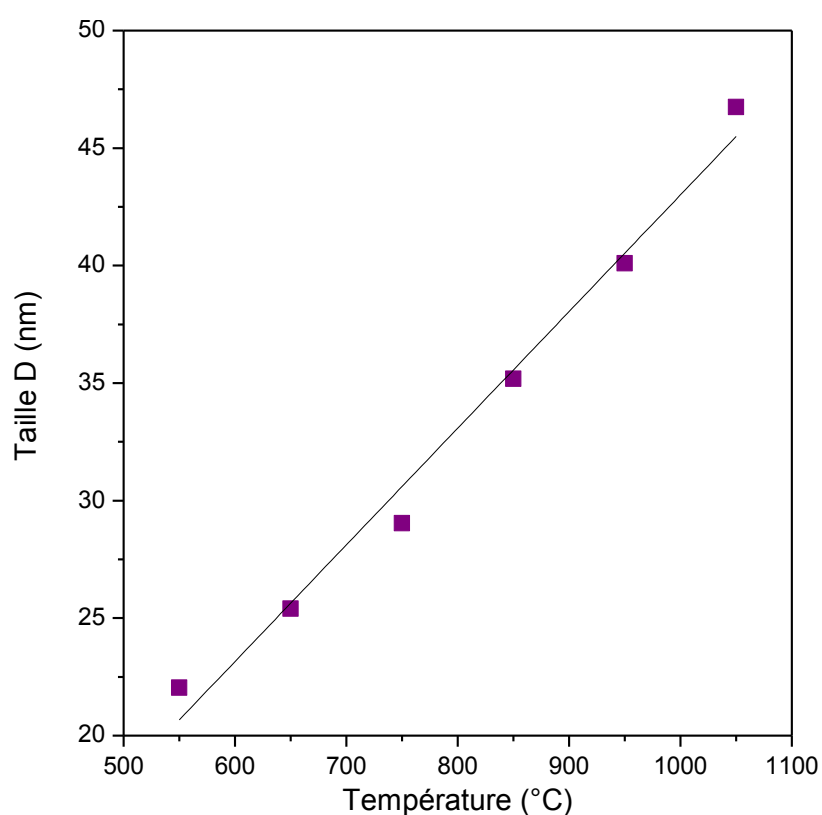


Figure III.7 : Evolution de la taille des cristallites pour les oxydes $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.

La Figure III.7 présente les tailles de cristallite moyenne de l'oxyde de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à différentes températures de calcination. La taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination dans la plage de 22,04 à 46,74 nm.

C'est probablement dû à la migration des joints de grains qui provoque la coalescence des petits grains et la formation de gros grains. C'est en accord avec l'élargissement des pics de diffraction observés dans la Figure III.3 à toutes les températures qui indique que les matériaux synthétisés sont de l'ordre du nanomètre de ligne définie.

Par comparaison l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Cette évolution peut être interprétée en terme par la loi d'Arrhénius (2):

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

Où E_a : Energie d'activation de cristallisation.

K_b : Constante de Boltzmann.

D_0 : Facteur pré-exponentiel.

La Figure III.8 représente l'évolution de la taille moyenne du cristallite en fonction de l'inverse de la température de calcination, cette évolution a été adaptée par plusieurs auteurs [20]. Elle permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation.

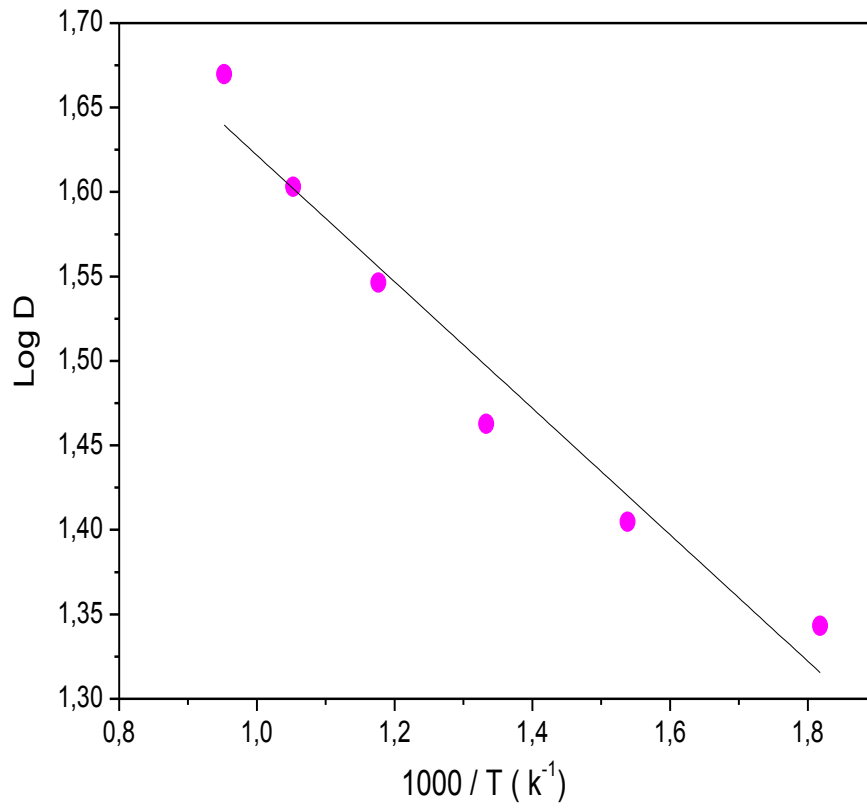


Figure III.8 : Evolution de log D en fonction de l'inverse de température.

Les tableaux III.3 et III.4 montrent la variation des paramètres de maille a, b et c et l'unité de volume V en fonction du taux de cuivre (x) (Figure III.9) et de la température (Figure III.10).

On constate que le composé cristallise dans le système orthorhombique, avec les paramètres angulaires $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les paramètres linéaires a,b,c de maille du système orthorhombique peuvent être calculer à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

Température de calcination (°C)	Paramètres de mailles			Volume unitaire (°A ³)	Tailles de particules (nm)
	a (°A)	b (°A)	c (°A)		
550	5,4843	7,7758	5,5045	233,738	22,04
650	5,4848	7,7431	5,5901	234,407	23,40
750	5,4993	7,7106	5,5045	234,765	28,03
850	5,4942	7,7659	5,5045	234,989	31,18
950	5,4999	7,7805	5,5127	235,650	40,10
1050	5,5070	7,7953	5,5127	235,775	46,74

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à $T = 1050^\circ\text{C}$.

Echantillon	Paramètres de mailles			Volume unitaire (°A ³)	Taille de particule (nm)
	a (°A)	b (°A)	c (°A)		
LaCrO₃	5,4774	7,731	5,4954	233,713	40,12
LaCr_{0.9}Cu_{0.1}O₃	5,4904	7,7673	5,5094	234,957	40,11
LaCr_{0.8}Cu_{0.2}O₃	5,5016	7,7900	5,5139	235,775	46,74
LaCr_{0.7}Cu_{0.3}O₃	5,5104	7,7980	5,5203	236,670	56,08
LaCr_{0.6}Cu_{0.4}O₃	5,5147	7,8063	5,5215	237,230	60,75

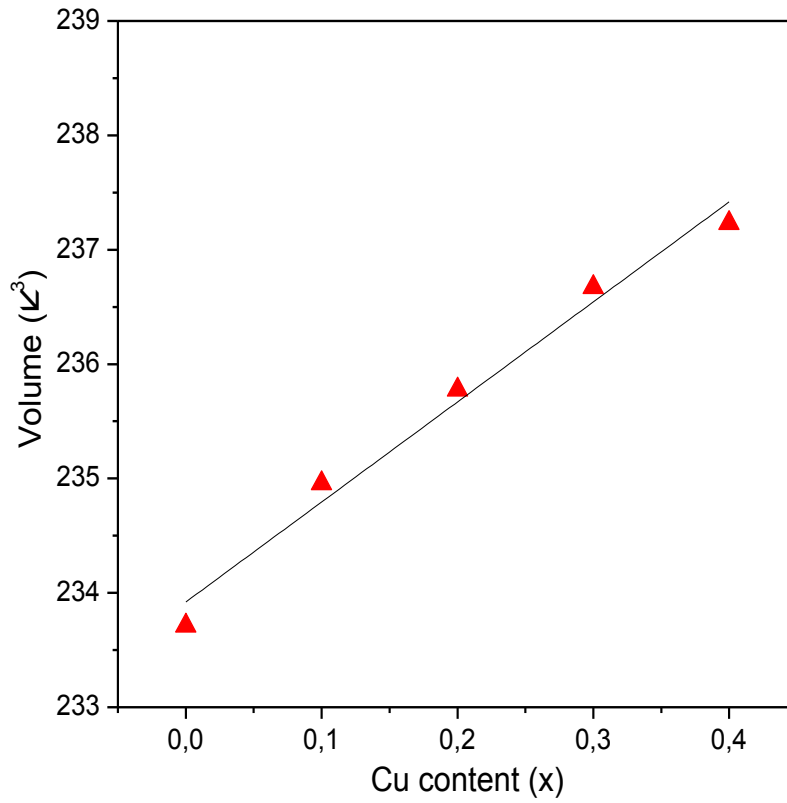


Figure III.9 : Evolution du volume en fonction du taux de cuivre (x)

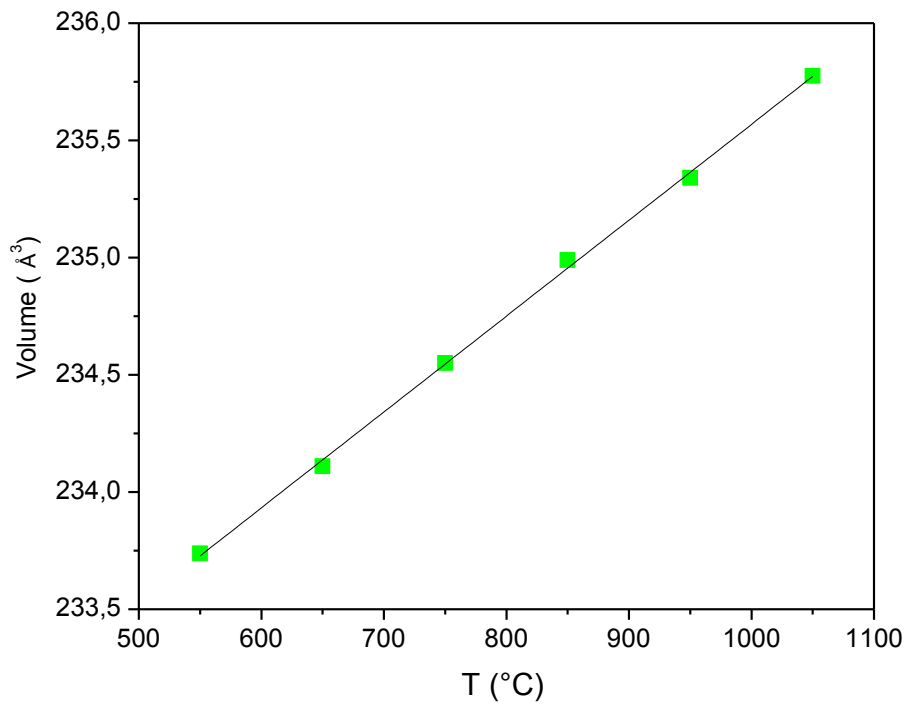


Figure III.10 : Evolution du volume en fonction de la température

Ceci indique clairement une augmentation linéaire dans les paramètres de maille et le volume en fonction de la teneur en cuivre indiquant que la substitution du cuivre dans le site de chrome obéit à la loi de Végard. Cela signifie clairement qu'une solution solide dans la plage de concentrations ($0 \leq x \leq 0,4$) est obtenue à 1050 °C. Ce résultat est bon accord avec des travaux antérieurs [21], qui indique que la limite de solubilité de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a été atteint à 40% de cuivre en utilisant la décomposition thermique de précurseurs hétéropoly nucléaires complexes en tant que méthode de synthèse.

