



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER – BISKRA
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

N° d'ordre:

Année 2008

Série:.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Option: GENIE CHIMIQUE

Par

Abderezak GUEMACHE

-THEME -

Synthèse et caractérisations d'oxydes mixtes

Soutenu le : 22 / 06 / 2008

Devant la commission d'examen

Mr. BARKAT Djamel	Professeur, Université de Biskra	Président
Mr. OMARI Mahmoud	Professeur, Université de Biskra	Rapporteur
Mr. DJEKABA Salim	Maître de Conférence, Université de Biskra	Examineur
Mr .BELAIDI Salah	Professeur, Université de Biskra	Examineur

**A mon père
A ma femme
A mes enfants (aya et acil)**

REMARCIEMENTS

Ce travail à été effectué au laboratoire du département de biologie de l'université F.Abbes de setif, sous la direction du Professeur M.Omari .Je désir lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir contribué à ma formation .Ses qualités humaines et pédagogique, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsables de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Baraket, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Que Monsieur, S. DJEKABA Maître de Conférence (Université de Biskra), trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur, BELAIDI Salah Professeur (Université de Biskra), qui a bien voulu s'intéresser à ce travail .Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, je remercie vivement tous mes camarades de laboratoire qui ont contribué à l'ambiance quotidienne de ces années d'étude et je n'oublierais pas d'adresser un grand merci à tous les techniciens du département de biologie (UFA.Setif)

Sommaire

Introduction.....	1
Référence.....	4

Chapitre I : bibliographie

I .1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	5
I .2. Structure pérovskite.....	7
I .3. Structure électronique.....	10
I .4. Propriétés conductrices.....	13
I .5. Propriétés catalytiques.....	14
I .6. Propriétés électrochimiques.....	17
I .7. Pile à combustible.....	17
I .7.1. Principe de fonctionnement.....	18
I .7.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	20
I .7.2.1. Le principe de fonctionnement.....	20
I .7.3 . Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC.....	21
I.7.3.1. La cathode.....	21
I.7.3.2. L'anode.....	22
I.7.3.3. L'électrolyte.....	22
I.7.4. Dégagement de l'oxygène.....	23
I.7.5. Réduction de l'oxygène.....	24
I.7.6. Capteurs électrochimiques.....	24
Références.....	26

Chapitre II : Méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $0 < x < 0.3$

II .1. Méthode de préparation.....	28
II .1.1. Réaction à l'état solide.....	28
II .1.2. Procède sol gel.....	28
II .1.3. Méthode de co-précipitation.....	29
II.2. Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales.....	30
II.2.1. Analyse par infrarouge.....	30

II .2.2. Analyse thermo gravimétrique.....	30
II .2.3. Diffraction des rayons X.....	32
II .2.4. Analyse par B.E.T.....	33
II .2.5. Spectrométrie de flamme.....	35
II .3. Dispositifs expérimentaux utilisés en électrochimie.....	36
II .3.1. Composants et principe des techniques	36
II .3.2. La cellule électrochimique de mesure	37
II.3.3. Les électrodes.....	37
II .3.3.1. L'électrode de travail	37
II .3.3.2. L'électrode de référence.....	37
II .3.3.3. L'électrode auxiliaire.....	38
II .3.4. La solution électrolyte	38
II .4. Techniques électrochimiques d'étude	38
II .4.1. Voltammétrie cyclique	38
II .4.2. Spectroscopie d'impédance	39
II.4.3. Courbes de polarisation	42
Références.....	44

Chapitre III : synthèse et caractérisations

III .1. Préparation des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) par voie co-précipitation	43
III .2. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}$ ($0 < x < 0.3$)	44
III .2.1. Spectroscopie infrarouge.....	44
III .2.2. Analyse thermogravimétrie et différentielle (ATG/ATD).....	45
III .2.3. Diffraction des rayons X.....	48
III .2.4. Analyse par B.E.T.....	50
III .2.5. Spectrophotométrie de flamme	51
Références.....	53

Chapitre IV : Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$)

IV.1. Voltammétrie cyclique	54
IV.1.1. L'effet de la vitesse de balayage.....	54
IV.1.2. Allure de la courbe du support platine	56
IV.1.3. Allure des courbes du support de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$).....	57
IV.1.4. Effet de cyclage sur la stabilité de l'électrode préparée par peinture.....	58
IV.2. Impédance électrochimique	59
IV.3. Cinétique des courbes de polarisation.....	65
Références.....	68
Conclusion Générale.....	69

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

A l'heure actuelle, les piles à combustibles des oxydes solides opèrent à l'hydrogène ou à des hydrocarbures, principalement le méthane, partiellement ou complètement converties en gaz de synthèse. Les nouvelles anodes doivent répondre à des critères : elles doivent être stables dans les milieux réducteurs, être compatibles chimiquement avec l'électrolyte, être de bons conducteurs ionique et électronique et posséder de très bonnes activités catalytiques et électro-catalytiques.

Un intérêt croissant a été montré aussi durant la dernière décennie dans les processus de combustion catalytique et depuis, ils sont devenus la voie la plus appropriée pour le contrôle des émissions des oxydes d'azote NO_x et les hydrocarbures non brûlés ainsi comme membranes pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) [1].

Les oxydes type pérovskite qui présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium [1-2].

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions [3].

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

De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stoechiométrie des poudres jouent un rôle très important sur les propriétés intrinsèques des ces matériaux [4-5].

La méthode classique de synthèse dite sèche offre l'avantage d'être simple et peu onéreuse mais nécessite plusieurs traitements à température élevée pour arriver à homogénéiser le produit.

Malgré cela les matériaux obtenus ont de grandes tailles de grains et de faibles surfaces spécifiques [6]. Pour ces raisons nous avons opté pour une méthode de synthèse qui est souvent utilisée dite méthode de chimie douce.

Le travail que nous avons adopté dans ce contexte et porte sur les oxydes à base de manganèse et strontium. Il s'agit en effet de substituer un matériau conducteur essentiellement électrique par un matériau conducteur mixte (conducteur électronique et ionique de l'oxygène). Ceci permettra d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode de manière générale.

Notre travail consiste alors à étudier le comportement électrocatalytique de l'oxyde pérovskite substituée $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ comme un nouveau matériau d'électrode vis à vis des réactions de réductions et de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, ainsi un rappel sur les électrodes à oxygène.

Le chapitre II décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $0 < x < 0.3$ à savoir : thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie structurale, surface spécifique, électrochimiques.

Le chapitre III est consacré à la synthèse et à la caractérisation des échantillons $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$). La méthode de préparation est obtenue par voie de coprécipitation. La caractérisation essentielle est menée par analyse thermique, puis par absorption au rayon infrarouge. La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (RDX). Par la technique BET on va mesurer la surface spécifique. L'analyse chimique par spectroscopie de flamme.

Le chapitre quatre étudie le comportement électrochimique des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) par voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance, ainsi la cinétique des courbes de polarisation.

Références

- [1] R.L. Garten, R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, in : G. Ertl, H. Knozinger, J. Wertkamp , Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.4, VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [2] L.G. Tajuca, J.L.G. Fierro, Adv. Catal.36 (1989)237.
- [3] L.Simonot, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. B 11 (1997) 167.
- [4] P. Barbero, J. A. Gamboa, L.E. Cadus, Appl. Catalys. B, 65 (2006).
- [5] L.P. Rivas-Vasquez, J.C. Rendon-Angeles, J.L. Rodriguez-Galicia, C.A. Gutiérrez-Chavarria, J.J. Zhu, K. Yanagisawa, J. Europ. Ceram. Soc., 26(2006) 81-88.
- [6] S.Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, C.R. Chimie 8 (2005) 219-227.

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

La famille des manganites à valence mixte englobe les composés correspondant à la formule chimique suivante ($A_{1-x}B_x MnO_3$) ou en générale, A est une terre rare trivalente et B est un cation alcalino-terreux divalent, a été étudié pour plus de 50 années.

Si on considère par exemple la terre rare La et le cation Ca, on peut voir l'oxyde à valence comme une solution solide entre les composés $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$. Si on introduit les valences de ces composés, leur formule s'écrivent alors $La^{3+} Mn^{3+} O_3^{2-}$ et $Ca^{2+} Mn^{4+} O_3^{2-}$.

Une solution solide entre ces deux composés forme un composé à valence mixte $(La_{1-x}^{3+} Ca^{2+} Mn^{3+}_{1-x} Mn^{4+}_x) O_3^{2-}$.

Les cations entraînent la variation des propriétés physique, telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement catalytique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- Les pérovskites : des oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- Les spinelles : les oxydes de formule AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formes des cations A^{2+} et B^{3+} cas (Co_3O_4) et des spinelles formes des cations A^{4+} et B^{2+} ($MnCo_2O_4$).
- Les pyrochlores : de formule $A_2 B_2 O_7$ ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4 ex : $Bi_2Rt_2O_7$, $La_2Zr_2 O_7$.

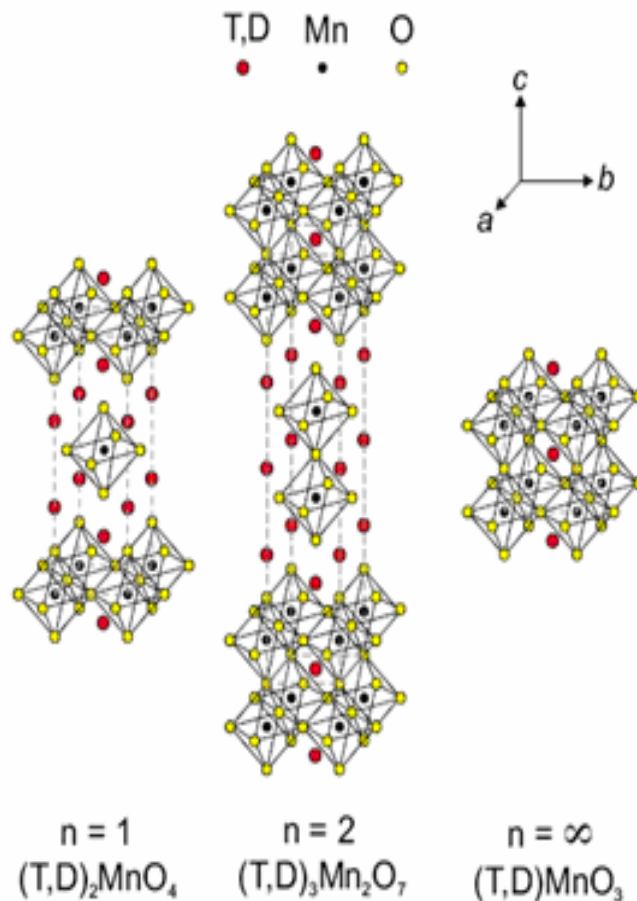


Figure 1 : La structure cristalline des phases de Ruddlesden-Popper

Leurs traits généraux comme structure du cristal, et leurs propriétés magnétiques et résistivité électriques et catalytiques étaient étudiées par Santen et Jonker tôt dans les années cinquante [1,2].

Zener a proposé un mécanisme d'interaction et de rotation de l'électron, appelé double échange, qui explique la simultanéité du métal- isolant et les transitions du ferromagnétisme [3]. La magnéto-résistance de manganites a été observée en 1954 par Volger [4].

Les propriétés caractéristiques de manganites, et la forte corrélation entre la structure électronique et les phases magnétique, la plupart de ces propriétés sont élaborées directement par le rapport des ions Mn^{3+}/ Mn^{4+}

Les composés du parent aiment LaMnO_3 ou CaMnO_3 qui englobent seulement les atomes Mn d'une valence seule, séparent et anti-ferromagnétique. Quand on mélange l'ensemble cependant (par exemple $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), l'état moulu devient ferromagnétique et guide pour $0.2 < x < 0.5$.

I.2. Structure pérovskite

Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent en une structure de type pérovskite. Pour cette structure, de forme générique ABO_3 dans le cas des oxydes, le réseau de Bravais des sites B est cubique simple, les ions oxygène occupent les milieux des arêtes et le cation A le centre du cube. Le site B est donc occupé par un ion de coordination octaédrique, le manganèse dans le cas des manganites.

Dans cette structure pérovskite, les cations manganèse sont coordonnés par 6 oxygènes, formant ainsi les octaèdres MnO_6 typiques des manganites (figure 2).

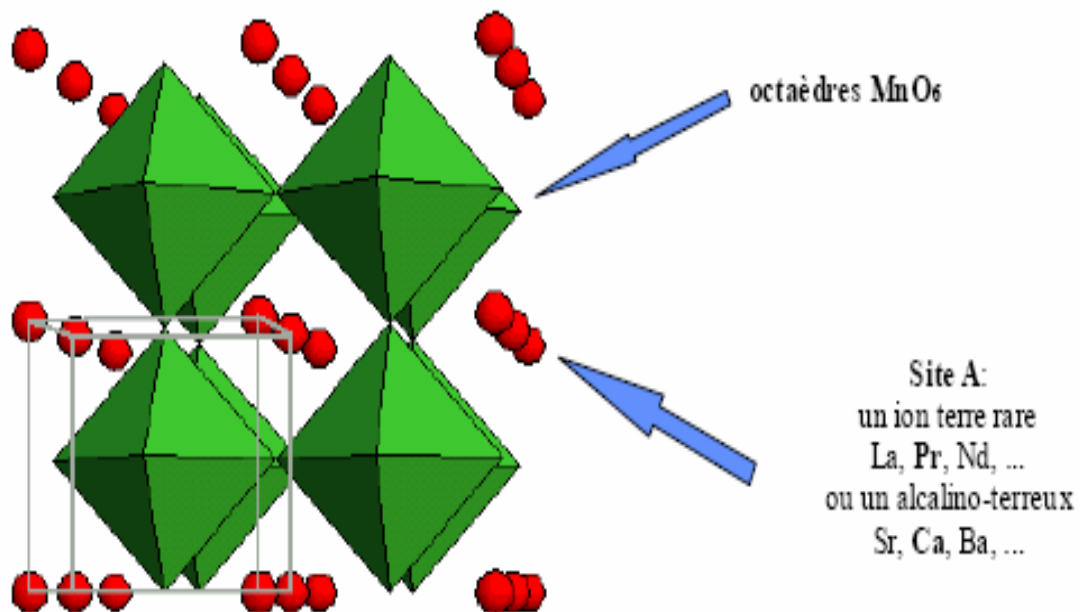


Figure 2 : Structure pérovskite AMnO_3 idéale

La stabilité de ce type structural est gouvernée par l'inégalité : $0,75 < t < 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{(r_{A,B} + r_O)}{\sqrt{2} (r_{Mn} + r_O)}$$

dans laquelle r_A et r_B sont les rayons ioniques cationiques et r_{Mn} le rayon anionique.

Pour la valeur idéale $t = 1$ (et proche de 1), la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif $AMnO_3$ par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de 4Å et correspond à la distance M-O-M.

Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix, d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie quand la température diminue et éventuellement d'une augmentation de la multiplicité de la maille.

Outre une diversité chimique étendue, la structure pérovskite peut présenter de grandes variations de stoechiométrie par formation de divers types de défauts. Pour des concentrations faibles en défauts, la non-stoechiométrie dans les pérovskites peut être interprétée en terme de défauts ponctuels [5], lacunes cationiques sur les sites A et/ou M, et plus fréquemment les lacunes sur le sous-réseau anionique. Lorsque la concentration en défauts augmente, la non-stoechiométrie peut être « accommodée » par une mise en ordre des défauts afin de minimiser l'énergie de réseau [6].

