

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Ref :

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

Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium

Présentée par :

Malika Diafi

Soutenue publiquement le 03/7/2013

Devant le jury composé de :

Salah Belaidi	Professeur	Président	Université de Biskra
Ammar Dibi	Professeur	Examineur	Université de Batna
Touhami Lanez	Professeur	Examineur	Université d'El-oued
Said Benfarhi	Professeur	Examineur	Université de Batna
Djamel Barkat	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Mahmoud Omari	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire du département chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Kheider de Biskra, et sous la direction du professeur Monsieur M. Omari, qui il Trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'il ma apportée. Ses qualités humaines et pédagogique, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsables de la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à la direction du département de chimie industrielle Monsieur : Djamel Barkat.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepte de juger ce travail, qui se sont déplace pour cette soutenance , qui ont passe beaucoup de temps à lire la manuscrit et évaluer ce travail :

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Salah Belaidi, Professeur à Université de Biskra pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements a Monsieur : Ammar Dibi, Professeur à Université de Batna qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Monsieur Touhami Lanez, Professeur à Université d' El-oued, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur Said Benfarhi, Professeur à Université de Batna, d'avoir accepté de faire partie d jury et à j'adresse mes plus vifs remerciements.

Je tenais également à remercier Mr, Rahmane Saad, Docteur à l'université de Biskra, et Mr Brahim l'ingénieur du laboratoire RX. pour leur aide et conseils.

J'adresse mes remerciements à Mme Ben Machiche Hayet, et tous les membres du Laboratoire de chimie pour leurs aides .

Mercie mes amis, mes proches, et tous ceux qui m'ont aidé de près au de loin.

Sommaire

Liste de symboles.....	1
Liste des figures.....	2
Liste des tableaux.....	6

Introduction générale

Introduction générale.....	7
Référence.....	9

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Cristallographie des oxydes a structure pérovskite.....	10
I.1.Introduction.....	10
I.2. Les oxyde de structure pérovskite ABO_3	11
I.2.1 La structure cristalline.....	11
I.1.2 La structure électronique.....	11
I.1.4 L'aluminate de lanthane $LaAlO_3$	14
I.4.1.Pérovskite tétragonale.....	15
I.4.2.Pérovskite Rhomboédrique.....	16
I.4.3.Pérovskite Orthorhombique.....	16
I.4.4.Pérovskite monoclinique et triclinique.....	16
I.4.5.Pérovskite Polymorphisme.....	16
I.6. Défauts dans la structure pérovskite.....	17
I.6.1.Description des défauts dans les cristaux.....	17
I.6.2.Défauts ponctuels.....	17
I.6.3.Association des défauts ponctuels.....	18
I.6.4.Mécanisme de la diffusion des défauts.....	19
II.les applications oxydent de type pérovskites (ABO_3).....	19
II.1. Introduction.....	19
II.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	21
II.3.Principe de fonctionnement.....	22
II.3.1.Electrolyte.....	23

II.3.2. Les électrodes.....	25
II.3.2.1. La Cathode.....	25
II.3.2.1. L'Anode.....	28
II.4. Références.....	30

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse.....	32
II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide.....	32
II.1.2. La co-précipitation.....	33
II.1.3. Synthèse par voie sol-gel.....	33
II.2. Méthodes de caractérisations.....	34
II.2.1. Analyses Thermique Différentielle et Thermogravimétrie.....	34
II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	36
II.2.2.1. Appareillage et principe.....	36
II.2.2.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons x.....	37
II.2.2.3. Détermination des paramètres des mailles.....	38
II.2.2.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	39
II.2.3. Spectroscopie infrarouge.....	41
II.2.4. Analyse Granulométrique.....	42
II.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	43
II.2.6. Analyse par LCR mètre.....	45
II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	46
II.2.7.1. Montage experimental.....	46
II.2.7.2. La cellule électrochimique de mesure.....	47
II.2.7.3. Les électrodes.....	47
II.2.8. Techniques électrochimiques utilisées.....	48
II.2.8.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	48
II.2.8.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes...51	
II.2.8.3. Etude par Chronoampérométrie.....	51
II.3. Références.....	54

Chapitre III: Synthèse et caractérisations des oxydes $La_{1-x}Ca_xAlO_3$

($0 \leq x \leq 0.6$)

III.1. Introduction.....	56
III.2. Préparation des oxydes $La_{1-x}Ca_xAlO_3$ par voie co-précipitation.....	57
III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes $La_{1-x}Ca_xAlO_3$	58
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D).....	58
III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	60
III.3.2.1. Détermination des paramètres de maille.....	60
III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites.....	63
III.3.2.2. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination.....	64
III. 3.3. Spectroscopie Infrarouge.....	69
III.3.4. Analyse granulométrique.....	71
III.3.5. Caractérisation micro – structurale de la poudre.....	73
III.3.7. Etude de la résistivité en fonction du taux de calcium.....	78
III.4. Conclusion.....	79
III.5. Références.....	80

Chapitre IV: Etudes du comportement électrochimiques des oxydes $La_{1-x}Ca_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

IV.1. Introduction.....	82
IV.2. Dispositif expérimental.....	82
IV.3. Etude par voltammétrie cyclique.....	83
IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels.....	83
IV.3.2. Effet de la substitution du lanthane par le calcium sur la densité de courant.....	93
IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	101
IV.3.4. Etude par Chronoampérométrie.....	102
IV.3.6. Énergie d'activation.....	104
IV.5. Conclusion.....	108

IV.6.Références.....	109
Conclusion générale.....	110

Liste de symboles

ΔE	L'ionicité des liaisons anions-cations
σ	conductivités
V_{O}	lacune d'oxygène
β_k	la largeur du rectangle
S (cm ²)	surface de l'échantillon
Φ (cm).	Diamètre de l'échantillon
θ (°)	Angle de Bragg
λ (Å)	Longueur d'onde du rayonnement en
ρ (μΩ/m)	Résistivité
F(96500 C/ mole)	Faraday constante
C (mol.cm ⁻³)	concentration (mol /ml)
n (molécule/courant)	nombre d'électrons transférer
Q	la quantité totale d'électricité
KOH	hydroxyde potassium
CV	voltammétrie cyclique
V_b	la vitesse de balayage
LaAlO ₃	l'oxyde de aluminium de lanthane
ABO ₃	oxydes type pérovskite
A.T.G	analyse thermogravimétrique
A.T.D	analyse thermique différentielle
$d_{(hkl)}$	de la distance entre les plans réticulaires
a, b, c	Le paramètre de maille de la structure pérovskite
V (Å)	Volum de maille
α, β et γ	les angles formés
D	Taille moyenne des Cristallites nm
RX	Diffraction des rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	microscopie électronique à balayage
S (cm ²)	Surface de l'échantillon
Hg/HgO/1M	électrode de mercure
V_b (mV/s)	vitesse de balayage
E_{pa} (V)	le potentiel du pic d'oxydation
I_a (mA)	l'intensité de courant
$\Delta H_{el}^{\#o}$	l'enthalpie standard électrochimie d'activation
AFC	Alcaline Fuel
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell
PAFC	phosphoric acid
MCFC	Molten Carbonat Fuel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B (P11).

Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 (P 12).

Figure I.3 : Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition. (P 14).

Figure I.4: Maille élémentaire de $LaAlO_3$ (P15).

Figure I.5: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible (P20).

Figure I.6: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB (P18).

Figure I.7: image d'un défaut de Schottky (lacune) (P18).

Figure I.8: image d'un défaut de Frenkel (P19).

Figure I.9:Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible(P19).

Figure I.9: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC (P23).

Figure I.10: Conductivité protonique de quelques perovskites (P24).

Figure I.11: Définition du Point triple (TPB)(P26).

Chapitre II

Figure II.1 : Principe de fonctionnement du système ATD (P35).

Figure II.2 : Appareil Linseis STA PT1600 (P36).

Figure II.3: diffractomètre de type D8 Advance- Brucker (P37).

Figure II.4 : représentation schématique d'une raie de diffraction (P40).

Figure II.5: FTIR-Shimadzu 8400S (P42).

Figure II.6: Appareil granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (P43).

Figure II.7 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon(P44).

Figure II.8: microscopie électronique à balayage JEOL JSM.6390L(P45).

Figure II.9: LCR mètre 820 (P46).

Figure II.10: Voltalab 40 PGZ 301(P48).

Figure II.11: allure générale d'un voltampérogramme (P49).

Figure II.12 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système (P50).

Figure II.13: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant (P52).

Chapitre III

Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ par Co-précipitation(P58).

Figure III.2: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ (P59).

Figure III.3 : Cycle thermique de recuit du précurseur (P60).

Figure III.4 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaAlO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ (P61).

Figure III.5: Evolution de position de pics 110 (P62).

Figure III.6: Evolution du volume en fonction du taux de calcium (P63).

Figure III.7: Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de calcium (P64).

Figure III.8 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaAlO_3 (P65).

Figure III.9 : Spectres de diffraction au rayon X de l'oxyde pérovskite. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$: (a) La_2O_3 ; (b) (Al_2O_3) O ; (c) (CaO) ; (d) phase de structure hexagonal; (x) inconnu (P 66).

Figure III.10 : Evolution de la taille des cristallites pour les deux échantillons LaAlO_3 et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ (P68).

Figure III.11 : Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$ (P69).

Figure III.12: spectres d'absorption infrarouge du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) (P 70).

Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) (P71).

Figure III.14 : Distribution granulométrique de l'oxyde de LaAlO_3 (P72).

Figure III.15 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ (P72).

Figure III.16 : Morphologie par MEB des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ (P75-77).

Figure III.17 : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Ca (P78).

Chapitre IV

Figure IV.1: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 à différent vitesse dans

$[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P84).

Figure IV.2: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P84).

Figure IV.3: voltammogrammes de l'oxydes $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P85).

Figure IV.4: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P85).

Figure IV.5: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P86).

Figure IV.6: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P86).

Figure IV .7: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ à différent vitesse dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P87).

Figure IV.8: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P88).

Figure IV.9: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P88).

Figure IV.10: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P89).

Figure IV.11: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P89).

Figure IV. 12: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P90).

Figure IV. 13: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P90).

Figure IV. 14: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ (P91).

Figure IV. 15: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=100\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$ (P94).

Figure IV. 16: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=50\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$ (P94).

Figure IV. 17: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=20\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$ (P95).

Figure IV. 18: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=10\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$ (P95).

Figure IV. 19: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=5\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$ (P96).

Figure IV. 20: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=100\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P97).

Figure IV. 21: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=50\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P97).

Figure IV. 22: voltammogrammes des l'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=20\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P98).

Figure IV. 23: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=10\text{mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P98).

Figure IV. 24: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=5\text{ mv/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P99).

Figure IV. 25: variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$ (P102).

Figure IV. 26: chronoampérogrammes de l'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pendant de 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 500\text{ mV}$ (P103).

Figure IV. 27: chronoampérogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pendant de 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$ (P103).

Figure IV. 28: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $V_b=100\text{mv/s}$ (P105).

Figure IV. 29: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $V_b=50\text{mv/s}$ (P105).

Figure IV. 30: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b = 100\text{mv/s}$ (P106).

Figure IV. 31: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b = 50\text{mv/s}$ (P106).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Caractéristiques principales des piles à combustible (P21).

Chapitre III

Tableau III.1: quantités m (en grammes) des nitrates de métaux dissoutes séparément dans 25ml et pH de précipitation (P57).

Tableau III.2 : les paramètres de la maille des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ (P62).

Tableau III.3 : Taille moyenne des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ (P64).

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites de la solution LaAlO_3 calculées selon le modèle de Scherrer (P67).

Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites de la solution $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$. calculées selon le modèle de Scherrer (P67).

Tableau III.6: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ (P73).

Chapitre IV

Tableau IV.1: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (P 92-93).

Tableau IV.2: Effet de la substitution d'une quantité x de lanthane par le calcium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (P100-101).

Tableau IV.3: densité de courant finale obtenue après 10 minutes (P104).

Tableau IV.4: enthalpies standard électrochimique d'activation $\Delta H_{el}^{\#}$ (P107).

Introduction générale

INTRODUCTION

La prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, comme le gaz carbonique, sont des facteurs déterminants qui en ce début de millénaire, obligent les politiques et les industriels à repenser au futur énergétique et à favoriser,

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

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [1-4]. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc)[5-9] .

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [9].

La pérovskite aluminium de lanthane $LaAlO_3$ et ces dérivés $La_{1-x}Ca_xAlO_3$ ont une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée[4,10-13]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) ; aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz

d'échappement, des électrodes de fours, etc.)[14-19]. A partir de ces références, les études intenses base de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Toutefois la synthèse de l'aluminium de lanthane a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion.

Notre présent travail est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) obtenus par la méthode co-précipitation Elle a été menée par analyse thermique, structurale, microtexture et des mesures électriques.
- Dans le chapitre quatre on a étudié le comportement électrochimique des oxydes dans les deux milieux suivants :
 - ❖ Dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
 - ❖ Dans un mélange équimolaire comportant la solution d'hydroxyde de Potassium KOH (1M) et une solution de méthanol CH_3OH (1M).

Par voltamétrie cyclique, et chronoampérométrie.

Bibliographie

- 1) S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- 2) R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55.
- 3) N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal. B* 229 (2005) 459.
- 4) M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- 5) G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 229.
- 6) K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3009.
- 7) F.-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezes, T. Hahn, H.-G. Lintz, *Appl. Catal. B* 35(2002)175.
- 8) M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
- 9) K.S. Song, H. Xing-Cui, S.-D. Kim, S.-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- 10) H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Physica B* 270 (1999) 325.
- 11) F. Borromand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hippert, *Solid State Ionics* 129 (2000) 251.
- 12) R.T. Baker, I.S. Metcalfe, *Appl. Catal. A* 126 (1995) 297.
- 13) M.-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P.-G. Menon, S.-G. Jaras, *Catal. Today* 47 (1999) 73.
- 14) K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1093.
- 15) A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power. Sourc.* 101 (2001) 259.
- 16) J. Sfeir, P.A. Buffet, P. Möckli, N. Xanthopoulos, J. Van herle, *J. Catal. A* 202(2001) 229.
- 17) P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillo, *J. Am. Ceram. Soc.* 10 (2001) 2289.
- 18) J.W. Fergus, *Solid State Ionics* 171 (2004) 1.
- 19) S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 36.

Chapitre -I-

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - Cristallographie des oxydes à structure pérovskite

I.1-Introduction

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

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B (figure 1). On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTlO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc (**figure I.1**) [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi conducteurs classiques.

Chapitre I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

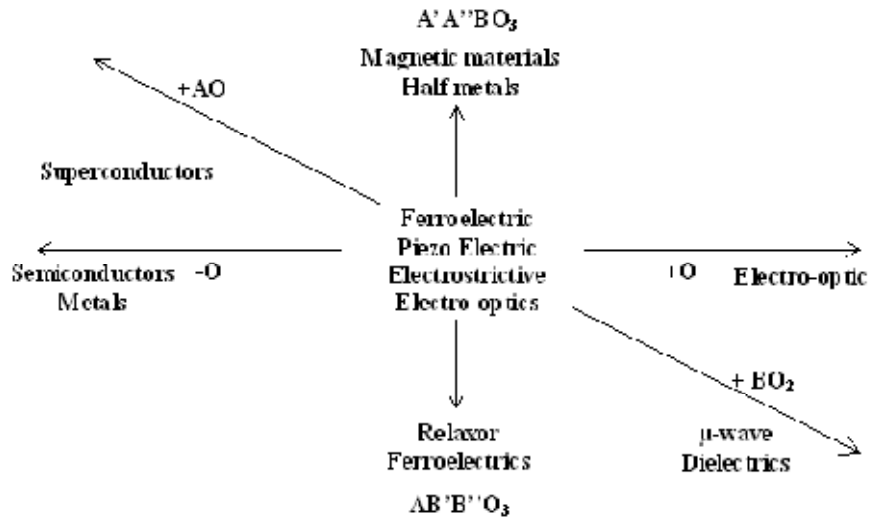


figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B [1].

I.1 Les oxyde de structure pérovskite ABO_3

I.1.1 La structure cristalline

La structure pérovskite générale ABO_3 est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations B de métaux de transitions plus petits, respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes (**figure I.2**). Suivant la direction $\langle 100 \rangle$, il y a alternance des plans AO et BO_2 . La quasi totalité des éléments du tableau de Mendeleïev peuvent prendre place au sein de cette structure.

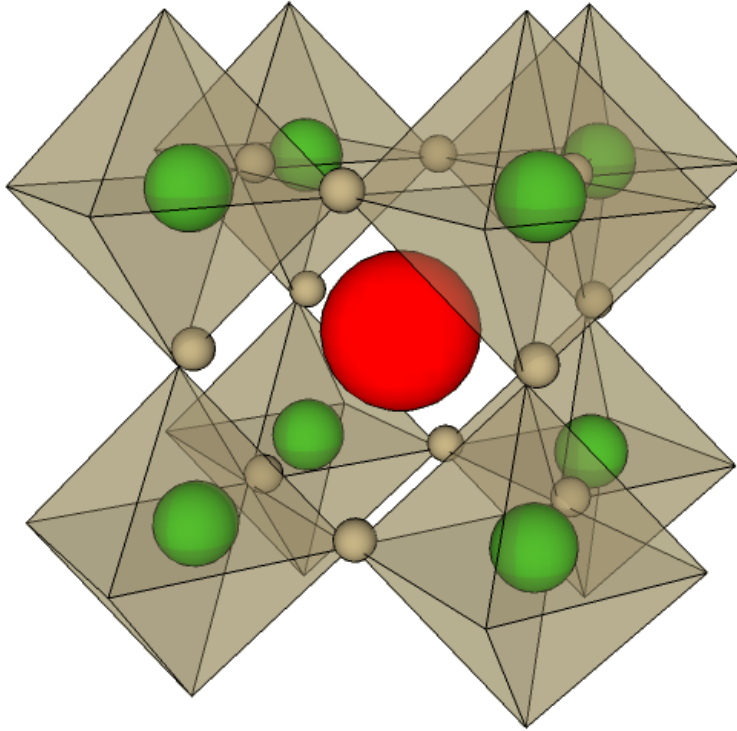


Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

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

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

r_A , r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène ; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée.