III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

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

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (Figure III.11) sont obtenus après une calcination à 1050 °C/ 6 h. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 300 mg de KBr).

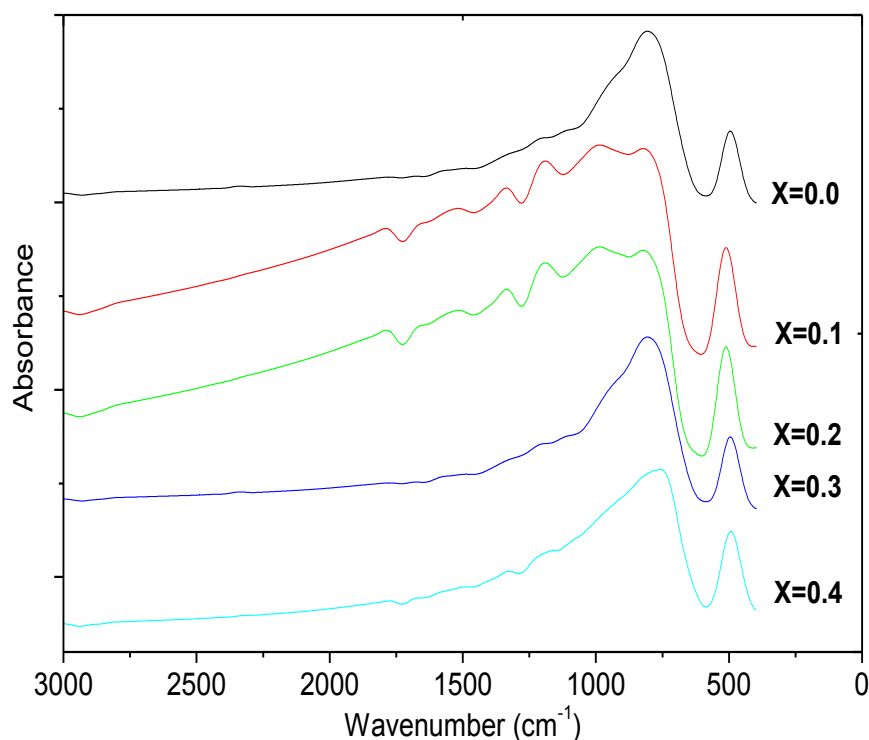


Figure III.11 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Ces spectres obtenus pour l'oxyde non dopé et les oxydes dopés sont de forme similaire. Ces spectres présentent deux bandes d'absorption situées à ~ 550 et 820 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'élongation des liaisons Cr-O [22] et anions nitrates résiduels [23] respectivement. Ces bandes se déplacent vers des nombres d'ondes plus courtes en augmentant la substitution du chrome par le cuivre. La dépendance de la position de la bande en fonction de la teneur en cuivre s'étend en parallèle avec les résultats observés dans les diagrammes de XRD.

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

Les échantillons $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ sont caractérisés par des spectres IR dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} (Figure III.12). À partir des spectres de l'échantillon calciné à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, plusieurs bandes d'absorption sont observées à environ 550 , 820 , 1050 et 1570 cm^{-1} . La bande observée à $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ peut probablement être attribuée à l'anion carboxylate [22]. Elle diminue rapidement dans la plage de température de 550 à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et disparaît complètement à $T \geq 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Les bandes qui apparaissent à environ 1050 et 820 cm^{-1} caractérisent probablement le carbonate [24] et les anions nitrates [25] respectivement. L'intensité de ces bandes après le chauffage diminue et ils deviennent moins visibles à haute température ($T > 950 \text{ }^\circ\text{C}$). La diminution des bandes caractéristiques des groupes et de anions nitrate carboxyliques dans les spectres IR de poudre brûlé montre que les ions du groupe et NO_3^- carboxyliques prennent part à la réaction lors de la combustion. Par conséquent, il peut être considéré comme une réaction redox induite thermiquement du gel anionique, dans lequel le groupe carboxylique agit sur les ions nitrate et réducteurs agir comme oxydant [26]. La bande à environ 550 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Cr-O dans les chromites de lanthane [27]. Cette bande est présente dans tous les échantillons calcinés à différentes températures.

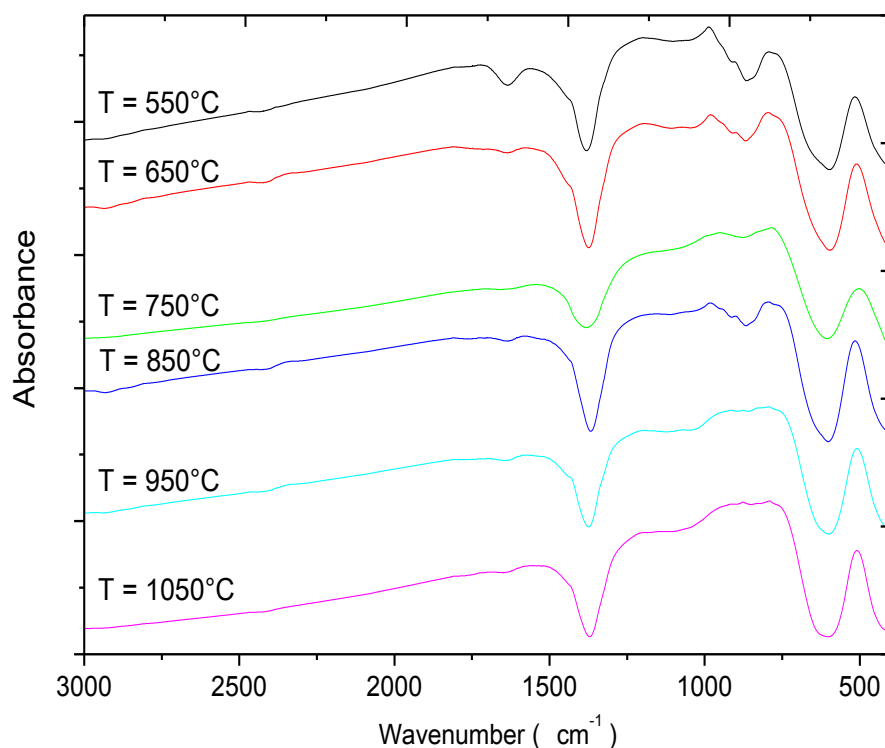
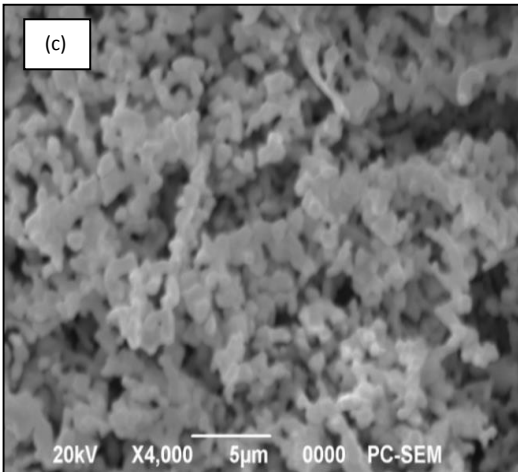
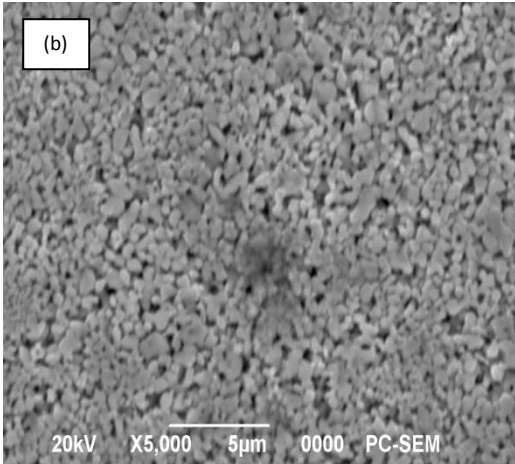
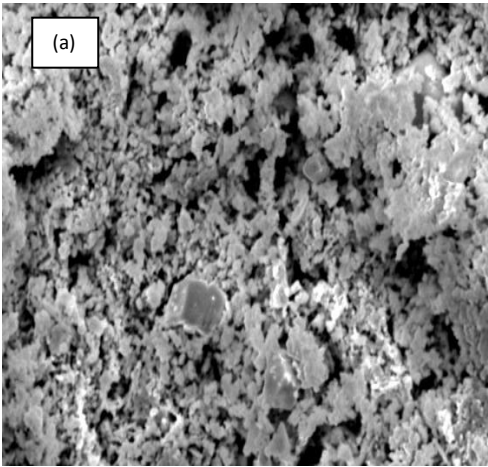


Figure III.12 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.

III.3.4. Analyse microstructurale des oxydes

Les échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographes donnent des informations sur l'aspect statistique des agglomérats des poudres et la morphologie des électrodes composites élaborées.

Les micrographies MEB des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) après calcination à 1050°C sont présentées dans la Figure III.13.



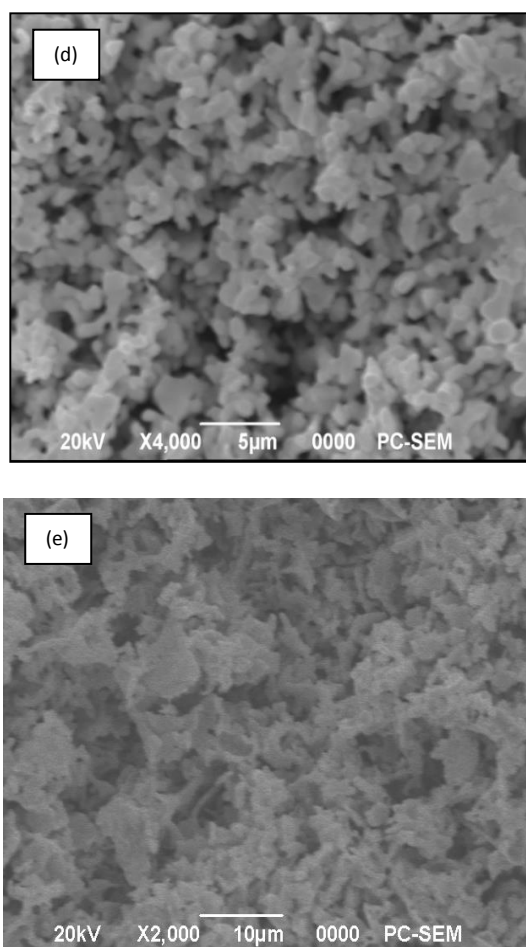


Figure III.13 : Morphologie par MEB des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

**(a) : LaCrO_3 , (b) : $\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, (c) : $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, (d) : $\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$,
(e) : $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$**

On observe une morphologie de surface semblable pour les échantillons, les particules sont de grande taille et proche d'une forme sphérique. La poudre est constituée par l'agrégation des différentes dimensions et formes de particules dont la taille de grain ne dépasse pas $1\mu\text{m}$. En effet, dans chaque cas, la granulométrie moyenne de la poudre est approximativement dans la plage de $0,04$ à $0,7\mu\text{m}$. La formation d'agglomérats est probablement dû à la nature du solvant utilisé dans la préparation des échantillons. Le même résultat a également été trouvé pour des oxydes de cérium poudres dopé au samarium [28]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'eau et de l'éthanol induit des interactions entre les particules lors du séchage qui conduisent à la formation de liaisons chimiques.

III.4. Etude Electrochimique

III.4.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie est une technique d'électronanalyse basé sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présent en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH et méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde. Dans l'étude présentée ici, des matériaux d'électrodes d'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) ont été utilisés afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH, KOH+CH₃OH).

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (25°C) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat voltalab 40 de marque PGZ.301, l'interface est pilotée par ordinateur.

- Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$). La poudre d'oxyde est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de nickel d'une surface de 1 cm², l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

- Electrode de référence : c'est une électrode de mercure-oxyde de mercure (Hg /HgO), son potentiel est de 0.098 V.

- Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure.
- Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V.

III.4.1.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant

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

Les figures suivantes présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes LaCr_{1-x}Cu_xO₃ (x = 0.0-0.4) dans le milieu de KOH (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s.

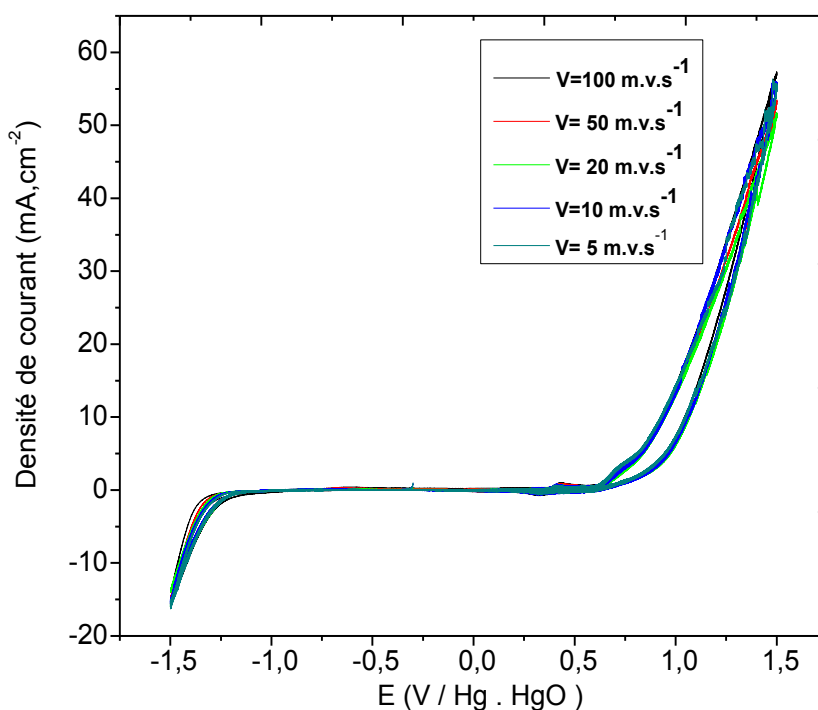


Figure III.14 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCrO₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M.

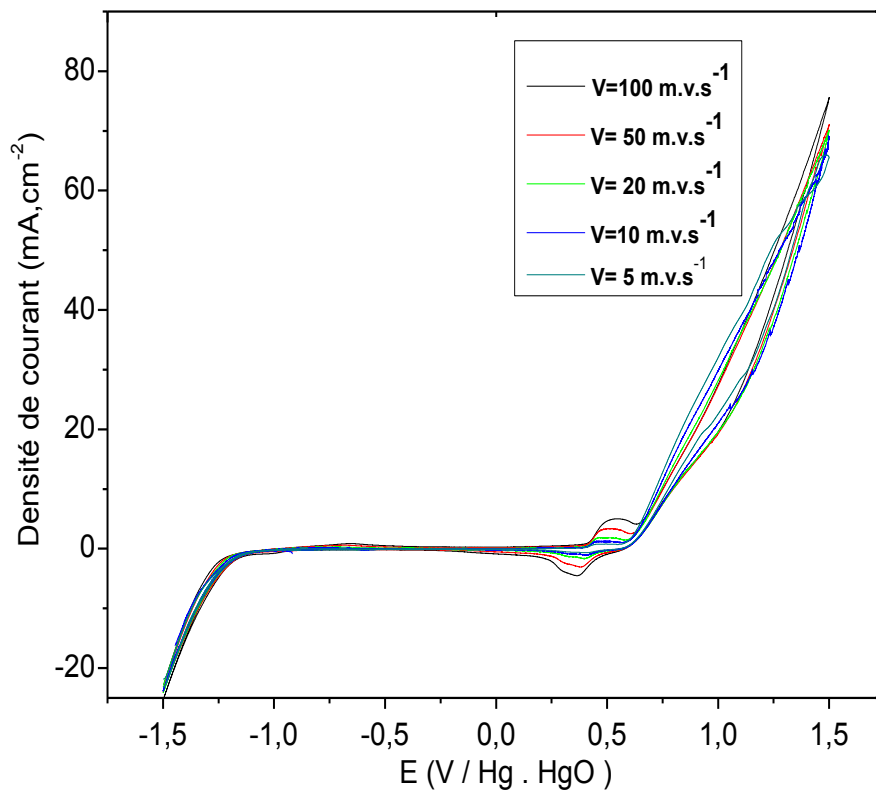


Figure III.15 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCr_{0.9}Cu_{0.1}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M.

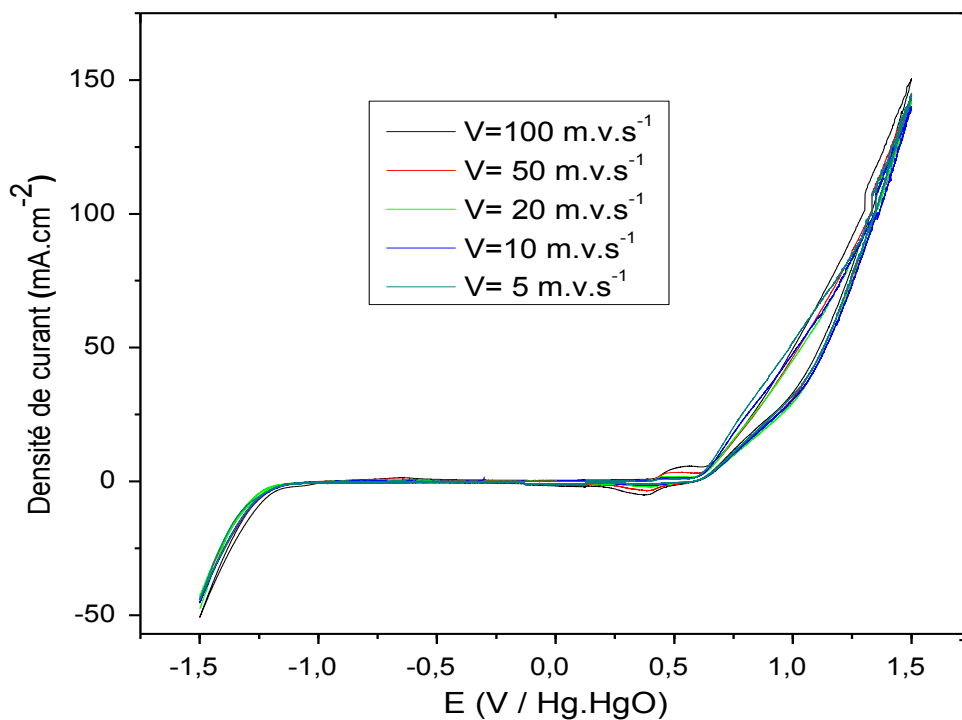


Figure III.16 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.

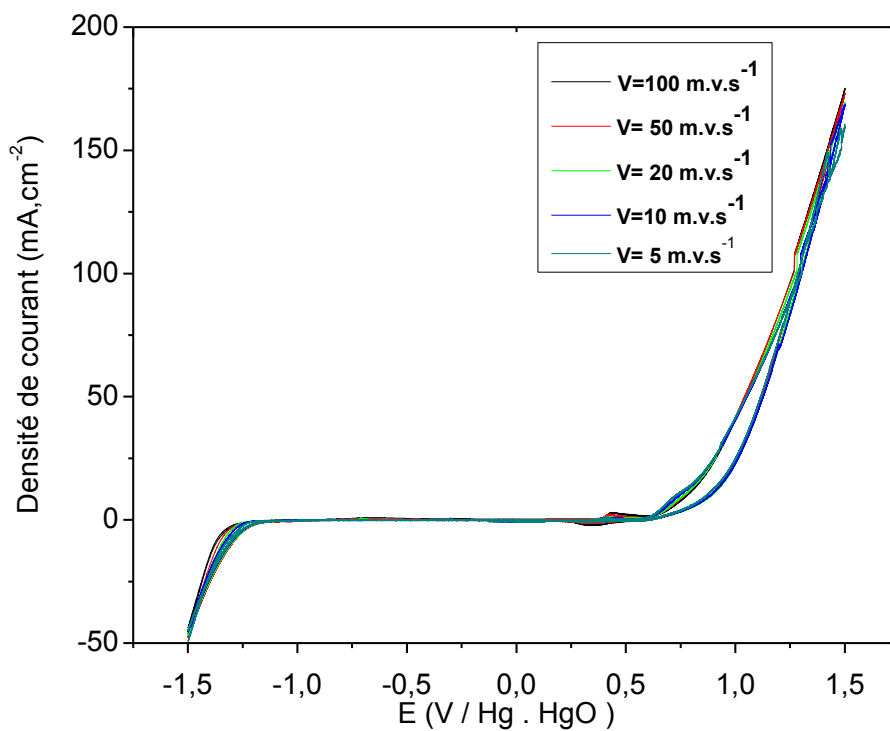


Figure III.17 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.

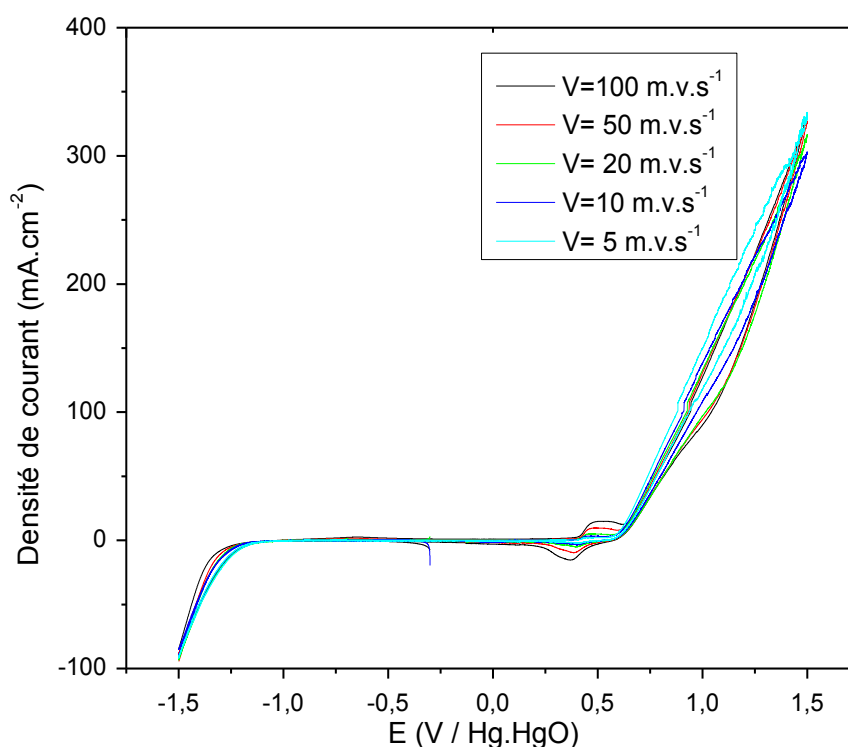
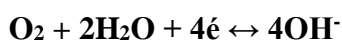


Figure III.18 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$.

Les voltammogrammes cycliques $i = f(E)$ ont un comportement similaire. Ils présentent deux pics redox, l'un anodique à $400 \leq E_p \leq 600$ mV et l'autre cathodique à $250 \leq E_{pc} \leq 450$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [29]. Les figures précédentes montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$), selon la réaction suivante :



On observe également que l'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente lorsque la vitesse de balayage augmente.

2. Effet de taux de cuivre sur la densité de courant dans le milieu KOH (1M)

Les voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ de la composition $x = 0.0-0.4$ déposée par peinture dans le milieu KOH (1M), avec une vitesse de balayage de 100, 50, 20, 10 et 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions précédentes.