L'établissement d'un ordre à longue distance (défauts étendus) peut engendrer de nouvelles structures dont :

- Les pérovskites non-stoechiométriques AMO_{3-y} [7].
- Les pérovskites « feuilletées » : phases de Ruddlesden-Popper [8].

La structure cubique idéale des pérovskites n'est stable que si le rayon ionique r_A et r_B sont respectivement supérieur à 0.9 et $0.51A^\circ$. Cette structure peut être modifier par substitution partiel de A' par $(A_{1-x}A'_xBO_3)$ ou de B ($AB_{1-x}B'_xO_3$), A et B sont des cations bivalents, le réseau peut se déformer en hexagonale, orthorhombique, rhomboédrique [9].

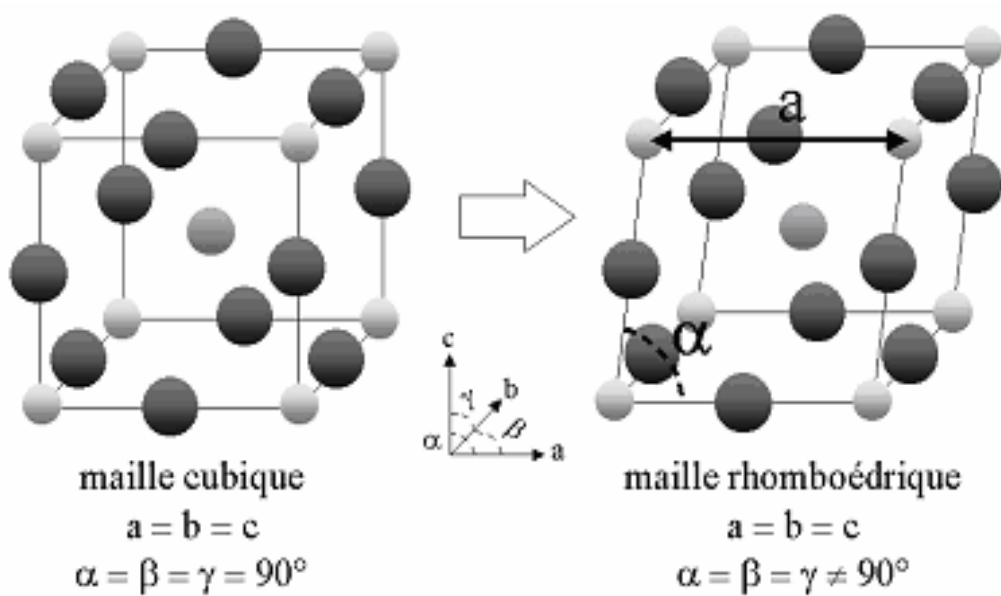


Figure 3 : Déformations de structure idéale des perovskites

I.3. Structure électronique

Les manganites à valence mixte possèdent un cation Mn entouré d'un octaèdre d'oxygène dont nous avons vu précédemment qu'il pouvait être dans un état de valence III ou IV.

Si on suppose une structure idéale perovskites cubique, l'ion Mn est dans un champ cristallin Cubique créé par l'octaèdre d'oxygènes. Dans un champ cristallin cubique, les 5 niveaux 3d du Mn ne sont plus dégénérés (figure 4)

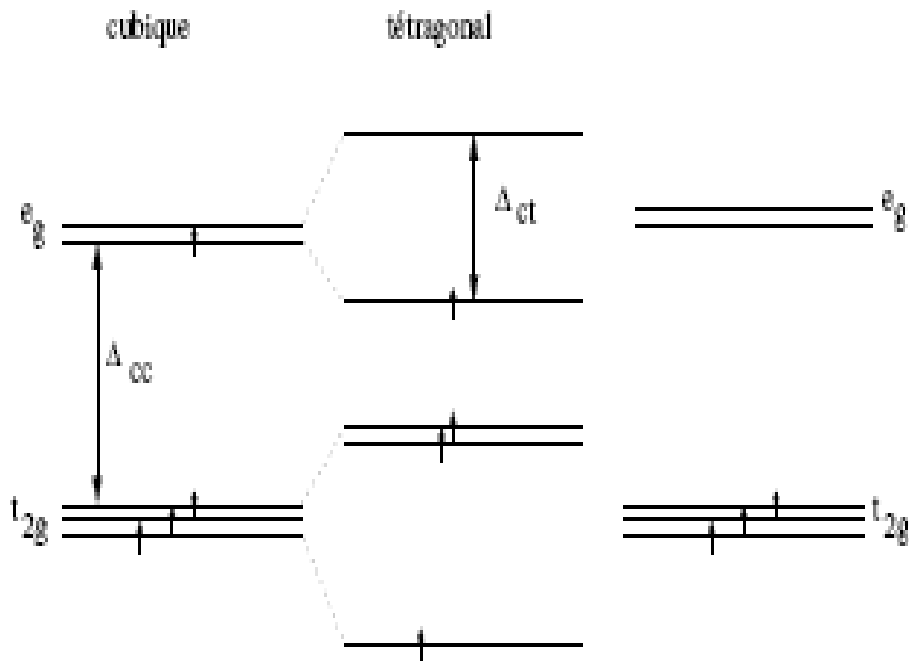


Figure 4 : Représentation schématique des niveaux électroniques du manganèse

Dans un environnement cubique et tétragonal et des états de spin des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , où est l'énergie Δ_{cc} de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique, Δ_{ct} est l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin tétragonal.

Il y a une levée partielle de dégénérescence en 2 sous niveaux e_g et t_{2g} , l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique est notée (Δ_{cc}). Les 3 orbitales t_{2g} pointent entre les oxygènes contrairement aux orbitales e_g qui pointent vers les oxygènes. A cause de la répulsion électrostatique, le niveau t_{2g} se trouve en dessous du niveau e_g . Les ions manganèses ont en général un état haut spin, ils se conforment donc à la première règle de Hund et maximisent leur état de spin, c'est-à-dire qu'il existe une énergie JH de levée de dégénérescence entre les orbitales \uparrow et \downarrow qui est plus importante que l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique Δ_{cc} .

L'ion manganèse trivalent Mn^{3+} possède 4 électrons $3d^4$ donc une configuration électronique $t_{2g}^{\uparrow 3}e_g^{\uparrow 1}$ de spin $S = 2$, l'ion manganèse quadrivalent Mn^{4+} est $3d^3$, $t_{2g}^{\uparrow 3}$ de spin $S = 3/2$.

Dans un environnement tétragonal, la symétrie baisse et certaines dégénérescences sont levées, les niveaux e_g sont alors séparés en deux sous niveaux séparés d'une énergie Δ_{ct} .

L'ion Mn^{3+} ayant un seul électron dans l'orbitale e_g , la configuration la plus stable est un Octaèdre légèrement tétragonal. On appelle cet effet, l'effet Jahn-Teller.

L'énergie gagnée par cet abaissement de symétrie est linéaire en déformation, et l'énergie perdue de type élastique est quadratique en déformation donc la position d'équilibre correspond toujours à une distorsion.

Par contre le caractère statique ou dynamique n'est pas prédit, un fort effet Jahn-Teller statique est observé dans la structure de LaMnO_3 , les octaèdres d'oxygène sont distordus et tournés par rapport à leur position idéale.

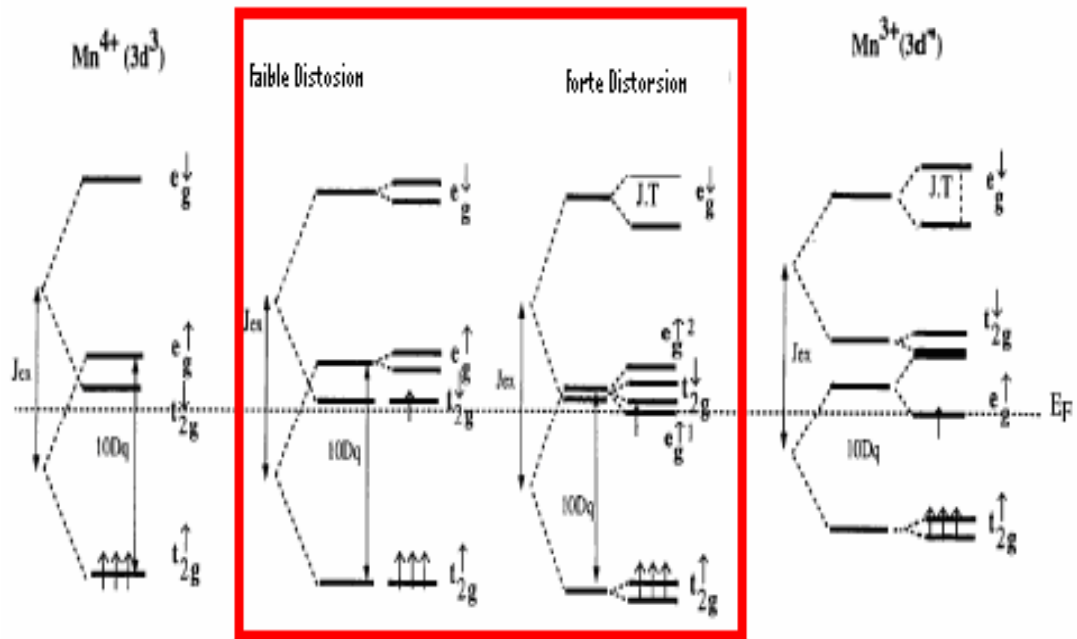


Figure 5 : Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} par l'effet Jahn-Teller

Un modèle purement ionique ne permet pas de décrire les propriétés magnétiques du manganèse. Les ions manganèses étant séparés par les oxygènes, il n'existe pas d'interaction directe entre deux ions manganèses plus proches voisins mais il y a une forte hybridation. Des orbitales 3d du manganèse avec les orbitales 2p de l'oxygène [10].

L'hybridation de ces orbitales est à la base de l'existence d'interactions indirectes par l'intermédiaire de l'oxygène, notamment, le super échange [11] et le double échange [12].

I.4. Propriétés conductrices

Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stoechiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques).

On peut classer les semi-conducteurs comme :

- Semi-conducteurs de type n : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons
- Semi-conducteurs de type p : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

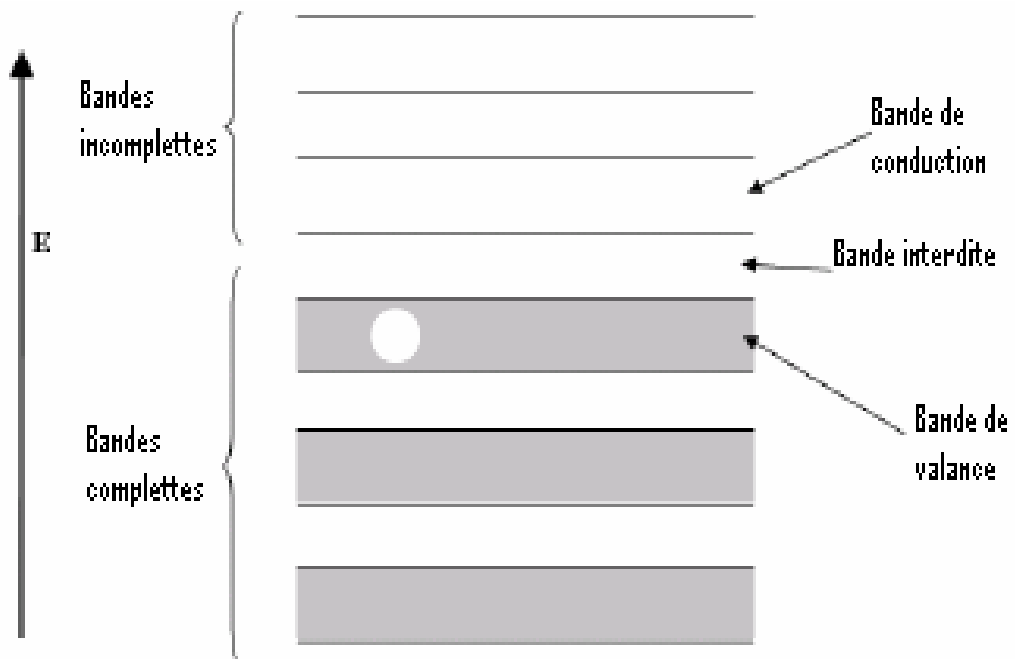


Figure 6 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur

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

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [13]. Elles ont révélé un rôle électrocatalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

Néanmoins la substitution par des éléments alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba) modifie la conductivité et peut l'augmenter d'une manière très considérable, par exemple la conductivité de LaMnO_3 pur est inférieure à $10^{-4} \Omega^{-1}$.

I.5. Propriétés catalytiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensibles au choix des structures cristallographiques (pérovskite comme structure de base ou structure étudiées).

Notre choix de la pérovskite est en partie justifié par le fait qu'un nombre croissant de composés adoptant cette structure présentent des applications industrielles. La matrice ou la couche de catalyseur est généralement constituée d'une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeille ou une autre structure céramique matricielle conçue pour offrir une surface maximum de support pour le catalyseur. Le matériel actif est déposé sur ce support d'une façon qui permet de garder une grande surface active.

Dans le phénomène d'oxydation catalytique l'oxygène fixé dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués. Le mécanisme du phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présente sur la surface (chimiosorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimiosorbe ou en phase gazeuse.

Si on parle d'un réactant qui existe dans la phase gazeuse, il peut être en interagissant directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien le réactant peut aussi être adsorbé avant de réagir avec l'oxygène (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Arai et ses collaborateurs [14] ont étudié les pérovskites de type LaBO_3 et des systèmes partiellement substitués $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$. Ils ont trouvé que LaCoO_3 a une activité comparable à celle du catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ si on considère une conversion de 50%. Une température de 518 - 525°C est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur (conditions : conversion 50% vitesse spatiale 45000-50000h⁻¹, LaMnO_3 (579°C) et LaFeO_3 (571°C) ont aussi des bonnes activités.

McCarthy et ses collaborateurs [15] ont trouvé pour l'oxydation du méthane, que l'activité décroît dans l'ordre suivant $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Le groupe de Arakawa [16] a étudié l'activité des pérovskites de type LnCoO_3 (ou Ln est un atome de la série de La à Eu) dans la réaction d'oxydation du méthanol. L'ordre de l'activité catalytique $\text{Sm} > \text{Eu} > \text{Nd} > \text{La}$. Les différences remarquées sont attribuées au fait que les rayons atomiques des ions des métaux de la série du lanthane varient suffisamment pour faire aussi modifier les dimensions de la maille élémentaire du cristal. Ces modifications produisent des variations dans les interactions Ln-O et M-O.

L'optimisation de l'activité catalytique des oxydes mixtes est abordée aussi dans la littérature par le changement de l'ion du métal de transition dans la formule ABO_3 . Les résultats sont plus prometteurs que dans le cas des changements des métaux de la série lanthane (A dans la formule). L'échange partiel de l'ion de la série du lanthane avec Sr^{2+} comme dans la formule $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)$, produit aussi des changements favorables très importants de l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures.

Janenicke et Chuah [17] ont publiés aussi des résultats similaires pour l'oxydation de CO sur $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Zhang et autres [18] ont conclu que l'oxyde mixte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ supporté sur aluminate de lanthane est plus active que le catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ dans l'oxydation du CH_4 (à une température de 600°C).

Les substitutions des ions La^{3+} par Sr^{2+} et Mn^{4+} par Co^{4+} conduisent à la modification de la structure cristalline des pérovskite et aussi l'augmentation de leur activité catalytique .

Les pérovskites contenant Co présentant la meilleure performance surtout quant l'ion de la série du lanthane est partiellement échange avec du Sr et quand le rapport d'échange se situe dans la gamme 0.2 - 0.4.