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation,

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons. Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO₃, NaNbO₃)
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : BaZrO₃)
- $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO₃, KNbO₃)
- $0.8 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO₃, GdFeO₃, LaMnO₃)

I.1.2 La structure électronique

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies, celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement du solide : isolant, métallique ou semi-conducteur. Les pérovskites ABO₃ peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, de part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieure

d composée de 5 orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure 2p composée de 3 orbitales (p_x , p_y , p_z) (**figure I.3**).

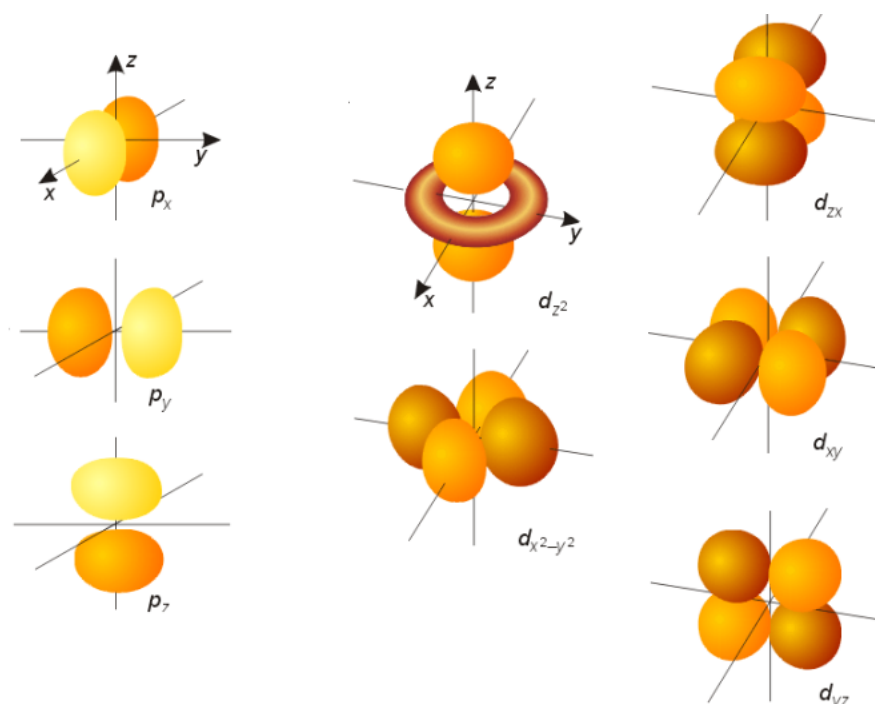


Fig. I.3 : Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

I.1.2.2 La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ ($LaTiO_3$).

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée ; en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système [4, 5].

I.1.4 L'aluminate de lanthane $LaAlO_3$

L'aluminate de lanthane, se présente, à température ambiante, sous forme rhomboédrique ($a = b = 5,365 \text{ \AA}$ et $c = 13,11 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $R\bar{3}C$. Sa

structure subit une transition de phase au dessus de 544 °C en devenant cubique de type pérovskite Pm3m [6, 7]. L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de 5° suivant la direction [111]. A température ambiante, sa maille peut être considérée comme pseudo-cubique de paramètre $a = 3,792 \text{ \AA}$ avec un angle $\alpha = 90,096^\circ$. Le composé massif présente une alternance de plans polaires $(\text{LaO})^+$ et $(\text{AlO}_2)^-$. Les substrats de LaAlO_3 ont la particularité de présenter des domaines de macles de grandes dimensions provenant de la structure rhomboédrique. Au dessus de 544°C, ces macles disparaissent lors de la transition vers la phase cubique, puis d'autres réapparaissent lors du refroidissement.

Les substrats de LaAlO_3 ont la particularité de présenter des domaines de macles de grandes dimensions provenant de la structure rhomboédrique. Au dessus de 544°C, ces macles disparaissent lors de la transition vers la phase cubique, puis d'autres réapparaissent lors du refroidissement

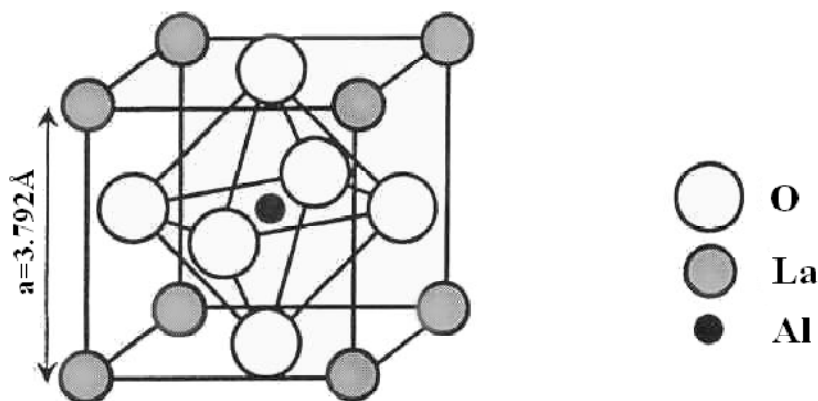


Fig. I.4 : Maille élémentaire de LaAlO_3

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à température ambiante, avec $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, quatre à $2,00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2,17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, quatre à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'isotope PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [8].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [9] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de 60.4 à 60.0° . [10]

I.4.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [11]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [12]. Etc

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

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

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

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

I.6. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [13].

I.6.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des Cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.6.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de Défauts qui sont montrés sur la figure I.4 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.

- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

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

- **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

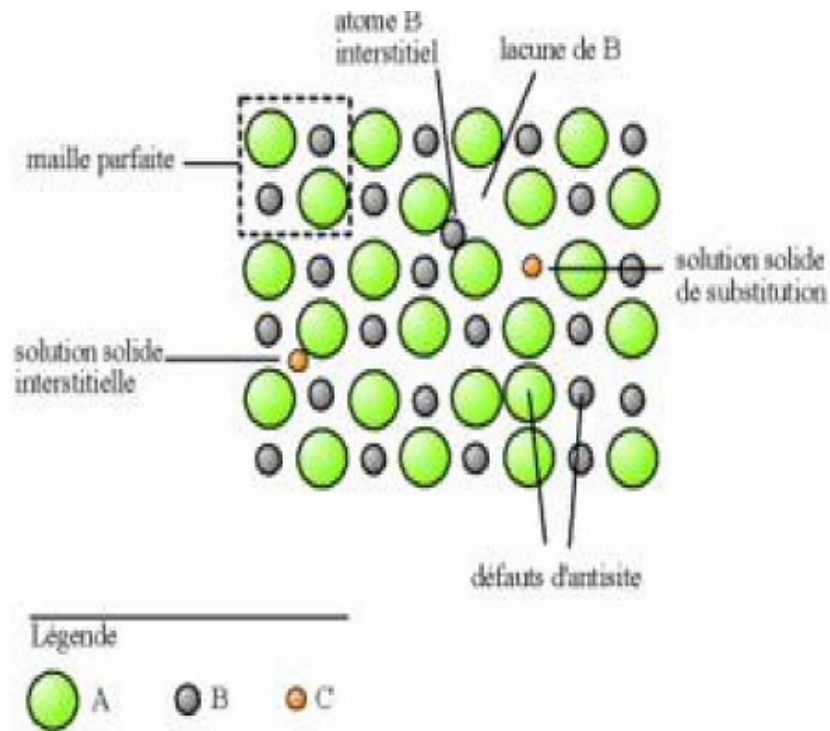


Figure I.5: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.6.3. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

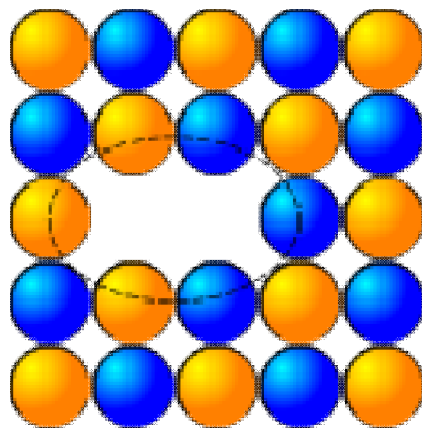


Figure I.6: image d'un défaut de Schottky (lacune)

- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

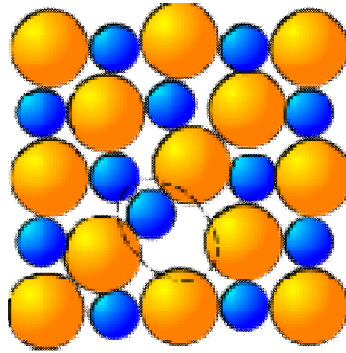


Figure I.7: image d'un défaut de Frenkel

I.6.4. Mécanisme de la diffusion des défauts

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

II- Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3)

II.1 Introduction

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :

Chapitre I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack".

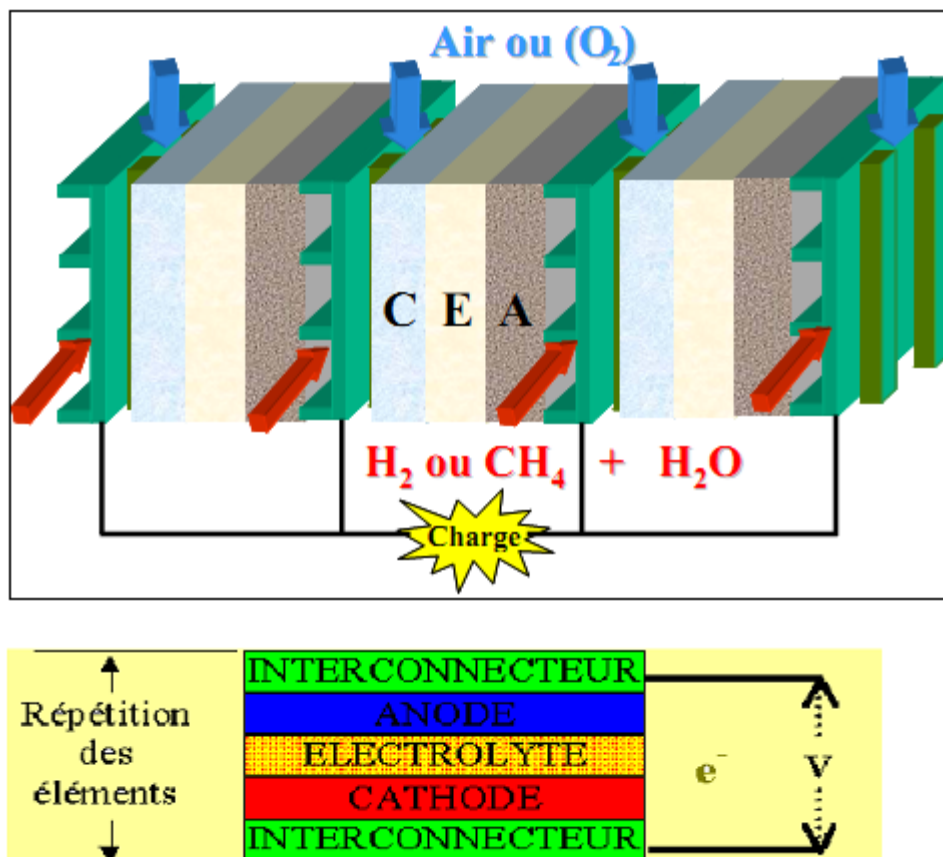


Figure I.8: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Le **Tableau I-2** résume les

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

caractéristiques des différentes piles à combustible. [14-15]

Tableau I-1: Caractéristiques principales des piles à combustible

Type de pile	Température de travail (°C)	Electrolyte	combustible	rendement	Ion utilise	Application
Alcaline Fuel (AFC)	60-90	Potasse (liquide)	H ₂	35%	OH ⁻	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell (PEMFC)	80-110	Polymère (solide)	H ₂ réformé	35%	H ⁺	Portable Transport stationnaire
phosphoric acid (PAFC)	160-200	acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40%	H ⁺	stationnaire
Molten Carbonat Fuel (MCFC)	600-800	Sels fondus (liquide)	H ₂ /CO réformé	>50%	CO ₃ ²⁻	stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell, (SOFC)	600-1000	Ceramique (solide)	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	>50%	O ²⁻	stationnaire Transport

La technologie PEMFC est aujourd'hui la plus développée, mais on peut constater par ailleurs que les SOFC sont les plus prometteuses avec un rendement total pouvant atteindre 82% en cogénération (production d'électricité et de chaleur). La suite de ce travail est consacrée à ce dernier type de générateur "tout solide".

II.2 .Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

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

- Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.
- Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide" et donc qu'elle peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.
- Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.
- Pas de pollution sonore grâce à l'absence de parties mécaniques.

II.3. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I-6**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous ; pour plus d'informations reportez vous aux références suivantes [16,17,18].

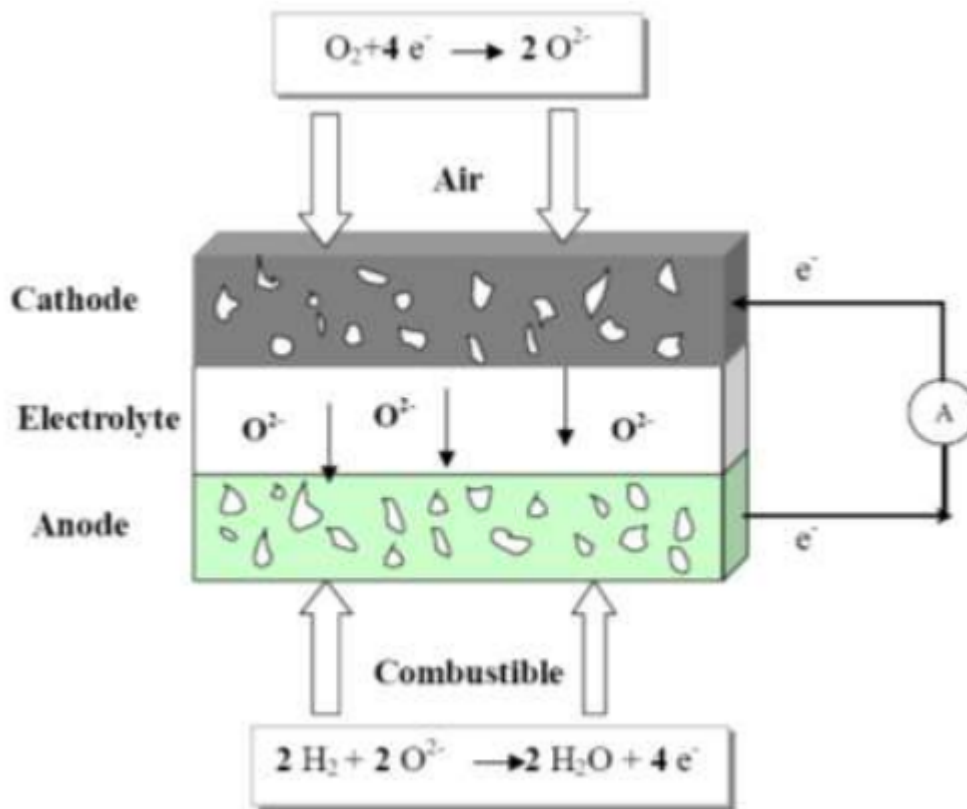


Figure I.9: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

I.3.2.Électrolyte

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant:

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C .
Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < P_{O_2} < 0.2 \text{ Atm}$).
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- Être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- **Oxydes céramiques à structure pérovskite $AMO_{3-\delta}$**

Les composés de type AMO_3 ($A = Ba, Sr$; $M = Ce, Zr$) sont les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle dans le domaine des électrolytes de SOFC [55-79]. En général, les cérites sont de meilleurs conducteurs protoniques ($\sigma = 10^{-3}$ à 10^{-2} S.cm⁻¹ à 600°C) et ont une résistance mécanique supérieure aux zirconates qui eux présentent une stabilité chimique plus grande et sont notamment moins sensibles à la carbonatation.

La substitution du cation métallique M par un cation trivalent (Y, Gd, In, Sc, etc.) dans ces composés permet d'exalter les propriétés de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin du matériau [19, 20, 21-23]. Ainsi, le composé $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10) présente l'une des plus fortes conductivités protoniques connues à 700°C parmi les oxydes de structure pérovskite (Fig. I-7) [24, 25].

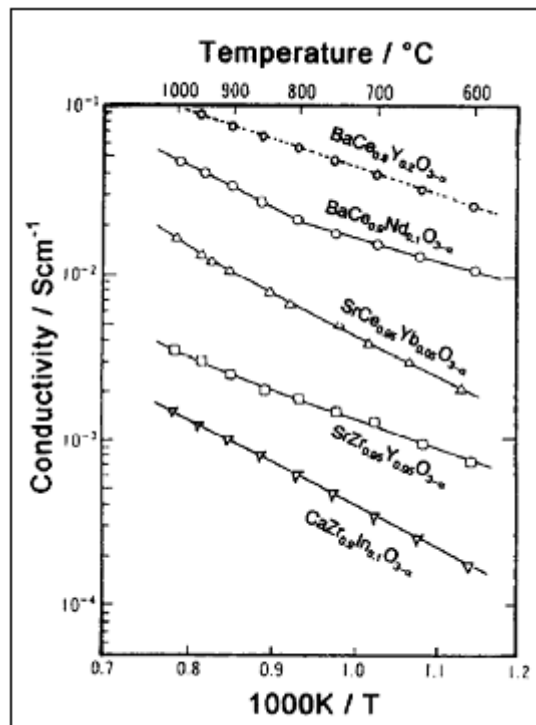


Figure I.10: Conductivité protonique de quelques perovskites

D'autres pérovskites de formulation $AMO_{3-\delta}$ ($A = La, Ba$; $M = Pr, Sc, Er$, etc.) ont été étudiées : une conductivité de 0,1 S.cm⁻¹ à 500°C a été mesurée pour $BaPrO_3$ substitué au Gd. Cependant, ce composé est instable sous hydrogène [26]. Par ailleurs, les systèmes de type $(La_{1-x}Sr_x)MO_{3-\delta}$ ($M = Sc, In, Lu, Er, Y$) [27-28] présentent une conduction protonique inférieure à 10^{-3} S.cm⁻¹ à 600°C sous hydrogène

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

humidifié, insuffisante par rapport aux exigences du cahier des charges.