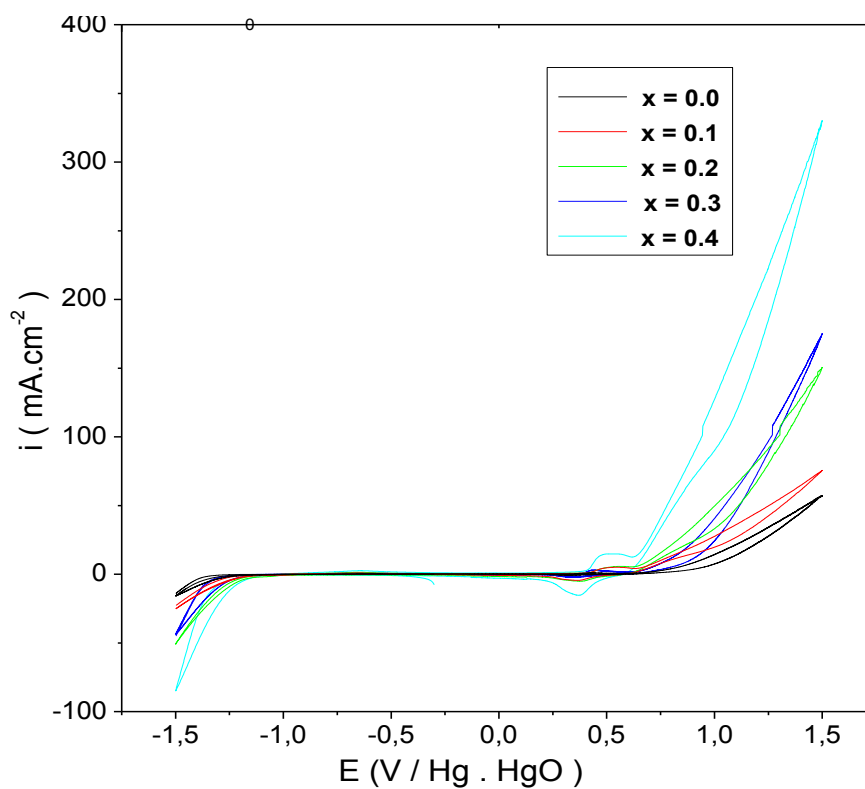


Figure III.19: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

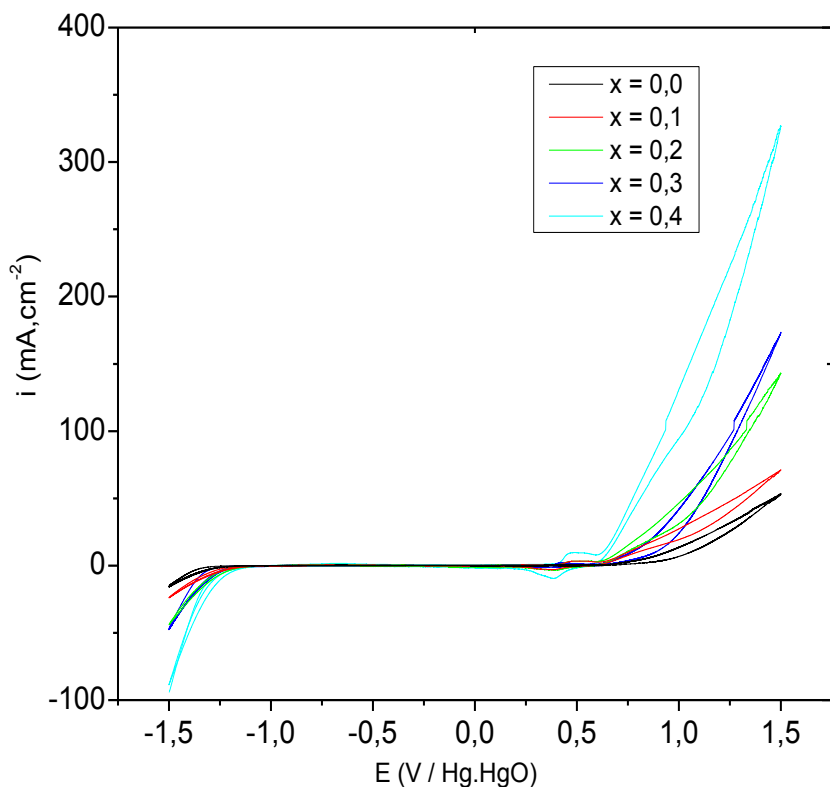


Figure III.20: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

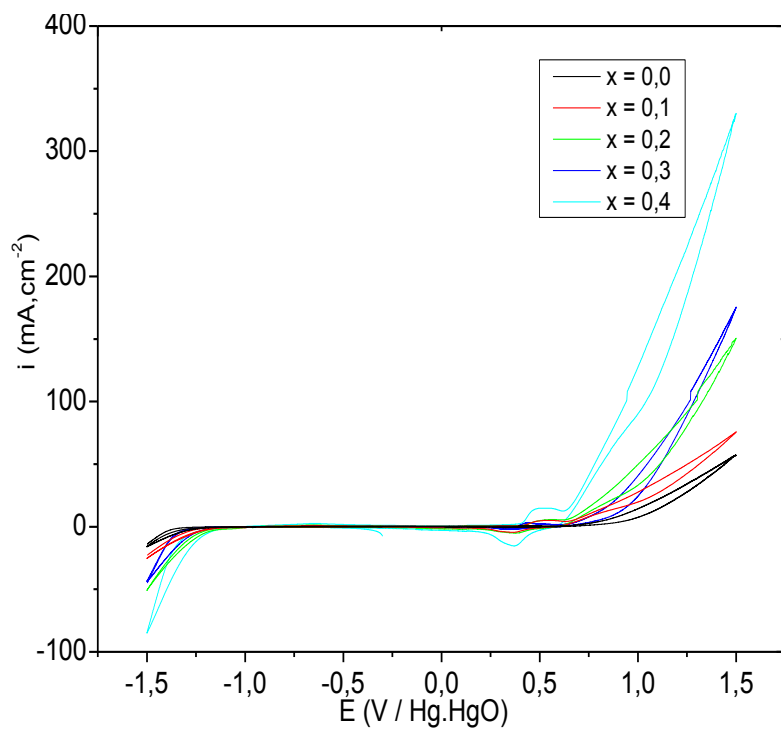


Figure III.21: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

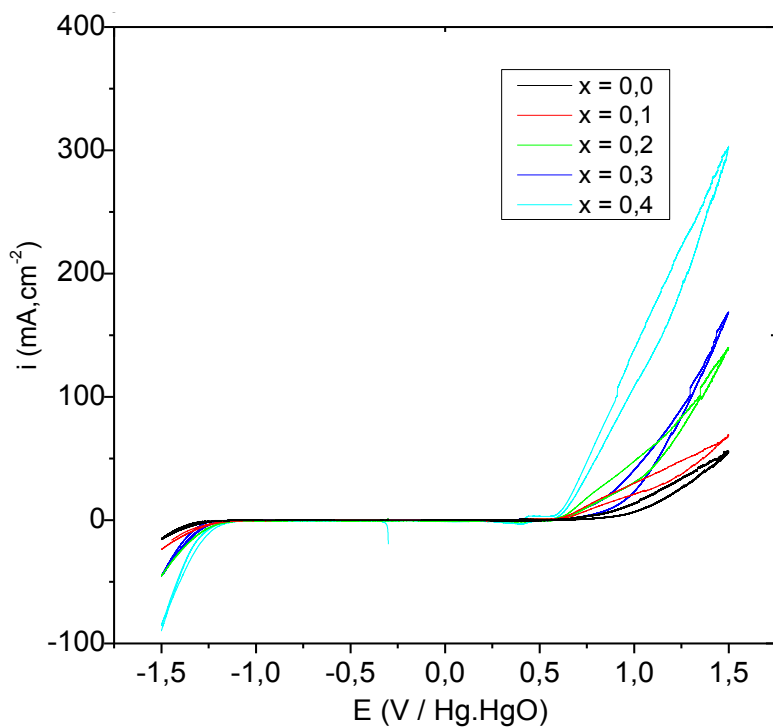


Figure III.22: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

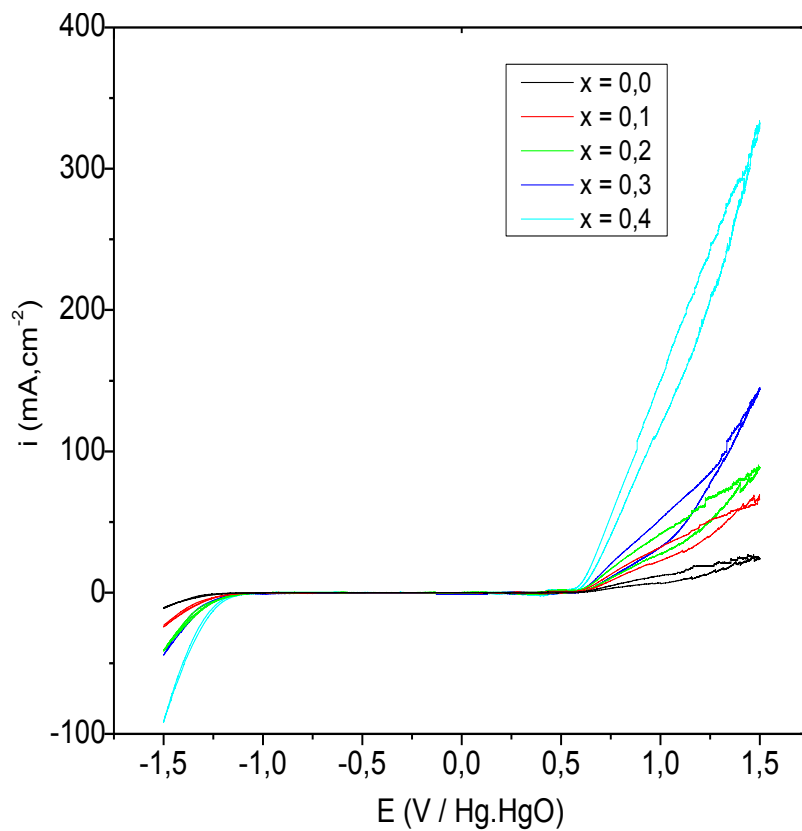


Figure III.23: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec l'élévation du taux de cuivre, ce signifie que l'électrode $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ a un meilleur comportement électrochimique, pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Dans cette zone des bulles gazeuses notables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. La composition $x = 0.4$ réunissait tout l'avantage pour être la meilleure électrode du point de vue électroactivité.

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

➤ Allure de la courbe du support platine

La figure III.24 représente le voltammogramme cyclique du support platine, obtenue dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M), le tracé est effectué pour différentes vitesses de balayage de potentiel.