Le premier exemple correspond à la catalyse hétérogène appliquée à l'automobile .Le catalyseur doit à la fois réduire les oxydes d'azote ,oxyder le CO et les hydrocarbures non brûlés en gaz « non toxique »(N_2 , CO_2 , H_2O).

Depuis 1981 les catalyseurs aptes à effectuer simultanément ces deux types de réactions sont des catalyseurs dites « trois voie »

- La phase active est constituer de métaux nobles (Pt, Rh, Pd) déposés sur un support généralement de type oxyde, le plus souvent l'alumine éventuellement modifiée par l'ajout d'un autre oxyde (le baryte).
- Les catalyseurs doivent présenter une bonne stabilité vis -à- vis du frittage thermique et de l'empoisonnement dû aux impuretés (Pb, S) contenues dans l'essence et les huiles moteur.
- Les améliorations recherchées résident en une meilleurs résistance au frittage et à l'empoisonnement ainsi qu'en diminution du coût de revient du pot catalytique, cette diminution n'est réalisable que s'il est possible d'augmenter à température élevées des catalyseurs actuels.

Ainsi beaucoup de recherches sont orientées vers l'étude des catalyseurs de substitution à base d'oxydes métallique, tant vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures [19], que vis-à-vis de la réduction d'oxydes d'azote [20].

L'utilisation d'oxyde des métaux de transition à structure pérovskite tel que LaCoO_3 en tant que catalyseur pour automobile à été proposer par Libby et al [21].

I.6. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins [22].

Elles ont révèlées un rôle électrocatalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l'O₂ à température ambiante.

Ces travaux ont signalé que le comportement électrocatalytiques de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électrique du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrons, d'une part, et le taux de recouvrements entre les orbitales **d** du métal de transition constituent le site d'adsorption et celle de l'atome d'oxygène et de la substance électroactive doit être élevé d'autre part.

I.7. Pile à combustible

Ces piles sont des générateurs électrochimiques convertissent sans combustion direct des gaz (H₂, CH₄ H₂) en électricité, chaleur eau et gaz carbonique .Elles se composent d'un électrolyte et de métaux d'interconnexion. Le combustible, est oxyde à l'anode par les ions O²⁻ produits par la réduction de l'oxygène gazeux à la cathode. Les piles à combustibles à l'électrolyte solide travaillent à température comprise entre 600 et 1000 C°.

De nombreuses recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxyde de structure pérovskite en tant que cathode (La_{1-x}Sr_xBO₃) (B = Mn, Fe, Co) [23]. Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide [24].

Le meilleurs compose à l'heure actuelle, dont les performance égale celle de la cerine à base température est $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ [24].

Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporte ci-dessous. Il représente un cœur de pile cathode/électrolyte/anode (note C-E-A).

I.7.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible fut mis en évidence en 1839 par Sir William Grove, juriste à la royale institut de Londres. Il étudia ce qui se révélera être un précurseur de ce type de générateur électrochimique. Il était constitué de deux électrodes de platine placées l'une dans une atmosphère d'oxygène, l'autre dans une atmosphère d'hydrogène. Elle était reliées entre elles par un électrolyte liquide, ici de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). Le but était de réaliser l'électrolyse de l'eau «à l'envers», c'est-à-dire récupérer l'énergie de la réaction chimique suivante entre l'oxygène et hydrogène sous forme d'électricité.



A la différence des procédés classiques de production d'électricité, le principe de la pile à combustible ne repose pas sur la conversion direct d'énergie mécanique en énergie électrique, mais sur la conversion direct d'énergie chimique. Une pile combustible est constituée de plusieurs cellules électrochimiques sont le siège d'une réaction d'oxydoréduction comparable à celle de l'électrolyse inverse de l'eau citée plus haut. La réaction était exothermique, il y a en plus un dégagement de chaleur.

Dans une cellule élémentaire de pile à combustible, contrairement aux piles électriques classique, l'oxydant et le réducteur sont apportés en continu. Il y a renouvellement des réactifs. Les électrodes ne sont pas donc pas consommées.

Il existe cinq grands types de piles à combustible, différenciées essentiellement par l'électrolyte utilisé dans chacune d'elles :

- Les piles à électrolyte polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- Les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- Les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxid Fuel Cells)

Tableau 1: Différents types de piles à combustible

Type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane échangeuse H ⁺	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ KCO ₃ dans LiAlO ₂	Céramique oxyde solide
Température fonctionnement (°C)	60-90	80-100	160-220	600-700	600-1000
Porteurs de charge	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Rendement	50-60%	40-50%	40%	50%	70%

Le tableau 1 présente quelques une des principales caractéristiques des différents types de piles. Tous ces types de piles exploitent le même principe de fonctionnement, mais de par les différents électrolytes utilisés présentent en conséquence des différences importantes au niveau des matériaux constitutifs, des porteurs de charges, des températures de fonctionnement et des rendements.

I.7.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

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

I.7.2.1. Le principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté dans la figure 7. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air) du côté de la cathode.

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions O^{2-} .

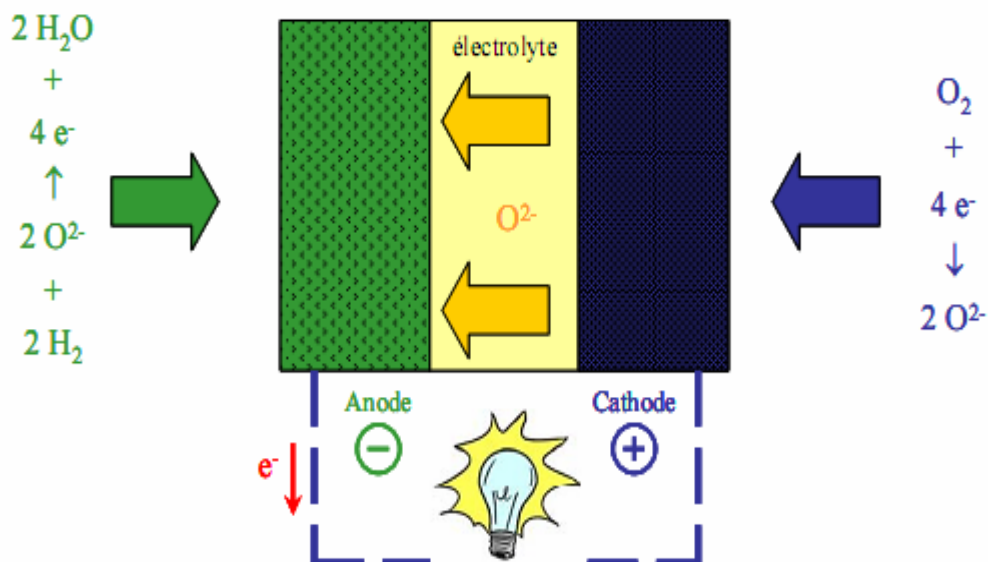
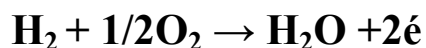
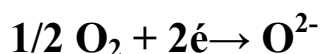


Figure 7 : Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC

Une cote anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les O^{2-} provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de H_2 selon la réaction :



Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte). Selon la réaction :



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



Cette équation est précisément l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, au lieu de nécessiter de l'électricité pour casser les molécules d'eau en oxygène et hydrogène, la pile à combustible fait réagir les deux gaz pour former de l'eau et permet de récupérer l'énergie restante sous forme d'électricité. Dans une telle configuration, la pile ne dégage que de l'eau d'où son intérêt comme source d'énergie non polluante.

1.7.3. Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC

1.7.3.1. La cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène qui diffuse ensuite à l'état d'ions O^{2-} à travers l'électrolyte. Cette double propriété (conducteur électrique et catalyseur de la réduction de l'oxygène) est assurée le plus couramment par des oxydes de structure pérovskite tels le manganite de Lanthane dopé au strontium (La, Sr) MnO_3 . La conductivité électrique provient de la valence mixte du manganèse Mn^{3+}/Mn^{4+} [25].

I.7.3.2. L'anode

Plusieurs contraintes régissent le choix d'une anode. Tout d'abord, celle-ci est en contact avec le combustible, elle doit donc être stable en milieu réducteur. Elle doit de plus présenter une porosité élevée afin de permettre le passage du combustible jusqu'à l'électrolyte, afin que celui-ci puisse réagir avec les ions oxydes en provenant. Elle doit aussi évacuer la vapeur d'eau formée.

Après le platine de Sir Grove, des anodes en nickel ont été utilisées. A l'heure actuelle, le matériau le plus couramment utilisé est un cermet (céramique métallique) de type nickel dispersé sur de la zircone stabilisée. Sa composition chimique proche de celle de l'électrolyte (si celui-ci est en YSZ) permet de limiter la réactivité entre ces deux constituants. Afin d'augmenter le pouvoir catalytique de cette électrode, des catalyseurs tels que le ruthénium peuvent être ajoutés [26].

I.7.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte doit jouer le rôle d'un isolant électronique au cœur de la pile et doit être conducteur ionique par O^{2-} qui diffusent de la cathode vers l'anode. Le matériau choisi doit aussi être stable dans une large gamme de pressions partielles (1 atm et 10^{-5}). L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium. YSZ (Yttria stabilised Zirconia)[27].

I.7.4. Dégagement de l'oxygène

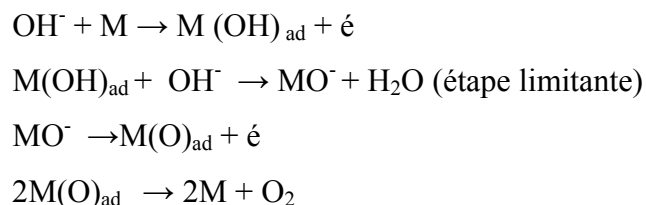
Les pérovskites $AA'BO_3$ ($A = La, Nd, B = Co, Mn, Ni, A' = Sr, Ca, Ba$) constituent une famille d'oxydes mixtes qui présentent de bonnes propriétés électrocatalytiques pour les réactions de dégagement et de réductions de l'oxygène.

Matsumoto et al [28-29] ont réalisé des études systématiques sur une série d'oxydes de différents métaux de transition [Mn, Co, Fe, Cr ; Ni]. Les résultats de ces travaux démontrent le rôle principal, en tant que site actif pour l'adsorption des ions OH^- que joue le métal de transition dans l'électroactivité de l'électrode vis-à-vis du dégagement de l'oxygène, sur la base de la théorie des orbitales moléculaires.

Bockris et al [30] ont montré que les interactions possibles entre le métal de transition à la surface de l'oxyde et les espèces OH se font par recouvrement axial entre les orbitales pour former une liaison. Les résultats expérimentaux relatifs au dégagement de l'oxygène sur les oxydes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($M = Co, Fe, Mn$) publiés par les mêmes auteurs [31] montrent une variation linéaire en fonction du taux de substitution (x varie entre 0 et 0.4) et des courants, d'ordre de grandeur relativement plus grand, sont obtenus pour les cobaltites.

Les cobaltites de types $La_{1-x}A'_xCoO_3$ ($A' = Sr, Ba$) ont été étudiées également par Matsumoto et al. Les résultats montrent que les composés possédant la meilleure activité électrocatalytique sont $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ avec $x = 0.2$ et surtout $x = 0.4$. Des pentes de Tafel de 65 mV/décade et un ordre de 1.8 par rapport à OH^- ont permis de suggérer un mécanisme d'adsorption électrochimique et de désorption (étape limitante de vitesse) de l'espèce OH.

Selon les étapes suivantes :



Où le site actif M est un ion cobalt en surface de l'oxyde.

Des oxydes similaires de manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ utilisés en tant qu'électrocatalyseurs pour le dégagement de l'oxygène montrent que leur activité électrocatalytique augmente avec la teneur de strontium.

I.7.5. Réduction de l'oxygène

Il a été établi que l'électroréduction de l'oxygène en milieu alcalin se produit par le mécanisme suivant :



Des études qualitatives effectuées par Meadowcroft [31] sur des électrodes de cobaltites de lanthane sous forme de pastilles ont montré que l'électrode de composition $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ est le meilleur électrocatalyseur vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu KOH 5 M.

De même Kudo et al [32] en préparant deux types d'électrodes poreuses de $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$), compactées sur des grilles de nickel, ont examiné la réaction de réduction de l'oxygène et ont observé une meilleure performance de l'oxydes $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Pour la série $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ et $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ pour $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ une bonne stabilité chimique de cette dernière série a été signalée.

I.7.6. Capteurs électrochimiques

Un capteur électrochimique est une cellule que l'on implante au sein du milieu à étudier, il s'établit alors un transfert de charge entre les espèces chargées présentes dans le milieu et le capteur.

Les variations résultantes d'énergie libre à l'interface, suite à une modification de la teneur de ces espèces, sont détectées par le capteur et transmises à la chaîne de mesure sous forme d'un signal électrique.

Parmi les capteurs ampérométriques permettant la mesure d'un gaz dissous dans un liquide, l'électrode la plus utilisée à l'oxygène, connue sous le nom d'Electrode de Clark.

Certains oxydes à structure pérovskite peuvent être utilisés en tant capteurs d'oxygène ou d'hydrogène [33].

Le principe de ce type est basé sur le changement de conductivité électrique dû à l'absorption ou à la désorption d' O_2 , et H_2 .

Ces capteurs sont notamment utilisés pour le contrôle du rapport combustible/air lors de la combustion d'hydrocarbures. Les oxydes semi-conducteur utilisés dans ce type de système doivent présenter une bonne stabilité à la fois à haute température et en milieu réducteur.