II.3.3. Les électrodes

En plus de la stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une grande inertie chimique vis-à-vis des autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires .

II.3.3.1 La Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène (Equation I.2)



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple. Ce processus est schématisé sur la Figure I-8 et peut être résumé par la réaction (Equation 3) selon la notation de **Kröger et Vink**).



X Où $V_{\ddot{O}}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O^{\times} un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

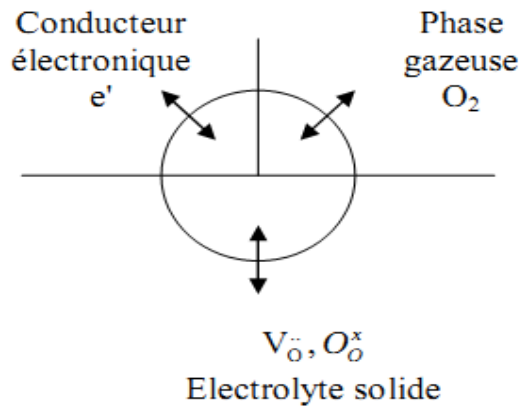
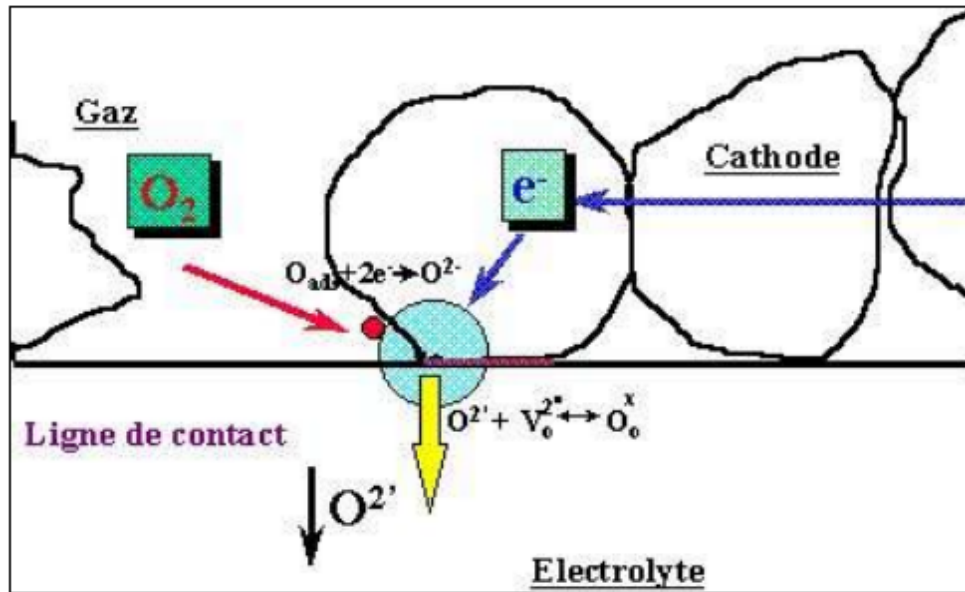


Figure I.11: Définition du Point triple (TPB).

Le cahier des charges généralement admis pour le matériau de cathode est le suivant :

- Avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$).
- Avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant.
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

Les oxydes à base de LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) présentent les meilleures caractéristiques. Mais afin d'améliorer leurs propriétés, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est le manganite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4) de structure pérovskite. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 1000°C . ses propriétés thermodynamiques sont proches de celles de YSZ avec des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme de $25\text{-}1100^\circ\text{C}$. Cependant la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température, Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple. Des matériaux à conductivité mixte comme LSC ou LSCF ont été développés pour des applications à plus basse température d'utilisation. La dernière famille de matériaux, les nickelâtes de formule générale $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des pérovskites classiquement utilisées.

I.3.3.2. L'Anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte comme dans le cas de la cathode, le lieu où se produit cette réaction sont les régions de coexistence des électrons, des ions O^{2-} et l'hydrogène gazeux appelées « point triple ».

Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte-anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm^{-1} .
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-25} Pa .
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode. Différents métaux ont été envisagés tels que Ni, Pt [23] ou Ru. Setoguchi et al. [29] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le Nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion ($\approx 1455^\circ\text{C}$) et son coefficient de dilatation thermique important ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte tel qu'YSZ.

Pour remédier à toutes les exigences des matériaux d'anode, l'idée a été d'utiliser une phase métallique pour apporter une conduction électronique, ainsi qu'une phase céramique pour amener une conduction ionique, le tout restant dans un réseau poreux de manière à faciliter l'apport et l'évacuation des gaz. On appelle communément ces anodes des cermets (céramique - métallique).

L'utilisation d'un tel composite permet de s'affranchir de plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux classiques. En effet, la phase céramique est souvent composée du même matériau que l'électrolyte, et c'est très souvent ce matériau qui impose son coefficient de dilatation thermique lors du chauffage. Par ailleurs, chaque matériau apportant une contribution spécifique à la conduction, (le nickel apportant une conduction électronique de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} et l'électrolyte une conduction ionique élevée), on peut s'attendre par conséquent à de meilleures cinétiques d'électrode.

Une contrepartie à ces avantages est une problématique de mise en forme de cette anode. En effet, outre le fait que les phases métalliques et céramiques ne doivent pas former de phase ternaire dégradant le fonctionnement de la pile, il est surtout difficile de faire cohabiter ensemble, métal, céramique et porosité. La Figure II-3 montre le schéma idéal d'une anode basée sur un électrolyte YSZ.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

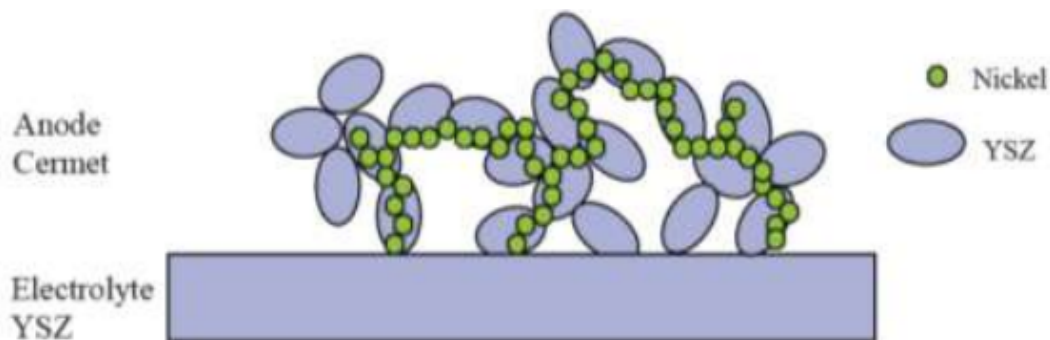


Figure I.12: Schéma d'un cermet poreux Ni - YSZ idéal

Chaque constituant a donc un rôle important. Le nickel est un bon électrocatalyseur d'oxydation de l'hydrogène et permet également un collectage du courant. Il est donc nécessaire que ce dernier percole sur toute la couche, pour obtenir les meilleures performances. YSZ joue également deux rôles : -il apporte les ions O^{2-} jusqu'au nickel pour réagir et - il permet également d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de l'électrolyte support.

Pour optimiser la synthèse d'un tel composite, il est donc nécessaire de contrôler la quantité relative de chacun des composés, ainsi que la taille des grains qui sont mis en jeu. Comme explicité précédemment, la composition d'un cermet doit être contrôlée afin d'obtenir la percolation électrique de l'ensemble Ni - YSZ, tout en conservant une bonne conduction ionique. Diverses études ont été menées afin d'étudier la composition de ces cermets. Ainsi, il a été montré que pour obtenir une bonne percolation électrique, deux paramètres sont essentiels : la granulométrie ainsi que la quantité respective de chaque phase.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographie

1. D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 15, p. 329, (1985).
2. N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
3. V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. Tome V, p. 7_8, (1928).
4. M. Coey. Charge-ordering in oxides. *Nature*, 430, p. 155, (2004).
5. A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, and H.Y. Hwang. Artical charge modulation in atomic-scale perovskite titante superlattices. *Nature*, 419, p. 378, (2002).
6. S. Geller and V.B. Bala. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. *Rare earth aluminates*. *Acta Cryst.*, 9, p. 1019, (1956).
7. S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, and al. In_uence of the ferroelastic twin domain structure on the 100 surface morphology of LaAlO₃ HTSC
8. E .J. Baran, P. J. Amnion, *An .Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11.
9. Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-0.33}PbTiO₃ single crystals. *Journal of applid Physic*, 2001. 90(7):p3471-3475.
10. P.M. Raccah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 (1967) 932.
11. E .J. Baran, P .J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11
12. S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallography.* 9 (1956) 563.
13. O. Mdller, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
14. F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47.
15. B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1053.
16. Thèse de Messaoud BENAMIRA *Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.
17. Thèse C. Lalanne *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules*, Université Bordeaux 1, 2005.
18. Thèse A. Brisse, « *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à*

Chapitre I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- température réduite », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.6 S.C.
- Singhal et H. Iwahara, SOFC III, Pennington, USA, The Electrochemical Society Inc., PV 93-4, p.984,(1993).
19. K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333
 20. G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2601
 21. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *SSI* 3-4 (1981) 359
 22. T. Schober, H.G. Bohn, *SSI* 127 (2000) 351-360
 23. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI* 120 (1999) 51-60
 24. W. Grover Coors, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 150
 25. T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, *J. Power Sources* 71 (1998) 164
 26. H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, *J. Electroceram.* 2 (1998) 119
 27. K. Nomura, T. Takeuchi, S-I. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *SSI* 175 (2004) 553-555
 28. S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Ootshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125, (1993).
 29. S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Ootshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125, (1993).

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques
d'analyses

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation

II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

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

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1-3] :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.1.2-La co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [4].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température

II.1.2-Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années. Elle consiste à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe.

Ce dernier est traité à plus haute température.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [5]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

Il ressort de cet exposé des deux méthodes de préparation, que chacune présente des avantages et des inconvénients, le choix de l'une d'entre elles, pour la préparation des oxydes, devra tenir de sa capacité de fournir de bon catalyseurs.

II.2.Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes;

II.2.1-Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

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

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [6].

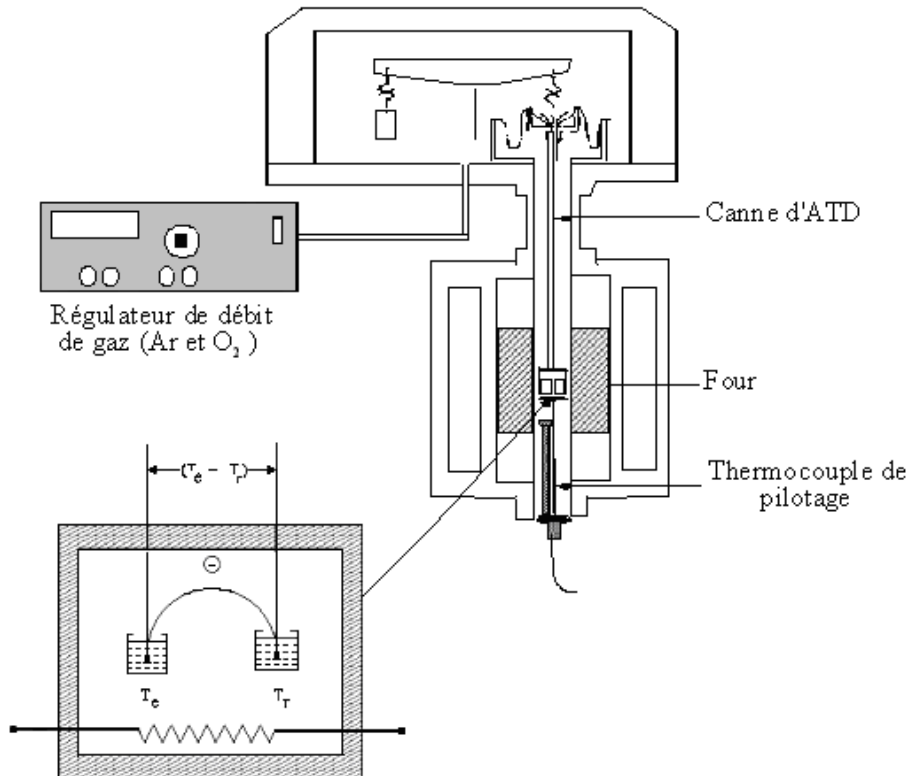


Figure II .1 : Principe de fonctionnement du système ATD.

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type **Appareil Linseis STA PT1600** (Figure II. 2).



Figure II. 2: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

II.2.2. 1-Appareillage et principe

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (formule 1) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$. [7].



Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker

II.2.2. 2- Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- 1. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [8].

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [9].

II.2.2. 3- Détermination des paramètres des mailles :

La formule de l'équidistance entre les familles de plans d'indice de Miller hkl pour le système cristallin triclinique est :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + 2 \frac{kl(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + 2 \frac{lh(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

La complexité de cette formule est due au fait qu'elle s'applique au système triclinique. Particularisez cette formule pour les systèmes monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal et cubique. [10].

Distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographiques

hexagonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

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

cubique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

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

Orthorombique : $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4)$$

Tétragonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

Rhomboédrique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

$$d_{hkl} = \frac{a \sqrt{(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}}{\sin\alpha} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) + 2(hk + kl + hl) \frac{\cos\alpha(\cos\alpha - 1)}{\sin^2\alpha} (\cos^2\alpha - \cos\alpha)} \quad (6)$$

Le volume V de la maille est donné par le produit mixte $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. On peut démontrer l'expression générale du volume V d'une maille triclinique (trièdre $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ le plus général) en fonction de ses paramètres de maille a, b, c, α, β, γ :

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \quad (7)$$

II.2.2.4- Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies ;
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies ;
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II.4) l'intensité, la position et le profil de la raie

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

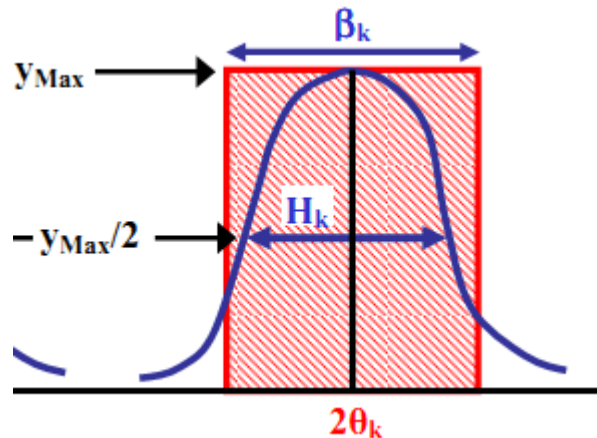


Figure II .4 : représentation schématique d'une raie de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- ❖ Largeur angulaire à mi-hauteur H_K :

$$h_k = \Delta(\theta) = \Delta(\theta)_{exp} - \Delta(\theta)_s$$

- ❖ la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{max}$ avec $S = \int_{2\theta} y(2\theta) d(2\theta)$
- ❖ Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par : $\phi = H_K / \beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [11].

$$D = \frac{0.9\lambda}{H_K \cos \theta} \quad (8)$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

H_K : Largeur angulaire à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum)

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.3-Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR- Shimadzu 8400s** (Figure II .5), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses



Figure II.5: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.2.4-Analyse Granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [12].

L'appareil utilisé est un granulomètre laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0.3 μm à 300 μm ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres. Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).



Figure II .6 : granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.2.5- Analyse par microscopie électronique à balayage

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

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon La figure II.7 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

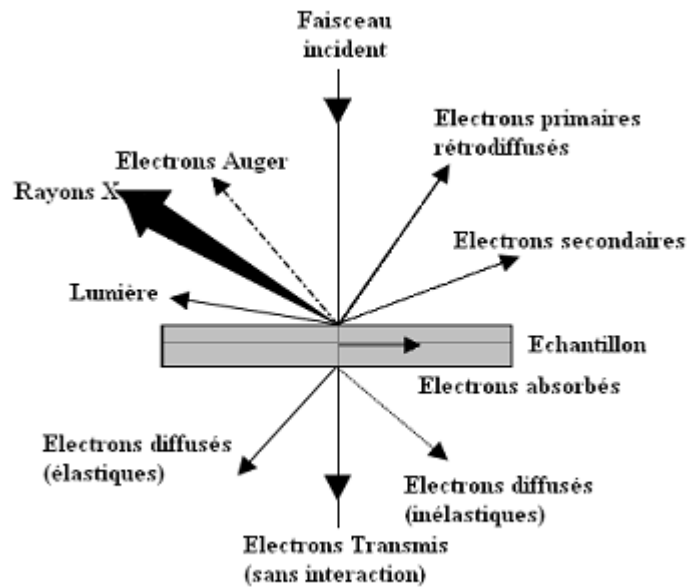


Figure II.7 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Le microscope utilisé est de marque **JSM.6390LV** et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [13]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure II.8). [14-15]

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**



Figure II.8: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

II.2.6-Mesures électriques

On a utilisé un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments

- Capacitifs.
- Inductifs.
- Résistifs.

le LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD) Porte un échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et de connecteurs. Pour calculer la résistivité, nous avons mesuré la résistance de l'échantillon à 25°C. Les valeurs de la résistance sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (**LCR mètre .820**) à une fréquence de 1KHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R_x du matériau par la relation suivante [16]

$$\rho = R \cdot \frac{S}{\Phi} \quad (9)$$

R : Résistance du matériau (Ohm).