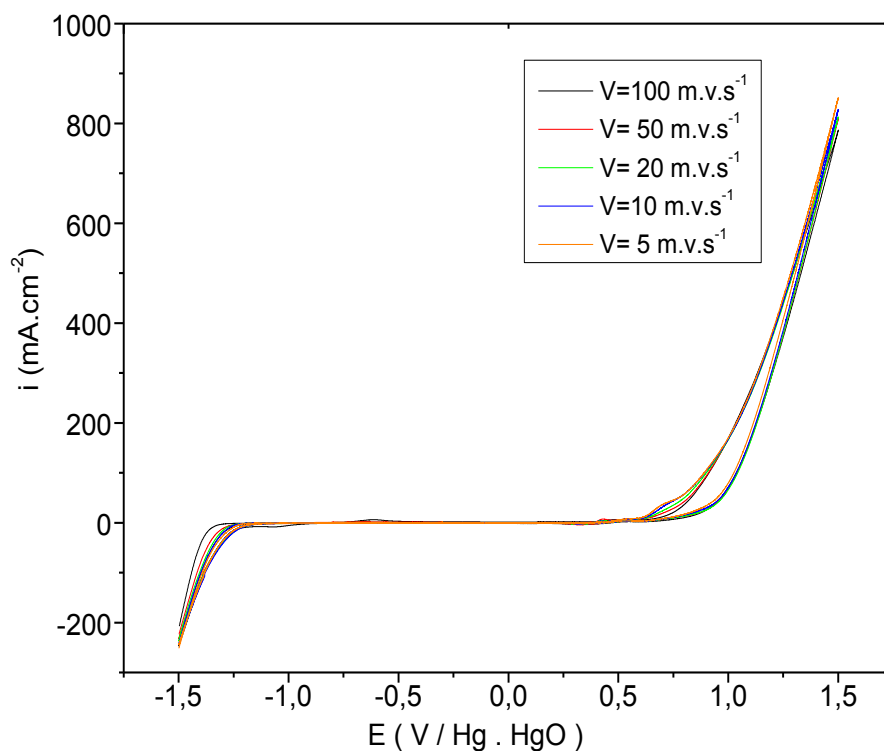


Figure III.24: Voltammogrammes cyclique du support platine à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Dans la zone cathodique, on observe un pic de courant qui apparait entre -1,5 et -1 V (Hg / HgO) lié à la réduction de l'oxygène sur le platine.

Dans le domaine anodique, un processus d'oxydation est observé à partir de 700 mV. Ce dernier augmente d'une façon monotone lorsque la tension augmente. Dans cette zone, des bulles gazeuses correspondantes au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode de platine.

➤ **Allure de la courbe du support de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$)**

Les figures suivantes présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s.

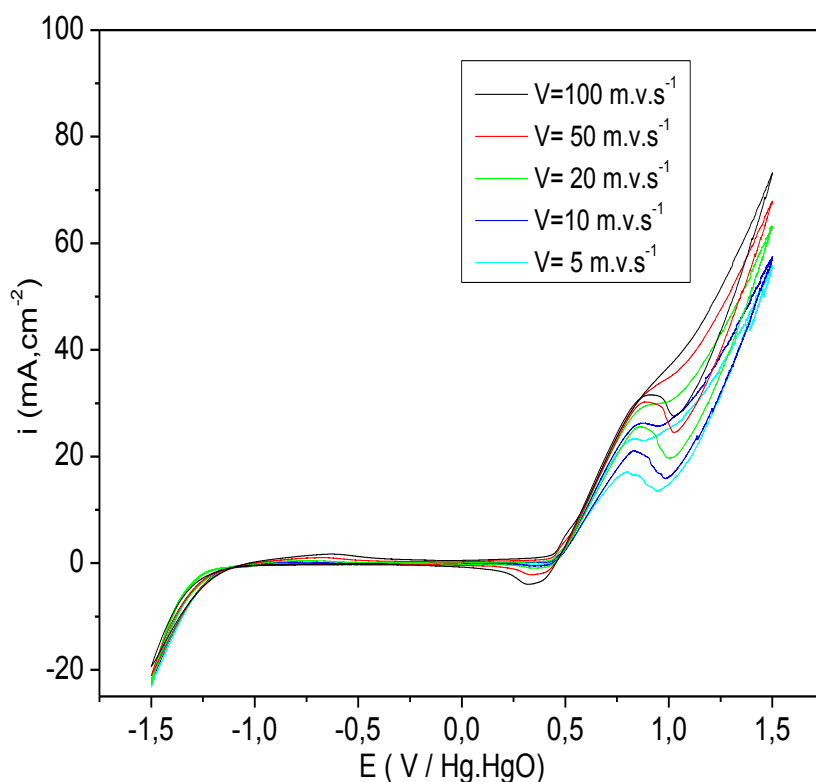


Figure III.25: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCrO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

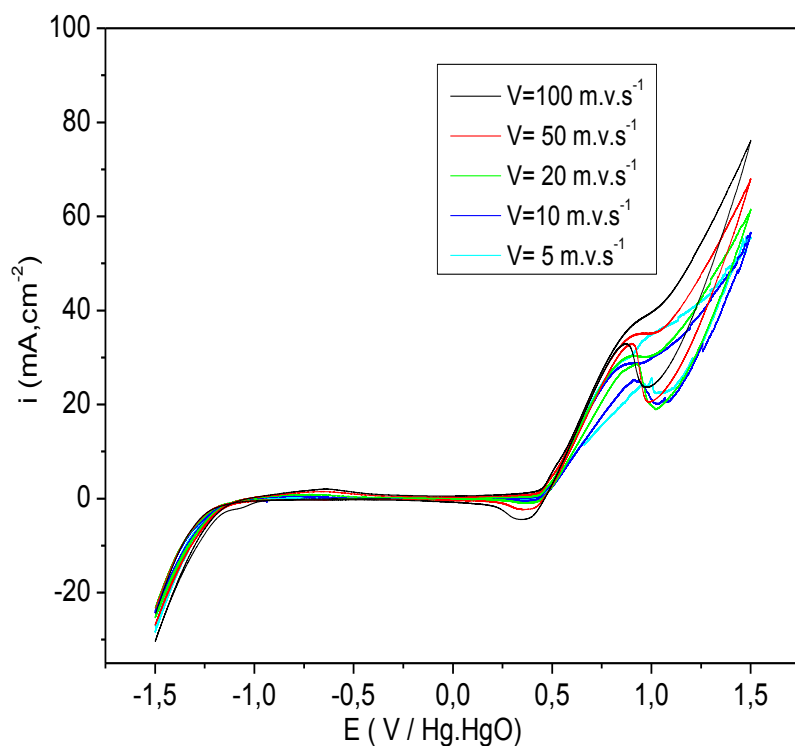


Figure III.26: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

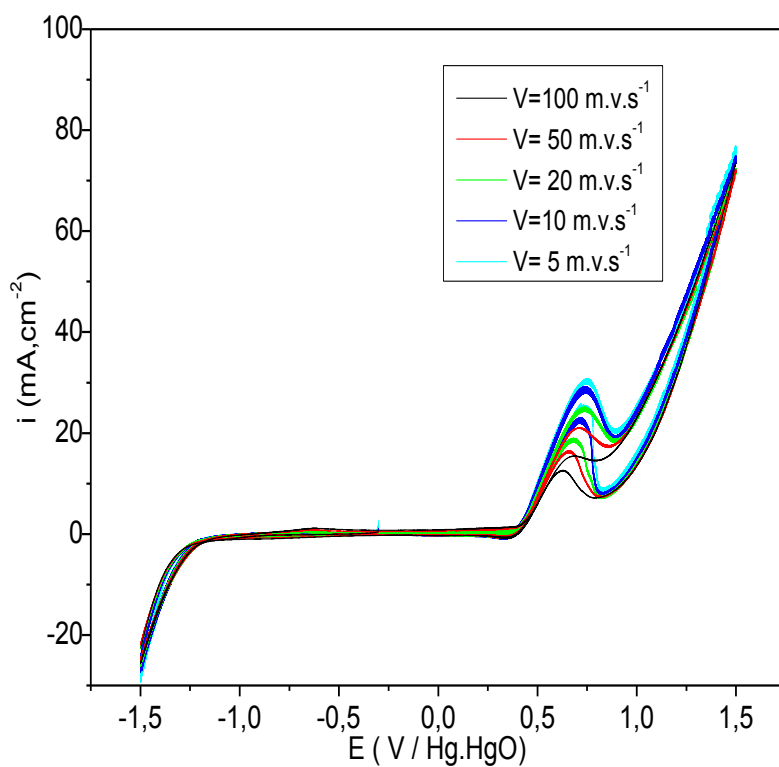


Figure III.27: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

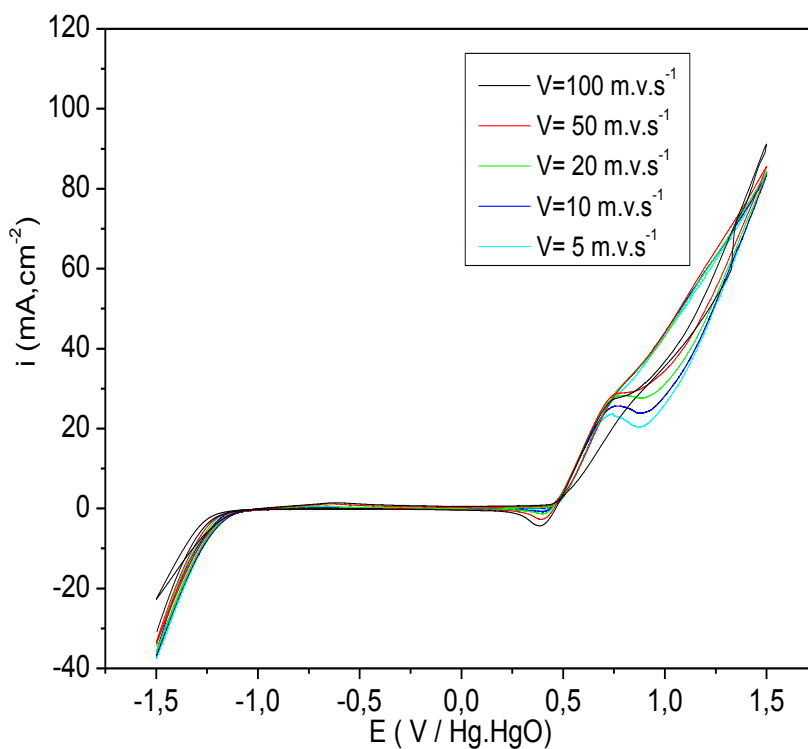


Figure III.28: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCr_{0.7}Cu_{0.3}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le mélange [KOH] = 1M et [CH₃OH] = 1M

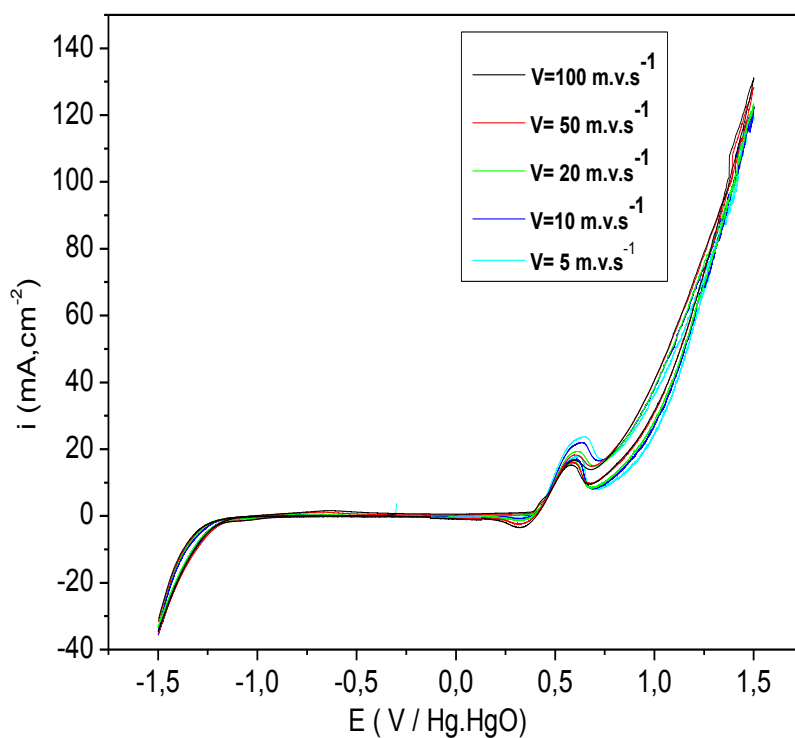


Figure III.29: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde LaCr_{0.6}Cu_{0.4}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le mélange [KOH] = 1M et [CH₃OH] = 1M

L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques.