Références

- [1] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397
- [2] J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3686
- [3] M.H. Whangbo, R. Hoffmann. *Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6093
- [4] Programme CAESAR, J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*, 1998,
- [5] J. K. Burdett, « *Chemical Bonding in Solids* »,
- [6] J.M.de Teresa, M.R.Ibarra, P.A.Algarabel, C.Ritter, C.Marquina, J. Blasco, J.Garcia, A.del Moral, and Z.Arnold.Evidence for magnetic polarons in the magneto resistive perovskites. *Nature* 386,256 (1997).
- [7] J. Smit. The spontaneous Hall effect in ferromagnetic .*Physica* 24, 39 (1958).
- [8] T. Kimura and Y. Tokura. Layered. Magnetic manganites .*Annu.Rev.Mater.Sci.*30, 451 (2000).
- [9] J. M. D. Coey, M. Viret, and Von Molnar. Mixed-valence manganites. *Advances in physics* 48,167(1999).
- [10] Pellegrin, E. ,Tjeng, L.H.,De Groot, F. M .F ., Hesper, R., Sawatzky G.A., Moritomo, Y.,et Tokura,Y.1997.Soft x-ray magnetic circular dichroism study of the colossal magnetoresistance compound $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.*Journal de physique iv*,7(c2),405-408
- [11] Goodenough, J.B.1955.Theory of the role of covalence in the perovskite -type manganites .*Physical Review*, 100,564.
- [12] Zener, 1951, Anderson & Hasegawa, 1955, De Gennes, 1960.
- [13] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Journal of applied Physics*, 2001.90(7):p.3471-3475.
- [14] Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T. (1986), Catalytic Combustion of methane over various perovskite Type Oxides, *App.Cata.*, 26(1-2), pp.265-276
- [15] McCarty, J., and Wise, H (1990), *Catal.Today*, 8, pp.231-248
- [16] Arakawa, T., Ohara, N., Kurachi, H., and Shiokawa, J. (1985), catalytic Oxidation of Methanol on LnCoO_3 (Ln = La-Eu) perovskite oxides,*J. Coll.Inter.sci.*,108(2),pp.407-410
- [17] Jaenicke, S., et Chuah, G .K.(1992), Catalytic carbon Monoxide oxidation over Lanthanum strontium manganate($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) at High Carbon Monoxide partial Pressures ,*Ber .Busenges .Phys.Chem*;96(1);pp. 1-9

- [18] Zhang, H. M., Teraoka, J., Yamazoe, N.(1989),effects of Preparation methods on the Methane combustion Activity of Supported manganese Oxide (Mn_2O_3) and Lanthanum manganese Oxide ($LaMnO_3$) Catalysts ,Catalysis today ,6(1-2),pp.155-162
- [19] Wachowski, L. (1986) , Decomposition of 2-propanol over Binary oxides with perovskite-type structures, surf .Coat.technol, 29, p.303
- [20] Voorhoever, R. J .H., Johnson, D .W. Jr., Remeika, J., Gallagher, P.K.(1977),perovskite oxides: Materials science in catalysis,science,195,pp.827-833
- [21] Libby W .H.1971
- [22]Y. Matsumoto E. Sato Electrochem. Acta, 24,421(1979)
- [23] The electrochemical proceedings SOFC V1997
- [24] Nitdorit T. et Misono M., J .Catal.93, 459,1985
- [25] E.Ivers-Tiffé, A.Weber et al.(2001). “Materials and technologies for SOFC components”Journal of the European Ceramic Society 21 :1805-1811.
- [26] O.Yamamoto (2000) “Solid Oxide fuel cell:fundamental aspects and prospects” Electrochimica acta 45 : 2424-2435.
- [27] Pvernoux, M. Guillodo et al.(2000) “Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cell “solid State Ionics 135 :425-431
- [28] Matsumoto et al ,AmCeram.Sco.60(1977)28.
- [29] Nitdorit T. et Misono M., J .Catal.93, 459,1985
- [30] J.O’M Bockris, T. Otagawa.J. Electrochem. soc., 131,990(1984)
- [31] D B .Meadowcroft, Nature, 226(1970)847.
- [32] T.Kuto, H. Obayashi et M. Yoshida, J.Electrochem.soc. , 124(1977)321.
- [33] IWahara H., Yajim T., Hibino H. Ozaki K et Suzuki H., Solid State Ionics 61,65,1993

Chapitre II

Méthodes de préparation et de caractérisations
physico-chimiques des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
 $0 < x < 0.3$

II.1. Méthodes de préparations

Les propriétés électrocatalytiques des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir.

Il existe deux grandes voies de fabrication des poudres : la voie solide et la voie liquide.

II.1.1. Réaction à l'état solide

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé. Il repose sur la réaction à haute température d'un mélange d'oxydes ou de carbonates pulvérulents, appelée chamottage par les céramistes.

Deux étapes sont essentielles dans ce type de synthèse [1, 2].

- La germination, c'est-à-dire la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de la matière à travers cette nouvelle phase.

Ce procédé de fabrication est très économique. Les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète.

II.1.2. Procédé sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseur en solution. Les matières premières sont les alkoxydes (organométalliques) de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl.

Cette technique met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel [1], [3, 4].

Les paramètres influençant la synthèse sol-gel :

- ✓ La nature du métal (charge, coordinence)
- ✓ La nature du solvant
- ✓ La catalyse acido-basique
- ✓ Le temps de réaction

Mais, ce procédé est coûteux et difficile à réaliser.

II.1.3. Méthode de co - précipitation

La méthode de synthèse par co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs [5] utilisent 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 hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stoechiométrie, 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.

II.2. Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales

Nombreuse techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisés les méthodes suivantes.

II.2.1. Analyse par infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour identification des groupements fonctionnels. Des bandes spectrales sont divisées en proche infrarouge ($10000-4000\text{ cm}^{-1}$) et en infrarouge lointain ($400-50\text{cm}^{-1}$).

Cette technique peut donner des renseignements sur des particules de vibration cation-oxygène, de la forme de liaison **d**.

Tous les échantillons ont été analysées par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier(FTIR) sur un spectromètre PYE UNICAM 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 (1/200 en poids).

II.2.2. Analyse thermogravimétrie et différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermique permet d'étudier, en fonction du temps ou de la température. Le comportement thermique de tout matériau minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée.

L'analyse thermogravimétrie (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de la matière entre l'échantillon et son environnement.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la différence

de la température entre l'échantillon et la référence thermiquement inerte, et renseigne sur la transformation énergétique de la matière.

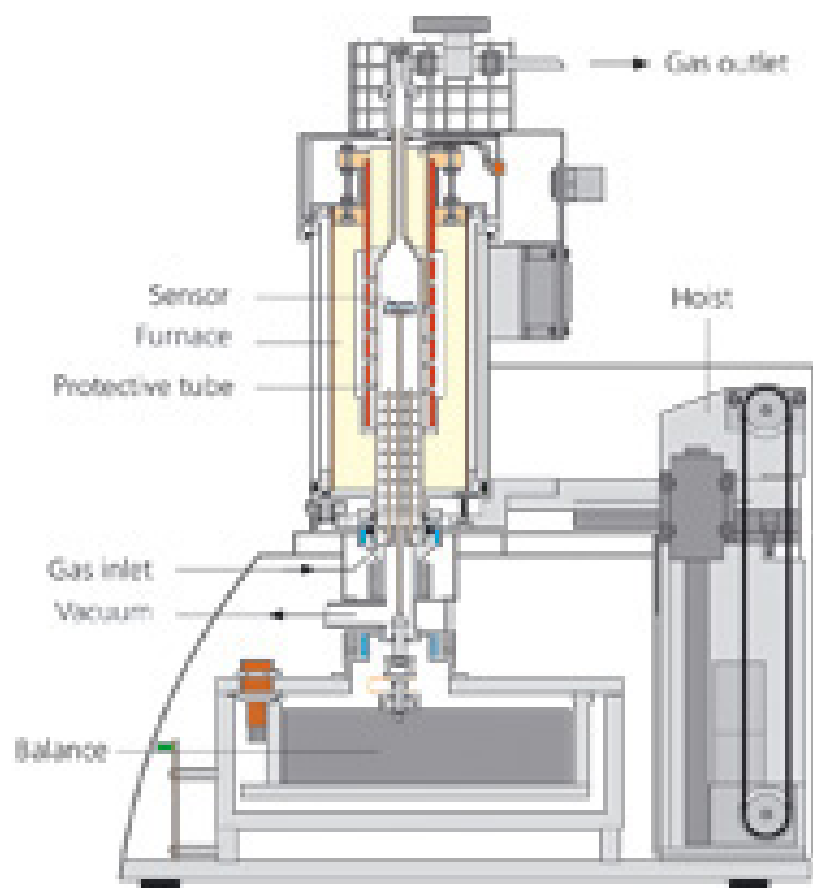


Figure 1 : Schéma de l'appareil TG 409 PC LUXX

II.2.3. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est la plus connue des méthodes cristallographiques et permet d'obtenir d'avantage d'informations sur la structure cristalline des métaux. Seules des raies bien définies dans un spectre correspondant à une substance pure comme une empreinte digitale. La composition et l'identification d'un spectre avec celui d'un composé chimique pur connu consiste l'analyse chimique qualitative de la substance cristalline inconnue qui a produit ce spectre. La méthode d'analyse structural cristallin a comme relation fondamentale.

L'équation de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où : d = distance inter planaire qui correspond à une famille de plans réticulaires.

θ = l'angle d'incidence.

n = l'indice de réfraction.

λ = la longueur d'onde des radiations X incidentes.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis. Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur un diffractogramme enregistré (figure2).

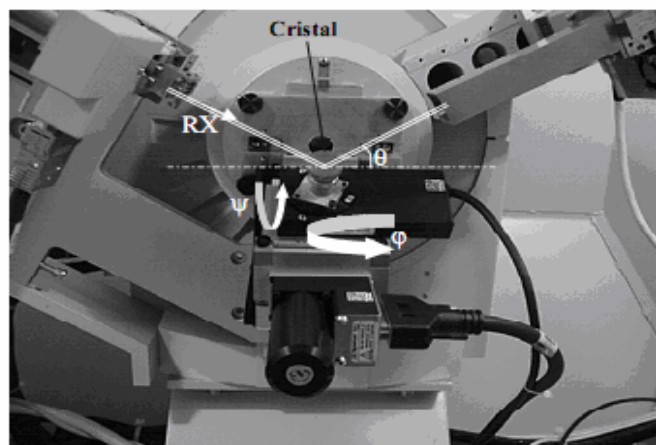


Figure 2 : Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)

II.2.4. Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbes.

Le principe de cette technique est de faire introduire de l'azote liquide dans des poudres d'un solide. L'adsorption et la désorption de l'azote à une température de (77K) accompagnent des isothermes d'adsorption, selon le volume de l'azote récupéré lors de la désorption on peut alors déduire la surface spécifique des poudres.

Les isothermes de type II : se rencontrent fréquemment quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grand que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée et avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que la saturation, le nombre de couche soit infini. Cinq types d'isotherme d'adsorption existant sont classés dans la figure 3.

Les caractéristiques de ce type d'isotherme sont les suivantes :

- ✓ Une boucle d'hystérésis qui montre la condensation capillaire de l'azote dans les pores de taille moyenne. Cette boucle s'étend sur un long domaine de pression relative ($0.04 < p/p_0$) ce qui nous indique que les pores ne se remplissent pas tous en même temps.
- ✓ Un point d'inflexion qui montre le remplissage de la monocouche.
- ✓ Une pente forte aux basses pressions ($p/p_0 < 0.1$) qui indique le remplissage des micropores.
- ✓ Une pente presque nulle aux pressions moyennes ($0.1 < p < 0.2$).

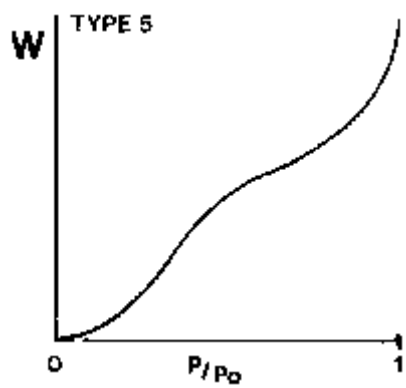
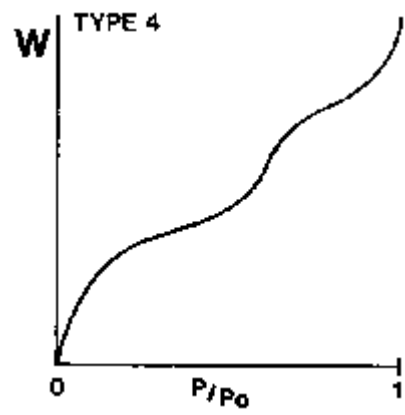
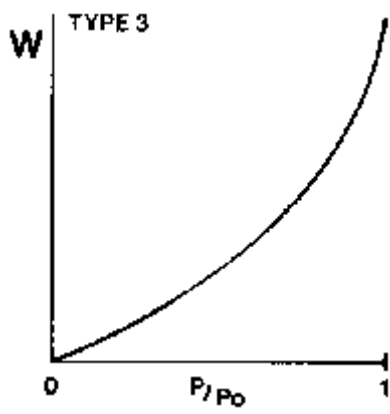
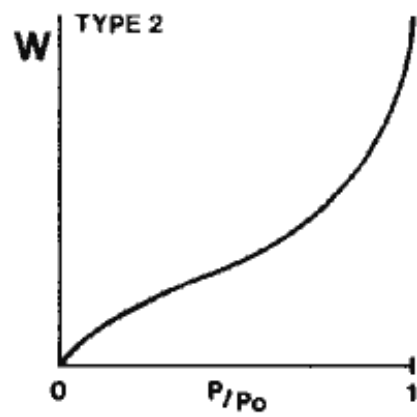
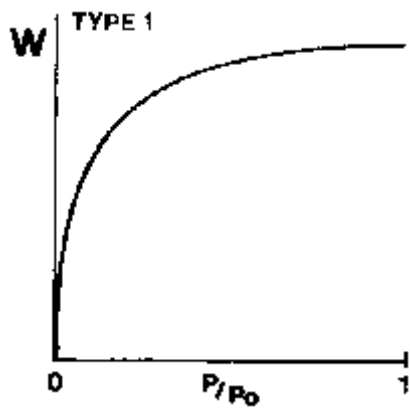


Figure3 : Différentes types d'isothermes d'adsorption

II.2.5. Spectrométrie de flamme

Cette technique permet de doser certains éléments chimiques. La spectrométrie de flamme étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome Libre, c'est-à-dire lorsque celui – ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre .généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Le dispositif expérimentale (figure 4) utilise en photomètre de flamme se compose :

- ✓ Un atomiseur, brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur.
- ✓ Une partie électronique : constituée d'une cellule photoélectrique, d'un amplificateur relié à un galvanomètre analogique ou digital.

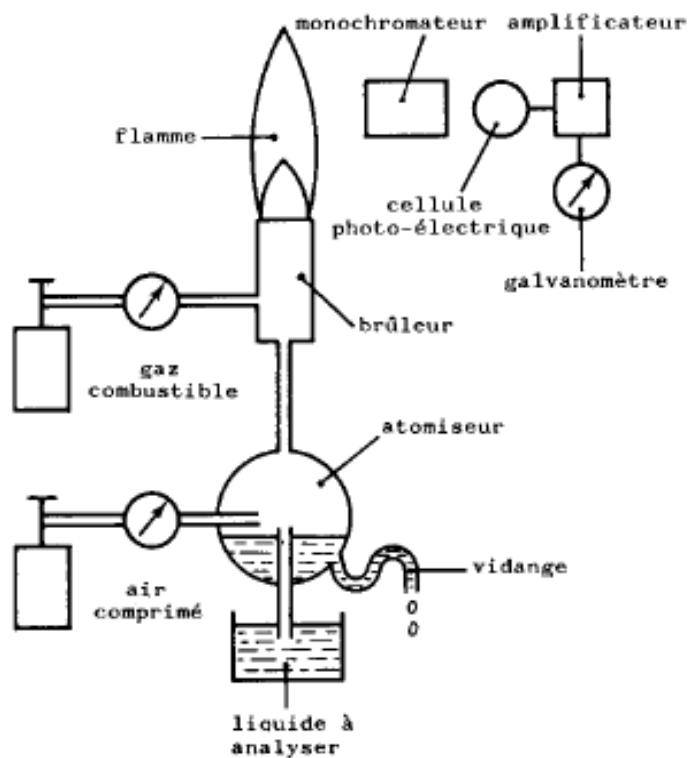


Figure 4 : Illustration schématique du principe du spectroscopie de flamme

L'échantillon doit être homogène, finement broyé, sec et non hygroscopique

Les produits minéraux sont solubilisés par l'attaque acide (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Le mélange qui résulte après dissolution est aspiré et vaporisé. Lorsque le spectromètre a été étalonné, on peut déterminer la concentration du mélange en l'élément considéré (en %).

II.3. Dispositifs expérimentaux utilisés en électrochimie

La voltammétrie et spectroscopie d'impédance sont deux techniques d'électronanalyse basées sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés testés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elles permettent 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.

II.3.1. Composants et principe des techniques.

Les unités de base d'un analyseur voltammétrique (figure 5) sont :

- ✓ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont : i) une électrode de référence de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice), ii) une électrode de référence et iii) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- ✓ Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer.



Figure 5 : Voltalab 40 PGZ 301

II.3.2. La cellule électrochimique de mesure

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

II.3.3. Les électrodes

II.3.3.1. L'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$), déposée par peinture sur un support rugueux de polyisobutylène graphite. La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane contenant 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support polyisobutylène graphite d'une surface de 1cm^2 . L'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

II.3.3.2. L'électrode de référence

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

II.3.3.3. L'électrode auxiliaire

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

II.3.4. La solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser. Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ 3×10^{-4} M en solution saturée avec l'air).