ρ : Résistivité du matériau (Ohm. cm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

S : Surface de l'échantillon (cm²)



Figure II.9: LCR mètre 820

II.2.7- Techniques électrochimiques expérimentales utilisées :

II.2.7.1- Montage expérimental :

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

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

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

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.7.1. 1-La cellule électrochimique de mesure

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

II.2.7.1. 2-Les électrodes

1. l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ $0 \leq x \leq 0.6$) déposée par peinture sur plaques de nickel (1*1.5cm). La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de 1*1.5 cm² 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.

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 a l'électrode normale a hydrogène (ENH). Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini de l'électrode de travail. Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

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.

4. la solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH, 1M CH₃OH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser. Avant d'effectuer une

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

L'instrument de travail utilisée dans notre étude est un appareil de marque volta lab **40 PGZ 301** (figure II.10) ci-dessous.



Figure II.10 : Voltalab 40 PGZ 301

II.2.8- Techniques électrochimiques utilisées :

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

II.2.8.1-Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

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

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

de composés chimiques à l'interface de l'électrode(**Figure II.11**).

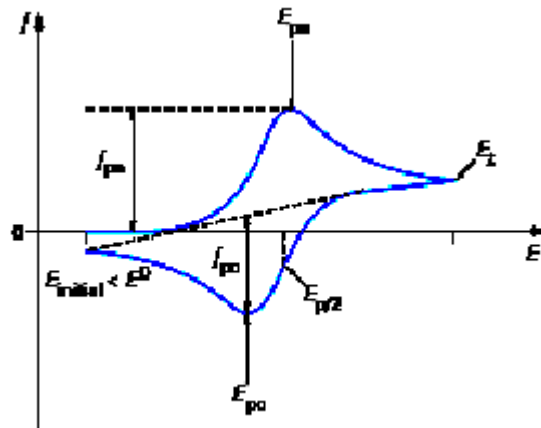


Figure II.11: allure générale d'un voltampérogramme

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) (figure II.12). [17]

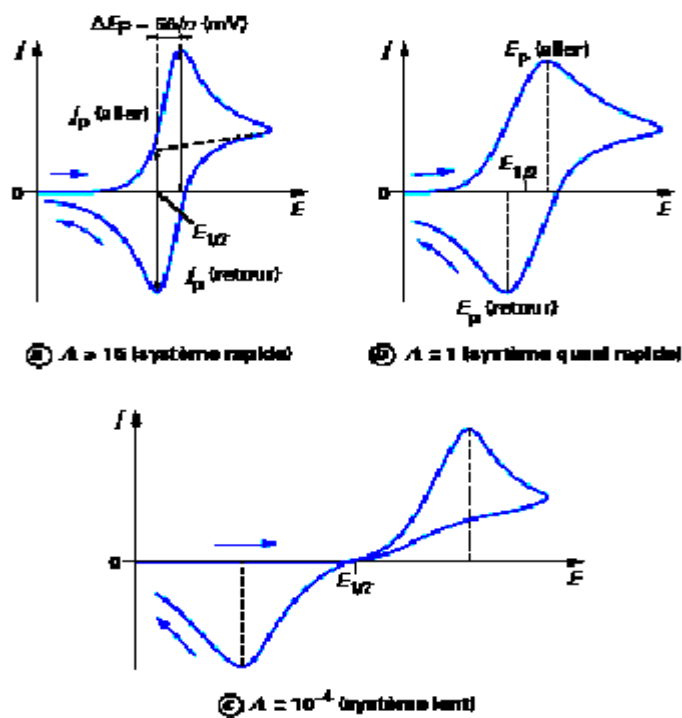


Figure II.12 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.7.2.2-Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log } V_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique sur le mécanisme de la réaction à l'électrode :

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge. [18]

II.2.7.2.3-Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macroélectrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [19].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n.F.A.C \sqrt{\frac{D}{n.t}} \quad (10)$$

Où:

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molécule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

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

C = concentration (mol.cm⁻³).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la figure.14.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

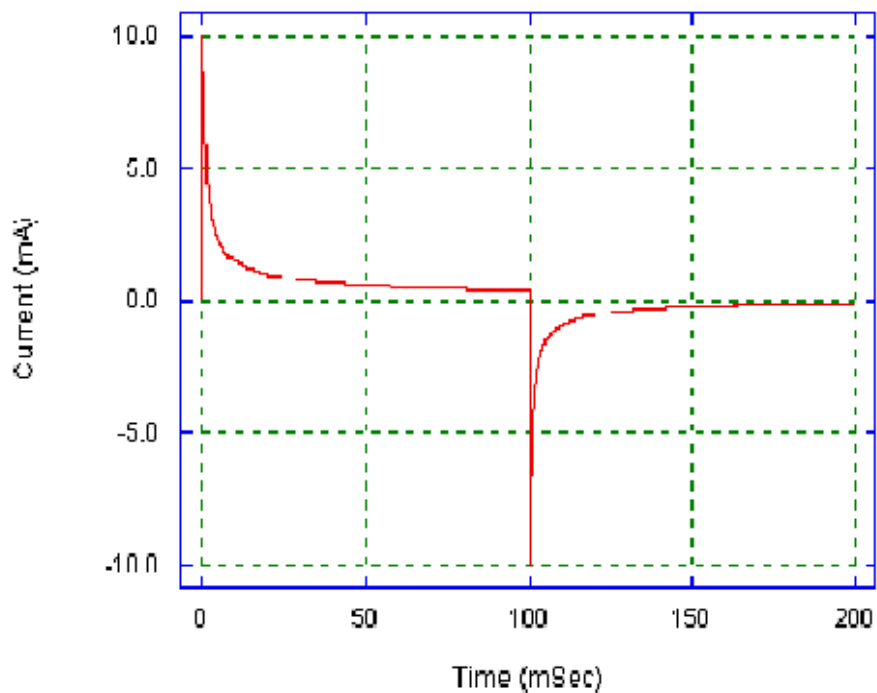


Figure II.13: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (11)$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites.

La chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

Bibliographique

1. L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
2. A. Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France) , (1989)
3. C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
4. M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
5. B. V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982)
6. A.G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
7. R. Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984)
8. Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
9. Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
10. The International Union of Crystallography, Vol. A, Springer (2005)
11. R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd., 414 (2006) 169.
12. J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques » forceram . Hermès (1992). 264.
13. S. Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).
14. J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod. (1997)
15. J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
16. J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave. Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal (1992).
17. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 520 , Issues 1-2, Février 2002, Pages 47-52
18. R. Nicholson. I. Schain; J. Anal. chem. 36 (1964) 706.
19. H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989

Chapitre –III–

*Synthèse et caractérisations des oxydes
 $La_{1-x}Ca_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)*

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

III.1. Introduction

La méthode solide (céramique) montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique LaAlO_3 , qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant d'aluminium. Afin d'améliorer sa stabilité, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de LaAlO_3 avec une bonne homogénéité et composition stœchiométrique [1] en utilisant une atmosphère réductrice ou par la substitution partielle d'une petite fraction de lanthane avec d'autres éléments [2-3].

D'autre part l'oxyde aluminium de lanthane a attiré relativement peu d'attention comme catalyseur de combustion une fois comparé à d'autres oxydes pérovskites à base des éléments de transition comme Mn et Co, ceci est probablement dû à son activité d'oxydation inférieure [4,5]. Dans ce sens, l'activité catalytique de ce type de matériau peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé, qui peut mener à des défauts d'activation des espèces de l'oxygène et qui peut être modifié au moment du changement de la température de calcination pendant la préparation [4].

Les propriétés des oxydes type pérovskite, de la formule générale ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leurs états de valence [1,6]. Généralement les ions du site A, contrairement à ceux du site B, sont catalytiquement inactifs bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la création des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux.

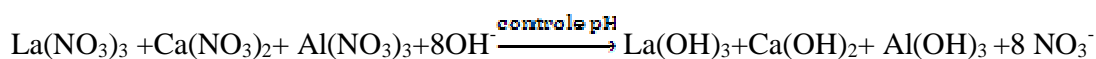
Ces effets peuvent augmenter l'activité catalytique de l'oxydation de ce type de système, en facilitant la mobilité de l'oxygène [1, 3, 7, 8,9].

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de LaAlO_3 , à la substitution partielle du lanthane par le calcium $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ (jusqu' à 60 % dans les oxydes).

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

III.2. Préparation des oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃ par voie co-précipitation

Pour la préparation des oxydes précurseurs hydroxydes de soude ainsi que les nitrates des métaux de La, Ca, Al sont dissous séparément dans un volume de 25 ml d'eau distillée. Nous avons utilisé la soude concentrée 12 N , qui a conduit à l'obtention du précurseur amorphe Nitro-hydroxyde ,Nous avons dissous dans un volume d'eau distillée , des quantités Ca(NO₃)₂.4H₂O et de Al(NO₃)₃.4H₂O et La(NO₃)₃.4H₂O la quantité de la soude ajoutée en fonction du pH de la solution .La solution hétérogène basique de pH égale 12.7 obtenue est agitée pendant trois heures. L'équation de précipitation est donnée par :



D'autre part pour éliminer le surnageant on précède par centrifugation (6000T/minute). Le précipité obtenu est lavé 4 fois avec de l'eau distillée et deux fois par l'éthanol.

Afin 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 à une température de 1000°C. Le choix de cette gamme de température est justifié par les résultats de l'analyse ATG-ATD.

L'organigramme de la synthèse par co-précipitation est reproduit sur la figure 1.

Tableau III.1: quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 25ml en fonction **pH** de précipitation.

Oxyde	m _{La} (NO ₃) ₃ .6H ₂ O (g)	m _{Ca} (NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	m _{Al} (NO ₃) ₃ .6H ₂ O (g)	pH
LaAlO ₃	6.073	0	5.261	9.83
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	5.731	0.347	5.516	12.78
La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	5.353	0.7299	5.797	12.73
La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	4.935	1.153	6.108	12.7
La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	4.470	1.625	6.454	12.78
La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	3.949	2.153	6.842	12.75
La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	3.631	2.749	7.279	12.73

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

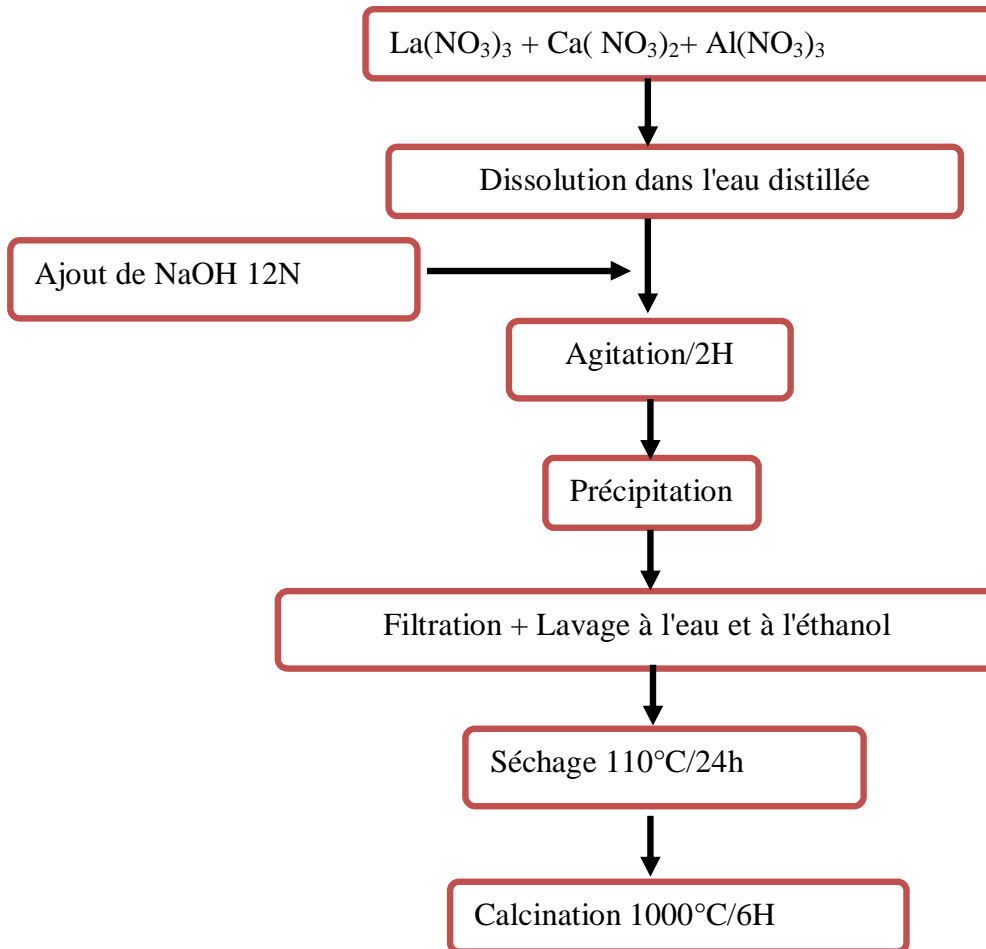


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ par Co-précipitation

III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$

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

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle de la poudre $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ obtenu après séchage à l'étuve à 110°C , durant une nuit sont superposées sur la figure III.2., sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.2.

La courbe TGA présente quatre étapes de perte de poids dans les gammes de température de 25-280, 420-630, 630-760 et $760-830^\circ\text{C}$.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

La courbe DTA montre un pic endothermique large à 113 ° C, deux faibles pics endothermiques à environ 500, 690 ° C et apparemment un petit pic exothermique à 818 ° C.

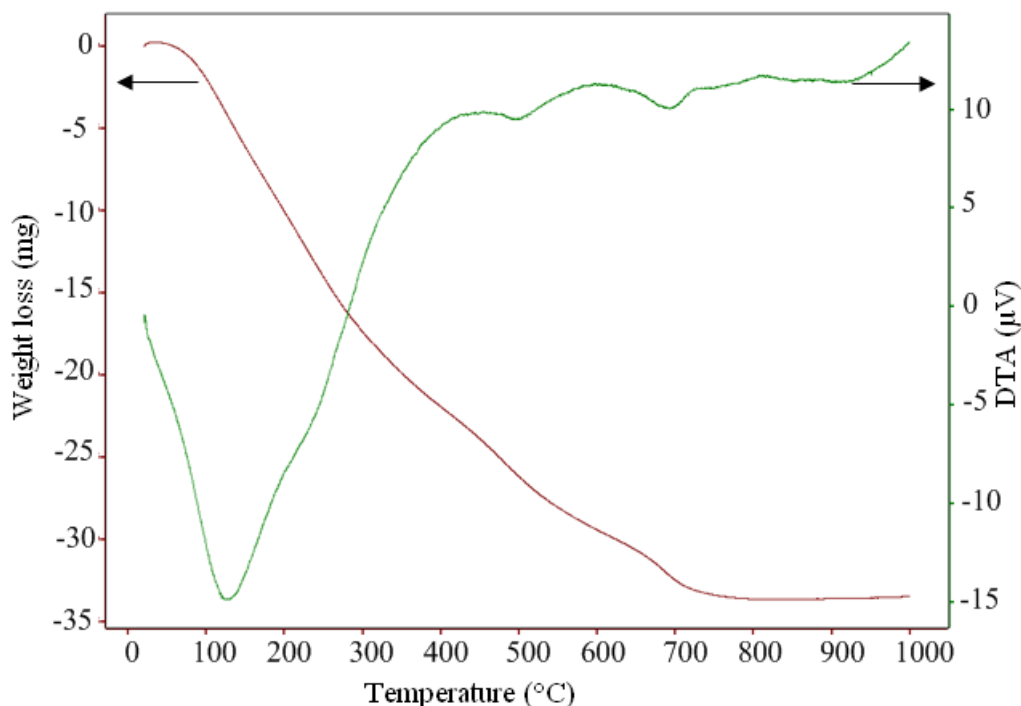


Figure III.2: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$

La perte de poids d'abord progressive durant l'étape de 25 à 280 ° C avec un large pic endothermique peu être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [10].

L'étape de seconde perte de poids à la plage de températures de 420-630 ° C accompagnée d'un pic endothermique faible correspond à la déshydratation des hydroxydes de lanthane d'aluminium et de calcium.

La petite perte de poids de 630 à 760 ° C associée au pic endothermique à environ 690 ° C correspond probablement à la décomposition des matières résiduelles nitrates.

Une perte de poids très faible jusqu'à ~ 830 ° C a été détectée. Il est accompagné d'un pic exothermique qui peut être attribué à la formation du cristal $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$. Ce dernier petit pic exothermique est imputable. Au début de formation de l'oxyde a également été trouvé pour LaAlO_3 synthétisé par la voie de polymérisation in situ [11].

Chapitre –III-

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

La température à laquelle la phase pérovskite a été obtenue apparaît plus élevée dans le des calcium dopé d'oxyde ($\sim 820^\circ\text{C}$) que pour le cas non dopé ($\sim 800^\circ\text{C}$) [12]. Cela est dû à la substitution du lanthane avec du calcium qui élève la température de réaction pour former l'oxyde.

III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X

III.3.2.1. Détermination des paramètres de maille

Selon les résultats d'analyse thermique nous avons défini le cycle de calcination suivant (figure III.3).

La poudre issue de ce traitement thermique a fait l'objet de plusieurs caractérisations.