Le premier obtenu dans la branche anodique apparait aux environs de 0.5 – 0.7 V. Après la formation du pic correspondant à l'oxydation du méthanol, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [30]. Les tableaux III.5 ci-dessous présentent la comparaison du pic de courant anodique et le pic de potentiel de l'oxydation des différents oxydes. Ces résultats montrent que l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableau III.5: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

LaCrO₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	Vitesse (mV.S ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA)	E _{Initiation} (V)	E _a (V)
100	0.4116	4.5134	0.3456	0.6575	15.9333
50	0.4084	3.8513	0.3554	0.6143	15.6649
20	0.4016	2.0716	0.3357	0.6052	15.6266
10	0.3986	1.8593	0.3355	0.5984	15.4733
5	0.3966	1.6204	0.3221	0.5916	15.3199

LaCr_{0.9}Cu_{0.1}O₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
	Vitesse (mV.S ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA)	E _{Initiation} (V)	E _a (V)
100	0.4031	11.6116	0.3456	0.5780	16.4110
50	0.4016	10.9628	0.3319	0.5613	16.1161
20	0.3955	10.4762	0.3456	0.5712	15.2757
10	0.3933	10.2329	0.3319	0.5454	14.7714
5	0.3864	9.9085	0.3387	0.5220	14.3232

LaCr_{0.8}Cu_{0.2}O₃	KOH (1M)		KOH (1M) +CH₃OH (1M)		
	Vitesse (mV.S ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA)	E _{Initiation} (V)	E _a (V)
100	0.4182	45.7682	0.3933	0.7127	25.9657
50	0.4114	44.3084	0.4182	0.7006	24.6240
20	0.4084	43.8986	0.4107	0.7006	24.4913
10	0.3993	43.8956	0.4008	0.7067	24.3585
5	0.3902	42.8487	0.3993	0.6968	22.5007

LaCr_{0.7}Cu_{0.3}O₃	KOH (1M)		KOH (1M) +CH₃OH (1M)		
	Vitesse (mV.S ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA)	E _{Initiation} (V)	E _a (V)
100	0.4372	14.7227	0.4304	0.8490	26.5393
50	0.4304	14.2804	0.4243	0.8395	26.3037
20	0.4182	13.9302	0.4190	0.8205	25.4703
10	0.4163	13.9118	0.4084	0.8324	25.4000
5	0.4114	13.2483	0.4076	0.8006	25.2427

LaCr_{0.6}Cu_{0.4}O₃	KOH (1M)		KOH (1M) +CH₃OH (1M)		
	Vitesse (mV.S ⁻¹)	E _{Initiation} (V)	I _a (mA)	E _{Initiation} (V)	E _a (V)
100	0.4128	10.1061	0.4054	0.8195	31.5747
50	0.4114	9.7552	0.4084	0.8134	29.2892
20	0.4054	9.2598	0.4031	0.8134	27.5700
10	0.4016	9.2578	0.4031	0.8133	27.0185
5	0.4014	8.8351	0.3993	0.7758	26.7590

4. Effet de taux de cuivre sur la densité de courant dans le mélanges des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M)

Les figures suivantes présentent l'effet de dopage sur la densité du courant pour les échantillons étudiés dans les mêmes conditions.

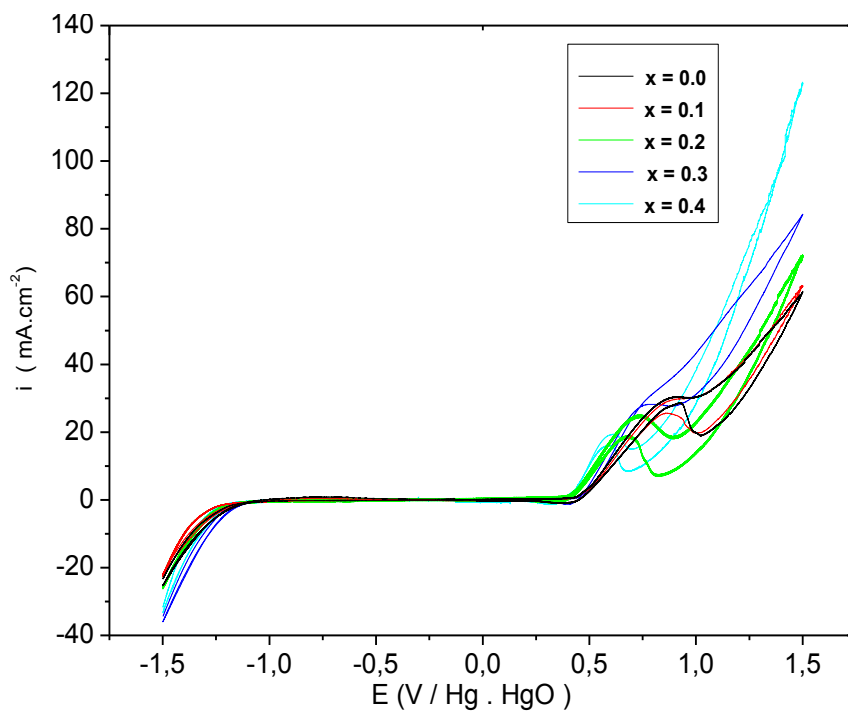


Figure III.30: Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

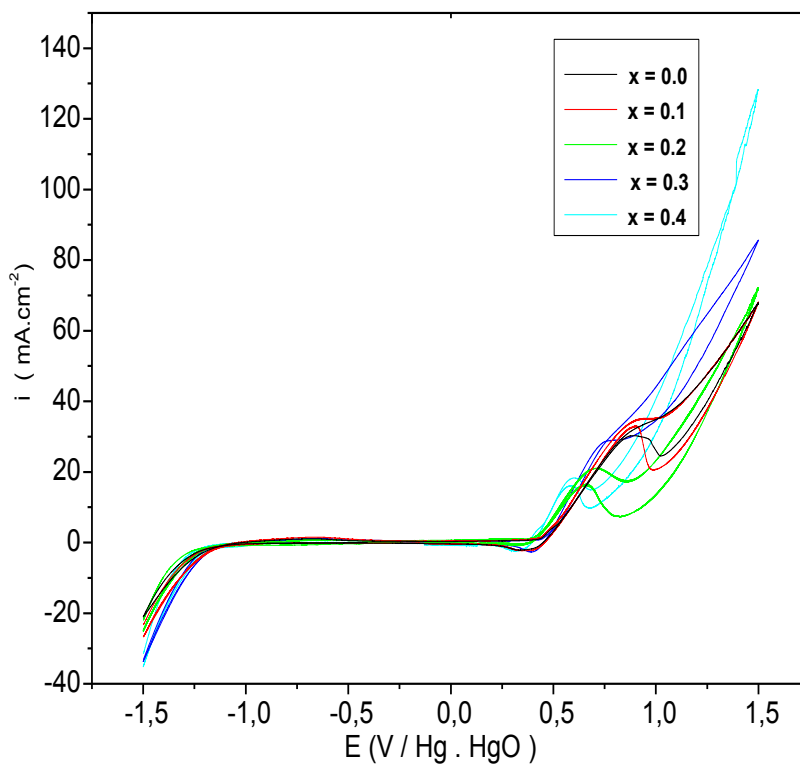


Figure III.31: Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

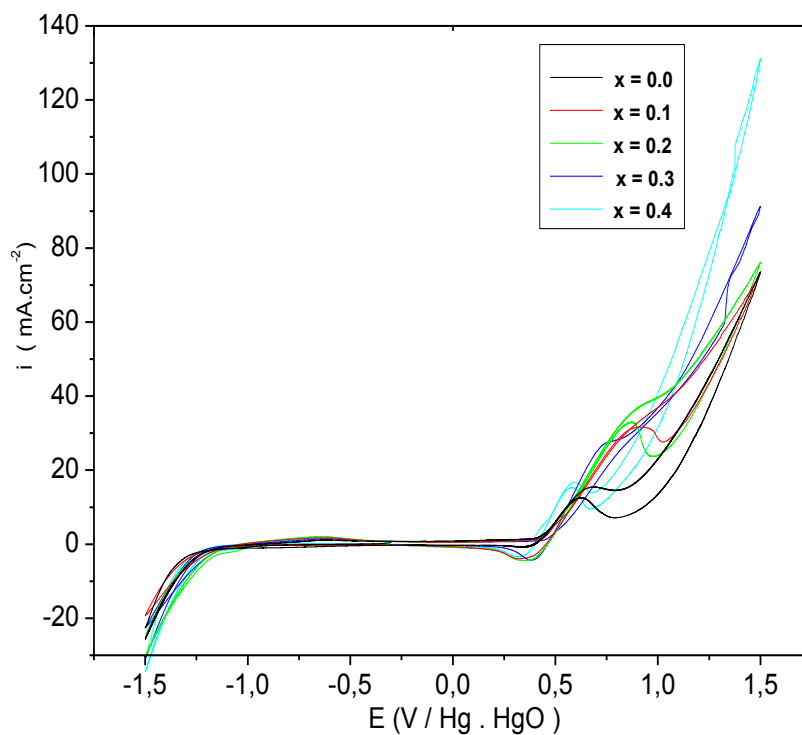


Figure III.32: Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

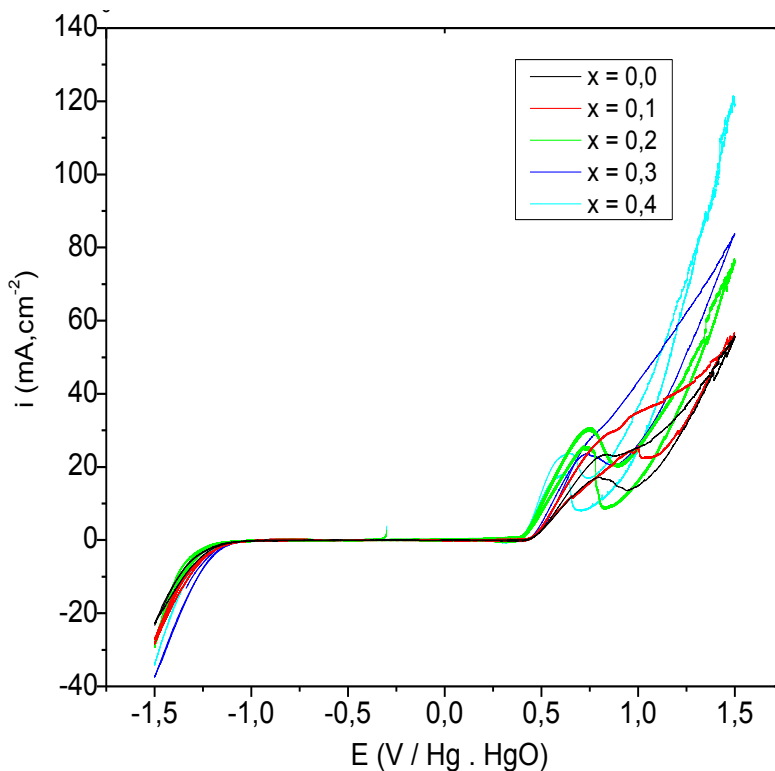


Figure III.33: Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

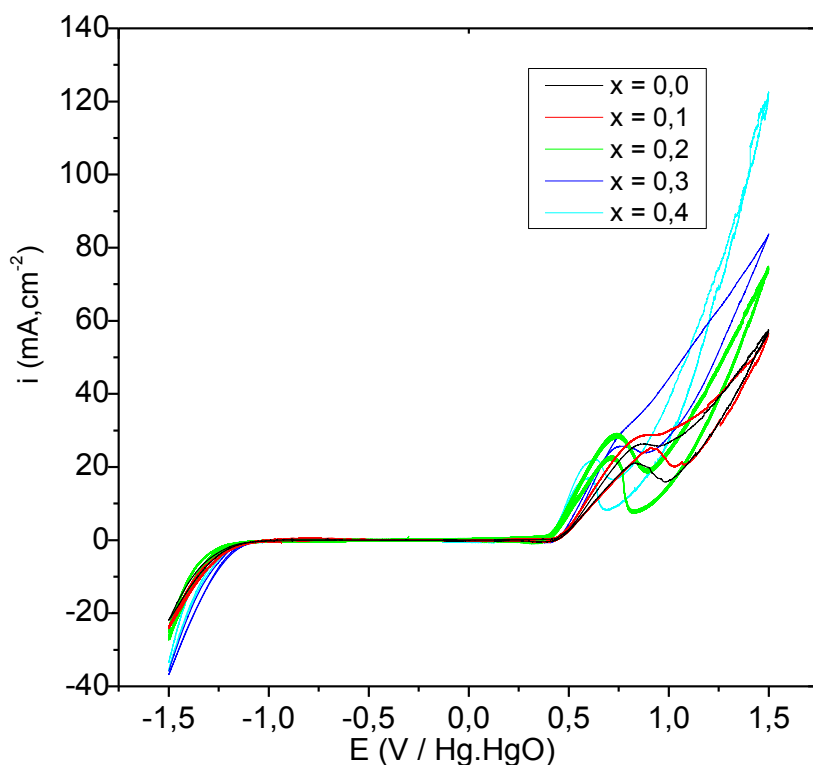


Figure III.34: Voltammogrammes cyclique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, et $V = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus, montrent que l'addition de cuivre a permis d'élever la densité de courant. On remarque une augmentation de la densité de courant correspondante à l'oxydation du méthanol. Ainsi l'ajout de dopant dans le sous réseau cationique B du système favorise la création de lacunes anioniques, ceci intensifie l'adsorption du méthanol sur ces sites et donc participe positivement dans le courant produit.

5. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carré de la vitesse dans le mélanges des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M)

La figure III.33 présente l'évolution de l'intensité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse ($I_p = f(\sqrt{V})$).

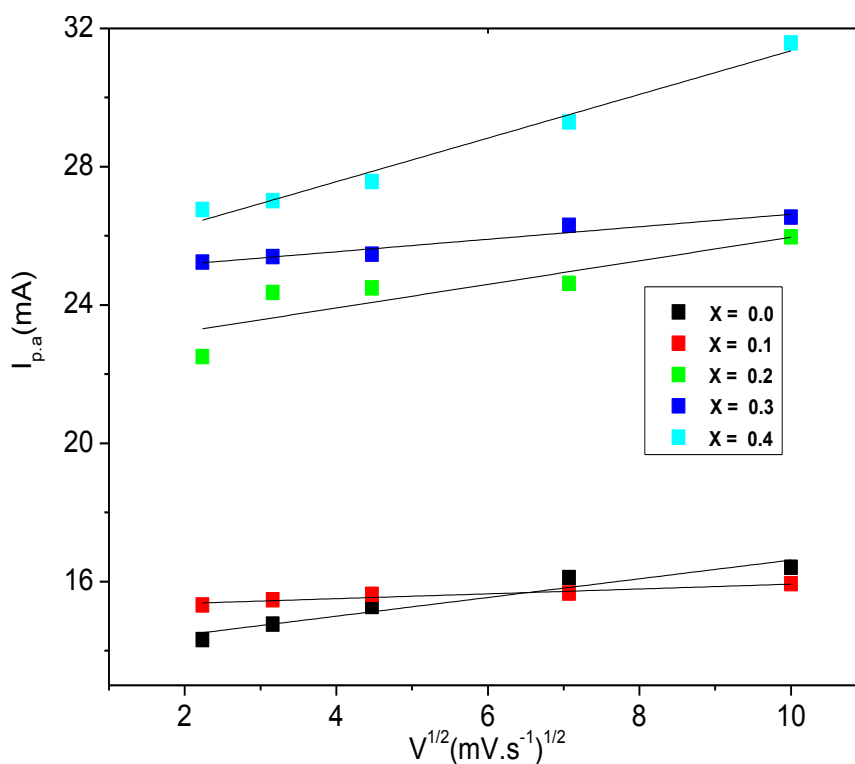


Figure III.35: Evolution de la densité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Les résultats obtenus pour les différents oxydes montrent une corrélation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant obtenue pour le pic (aller). Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans les matériaux.

6. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électro catalytiques des matériaux étudiées nous avons tracé les courbes de polarisation courant- potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction à savoir la pente de Tafel, coefficient de Tafel β_A , le coefficient de transfert α , et la densité de courant d'échange i_0 .

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction constituent l'étape limitante [31].

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler Vollmer. La figure suivante représente une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

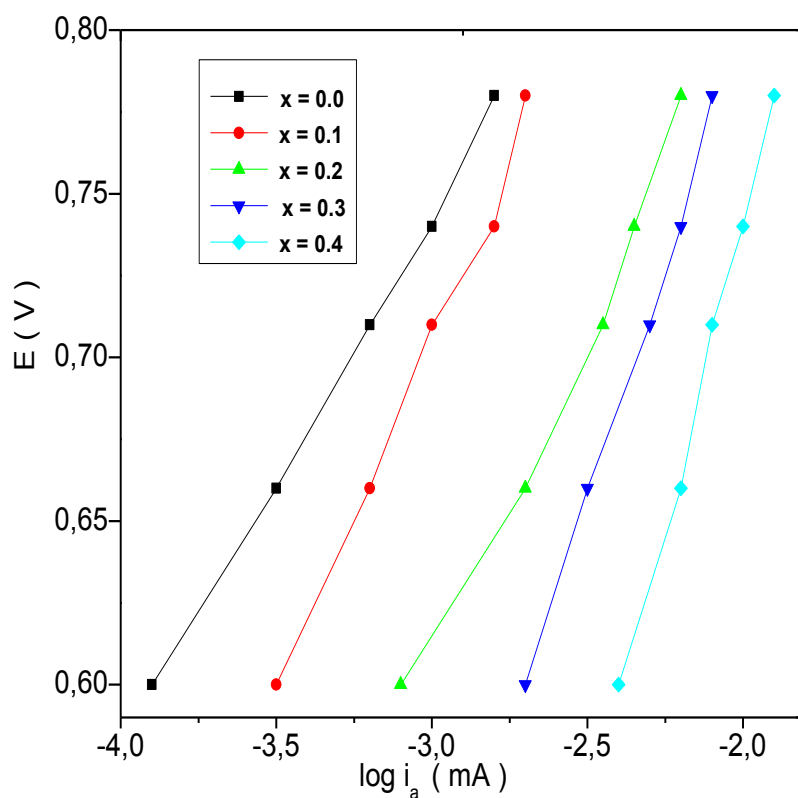


Figure III.36: Courbe de polarisation anodique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Les paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde synthétisé sont rassemblés dans le tableau III.6 :

Tableau III.6: Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ($V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) dans le mélange de KOH (1M) et CH_3OH (1M).

Electrodes	LaCrO_3	$\text{LaCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$
Pente (coefficient de Tafel) $\beta_A = 2.3RT/\alpha F$	0,162	0,2174	0,1969	0,2905	0,3635
L'ordonné à l'origine $a = -2.3RT/\alpha F(\log i_a)$	1,2294	1,3590	1,2022	1,3836	1,4686
Coefficient de transfert de charge anodique : $\alpha = 0.059/\beta_A$	0,3642	0,2714	0,2996	0,2031	0,1623
Densité du courant d'échange $i_0 = 10^{-a}/\beta_a$	$2,577 \cdot 10^{-8}$	$5,6085 \cdot 10^{-7}$	$7,8408 \cdot 10^{-7}$	$1,7265 \cdot 10^{-5}$	$9,1166 \cdot 10^{-4}$

On observe, pour l'ensemble des électrodes, une évolution de l'électroactivité vis-à-vis de l'oxydation.

Les différentes valeurs du tableau V, montrent que les pentes des droites de Tafel obtenus sont du même ordre de grandeur que celles obtenus antérieurement pour des oxydes mixtes de type pérovskite [32-33].

Les densités de courant montrent que l'activité électrocatalytique des électrodes dopées sont supérieurs à celle de l'électrode non dopé. Ce comportement est du probablement au cuivre introduit dans l'oxyde qui fait activer le transfert de charge à la surface de l'électrode.

Les courbes observées à des densités de courant élevées, peut être attribuée à différents phénomènes de surface tels que le blocage d'une zone électrochimiquement active par des bulles d'air, le changement dans le mécanisme d'évolution d'oxygène [32].

Des études similaires réalisées sur les oxydes pérovskites dopés ont montré que l'activité catalytique de ces composés vis-à-vis du dégagement de l'oxygène est élevée lorsque le taux du dopage augmente [32-34].

Ceci nous permet de dire que les oxydes que nous avons synthétisés sont très prometteurs du point de vue catalytique.

En effet le mode de synthèse que nous avons choisi permet d'avoir des poudres très fines avec des propriétés physiques très intéressantes par comparaison avec la méthode de synthèse classique [35-36].

III.4.2. Etude par chronoampérométrie

La stabilité chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a été étudiée d'abord en suivant la densité de courant en fonction du temps pendant 60 minutes aux mêmes potentiels 500, 600, 700 mV. Le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques prétendants correspondre au potentiel proche du pic d'oxydation anodique.

Les tests sont réalisés dans une cellule électrochimique composée d'une électrode de référence, d'un contre électrode et d'une électrode de travail préparée précédemment, l'ensemble est introduit dans un mélange des solutions de KOH (1M) et CH_3OH (1M). La cellule est liée à un potentiostat contrôlé par ordinateur. Les courbes sont représentées sur les figures suivantes :

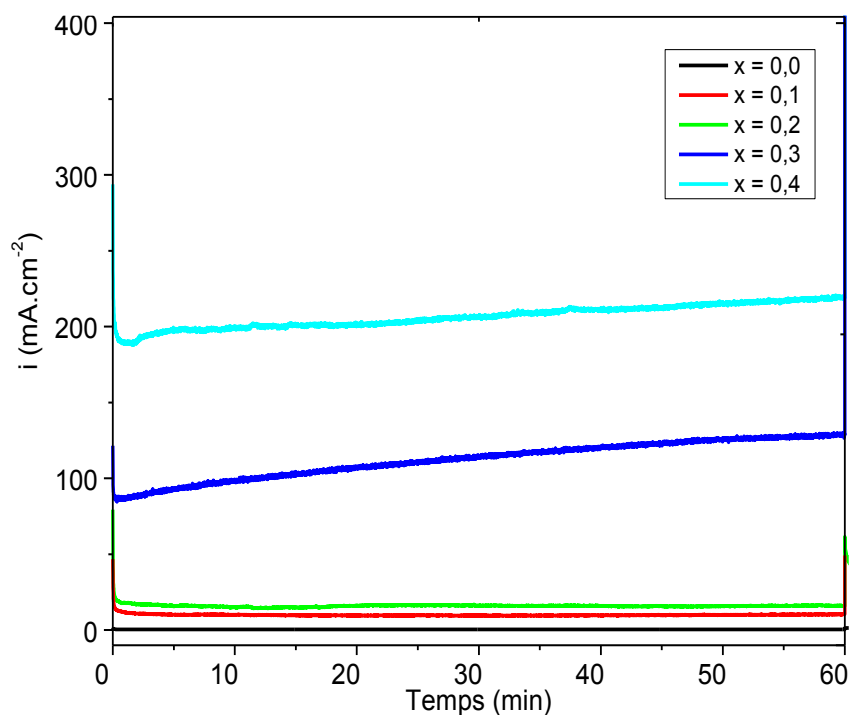


Figure III.37: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 500\text{ mV}$.