II.4. Techniques électrochimiques d'étude

II.4.1. La voltammétrie cyclique

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E = f(t)$ est imposé et le signal $i = f(E)$ mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport i_f/i_c afin d'augmenter la sensibilité.

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.

II.4.2. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique de plus en plus utilisée dans l'étude des matériaux. Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension normale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse.

Cette méthode donne accès à diverses informations :

La modélisation d'une électrode par un circuit électrique, permet de distinguer les matériaux isolants semi-conducteurs ou encore conducteurs.

L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que : paramètre cinétique , coefficient de diffusion conductivité, capacité, constante diélectriques.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques, piles a combustible [6], l'étude de la cathode d'une pile PEMFC [7].

La méthode consiste à mesure l'impédance du générateur en cours de décharge en modulant sinusoïdalement le courant qui traverse le générateur débitant sur une charge.

De façon plus simple, quand un matériau est soumis à une différence de potentiel U , il est traversé par un courant I , et ces deux valeurs sont reliées par la loi d'ohm :

$$U=Z.I$$

Z représente l'impédance de ce matériau et aussi la somme de deux composants Re (Z) une quantité réel et Im (Z) une quantité imaginaire :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Re} (\mathbf{Z}) + \mathbf{j} \cdot \mathbf{Im} (\mathbf{Z})$$

J est l'unité imaginaire définie par $j^2 = -1$

Lorsque l'on soumet le matériau à une impulsion U (ω) en tension sinusoïdal .

$$\mathbf{U} (\omega) = \mathbf{U}_0 \exp. (\mathbf{j} \omega t)$$

La réponse en courant I (ω) que l'on mesure en sortie est du type :

$$\mathbf{I} (\omega) = \mathbf{I}_0 \exp(\mathbf{j} \omega t + \varphi)$$

Ou U et I sont les amplitudes des signaux en tension et en courant respectivement ω Est la pulsation du signal, t le temps, φ le déphasage entre le signal de sortie et celui d'entrée. Z (ω), l'impédance complexe, peut être écrite selon :

$$\mathbf{Z} (\omega) = \mathbf{U} (\omega) / \mathbf{I} (\omega) = \mathbf{U}_0 \exp. (\mathbf{j} \omega t) / \mathbf{I}_0 \exp. (\omega t + \varphi) = \mathbf{Z} \exp. (-\mathbf{j} \varphi)$$

Développée en coordonnées, on peut représenter graphiquement l'impédance de ce matériau dans un plan complexe, en la considérant comme le vecteur suivant :

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(\omega)\vec{i} + \text{Im}(\omega)\vec{j}$$

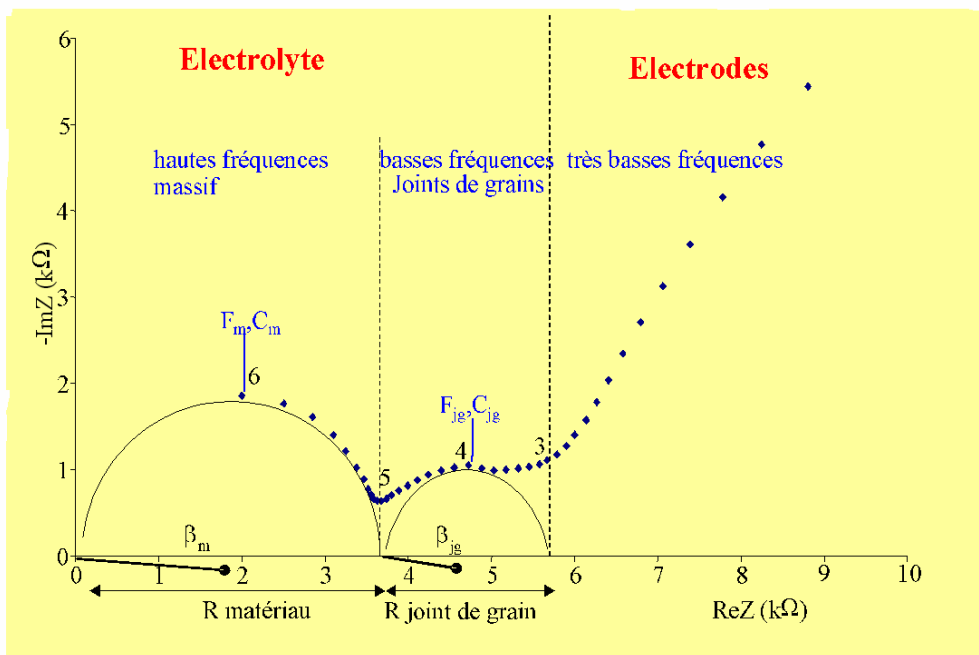


Figure 6 : Diagramme de Nyquist

II.4.3. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelque minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [8] :

- ✓ Le transport de charge à l'interface métal/électrolyte (activation).
- ✓ Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant une loi de Butler –Volmer [9]

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_C) n F}{RT} \eta} \right]$$

Où i est la densité de courant, i_0 la densité de courant d'échange, α_A et α_B , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique, η , la surtension à l'électrode. leur tracé en échelle semi –logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation $\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficient de Tafel β_A et β_B , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtension mais présentent une saturation du courant pour des surtension fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant.

En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par diffusion à l'interface.

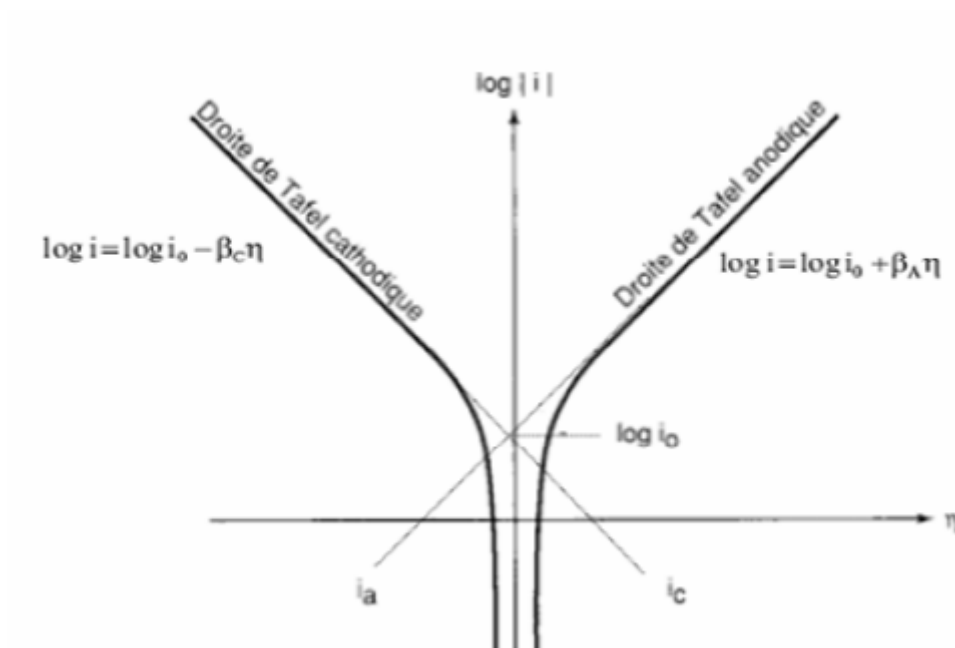


Figure7 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges

La figure ci-dessous représente les équations des droites appelées droite de Tafel, associée à un processus cathodique et anodique. Elles expriment la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant.

En processus cathodique comme :

$$\eta_c = a + b \log I$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log I_0$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

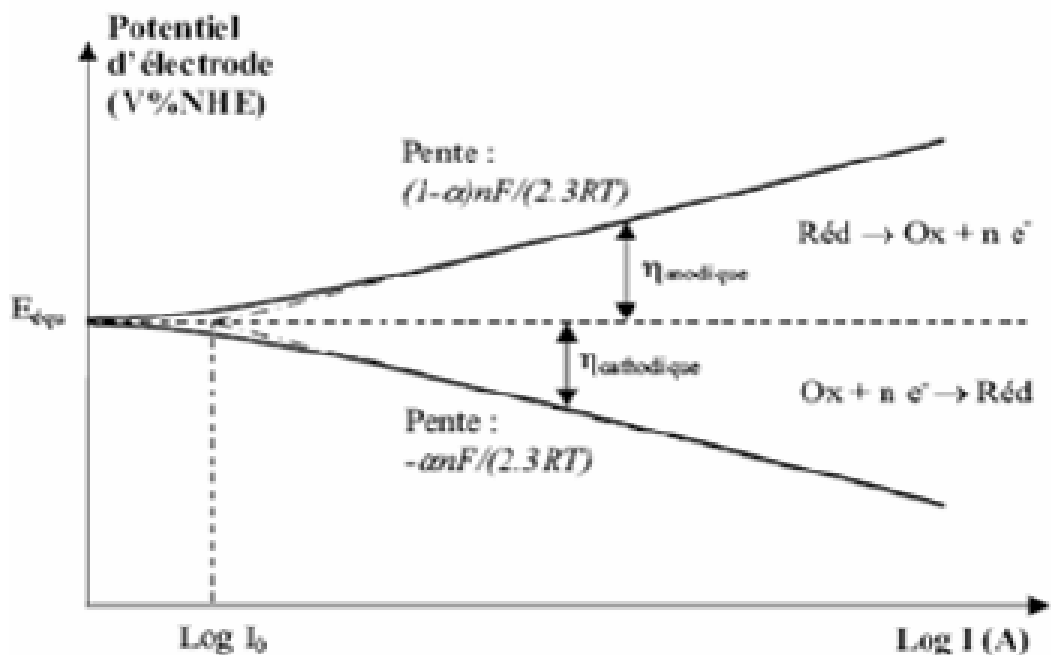


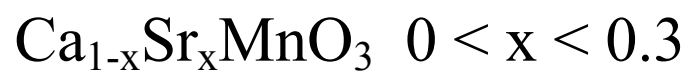
Figure 8 : Représentation de la relation Bulte-Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme E=logi

Références

- [1] Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèse matériaux .institut national de science appliquée, 1992.240p.
- [2] Nieple J. C., Haussonne J. M BaTiO₃ : matériau de base pour condensateur céramique, paris : septime 1998.385p
- [3] Pierre A. C. Introduction aux procédés sol-gel science : septima 1992.199p
- [4] C.J. Brinier, G. W. Scherer, sol-gel. The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990
- [5] Wachowski, L. (1986), "Decomposition of 2-Propanol over Binary Oxides with Pérovskite type structures", Surf. Coat. Technol., 29, p.303,
- [6] F.Huet, J.Power Sources, 70(1998)59
- [7] T.E.Spring, T.A, Zawodzinski, M.S.Wilson, S.Gottesfeld, J.Electrochem.Soc. 143(1996)587
- [8] Bard, A.J., Faulkner, L.R. (1983).Electrochimie – Principe, methodes et applications.Ed. Masson, Paris
- [9] Landolt, D. (1993) Traité des Matériaux, Vol.12.Corrosion et chimie de surface des metaux.Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Chapitre III

Synthèse et caractérisations des oxydes



III .1.Préparation des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) par voie co - précipitation

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de CaMnO_3 , à la substitution partielle du calcium par le strontium ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) avec $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$.

Pour la préparation des précurseurs hydroxydes de soude ainsi que les nitrates des métaux de Ca, Mn, Sr sont dissous séparément dans un volume de 25 ml d'eau distillée [1].

Nous avons utilisé la soude concentrée 14N, qui a conduit à l'obtention du précurseur amorphe Nitro - hydroxyde déjà utilisé pour produire LaMnO_3 , SrMnO_3 [2]. Nous avons dissous, dans un volume d'eau distillée, des quantités de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prolabo) et de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (prolabo) et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. La quantité de la soude (prolabo) ajoutée est en fonction du pH de la solution. La solution hétérogène basique de pH égale 13.4 obtenue est agitée pendant une heure.

D'autre part, pour éliminer le surnageant, on procède par centrifugation (6000T/minute) pendant 20 minutes, le précipité obtenu est ensuite lavé 4 fois avec de l'eau distillée et 2 fois par l'éthanol.

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le précipité est placé dans une étuve pendant une nuit à une température de 110°C . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné pendant 6 heures dans un four électrique (Pyro) à une température de 1000°C .

Le choix de cette gamme de température est justifié par les résultats de l'analyse ATG.

Tableau 1 : Quantités n (en moles) des nitrates de métaux dissoutes séparément dans 25ml d'eau distillée

Oxyde	$n_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$
CaMnO_3	0.027	0.027	0
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	0.027	0.024	0.0027
$\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	0.027	0.020	0.0051
$\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.027	0.017	0.0076

III .2.Caractérisations physico-chimique des oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$)

III .2.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$), obtenu après une calcination à $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$, est représenté dans la figure 1. Les bandes liées ou groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues.

La bande intense observée vers 590 cm^{-1} correspond [3, 3',3''] à la vibration de valence, indiquant la formation de la liaison Mn-O pour toutes les compositions du $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) et donc la structure pérovskite de l'oxyde.

Les bandes qui apparaissent à 2322 cm^{-1} sont caractéristiques du liaisons carbone oxygène.

Les positions des bandes sont proches de celles données dans la littérature [3]. La largeur de la bande se plaçant entre 555 cm^{-1} pour la composition $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) correspond à une déformation de l'angle O-Mn-O et entraîne également un déplacement du cation calcium.

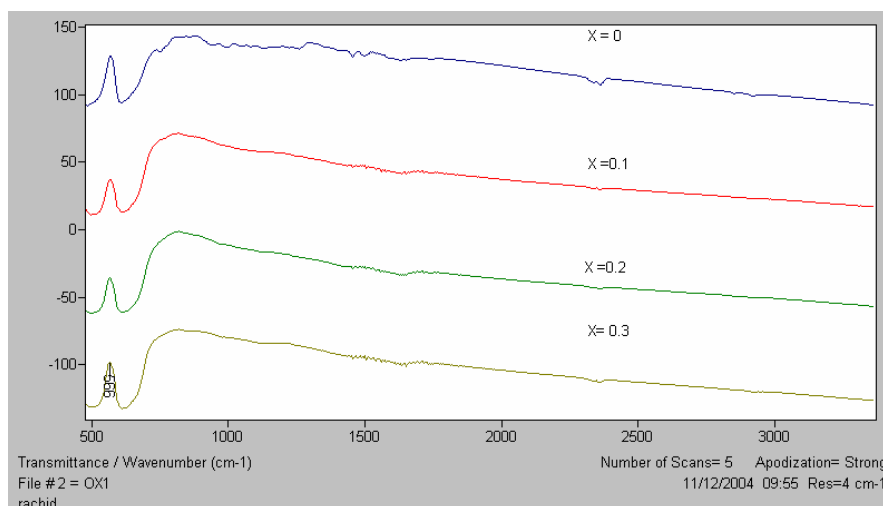


Figure 1: Spectres d'absorption infrarouge du $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$)

III .2.2. Analyse thermogravimétrie et différentielle (ATG/ATD)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide un appareil de type : TG 409 PC LUXX ; la gamme de température -120 °C - 1650°C et la vitesse de chauffe est de 10°C/minute sous azote. La stabilité thermique du précurseur a été étudiée dans le but de comprendre le mécanisme de sa décomposition, d'identifier certains composés intermédiaires ou secondaires qui peuvent être produits au cours du processus de synthèse et de connaître les conditions exigées pour une meilleure préparation de l'oxyde mixte .