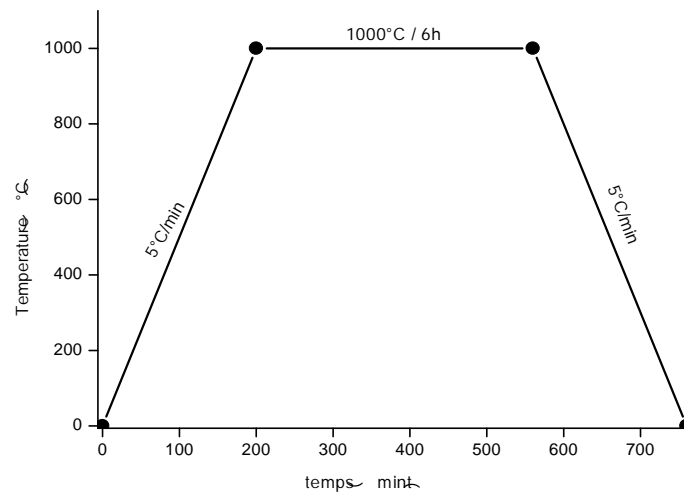


Figure III.3 : Cycle thermique de recuit du précurseur.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ à été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $1,54056 \text{ \AA}$. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre $10-80^\circ$ (2θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été déterminés à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux pour cela , on utilisant la relation suivante [13]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer [14].

Les différents spectres présentés sur la figure III.4 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie de co-précipitation de formule La_{1-x}Ca_xAlO₃

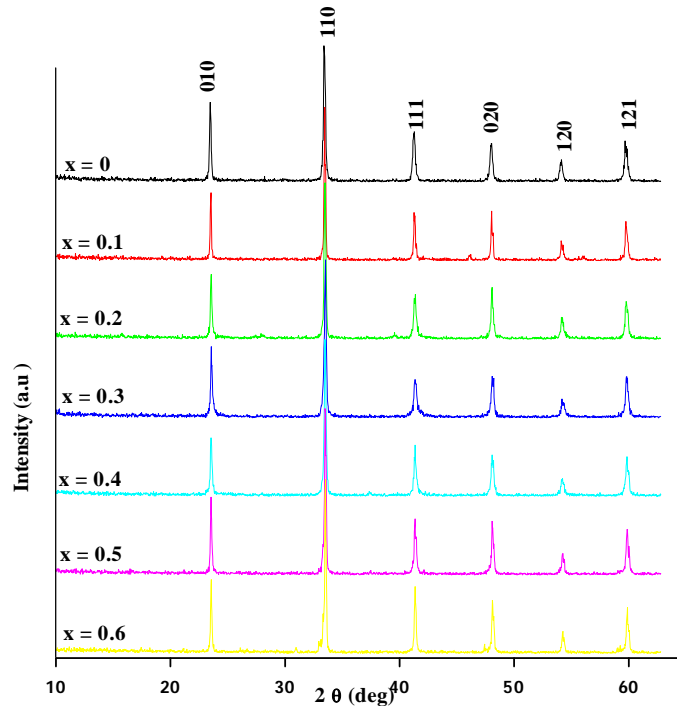


Figure III.4 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes . LaAlO₃, La_{0,9}Ca_{0,1}AlO₃, La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃, La_{0,7}Ca_{0,3}AlO₃, La_{0,6}Ca_{0,4}AlO₃, La_{0,5}Ca_{0,5}AlO₃ et La_{0,4}Ca_{0,6}AlO₃ .

On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le degré de la substitution du lanthane. Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure hexagonale, N°PDF [01-085-0848] [15] sans phases secondaires détectables. L'unité dimensions de la cellule «a» et «c», estimées en

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

supposant que $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, étaient très proches de ceux rapportés pour les LaAlO₃ ($a = 5,364 \text{ \AA}$ et $c = 6,548 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille des composés La_{1-x}Ca_xAlO₃ sont calculés dans la plage 2θ correspondant à des pics de diffraction de {110} et {010}.

En outre, le déplacement progressif du pic (110) observé sur les spectres des rayons X de diffraction pour le calcium dopé lanthane aluminium en poudre (figure III.5), est due à l'incorporation d'ions Ca avec un rayon ionique (1,34Å) par comparaison avec rayon de le lanthane (1,36 Å) (16,17).

Les paramètres de maille sont représentés dans Le tableau III.2.

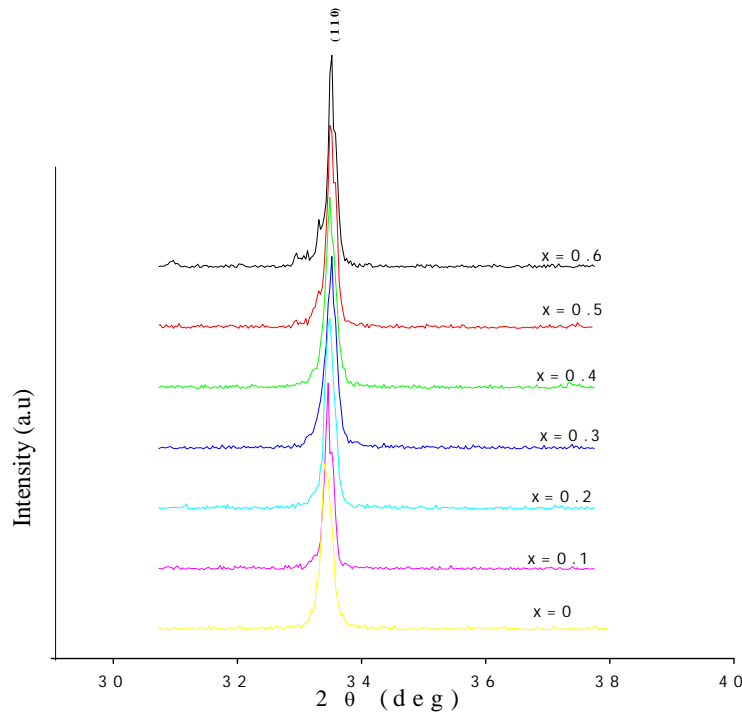


Figure III.5: Evolution de position de pics 110

Tableau III.2 : les paramètres de la maille des oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃

oxydes	a (Å)=b (Å)	c (Å)	V (Å)
LaAlO ₃	5.3640	6,5525	163.189
La _{0,9} Ca _{0,1} AlO ₃	5.3562	6.5402	162.491
La _{0,8} Ca _{0,2} AlO ₃	5.3560	6.5369	162.397
La _{0,7} Ca _{0,3} AlO ₃	5.3558	6.5347	162.333
La _{0,6} Ca _{0,4} AlO ₃	5.3557	6.5325	162.269
La _{0,5} Ca _{0,5} AlO ₃	5.3555	6.5303	162.205
La _{0,4} Ca _{0,6} AlO ₃	5.3555	6.5281	162.150

Chapitre –III-

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

En effet, la diminution des paramètres de maille des poudres dopés au calcium (tableau III.2) par rapport à celle de LaAlO_3 pur, s'engage avec la déclaration suivante.

La variation de volume ne suit pas la loi de Vegard (figure III.6). Ce désaccord suggère une structure plus complexe qu'une simple solution solide.

Ce résultat implique également l'existence de deux régimes, l'un pour $x < 0,1$ et un autre pour $x \geq 0,1$ où une dépendance linéaire du volume en fonction de la teneur en calcium est observée.

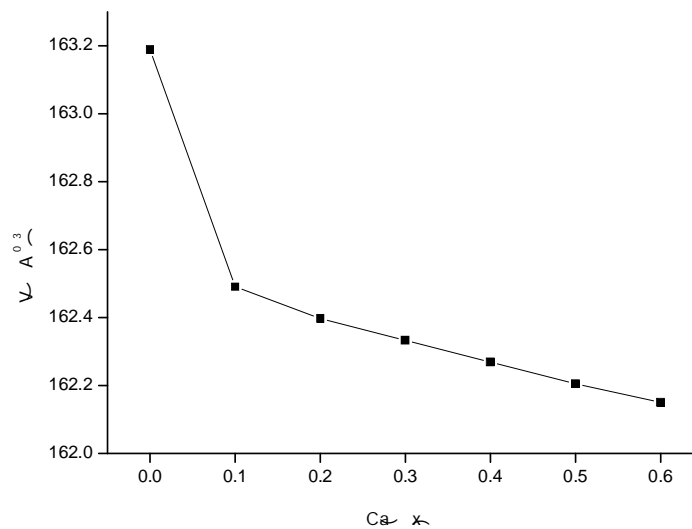


Figure III.6: Evolution du volume en fonction du taux de calcium.

III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites

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

On constate une variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Tableau III.3 : Taille moyenne des oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃

oxydes	Position de la raie la Plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
LaAlO ₃	33.41	0.00610	30.77
La _{0,9} Ca _{0,1} AlO ₃	33.46	0.00593	39.05
La _{0,8} Ca _{0,2} AlO ₃	33.48	0.00558	43.08
La _{0,7} Ca _{0,3} AlO ₃	33.52	0.00471	55.99
La _{0,6} Ca _{0,4} AlO ₃	33.50	0.00331	58.29
La _{0,5} Ca _{0,5} AlO ₃	33.52	0.00314	68.30
La _{0,4} Ca _{0,6} AlO ₃	33.56	0.00226	74.07

A quoi est due cette augmente de la taille des cristallites en fonction du taux de calcium, elle passe de 30.77 nm pour LaAlO₃ a 74.07 nm pour La_{0,4}Ca_{0,6}AlO₃ (**figure III .7**)

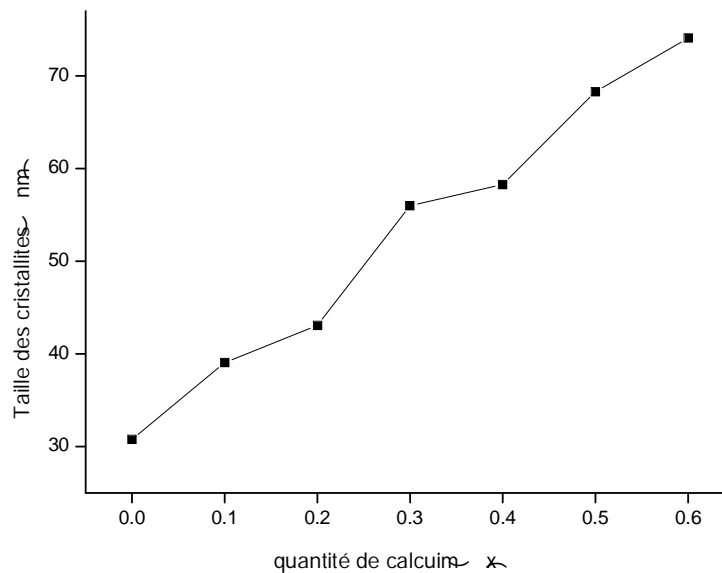


Figure III.7: Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de calcium

III.3.2.2. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en principe au fur et à

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

mesure que la température augmente. Les figure III.8 et La figure III.9 présentent l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour les échantillons LaAlO_3 et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ aux températures de calcination (600,700, 800, 900 et 1000°C) avec les mêmes conditions du traitement thermique (durée et vitesses de chauffage et de refroidissement).

✚ pour LaAlO_3

La figure III.8 représente l'analyse de la structure cristalline des échantillons LaAlO_3 calcinés entre 600°C et 1000°C pendant 6h par diffraction X.

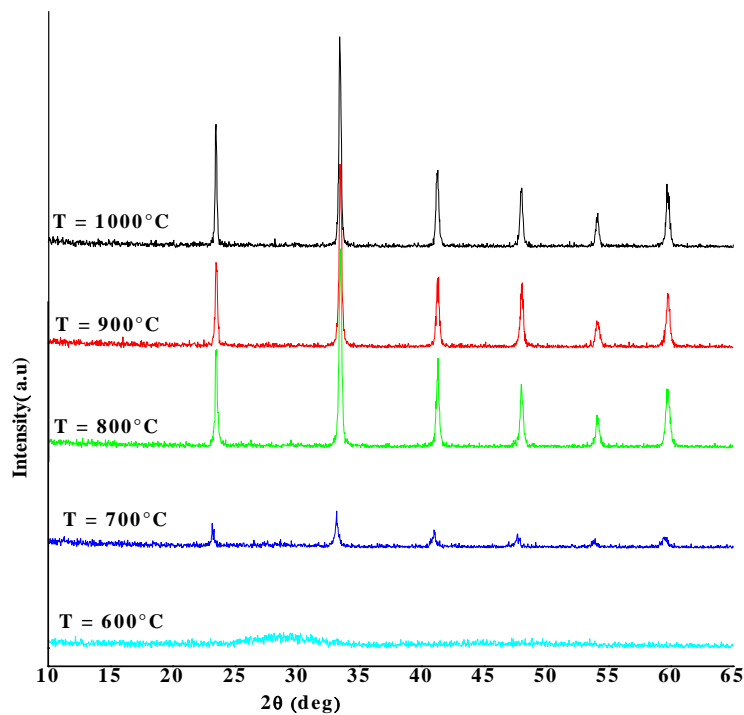


Figure III.8 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite LaAlO_3 .

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 600 et 700°C avec ceux des échantillons calcinés à 800 - 1000 °C. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible pour l'échantillon calciné à 700 °C. Pour l'échantillon calciné à 600°C, bien que la présence des espèces (certains nitrates) organiques résiduelles favorise apparemment la présence principale des phases amorphes pour ce cas.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

✚ Pour $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$

L'analyse par diffraction des rayons x de l'échantillon $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ chauffée à différentes températures pendant 6h est représentée sur la figure III.9.

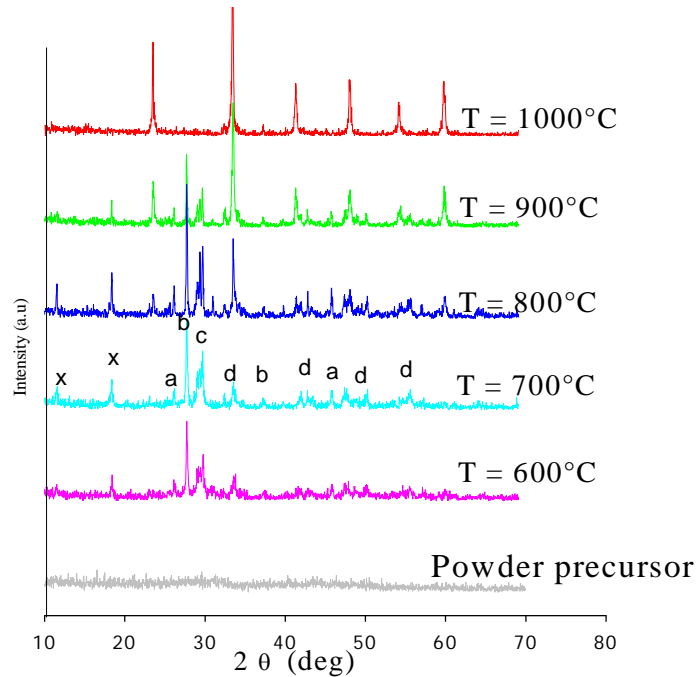


Figure III.9 : Spectres de diffraction au rayon X de l'oxyde pérovskite. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$: (a) La_2O_3 ; (b) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$; (c) (CaO) ; (d) phase de structure hexagonal; (x) inconnu.

Après avoir été chauffé à 600°C en de l'air, la poudre est pratiquement amorphe et le pic caractéristique de la phase pérovskite apparaît avec une intensité faible, ce qui indique un début de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline.

En plus de la phase perovskite, quelques pics ont été identifiés correspondant à celles de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS 083-1344), de l'aluminium $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$ (JCPDS 016-0435), oxyde de calcium CaO (JCPDS 017-0912). En effet, à 600°C , les pics principaux ont été attribués à ces trois phases ainsi que les pics faibles à environ 33° en 2θ attribué à l'oxyde pérovskite ont été observés. Ceci est en bon accord avec les résultats DTA qui montrent pic correspondant à la déshydratation de lanthane, les hydroxydes d'aluminium et de calcium à $\sim 500^\circ\text{C}$. Cela signifie que la plage de température de 500°C (ATD) à 600°C (XRD) est suffisante pour que toutes les

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

hydroxydes métalliques sont déshydratés et apparaissent à 800 ° C sur le diagramme de diffraction de rayons X sous forme d'oxydes. Lorsque la poudre est calcinée à 700-900 ° C, la cristallinité de l'oxyde La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃ est améliorée grâce à une calcination à température élevée en présence des phases mentionnées plus haut. La formation de l'oxyde pérovskite La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃ est clairement reconnue à la température de calcination supérieure à 800 ° C. L'intensité des pics de CaO, (Al₂O₃)O et La₂O₃ a diminué avec l'augmentation de la température de calcination.

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X montre que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites

Les tableaux 4 et 5 rassemblent les résultats liés aux élargissements des raies de diffraction pour deux échantillons traités à différentes températures.

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites de la solution LaAlO₃ calculées selon le modèle de Scherrer.

Température	Position de la raie la Plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
700(°C)	33.00	0.00837	17.3
800(°C)	33.27	0.00418	24.66
900(°C)	33.39	0.00379	29.61
1000(°C)	33.41	0.00279	30.77

Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites de la solution La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃. calculée selon le modèle de Scherrer.

Température	Position de la raie la Plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
700(°C)	33.58	0.00732	19.8
800(°C)	33.52	0.00558	25.96
900(°C)	33.51	0.00383	38.51
1000(°C)	33.48	0.00331	43.08

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

La figure. III.10 représentent l'évolution de la taille moyenne des cristallites de LaAlO_3 et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. D représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer, et T représente la température de calcination en ($^{\circ}\text{C}$).