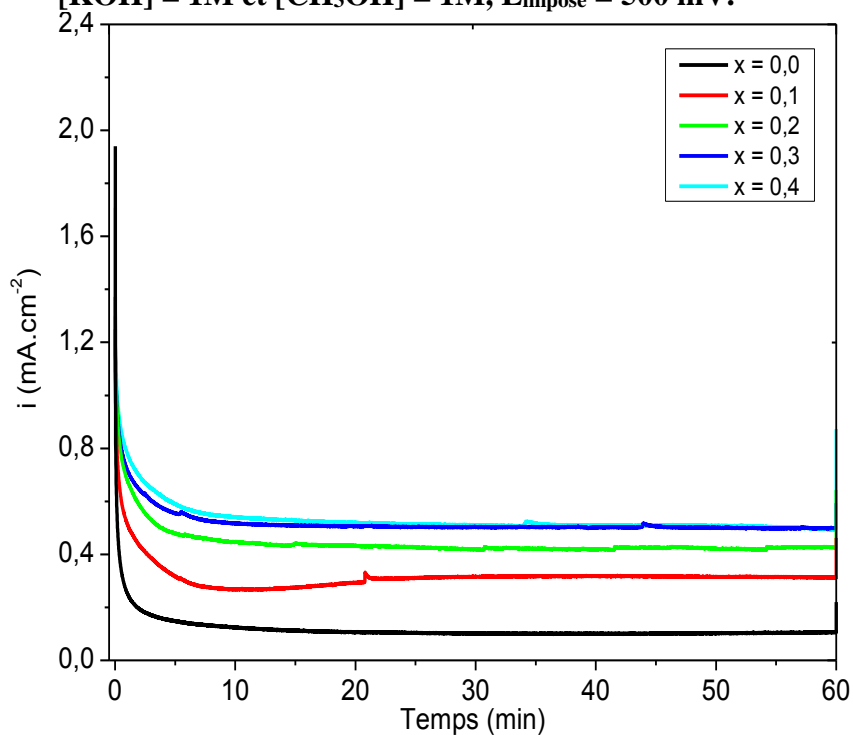


Figure III.38: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 600\text{ mV}$.

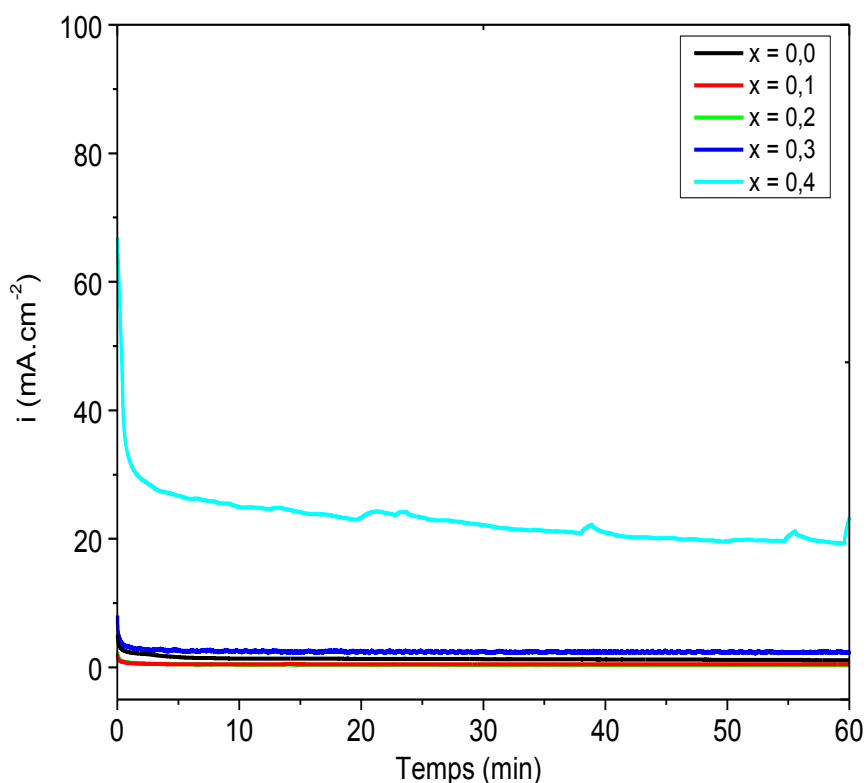


Figure III.39: Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $E_{\text{imposé}} = 700\text{ mV}$.

Nous remarquons que pour toutes les électrodes, la densité de courant varie rapidement durant les premières minutes (chute importante), ce qui peut montrer une variation au niveau de l'interface du solide : la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites interagir avec les substances actives puis la densité de courant se stabilise.

Au cours de ces tests, une grande quantité d'un gaz se dégage en surface des électrodes et aucune dégradation de l'oxyde n'est observée. Cela indique que les électrodes sont stables au moins pendant 60 minutes.

L'activité de l'échantillon $\text{LaCr}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_3$ est dans tous les cas la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

Bibliographie

1. H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, *J. Mater. Sci. Lett* 17 (1998) 785
2. S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, *J. Mater. Sci. Lett* 7 (1988) 457
3. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A.Peña, A.Martínez-Arias, *Catal. Commun.*7(2006) 963.
4. M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
5. N.Yamazoe, Y.Teraoka, *Catal.Today* 8 (1990) 175.
6. Q. Zhang , J. Lu , F. Saito, *Powder Technol.* 122 (2002) 145.
7. M. Alifanti; R. Auer, J. Kirchnerova, F.Thyryon, P.Grange, B. Delmon. *Appl. Catal .B.*41(2003)71
8. V.C. Belessi, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 183.
9. J.Wang, C.B.Ponton, P.M.Marquis, *J. Mater. Sci. Lett.*15 (1996) 658.
10. P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure,J.Eur, *ceram.soc.*24(2004) 2619.
11. M. Kakihana, T. Okubo, “Low temperature powder synthesis of LaAlO₃ through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol”, *J. Alloys Compd.*, 266 129-133 (1998)
12. C. Kuo , C. Wang , T. Chen , G. Chen, I. Hung, C. Shih, K. Fung, “Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation”, *J. Alloys Compd.*,440 (2007)367- 374.
13. René DIDIER, Pierre GRECIAS, *exercices et problèmes de chimie générale spé* 2eédition 1997.

14. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
15. A.K. Adak, P. Pramanik, Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature, *Mater. Lett.* 30 (1997) 269–273.
16. T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results", *Mater. Res. Bull.*, 14 649-659 (1979)
17. N.A.Merino, B.P.Barbero, P.Gränge, L.E. Cadús, "La_{1-x}Ca_xCoO₃ perovskite type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane", *J.Catal.* 231 232 – 244(2005)
18. P.Patnaik, *Handbook of Inorganics Chemicals*, Mc Grow-Hill Editions (2003).
19. H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1690 -1695.
20. Y. Xu, G. Huang, H. Long, "Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylene diaminetetra acetic acid gel route", *Ceram. Int.*, 29 837–840 (2003).
21. M.F. Zawrah, A.B. Shehata, E.A. Kishar, R.N. Yamani, "Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications", *C.R. Chim.*, 14 611-618 (2011).
22. P.Tarte, "Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra "
23. H. I. Hsiang, F. S. Yen and Y. H. Chang, "Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO_3 powders", *J. Mater. Sci.*, 31 2417-2424 (1996)
24. G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, "Preparation of samariadoped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method", *J. Mater. Sci.*, 36 5839-5844 (2001)

25. Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, *Solid State Ionics* 9 (1983) 1001.
26. O. Haas, F. Holzer, S. Muller, J.M. McBreen, X.Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, *Electrochimica. Acta.* 47, 365 (2002).
27. V. Hermann, D. Dutriat, S. Muller, Ch. Comninellis, *Electrochimica. Acta.* 46,365 (2000).
28. N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica. Acta.* 48, 1567 (2003).
29. O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, *Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003)
30. L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23 (2006).
31. W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, *Solid state Ionics* 101– 103 (1997)
32. In M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, *J. Power Sources*, 134(2004), 160.
33. S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.* 142(1995), 148.
34. Y. Matsumoto ,H. Yoneyama and H.Tamura,*J.electronal.chem.*80,155(1977)
35. M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3423.
36. ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 121 (1990)432–440.

Conclusion générale

Conclusion

Dans cette étude, l'objectif de notre travail était consacré à la synthèse par la méthode sol-gel, la caractérisation physicochimique et l'étude du comportement électrochimique, de quelques poudres ayant une structure pérovskite de formule générale $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.0-0.4$. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATG/ATD, FTIR, DRX, MEB, voltammétrie cyclique, chronoampérométrie). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD /ATG), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage de la forme complexe des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 550 °C, de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.

L'étude par diffraction des rayons X, nous a montré la formation d'une phase pérovskite pur avec une structure orthorhombique. Tandis que la cristallinité de la phase de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination, les paramètres de maille (a,b,c), le volume, ajustés par le programme X'Pert-HighScor augmentent avec le taux de cuivre.

Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) réalisés indiquent que les bandes liées au groupement citrique, l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande observée vers 550 cm^{-1} correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Cr-O pour toutes les compositions confirmant la formation de la structure pérovskite.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré que les particules des échantillons sont presque sphériques et la poudre est partiellement agglomérée.

Les oxydes présentent une taille moyenne des cristallites qui augmente avec le taux de cuivre dans la gamme de 40,12 – 60,75 nm.

D'autre part, l'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.4$) dans les deux milieux : la solution KOH (1M) et le mélange de solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M).

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V. Ces résultats montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) ; ainsi que l'intensité des pics cathodiques et anodiques qui augmente lorsque la vitesse de balayage et /ou la teneur de cuivre augmente, dans les deux milieux étudiés. Ils ont confirmé que l'électrode $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ a le meilleur comportement électrochimique pour la réaction de dégagement d'oxygène.

La stabilité chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a été étudiée en suivant la densité de courant en fonction du temps aux mêmes potentiels 500-700 mV par la chrono-ampérométrie. L'activité catalytique de l'échantillon $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ est la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

Résumé :

Différentes poudres précurseurs citrate de chromite de lanthane dopés au cuivre $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) ont été synthétisés par la méthode sol-gel. Après calcination, ses caractéristiques structurales et de surface ont été examinées par diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la phase pérovskite pure. Les résultats de spectroscopie Infrarouge, l'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique indiquent que la phase orthorhombique pure a été obtenue à température supérieure à 800 °C. La structure et la morphologie des échantillons sont caractérisés par des mesures MEB indiquent que les particules ont une forme presque sphérique et sont agglomérées. L'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode à grande teneur en cuivre a une meilleure activité électrocatalytique.

Mots-clés: Oxydes pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, procédé sol-gel, Analyse thermique, spectroscopie infrarouge, Diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

Different citrate precursor powders of lanthanum chromite doped with copper $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) have been synthesized by sol-gel method. After calcination, its structural and surface characteristics have been examined by X-ray diffraction to confirm the formation of the pure perovskite phase. Fourier transform infrared, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis results indicate that the pure orthorhombic phase was obtained at temperature above 800 °C. The structure and morphology of the samples are characterized by SEM measurements indicating that the particles have nearly spherical shapes and are agglomerated. The study of electrochemical behavior shows that the electrode with large copper content has a better electrocatalytic activity.

Keywords : Perovskite, Sol-gel method, Thermal analysis, IR analysis, X-ray diffraction, Electrochemical properties

ملخص:

مختلف السيترات المتحصل عليها LaCrO_3 معوض بنترات النحاس $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) تم تحضيرها بطريقة Sol-gel. بعد التكليل تم فحص الخصائص الهيكلية والسطحية بواسطة الأشعة السينية من أجل التأكد من تشكل طور البيروفسكيت النقي , التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء , التحليل الحراري يشير أن الطور النقي, يبدأ في درجة 800°C. البنية المجهرية للعينات تم دراستها بواسطة المجهر الإلكتروني , تظهر أن الجزيئات تقريبا كروية ومتكتلة. الدراسة الكهروكيميائية تؤكد أن الالكترود الغني بالنحاس لديه أفضل نشاط للتحفيز الكهربائي.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد البيروفسكيت $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, طريقة Sol-gel, الخصائص الحرارية, الخصائص الكهروكيميائية.