Les résultats obtenus pour les compositions $x = 0, 0.1$ et 0.2 qui peuvent être partagées en trois parties, sont présentés sur les figures 2, 3 et 4.

La courbe d'ATG présente trois pertes de masses distinctes aux températures de 25-220, 220-320 et 320-600°C. La courbe d'ATD présente un large pic exothermique à 220-320°C, un pic étroit endothermique aux environs de 620°C .

La première perte de masse de 25 à 220°C est accompagnée par un pic endothermique attribué à la perte de l'eau résiduelle.

La seconde perte de masse accompagnée par un large pic exothermique correspond à la décomposition des nitrates [4, 4', 4''].

La troisième perte de masse graduelle de 320 à 600°C associée avec un pic exothermique étroit aux environs de 600°C correspond à la formation de l'oxyde.

A partir de 600°C un pic exothermique apparaît dont le maximum est atteint vers 1000°C, aucune perte de masse n'est significative dans ce domaine de température, ce phénomène intervient après la déshydratation totale et peut être attribue à une transition de phase et à la cristallisation de cette dernière.

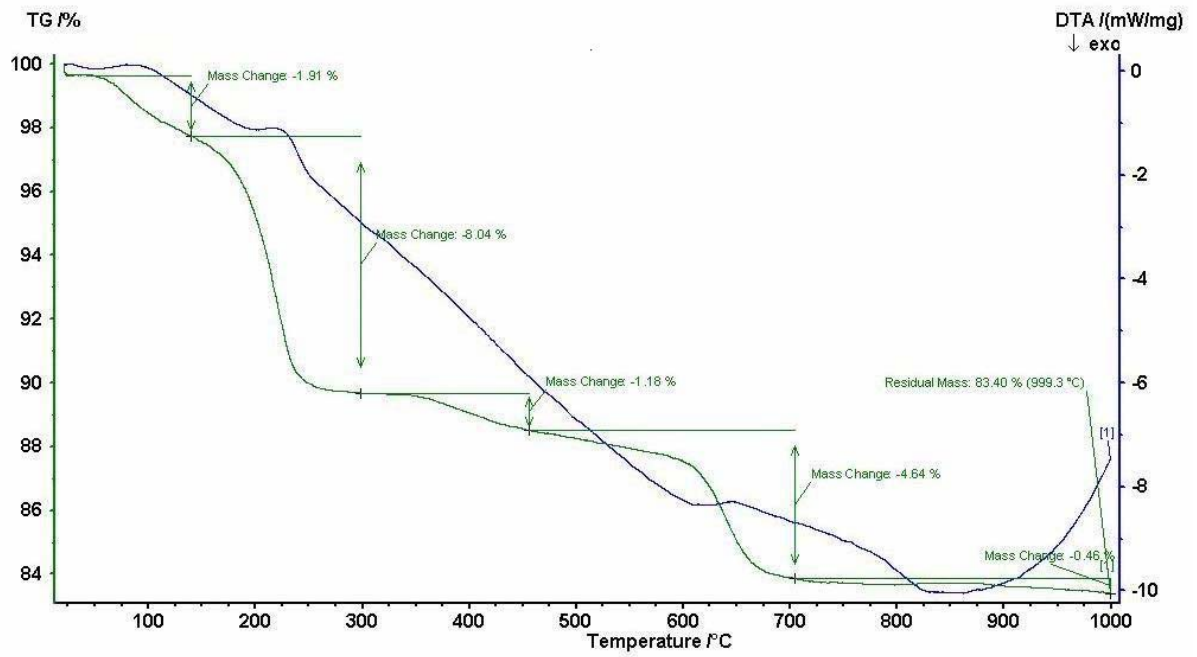


Figure 2 : Courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$)

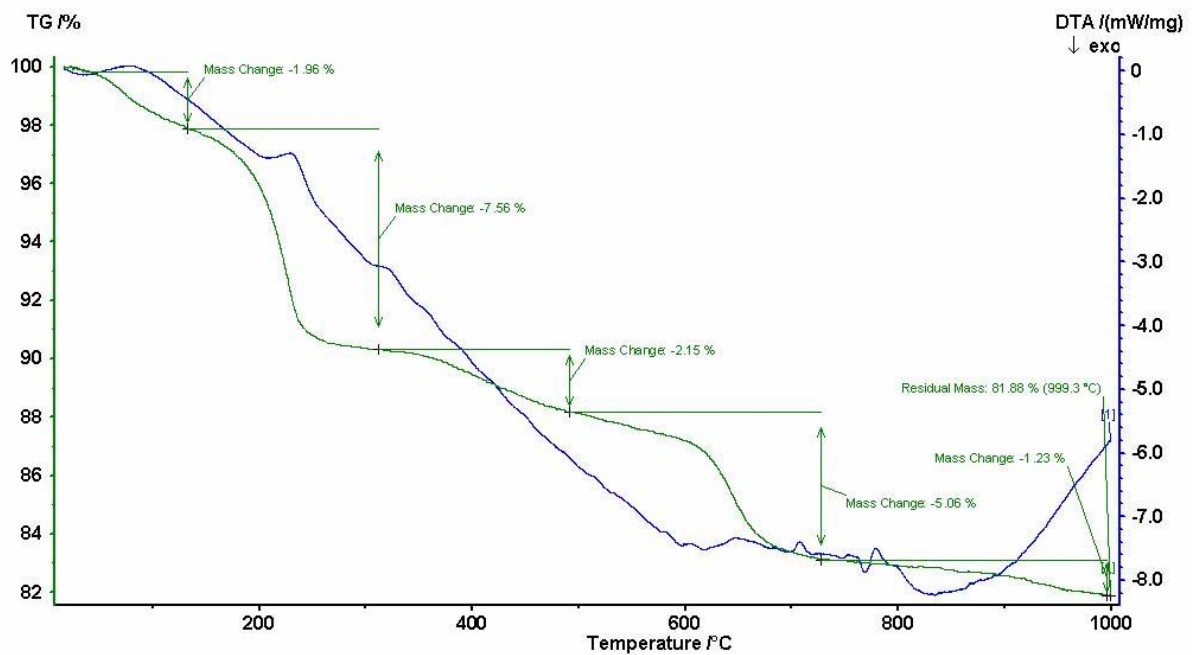


Figure 3: Courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1$)

Pour différencier les pertes de masse et la thermicité à une température de calcination supérieure à 1000°C, nous avons augmenté la température jusqu'à 1400°C pour ($x = 0.2$) (figure 4).

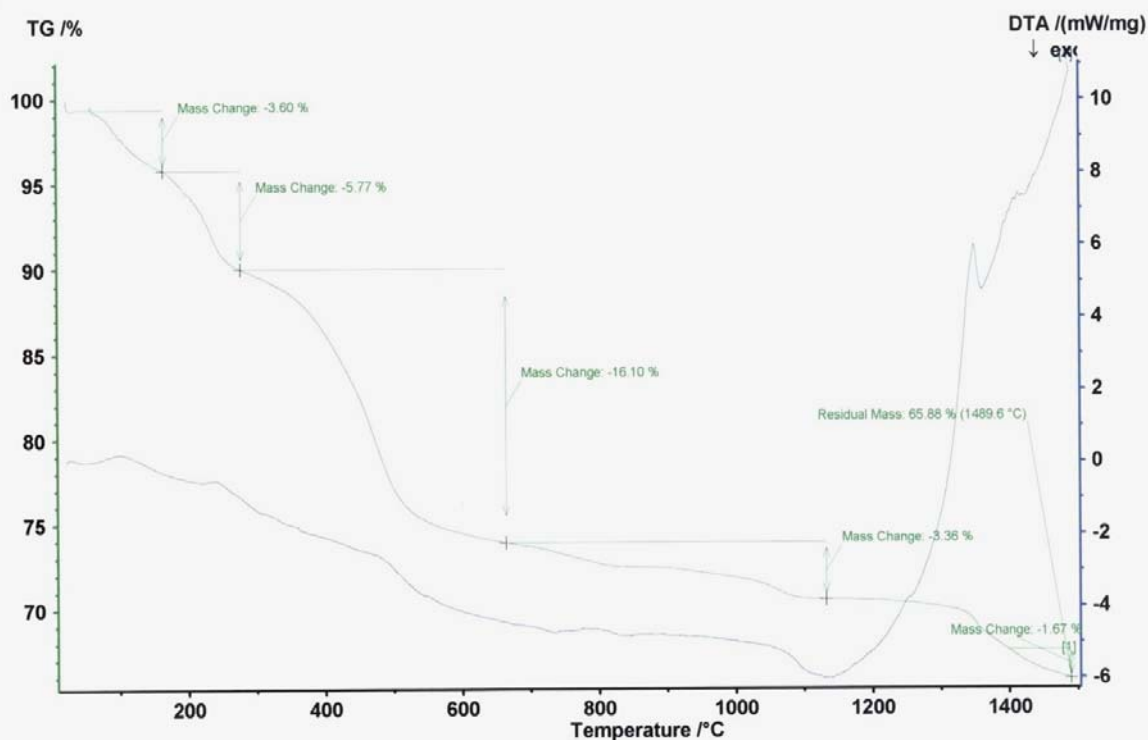


Figure 4 : Courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$), $T = 1400^\circ\text{C}$

On distingue d'après la courbe thermogravimétrie et différentielle de la composition $x = 0.2$:

Dans le domaine de température de 23-200°C. Une perte de masse suivie d'un effet endothermique sur la courbe d'ATD identique au parcours des courbes ATG/ATD pour les compositions $x = 0, 0.1$.

Au delà de 1350°C un changement de chemin pour la courbe d'ATG et aussi pour la courbe d'ATD. Une autre perte de masse accompagne un grand effet endothermique, ce qui peut être interprété par la possibilité d'une autre transition de phase.

III .2.3. Diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température (HTK16 Anton Paar) qui permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors d'un traitement thermique.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux systèmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) ont été enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celles reportées dans le chapitre (II).

Les différents spectres présentés sur la figure 5 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie de co-précipitation de formules $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$). Ces composés cristallisent dans une phase pérovskite de structure rhomboédrique-cubique.

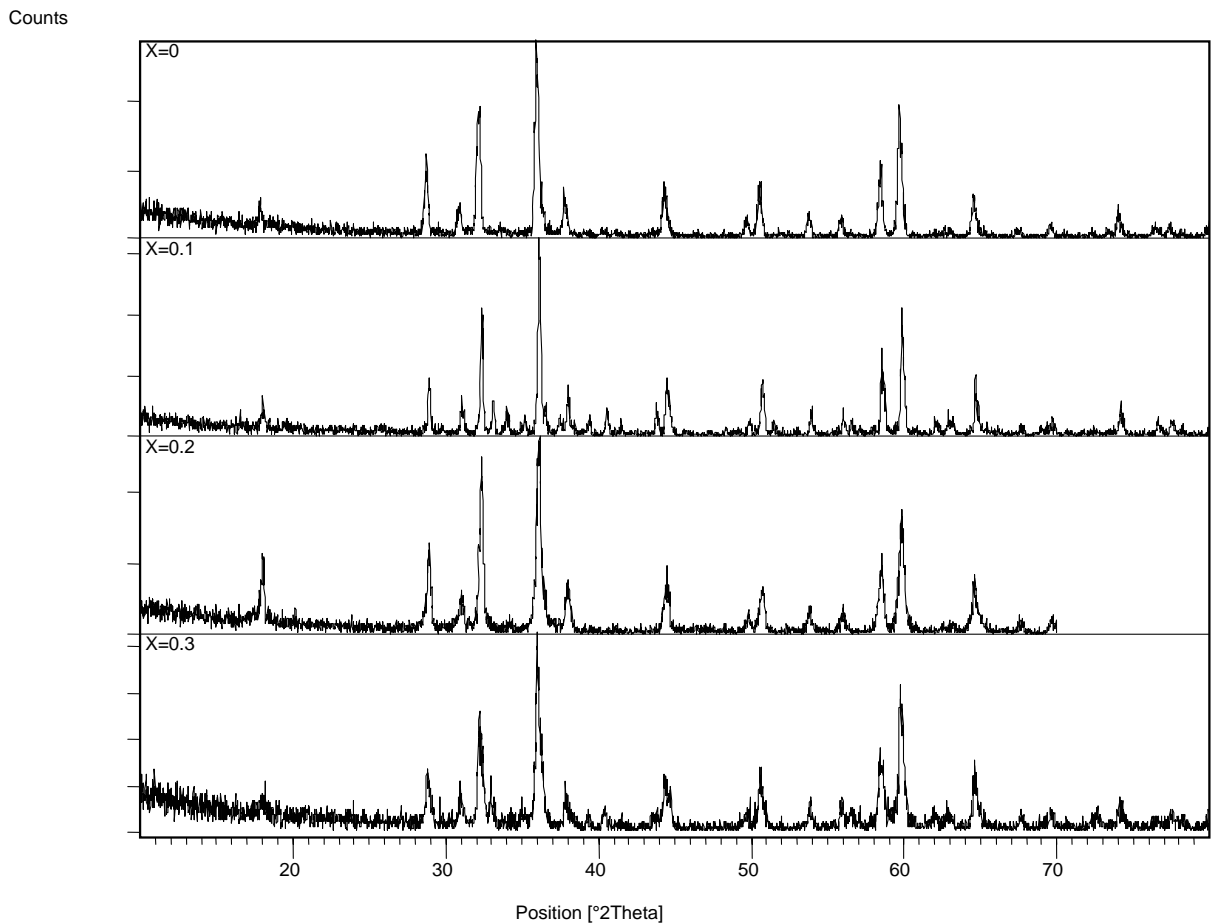


Figure 5 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$)

L'utilisation du programme X'Pert HighSc nous a permis de déterminer les paramètres de la maille rhomboédrique –cubique à savoir **a**, **b** et **c** et son volume **V**.

L'ensemble des résultats sont rassemblés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Les paramètres de la maille des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$)

Teneur de Sr(x)	0	0.1	0.2	0.3
a (Å) =b (Å)	4.989	5.465	5.469	5.47
c (Å)	17.06	5.465	5.469	5.47
V (Å³)	367.78	163.62	163.62	163.62
Famille	Rhomboédrique	cubique	cubique	cubique
Groupe	R-3C	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m

On note que la substitution du calcium par le strontium conduit à une augmentation du paramètre **a** et **b**. Le paramètre **c** de la composition $x = 0$ passe d'une valeur importante à une valeur presque inchangée pour $x = 0.1, 0.2, 0.3$. Nous nous attendons à une diminution du volume **V** de la maille rhomboédrique à la maille cubique car la substitution d'un ion ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.34 \text{ \AA}$) par un ion ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44\text{\AA}$), puisque ce dernier possède une taille de rayon plus grand, ce qui provoque la diminution du volume, ensuite le volume **V** reste constant pour le reste des compositions.

III.2.4. Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller)

La technique BET est considérée à juste titre comme l'indice de qualité des activateurs selon les valeurs des surfaces spécifiques et volume poreux des poudres. A l'aide de cette technique, on a utilisé l'adsorption et la désorption d'azote liquide à température (77K), pour déterminer la surface spécifique.

Wachowski [5] a comparé les valeurs des surfaces spécifiques pour une série de pérovskites préparées par différentes méthodes : céramique ($<2.4\text{m}^2/\text{g}$), coprécipitation à partir d'oxalates (4.5 à $11\text{ m}^2/\text{g}$), explosion (21 à $37\text{ m}^2/\text{g}$) et freeze-drying (22 à $39\text{ m}^2/\text{g}$). Toutes les isothermes obtenues étaient de type 2. Ces isothermes sont caractéristiques pour les adsorbants ayant une large distribution des diamètres de pores.