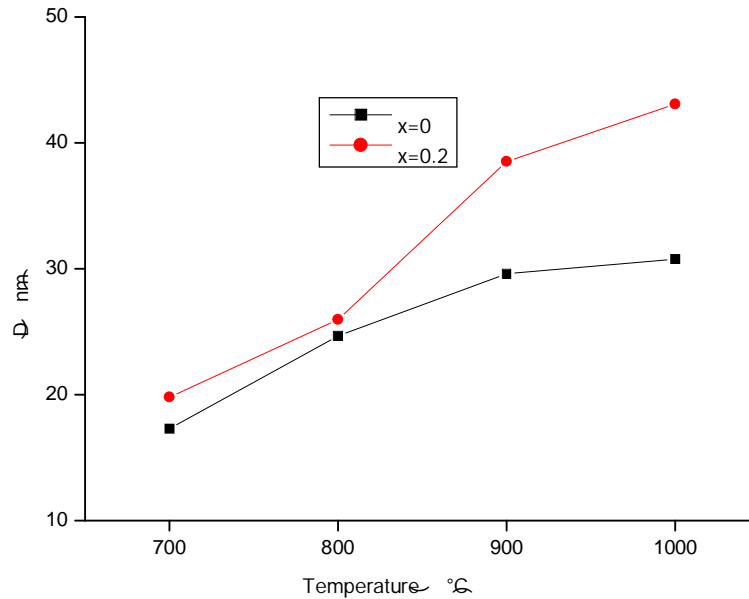


Figure III.10 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température pour les deux échantillons LaAlO_3 et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhénius : $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, où E_a est l'énergie d'activation de cristallisation, k_b la constante de Boltzmann et D_0 le facteur pré- exponentiel. La taille D tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [18, 19]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur $E_a = 1.33$ eV pour LaAlO_3 et 6.55eV pour $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

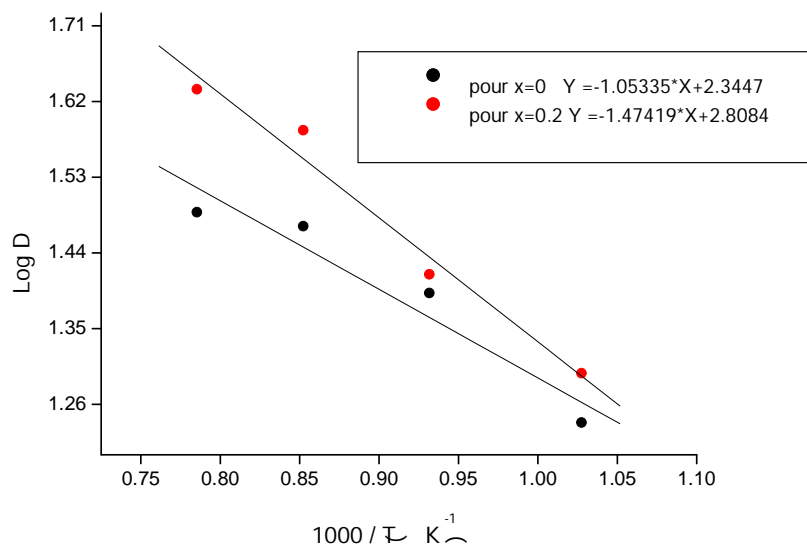


Figure III.11 : Tracé de log (D) en fonction de l'inverse de la température 1000/T.

III. 3.3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 450-1200 cm⁻¹ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) obtenu après une calcination à 1000°C/6h sont représentés sur la figure III.12.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

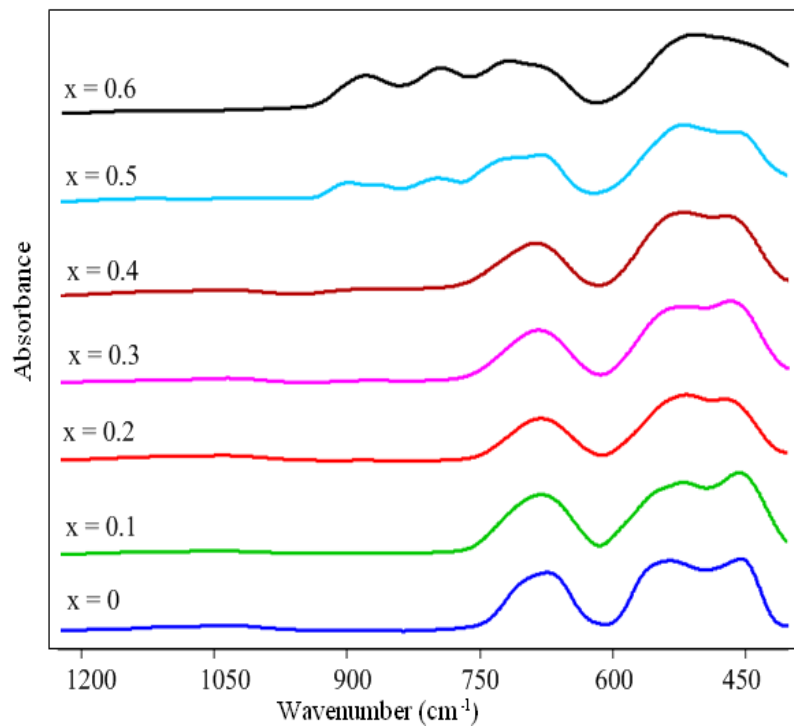


Figure III.12: spectres d'absorption infrarouge des oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Les spectres des pérovskites substituées La_{1-x}Ca_xAlO₃ sont similaires à celle de la structure de LaAlO₃. A partir des spectres, deux bandes sont observées autour de 670 et 450 cm⁻¹. Elles sont affectées aux octaèdres AlO₆ de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite pure [20]. Deux bandes supplémentaires pour les échantillons La_{0,5}Ca_{0,5}AlO₃ et La_{0,4}Ca_{0,6}AlO₃ sont observés à 800 et 880 cm⁻¹.

Ces bandes correspondent probablement aux vibrations du tétraèdre AlO₄ [21-22]. On observe que les positions des bandes sont dépendantes de la composition.

Ce déplacement est si léger qu'il est seulement remarqué lorsque l'on compare les éléments extrêmes LaAlO₃ et La_{0,4}Ca_{0,6}AlO₃. Cela peut être dû à la répartition des ions Ca²⁺ qui remplacent les ions La³⁺ au site A. La dépendance de la bande la position et l'intensité en fonction de la teneur en calcium évoluent parallèlement avec le léger décalage observé dans les profils XRD.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

III.3.4. Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) on été choisies dans le but de montrer l'influence du dopant de calcium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 1000°C la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure III.13 donne la distribution des tailles de grains de LaAlO₃, La_{0.9}Ca_{0.1}AlO₃, La_{0.8}Ca_{0.2}AlO₃, La_{0.7}Ca_{0.3}AlO₃, La_{0.6}Ca_{0.4}AlO₃, La_{0.5}Ca_{0.5}AlO₃, et La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃ respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre 0,02 et 50 μm.

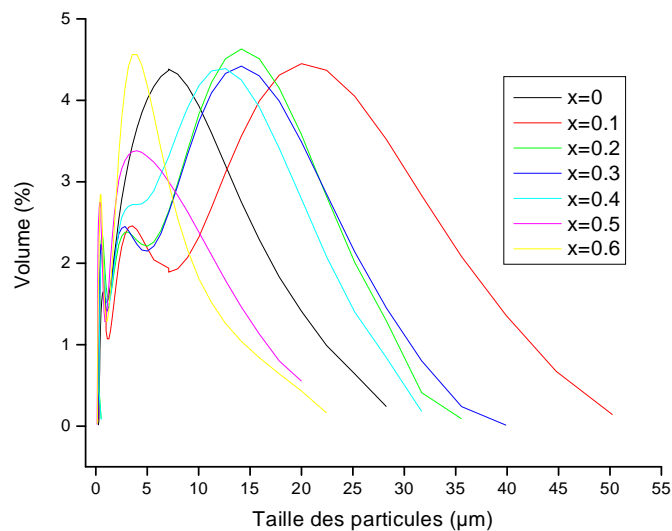


Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

✚ Dans l'oxyde LaAlO₃

Les résultats portés sur la figure III.13, montrent une répartition granulométrique deux modes en nombres de particules, le premier mode dont le pic est centre à 0.71 μm de la distribution volumique est 1.65%, il suit le deuxième mode de 7.096% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

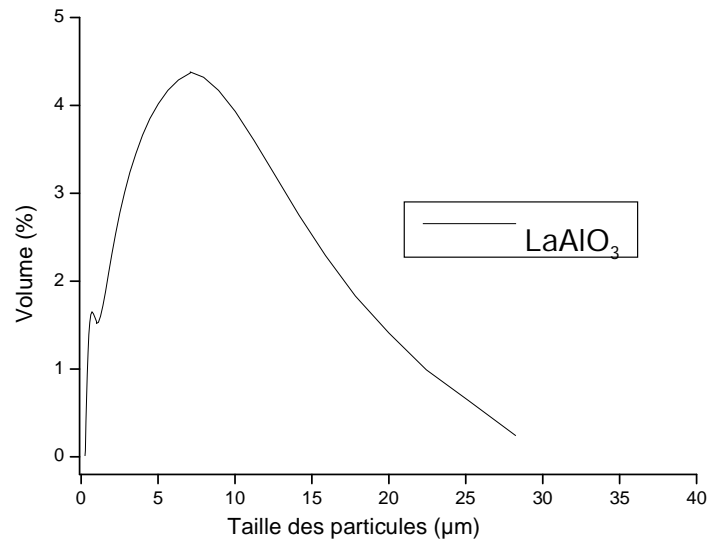


Figure III.14 : Distribution granulométrique de l'oxyde de LaAlO₃.

✚ Dans l'oxyde La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃

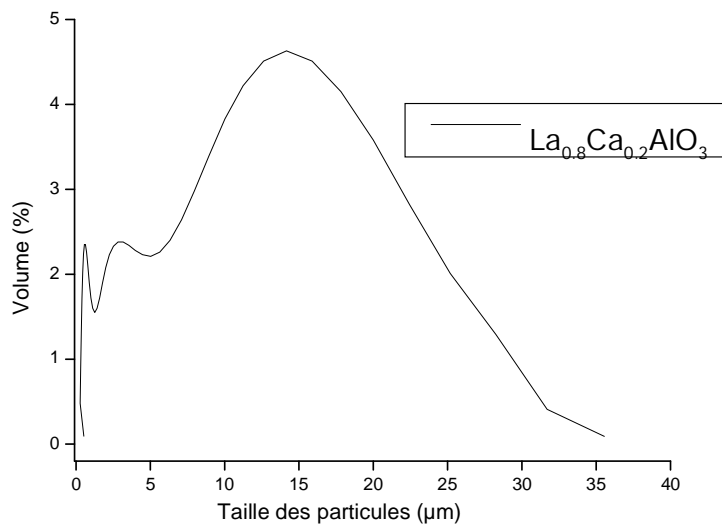


Figure III.15 : Distribution granulométrique de l'oxyde de La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃.

Les distributions des diamètres moyens des grains du La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃ présentent trois populations, le premier mode représente le pic est centre à 2.35 % de la distribution volumique, il suit le deuxième mode de 2.38% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules est 3.17 µm, en fin le troisième mode dont le maximum est centré à 4.63% représente la distribution volumique de diamètres allant de (14.159 µm).

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des oxydes sont rassemblées dans le tableau III.6.

Les distributions des diamètres moyens des grains présentent trois populations pour les oxydes de La_{0.9}Ca_{0.1}AlO₃, La_{0.8}Ca_{0.2}AlO₃ et La_{0.7}Ca_{0.3}AlO₃ et deux populations pour les oxydes de LaAlO₃, La_{0.6}Ca_{0.4}AlO₃, La_{0.5}Ca_{0.5}AlO₃, La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃.

Tableau III.6: Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ

	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
x=0	0.827	5.735	17.938	7.829
x=0.1	0.622	7.653	32.291	12.915
x=0.2	0.599	5.558	20.118	8.327
x=0.3	0.614	6.109	23.139	9.455
x=0.4	0.624	5.326	18.228	7.661
x=0.5	0.285	2.375	10.219	3.940
x=0.6	0.359	2.736	8.877	3.805

Pour apporter plus d'information sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats nous avons observé nos échantillons au microscope électronique à balayage.

III.3.4. Caractérisation microstructurale des poudres

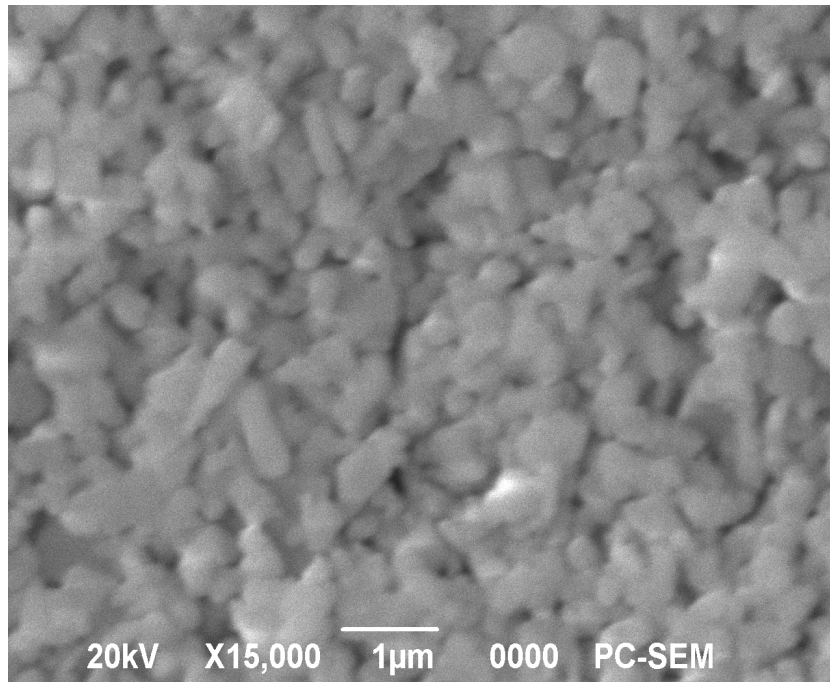
Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes et des électrodes composites nous avons utilisé la microscopie électronique balayage. L'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée. La microscopie électronique à balayage dans le cas des nanomatériaux, reste une technique d'analyse peu efficace en raison de la limite de sa résolution très supérieure à la taille des particules, dans notre cas le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats des poudres ou sur la qualité et aussi la morphologie des électrodes composites élaborées.

Les images MEB pour différentes compositions sont présentées dans la figure III.16. À partir de cette figure, les oxydes présentent une taille moyenne de grains dans la gamme de 31-74 nm. On observe que la taille avec l'augmentation de la teneur

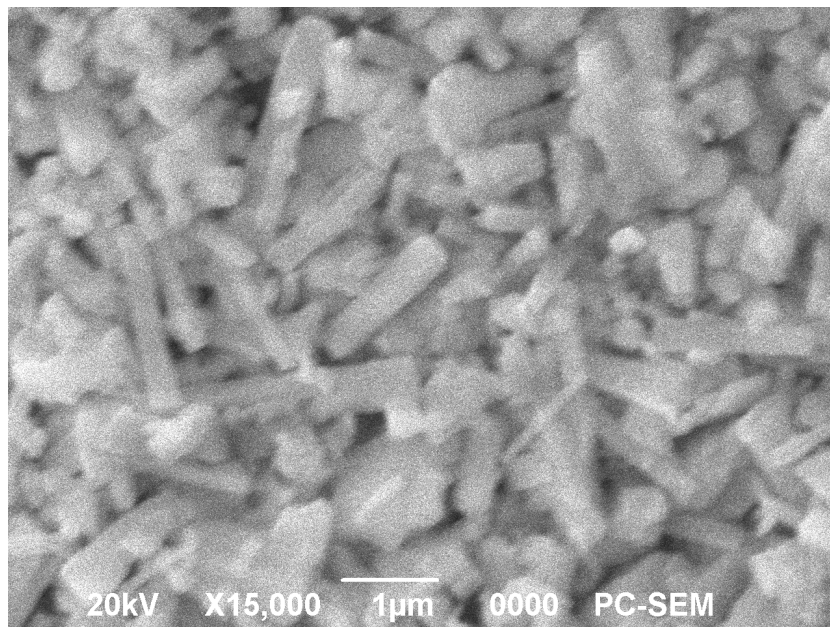
Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

en calcium des. Ceci est probablement en raison de l'incorporation de Ca²⁺ dans le réseau LaAlO₃ qui conduit à la croissance des cristallites. Un résultat similaire a été trouvé pour BaTiO₃ dopé [23]. Il a été montré que la croissance des grains de BaTiO₃ dopé au manganèse est favorisée par l'augmentation en lacunes d'oxygène. Les micrographies MEB de LaAlO₃ et La_{1-x}Ca_xAlO₃ après calcination (figure III.14) montrent respectivement la microstructure des échantillons de différentes dimensions et formes sont observées. Dans La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃, La_{0,3}Ca_{0,3}AlO₃ et La_{0,6}Ca_{0,4}AlO₃ les particules de l'échantillon sont presque de forme sphérique et la poudre est partiellement agglomérée. Les tailles moyennes des grains varient de 0,15 à 0,6 µm. Cependant, certaines particules sont agglomérées comme le montre la figure pour l'échantillon La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃. La formation d'agglomérat est probablement dû à la nature du solvant utilisé dans la préparation du précipité. Le même résultat a également été trouvé pour les oxydes de samarium et cérium poudres [24]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'eau et de l'éthanol permet des interactions entre les particules qui conduisent au cours séchage à la formation de liaisons chimiques.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