L'analyse par la méthode de BET permet l'enregistrement de la courbe volume adsorbé en fonction de rapport de pression relative p/p° . Le résultat obtenu pour le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$) est représenté sur la figure

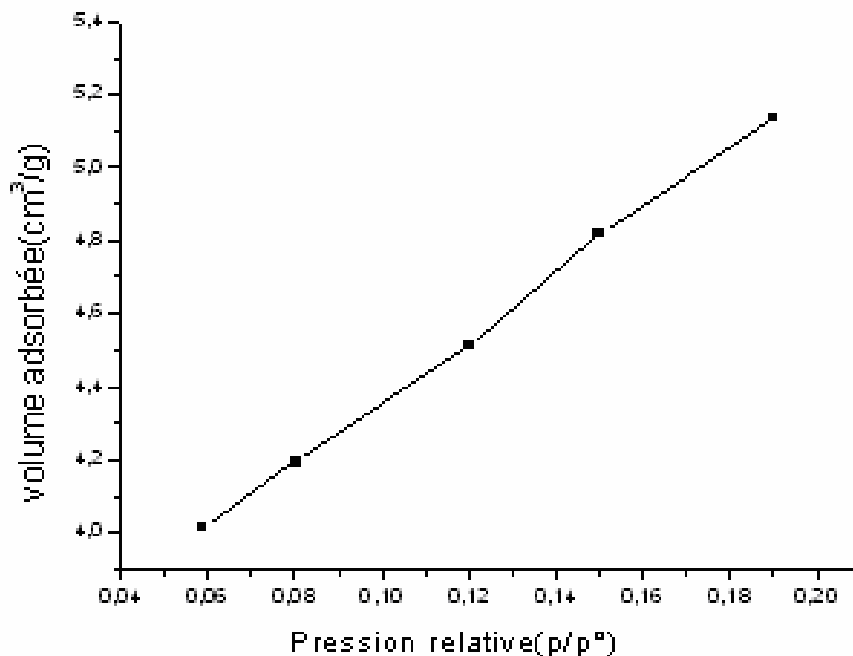


Figure 6 : Forme typique d'une isotherme II (BET) (ici pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$))

D'après la figure 6, On note que la méthode de synthèse utilisée est la co-précipitation, pour la préparation de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$). L'analyse de la B.E.T est conforme aux caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de type II (chap II).

La surface spécifique de la composition de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$) obtenue est de **18.4488 m²/g**. Nous constatons que la valeur de la surface spécifique de cet oxyde ($x = 0.2$) est nettement supérieure que celles publiées dans la littérature concernant la méthode de préparation par la même voie de préparation pour d'autres systèmes [5].

III.2.5. Spectrophotométrie de flamme

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de flamme de marque JENWAY PFP7. L'échantillon doit être homogène, finement broyé, sec et non hygroscopique. Les produits minéraux sont solubilisés par l'attaque avec l'acide (HCl, HNO₃). Le mélange qui résulte après dissolution est aspiré et vaporisé. Lorsque le spectromètre a été étalonné, on peut déterminer la concentration de l'élément considéré dans le mélange (en ppm).

Pour ce type d'analyse, plusieurs paramètres doivent être pris en compte tels que le type de flamme à utiliser, le domaine de concentration dosable, la raie recommandée, le seuil de détection dans la solution d'analyse.

Dans notre cas on a utilisé :

- ✓ Photomètre de flamme de marque JENWAY PFP7, flamme oxydante propane, filtre de calcium.
- ✓ Une gamme étalon à partir d'une solution mère de CaCl₂ 0.1g/100ml qui varie de 10 à 100ppm, dans une série de fioles jaugées de 50ml.

Pour la préparation des échantillons, on procède par dissolution de 0.01g de chaque composition de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) dans un mélange d'acide (3ml HNO₃ (0.5M) + 2ml HCl (0.5M)) puis on ajoute de l'eau bi distillée jusqu'à 50ml.

La figure 7 et le tableau 3 suivants représentent la teneur en Ca déterminé par spectroscopie de flamme.

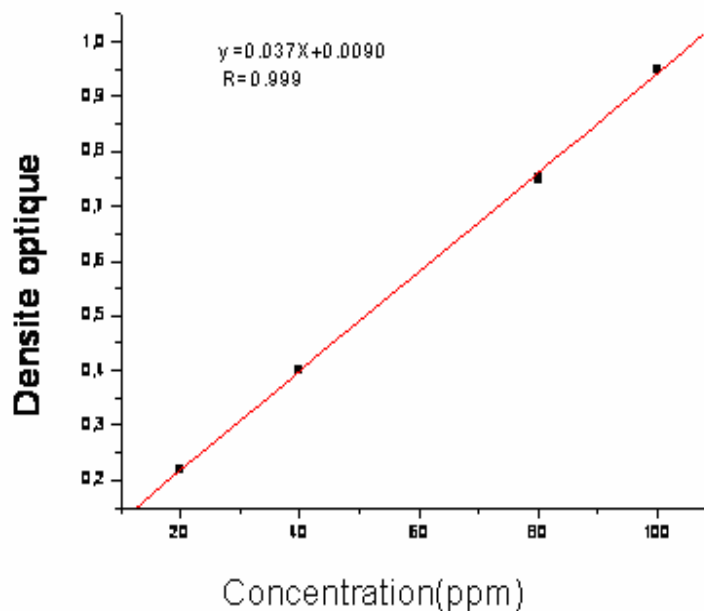


Figure7 : Courbe d'étalonnage $D = f(C)$

X	C (p p m)
0	8.10
0.1	6.75
0.2	5.54
0.3	4.54

Tableau 3 : Taux de calcium pour les quatres échantillons.

Pour vérifier du point de vue quantitatif les résultats de la méthode de préparation par co-précipitation, lors de la substitution de calcium par l'élément strontium, les mesures effectuées expérimentalement par spectroscopie de flamme ont montré que :

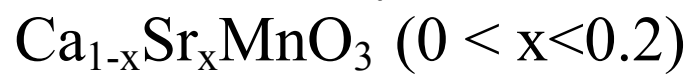
Les valeurs obtenues prouvent que la substitution du calcium par le strontium varie dans le même sens et sont pratiquement identiques à celles des précurseurs prises lors de la co - précipitation. Ceci montre bien que la substitution a été bien conduite.

Référence

- [1] D.B. Meadowcroft, *Nature*, 226, (1970)84.
- [2] G.G. Perrault et J. Reby, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 286(1978)C-67.
- [3] Pirogova, G.N., Korosteleva, R.I., Panich, N.M., Lagutina, T.A., and Voronin, Y.V. (1994). "Catalytic Oxidation of Co. Hydrocarbons, and Ethyl-Acetate over Perovskite-type complex Oxides", *Russian Chemical Bulletin*, 43(4), pp.551-554.
- [3'] Singh RN, Lal B. *Int J Hydrogen Energy* 2000; 27:45.
- [3''] Xiong G, Zhi ZL, Yang X, Lu L, Wang X. *J Mater Sci Lett*. 1997; 16:1064
- [4] D.J. Anderson et F.R. Sale, *Powder Metallurgy*, 1(1979)14.
- [4'] D.H. Chen, X.R. He, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1369.
- [4''] P. Barboux, J.M. Tarascon, F.K. Shokoohi, *Solid State Chem.* 94 (1991) 185.
- [5] Wachowski, L. (1986), "Decomposition of 2-Propanol over Binary Oxides with Pérovskite type structures", *Surf. Coat. Technol.*, 29, p.303,

Chapitre IV

Etude du comportement électrochimique
des oxydes



IV. Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$)

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) préparées par peinture sur un support d'isobutylène graphite pendant 20 minutes de séjour dans une solution de KOH (0.1M), sous azote.

Nous avons exploité deux méthodes électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance en utilisant un voltalab 40 de marque PGZ 301 avec des tensions stables comprises entre 0 et 0.1 V (ECS). Un balayage répétitif d'un cycle a été effectué dans une plage de potentiel ($\pm 1\text{V}$) et un diagramme de Nyquist dans un large domaine de fréquence (10^{-5} - 10^{-2} Hz) comprenant les potentiels de la réduction et de dégagement d'oxygène.

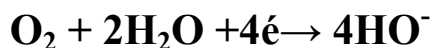
IV.1. Voltammétrie cyclique

IV.1.1. Effet de la vitesse de balayage

Le tracé des courbes, obtenu en présence de barbotage d'azote, à des vitesses plus élevées à savoir 20, 50, et 100mV/s montre totalement l'absence du pic de la réduction d'oxygène. L'apparition d'un tel pic est observée à des faibles vitesses de balayage. Il faut donc laisser assez de temps pour que le phénomène puisse se produire [1].

Ainsi la figure 1 montre l'effet de la vitesse de balayage sur l'apparition du pic de la réaction de réduction de l'oxygène en surface de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$).

Selon la réaction ci-dessous :



On observe également que l'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente lorsque la vitesse de balayage augmente, ce qui nous a conduit à choisir la meilleure vitesse de balayage qui est 20mV/s.

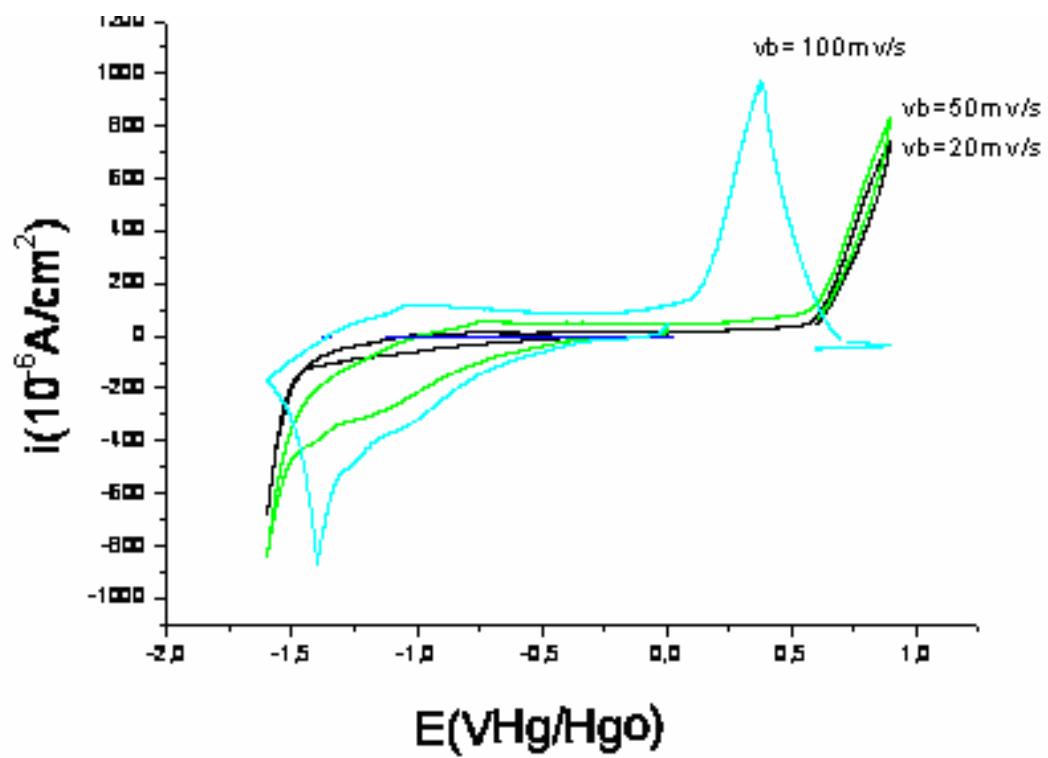


Figure 1 : L'effet de la vitesse de balayage sur l'électrode $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$)

IV.1.2. Allure de la courbe du support platine

La figure 2 représente le voltamogramme cyclique du support platine, obtenue dans le milieu KOH (0.1M) , Le tracé est effectué avec une vitesse de balayage de 20 mV/s dans le domaine de potentiel compris entre -1.5 et +1 V (Hg/HgO).

Dans la zone cathodique, on observe un pic de courant qui apparaît entre -1.5 et -1V (Hg/HgO) lié à la réduction de l'oxygène sur le platine [2].

Dans le domaine anodique, un processus d'oxydation est observé à partir de 700mV. 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.

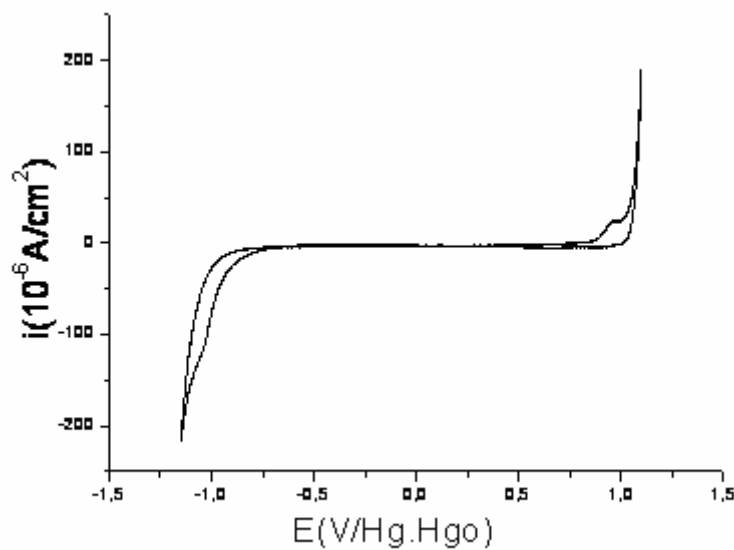


Figure 2 : Allure de la courbe du support platine

IV.1.3. Allure des courbes du support de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$)

La figure 3 représente les voltamogrammes cyclique du support de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) déposée par peinture dans le milieu KOH (0.1M), avec une vitesse de balayage de 20mV/s dans le domaine de potentiel compris entre -1.5 et +1 V (Hg/HgO). On constate que l'isobutylène, qui est un bon conducteur ne présente aucune activité électrochimique vis à vis des deux processus de la réaction [3], ce qui permet de l'utiliser uniquement comme support pour l'étude électrochimique.

Les voltamogrammes relatifs à l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de la composition $x = 0, 0.1$ présentent des courant anodique et cathodique relativement faibles, dans cette zone des faibles bulles gazeuse correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode.

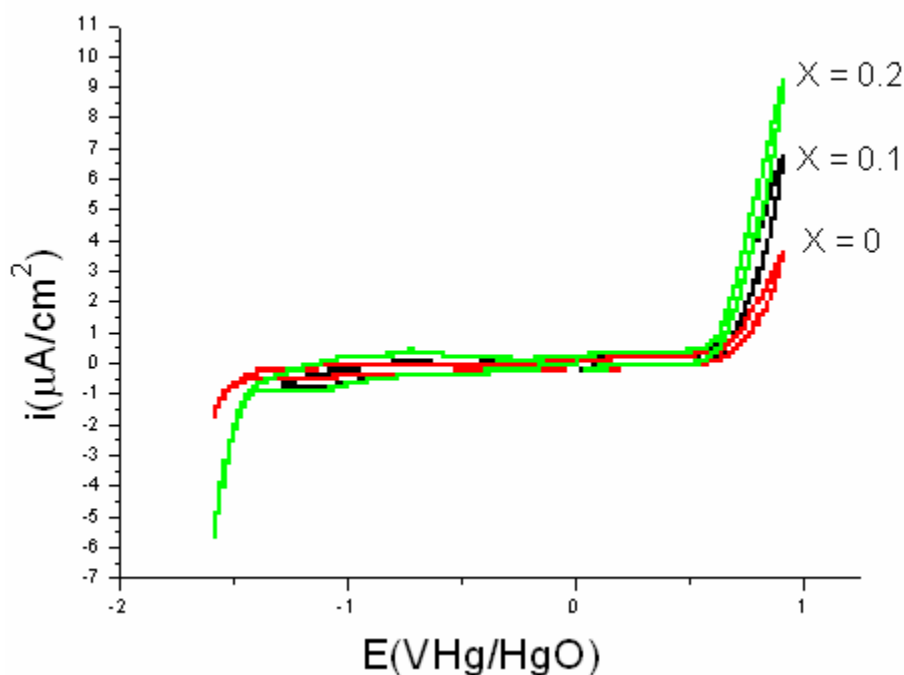


Figure 3 : Les voltamogrammes relatifs à l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)

Le voltamogramme relatif à la composition $x = 0.2$ au balayage retour un pic cathodique apparaît dans le domaine de potentiel compris entre -1.5 et -1 V (Hg/HgO).