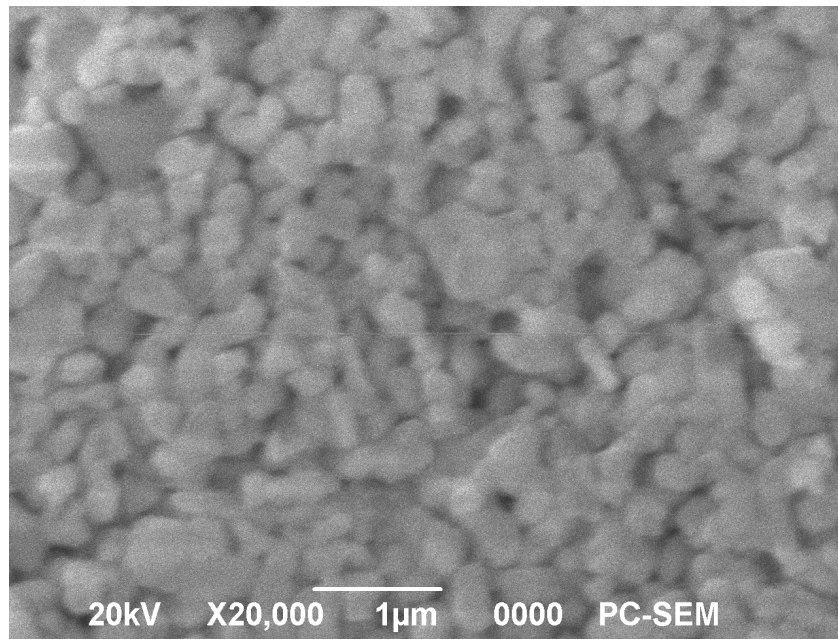


Morphologie par MEB des oxydes LaAlO_3

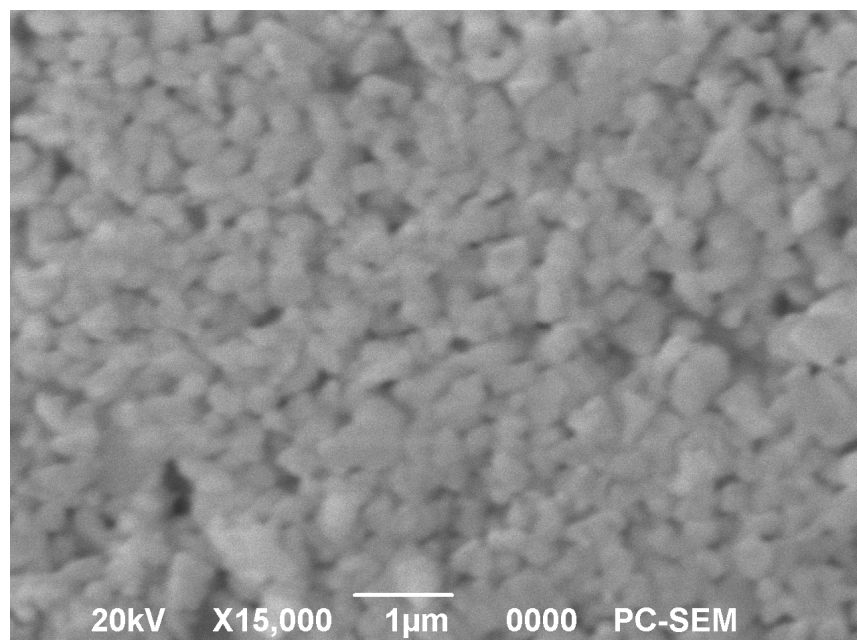


Morphologie par MEB des oxydes $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

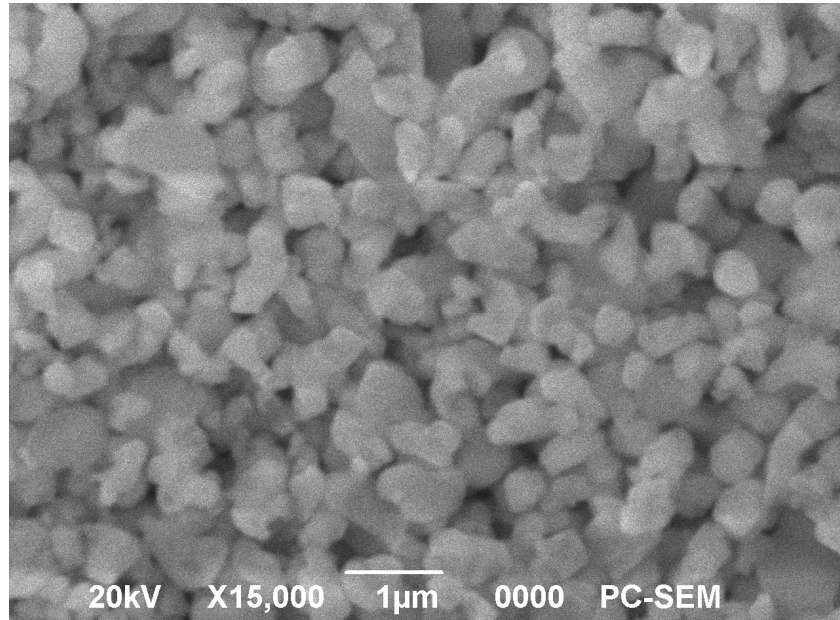


Morphologie par MEB de oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$

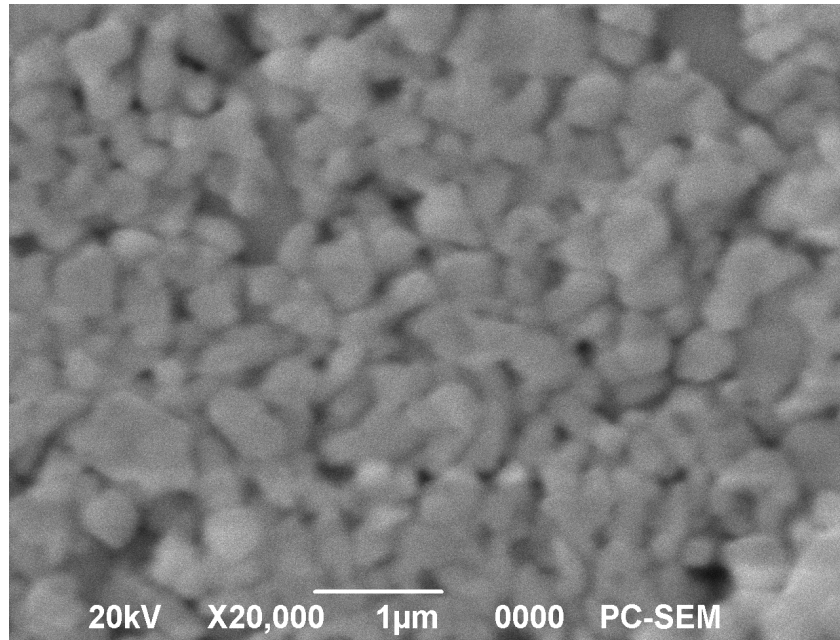


Morphologie par MEB de oxyde $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)



Morphologie par MEB de oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$



Morphologie par MEB de oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$

Figure III.16 : Morphologie par MEB des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

III.3.7. Etude de la résistivité en fonction du taux de calcium

La figure III.17 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de Ca à températures ambiante, ces mesures ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons calcinés à 1000°C/6h.

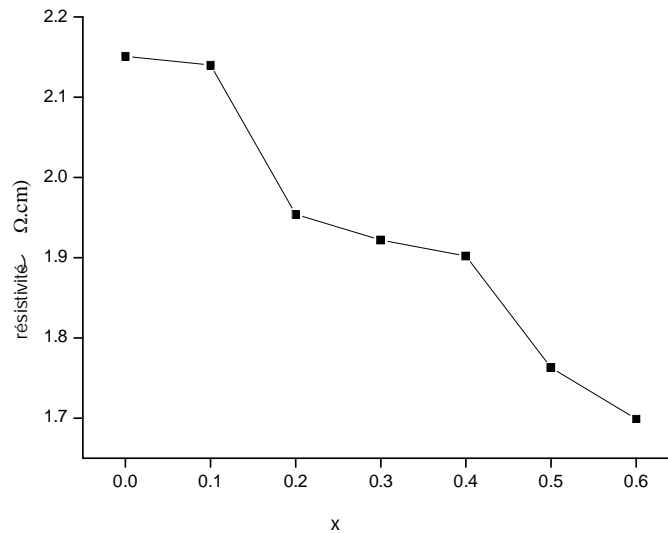


Figure III.17 : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Calcium

Sur La courbe $\rho = f(x)$, on constate que la résistivité des matériaux diminue avec l'augmentation de la composition en Ca , La présence de dopant entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau . Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en O). Ces derniers favorisant le déplacement des ions O^{2-} au sein du réseau, ce qui rend la conduction ionique plus importante et donc une résistivité plus faible [25]

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

III.4.Conclusion

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le Calcium dans les oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃ (x = 0, 0.1, 0.2 et 0.3 ,0.4 ,0.5 et 0.6) préparés par la méthode Co-précipitation et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaAlO₃ et La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃, caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX, MEB), les principaux résultats obtenus sont :

- L'oxyde obtenu par la méthode de Co-précipitation est cristallographiquement pur, il se cristallise dans le système hexagonal de type pérovskites, les particules sont de taille nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C).
- L'oxyde de lanthane d'aluminium monphasé a été formé à partir de la température de calcination T > 700°C, donc le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- Pour la composition La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃ calcinée à des températures 600, 700 et 800, 900°C, elle est multiphasique, mais à la température de calcination de 1000°C elle présente une seule phase pure.
- la taille des particules d'oxydes augmente quand le taux de dopant Ca et/ou quand la température de calcination augmentent.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que les deux bandes intenses observées vers 450 et 670 cm⁻¹ correspondent à l'octaèdre AlO₆ dans tous les échantillons de l'oxyde.
- La morphologie des électrodes et visualisée par la microscopie électronique à balayage nous avons remarqué que les oxydes présentent une taille moyenne de grains dans la gamme de 31-74 nm, et on observe que la taille avec l'augmentation de la teneur en calcium, et la résistivité diminue avec l'augmentation du dopage par calcium.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

Bibliographique

- 1) H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, J. Mater. Sci. Lett 17 (1998) 785
- 2) S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J. Mater. Sci. Lett 7 (1988) 457
- 3) K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A.Peña, A.Martínez-Arias, Catal. Commun.7(2006) 963.
- 4) M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- 5) N.Yamazoe, Y.Teraoka, Catal.Today 8 (1990) 175.
- 6) Q. Zhang , J. Lu , F. Saito, Powder Technol. 122 (2002) 145.
- 7) M. Alifanti; R. Auer, J. Kirchnerova, F.Thyrion, P.Grange, B. Delmon. Appl. Catal. B.41(2003)71
- 8) V.C. Belessi, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, Appl. Catal. B 31 (2001) 183.
- 9) J.Wang, C.B.Ponton, P.M.Marquis, J. Mater. Sci. Lett.15 (1996) 658.
- 10) P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure, J.Eur. ceram.soc.24(2004) 2619.
- 11) M. Kakihana, T. Okubo, "Low temperature powder synthesis of LaAlO₃ through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol", J. Alloys Compd., 266 129-133 (1998)
- 12) C. Kuo , C. Wang , T. Chen , G. Chen, I. Hung, C. Shih, K. Fung, "Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation", J. Alloys Compd., , 440 367- 374 (2007).
- 13) René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé 2^e édition 1997.
- 14) B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Addition Wesley, Reading, MA, 1978.
- 15) A.K. Adak, P. Pramanik, Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature, Mater. Lett. 30 (1997) 269–273.
- 16) T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results", Mater. Res. Bull., 14 649-659 (1979)
- 17) N.A.Merino, B.P.Barbero, P.Grange, L.E. Cadús, "La_{1-x}Ca_xCoO₃ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

- for the total oxidation of propane ” , J.Catal.231 232 – 244(2005)
- 18) P.Patnaik, Handbook of Inorganics Chemicals, Mc Grow-Hill Editions (2003).
 - 19) H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690 -1695.
 - 20) Y. Xu, G. Huang, H. Long, “Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylene diaminetetra acetic acid gel route”, Ceram. Int., 29 837–840 (2003).
 - 21) M.F. Zawrah, A.B. Shehata, E.A. Kishar, R.N. Yamani, “Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications”, C. R. Chim., 14 611-618 (2011).
 - 22) P.Tarte, “Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra ”
 - 23) H. I. Hsiang, F. S. Yen and Y. H. Chang, “Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO₃ powders”, J. Mater. Sci., 31 2417-2424 (1996)
 - 24) G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, “Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method”, J. Mater. Sci., 36 5839-5844 (2001)
 - 25) Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, Solid State Ionics 9 (1983) 1001.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique
des oxydes $La_{1-x}Ca_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3(0 \leq x \leq 0.6)$

IV.1. Introduction

Les électrodes à oxygène bifonctionnels jouent un rôle clé dans la développement de métal électriquement rechargeables air/piles. De nombreux types d'électrocatalyseurs ont été étudiés pour réduction de l'oxygène et les réactions de l'évolution. Par rapport aux catalyseurs de métaux nobles, les oxydes métalliques sous la forme de pérovskites, pyrophores et des spinelles présentent les avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme bifonctionnels électrodes pour la réduction de l'oxygène et réactions évolution [1-3]. Les Pérovskites, ayant une formule générale de ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [4, 5].

La Substitution de La^{3+} par Ca^{2+} augmente la vacance d'oxygène la concentration et, ainsi, d'ions oxygène support de conductivité [6]. Pour cela nous avons étudié les performances électrochimiques selon le degré de dopage de calcium des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$.

IV.2. Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisé avec des électrodes de travail d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1 \times 1.5 \text{cm}^2$.

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

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique des oxydes

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3(0 \leq x \leq 0.6)$

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metro hm a l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301.L'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel voltaMaster4. les solution électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant chaque mesure les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes .Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et -1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux a différents vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique:

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

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

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

Les voltamogrammes cycliques obtenus sont présentés sur les figures suivantes dans milieu KOH (1 M).

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

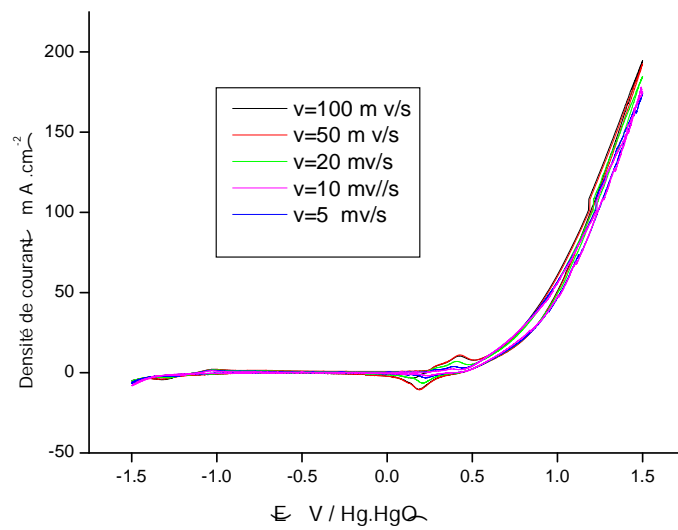


Figure IV.1: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

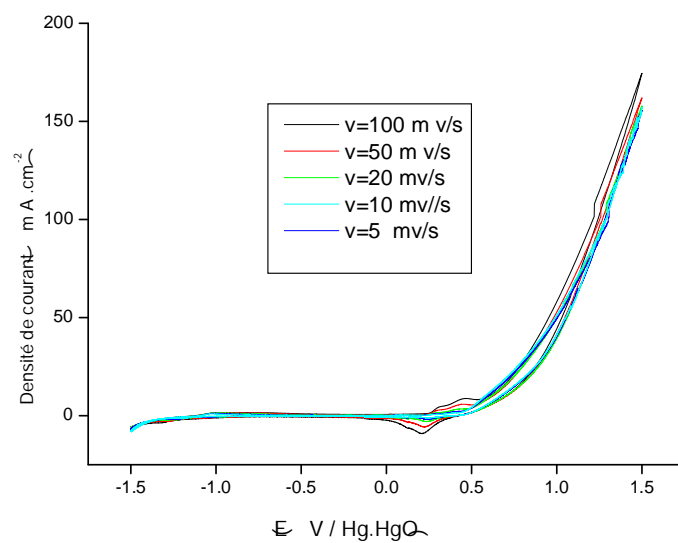


Figure IV .2: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

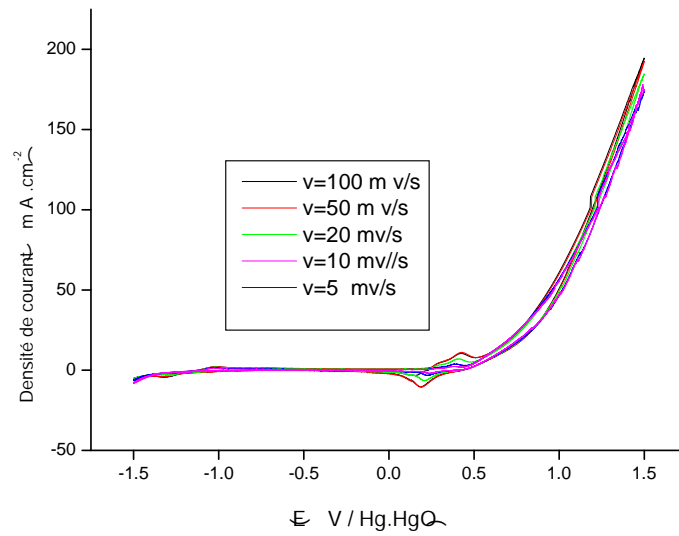


Figure IV .3: voltammogrammes de l'oxydes $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