Dans cette zone des bulles gazeuse appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. La composition $x = 0.2$ réunissait tout l'avantage pour être la meilleure électrode en point de vue électroactivité.

IV.1.4. Effet de cyclage sur la stabilité de l'électrode préparée par peinture

L'électrode d'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$) déposée par peinture sur le support d'isobutylène graphite a scellé un cyclage répétitif dans une solution KOH 0.1M entre -1.5 et $+1$ V (Hg.HgO). La vitesse de balayage V_b est de 20mV. Ce cyclage permet d'expérimenter la stabilité mécanique et électrochimique dans le temps de cette électrode.

La figure ci-dessous montre que, l'intensité des pics anodiques et cathodiques caractérisant la composition $x = 0.2$ diminue légèrement. En revanche, après un certain nombre de cycle la courbe n'évolue pas au cours du cyclage, ce qui illustre la stabilité mécanique et chimique de la couche d'oxyde c'est dire son adhérence à la stabilité à la surface du support [4].

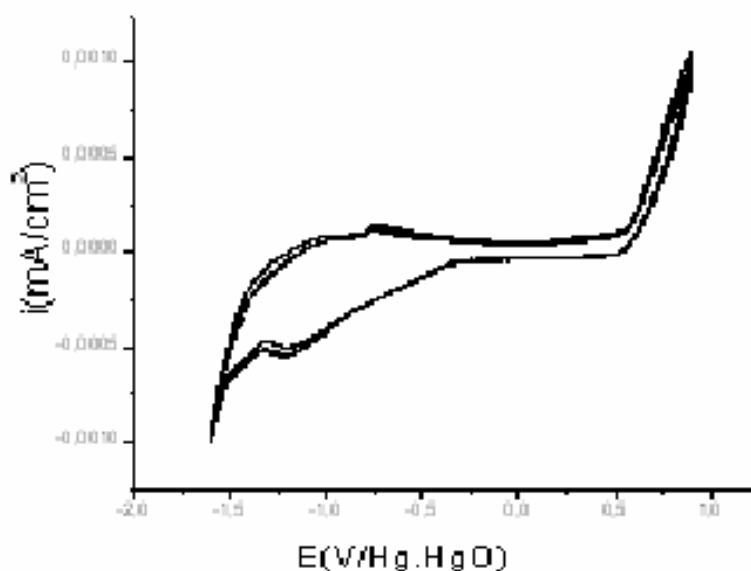


Figure 4 : Balayage cyclique (5 cycles) sur une électrode de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$) obtenus avec une vitesse V_b de 20m/s, dans un milieu KOH (0.1M)

IV.2. Impédance électrochimique

Les mesures de l'impédance électrochimique sont déterminées par l'appareil de voltalab 40 PGZ 301.

Le diagramme de Nyquist présenté sur la figure 5 est obtenue sur des électrodes de travail des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$), préparées par peinture, ces électrodes sont immergées pendant 20 minute dans une solution de KOH 0.1M dans un large de domaine de fréquence (10^{-5} - 10^{-2} Hz). Il est compose de deux partie distinctes :

Une zone haute fréquence (HF) liée aux valeurs moyenne de la résistance de l'électrolyte R_e .

Une zone de basse fréquence (BF) permet de déterminer la résistance de transfert de charge R_{tc} pour chaque composition.

Le diagramme montre une partie linéaire (droite de Warburg) faisant un angle de 45° par rapport à l'axe des réelles. Celle -ci est probablement liée à un processus de diffusion [5].

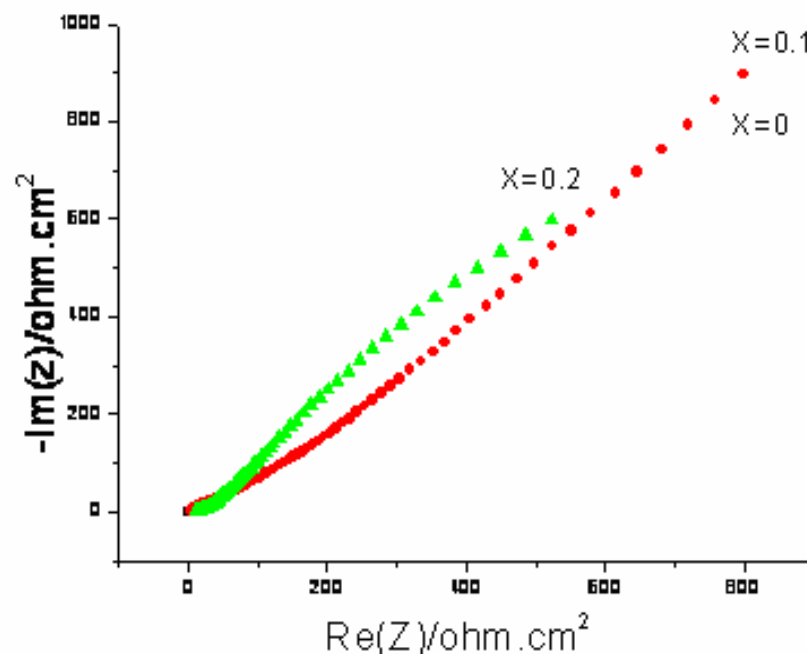


Figure 5 : Diagrammes d'impédance des électrodes

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) dans KOH (0.1M)

On note que l'examen des valeurs de transfert de charge R_{tc} dans le tableau 1 de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$). Présentent dans la zone de haute fréquence (HF) et de basse fréquence (HB) diminuent lorsque le taux de substitution augment.

Pour le cas de la composition $x = 0, 0.1$, montre assemblage des courbes ce qui résulte que les valeurs de transfert de charge R_{tc} et la résistance de l'électrolyte R_e suivie de la capacité électrique demeurant inchangeable vue au faible dopage du strontium.

D'autre part la résistance de transfert de charge R_{tc} de la composition $x = 0.2$ conquiert la zone de basse fréquence ce qui signifie que la substitution par l'élément Sr a un effet direct sur les grandeurs de l'impédance ce qui lui donne la caractéristique d'une électrode électrocatalytique.

L'utilisation du programme voltalab 40 PGZ 301, nous a permis de déterminer les grandeurs de la spectroscopie d'impédance à savoir la résistance de transfert de charge R_{tc} , la résistance de l'électrolyte R_e et la capacité électrique C .

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 1.

Tableau 1 : Variation des grandeurs de l'impédance des électrodes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en fonction de x .

x (taux de Sr)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_e ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C ($\text{nF} / \cdot \text{cm}^2$)
0	375.40	272.1	13.39
0.1	375.40	272.2	13.39
0.2	132.4	292.2	7.59

IV.3. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électrocatalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant- potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réaction d'oxydo-réduction à savoir la pente de Tafel, l'intensité de courant anodique i_a , le potentiel E et i_t comme étant l'intensité d'électroactivité catalytique des électrodes [6].

$$i_t = i_a/R$$

i_a : l'intensité anodique

R : la résistance du transfert de charge des électrodes.

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction, constitue l'étape limitante [7].

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-volmer. Une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation est représentée à la figure 6.

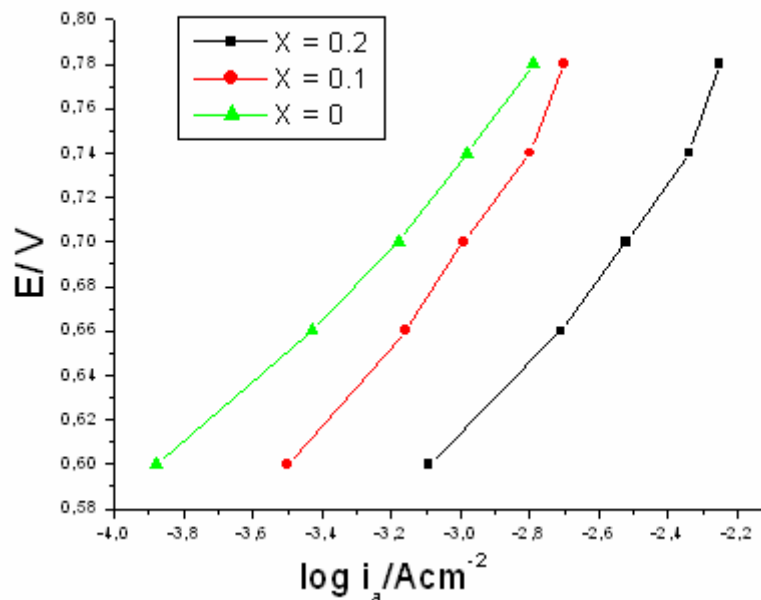


Figure 6 : Courbes de polarisation anodique des électrodes d'oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) dans KOH (0.1M)

Tableau 2 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur des électrodes d'oxydes

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) dans KOH (0.1M) à 25°C

Electrodes	Pentes de Tafel E/mV decade⁻¹	i_a $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_t $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
CaMnO₃	166	0.0354	$9.4299 \cdot 10^{-5}$
Ca_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃	200	0.6908	$1.8401 \cdot 10^{-3}$
Ca_{0,8}Sr_{0,2} MnO₃	175	1.3551	$1.0265 \cdot 10^{-2}$

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

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

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 [6,8,9].

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 [6].

L'examen de différentes valeurs du tableau 2, 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 [6,10].

Ceci nous permet de dire que les oxydes que nous avons synthétisé sont très prometteurs du point de vue catalytique. En effet le mode de synthèse que nous avons utilisé permet d'avoir des poudres très fines avec des propriétés physiques très intéressantes par comparaison avec la méthode de synthèse classique [11,12].

Références

- [1] FAID HAYAT, Thèse de magister, Université de Sétif (Algérie) (2007)
- [2] AZIZI FAIZA, Thèse de magister, Université de Sétif (Algérie) (2007)
- [3] A.Khoul, P .N. Keng, J. Solid State Chem 161,379-384 (2001)
- [4] A.Kahoul, A.Hammouche, F.Naamoune. Materials Research Bulletin 35(2000) 1955-1966
- [5] A. Kahoul, Thèse de doctorat. Université de Sétif (Algérie)(2002)
- [6] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002) 885-893
- [7] Bard A J., Faulker L.R., Electrochemical methods ,2^e ed ,J.Wiley.New york,2001,p.669.
- [8] Y.Matsumoto, H. Manabe,E.Sato, J.Electrochem. Soc. 127(1980) 811.
- [9] A. Wattiaux, J.C.Grenier, M.Pouchard, P. Hagenmuller , J. Electrochem. Soc., 134(1987)
- [10] B. Lal, M.K. Raghunandan, M. Gupta, R.N. Singha, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 723 – 729
- [11] Singh NK, Tiwari SK, Singh RN. Int J Hydrogen Energy, 1998;23:775.
- [12] Jain AN, Tiwari SK, Singh RN. Indian J Chem 1998;37A:125.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite de co-précipitation et la caractérisation physicochimique du système $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pour des compositions comprises entre $0 < x < 0.3$ nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'analyse chimique élémentaire par spectroscopie de flamme, nous a permis de suivre le changement en teneur du calcium lors de la substitution par l'élément strontium dans l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) et de confirmer la composition des échantillons préparés initialement à partir des différents sels précurseurs utilisés.

L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous permis de 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 hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 700°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.

Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) réalisés montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande intense observées vers 590 cm^{-1} correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Mn-O pour toutes les compositions du $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) pour former la structure pérovskite.

L'étude par diffraction des rayons X, nous a montre que les oxydes ont une structure de pérovskite. L'existence de la structure rhomboédrique de la composition $x = 0$, disparaître totalement lors de la substitution du calcium par l'élément de strontium sur les compositions $x = 0.1, 0.2, 0.3$ pour donner une structure cubique. Le paramètre de maille (a) et le volume (v) ajusté par le programme X'PertHighSc augmentent avec la teneur de strontium.

Le résultat de mesure de la surface spécifique sur la composition $x = 0.2$ par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) confirme le rapproche en valeur donner dans la littérature.

D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes a base d'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) préparées par peinture sont caractérisés par deux techniques:

La voltamétrie cyclique, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées en milieu KOH 0.1M, l'étude du comportement électrochimique des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) vis -à -vis de la réduction et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands que la substitution X dans le matériau d'électrode est élevée. La composition $x = 0.2$ parait la meilleure électrode.

La spectroscopie d'impédance, confirme elle aussi que la composition $x = 0.2$ est la meilleure électrode d'après les valeurs expérimentales qui indiquent que la résistance de transfert de charge R_{tc} dans le domaine des basses fréquences diminue autant que la substitution X augmente.

Les paramètres cinétiques des courbes de polarisation anodique sur les électrodes de l'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) en considérant un comportement des droites de Tafel en milieu KOH 0.1 M, rayonnant les valeurs déterminées par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance au point de vue électroactivité catalytique de la composition $X = 0.2$.

Résumé

Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet de la substitution du strontium sur les propriétés de l'oxyde mixte CaMnO_3 . Des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) ont été obtenus par voie co-précipitation. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par spectroscopie infrarouge et par diffraction aux rayons X, l'analyse par B.E.T a montré que la surface spécifique possède une large distribution des diamètres des pores. L'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ présente une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène.

Mots clés : oxyde mixte, voie co-précipitation, électroactivité, réaction d'oxygène

Abstract

In this study, we will approach the survey of the effect of the strontium substitution on the properties of the mixed CaMnO_3 . Some compounds $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) have been gotten by way co-precipitation.

The structure pérovskite of these compounds has been confirmed by infrared spectroscopy and by diffraction to the X-rays, the analysis by B.E.T showed that, the specific surface possesses a large distribution of the diameters of the pores. The survey of the electro-chemical behaviour shows that, the $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ electrode present a better activity electrocatalyst screw - to - screw of ,the reactions of reduction and clearing of the oxygen.

Keywords: mixed oxide, co-precipitation voice, electroactivity, oxygen reactions

ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير ودراسة مركبات الأكسيد المختلطة من أجل استعمالها في بطارية المحروقات ذات المحلول القاعدي وبطارية معدن/ O_2 . في هذا العمل ننتقل إلى دراسة حسوسر ونيوم وتأثيره على خصائص CaMnO_3 . هذه المركبات ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) ($0 < x < 0.3$) ، لقد تم تحضيرها عن طريق الترسيب، لتحديد مميزاتها أجريت بعض التحاليل بواسطة أشعة تحت الحمراء و أشعة X وفحس مساحتها النوعية (S_{BET})، بينت الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات أن الأكلتود ذا الصيغة $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ لها فعالية جيدة إزاء تفاعلات إرجاع وانطلاق غاز الأكسجين

الكلمات المفتاحية : الأكسيد المختلطة ، التفاعل في حالة الترسيب، فعالية ، تفاعلات غاز الأكسجين