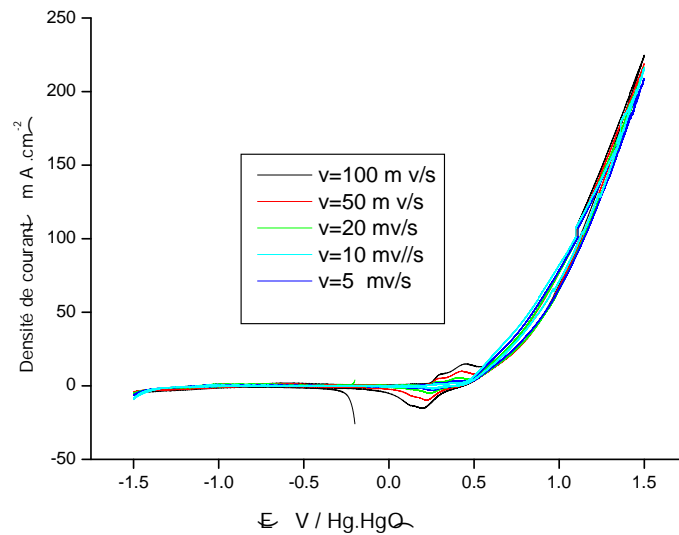


Figure IV .4: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

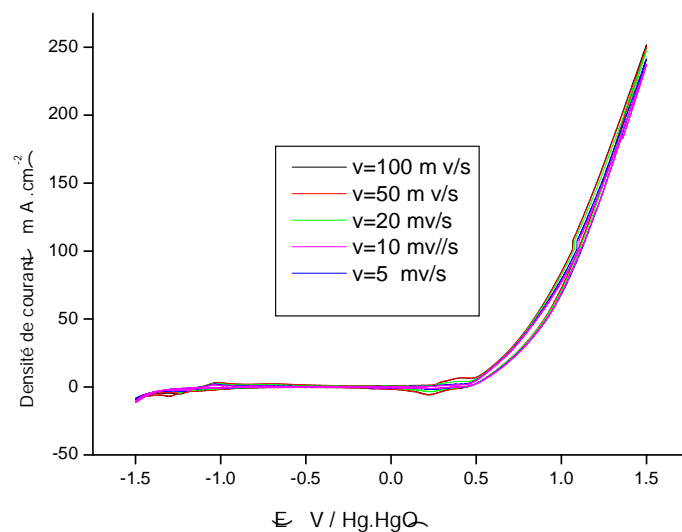


Figure IV .5: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

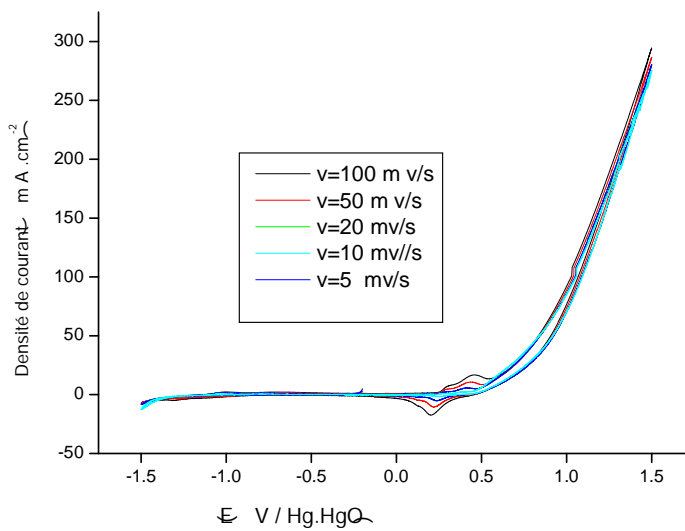


Figure IV .6: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3 (0 \leq x \leq 0.6)$

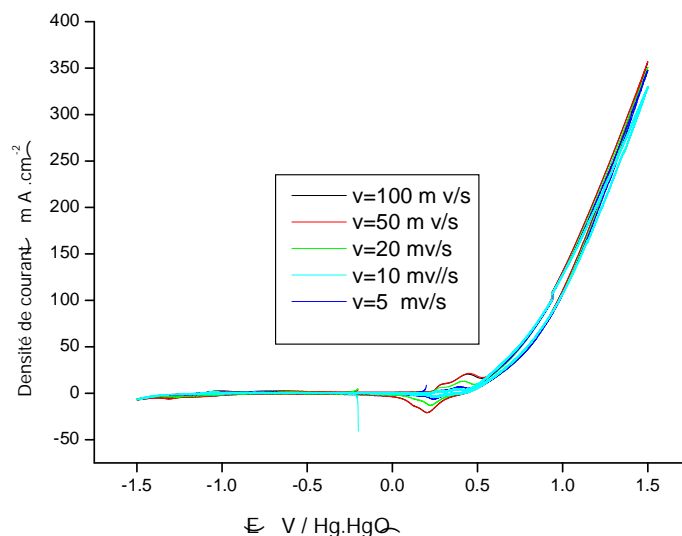


Figure IV .7: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

On note que dans chaque courbe de toutes les figures présentées, la nature des voltampérogrammes est presque la même quelle que soit la vitesse de balayage.

Un seul pic anodique $350 \leq E_{\text{pa}} \leq 500$ mv et un pic correspondant cathodique $100 \leq E_{\text{pc}} \leq 350$ mv avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés, une évolution de la position des pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand la vitesse de balayage augmente. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui de pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées [7].

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur, ces pics d'oxydation et réduction sont probablement dus au couple Ni(II)/Ni(III) du support nickel [8]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(II) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène [9].

✚ Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et $\text{CH}_3\text{OH (1M)}$

L'effet de la vitesse sur les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ en milieu mélange équimolaire de KOH (1M) et $\text{CH}_3\text{OH (1M)}$ est présentée dans les figures IV. 8-14

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

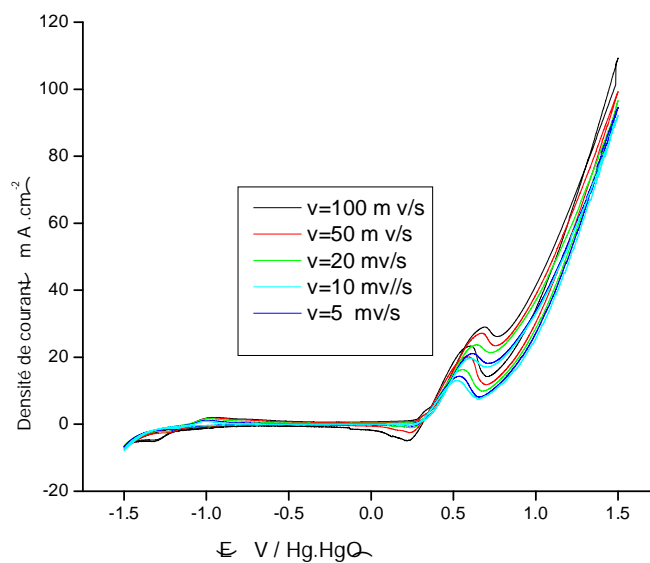


Figure IV. 8: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

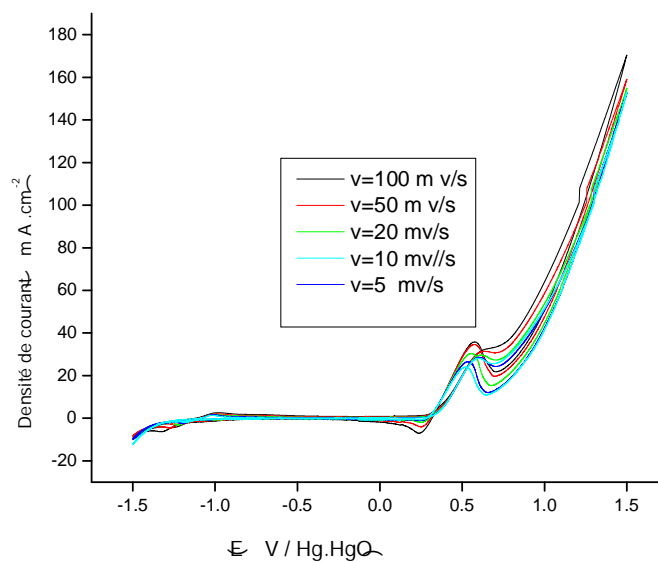


Figure IV. 9: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3 (0 \leq x \leq 0.6)$

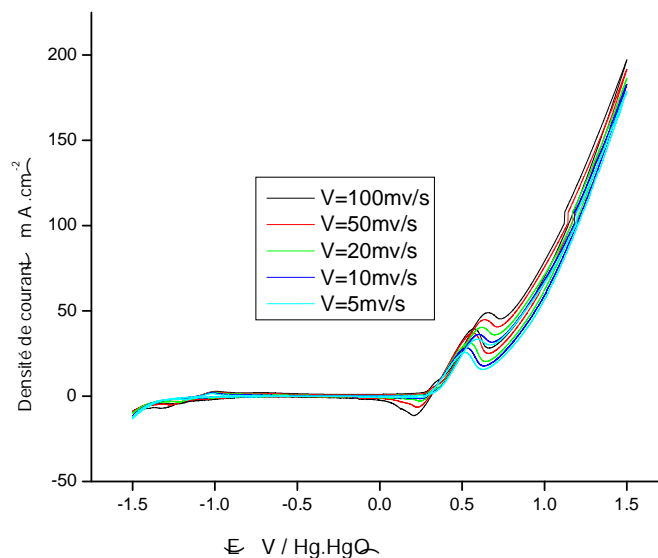


Figure IV. 10: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

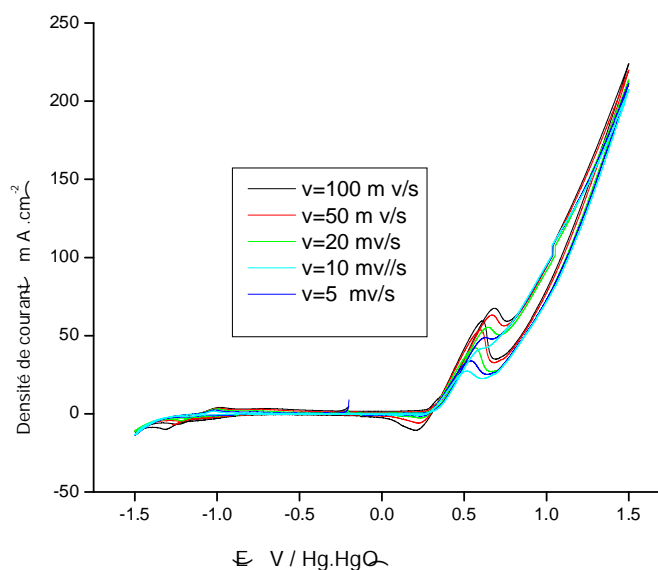


Figure IV. 11: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

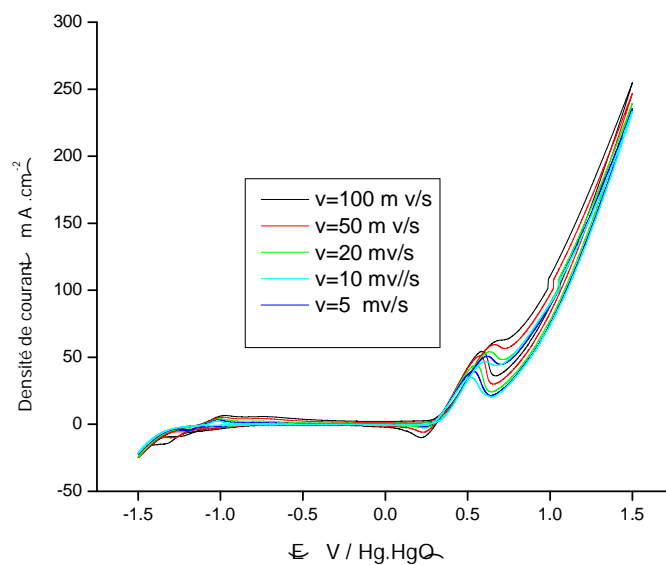


Figure IV. 12: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$

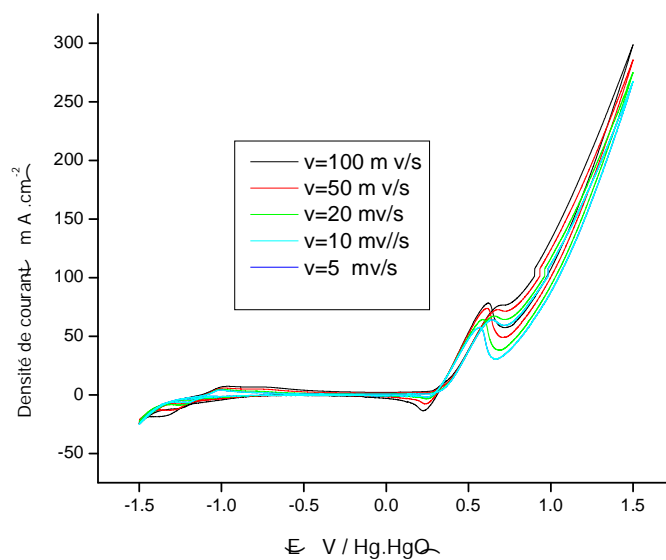


Figure IV. 13: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3 (0 \leq x \leq 0.6)$

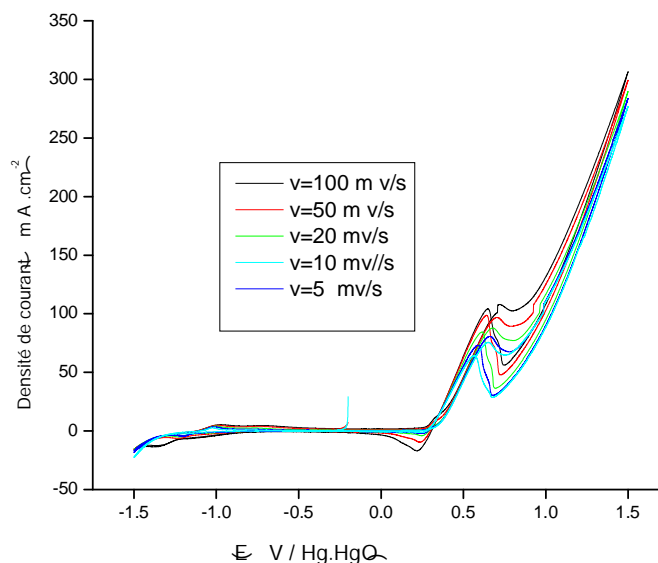


Figure IV. 14: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs 0.5-0.6V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [10].

La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau IV.1 ci-dessous. Les données montrent que l'électrode $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

Tableau IV.1: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes La_{1-x}Ca_xAlO₃

LaAlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA) E=0.8 V	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
5	0.5148	8.882	0.264	0.607	19.659
10	0.5397	8.285	0.265	0.611	21.062
20	0.323	9.337	0.269	0.63	23.671
50	0.2185	11.059	0.264	0.67	27.171
100	0.255	14.009	0.269	0.688	29.009

La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
5	0.211	28.084	0.2825	0.598	28.15
10	0.249	26.646	0.2515	0.607	28.68
20	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
50	0.243	25.362	0.277	0.625	31.284
100	0.255	27.475	0.302	0.63	32.096

La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
5	0.269	29.034	0.264	0.585	33.415
10	0.269	29.040	0.2515	0.59	35.965
20	0.224	27.337	0.2775	0.617	40.325
50	0.224	28.6	0.2465	0.635	44.828
100	0.156	29.134	0.269	0.653	48.959

La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
5	0.311	45.6625	0.269	0.608	41.8313
10	0.2305	42.1563	0.2555	0.621	48.6594
20	0.211	39.3844	0.2775	0.6345	55.0969
50	0.243	38.7469	0.269	0.666	59.4031
100	0.255	39.2344	0.269	0.6565	63.1531

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.305	40.725	0.269	0.603	46.759
10	0.224	41.1781	0.282	0.617	50.778
20	0.211	42.4313	0.277	0.634	54.153
50	0.261	43.1469	0.277	0.621	39.003
100	0.2801	43.2094	0.264	0.675	66.368

La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.391	43.375	0.2775	0.6345	50.321
10	0.299	41.884	0.2775	0.6345	55.096
20	0.261	41.884	0.2775	0.6345	63.746
50	0.261	42.084	0.2775	0.6835	72.684
100	0.236	43.056	0.269	0.684	76.109

La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.267	62.5031	0.264	0.648	75.462
10	0.255	61.2156	0.273	0.648	80.1
20	0.230	60.4969	0.27	0.684	87.731
50	0.249	62.0969	0.251	0.701	96.765
100	0.230	61.975	0.264	0.71	99.690

IV.3.2. Effet de la substitution du lanthane par le calcium sur la densité de courant

L'activité d'un matériau ABO₃ type pérovskite peut être modifiée par dopage des positions A et B. Les figures suivantes les voltamogrammes cyclique pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 50 mV/s, 20mv/s ,10 mV/s ,5mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V avec ne électrode de référence (Hg/HgO).

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

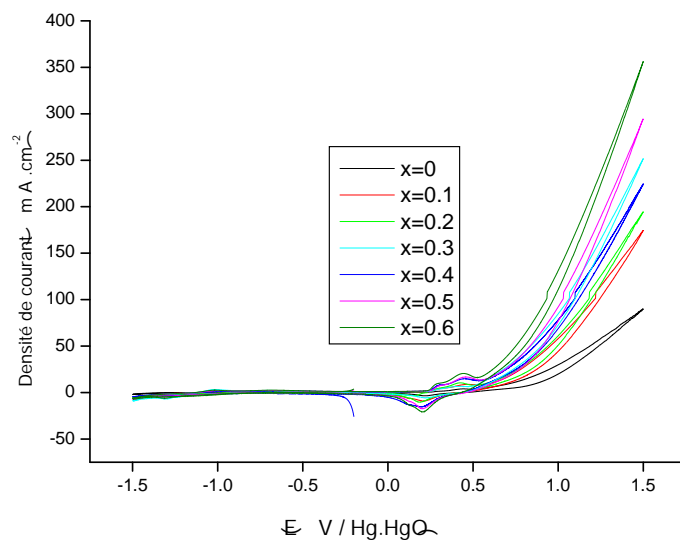


Figure IV. 15: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

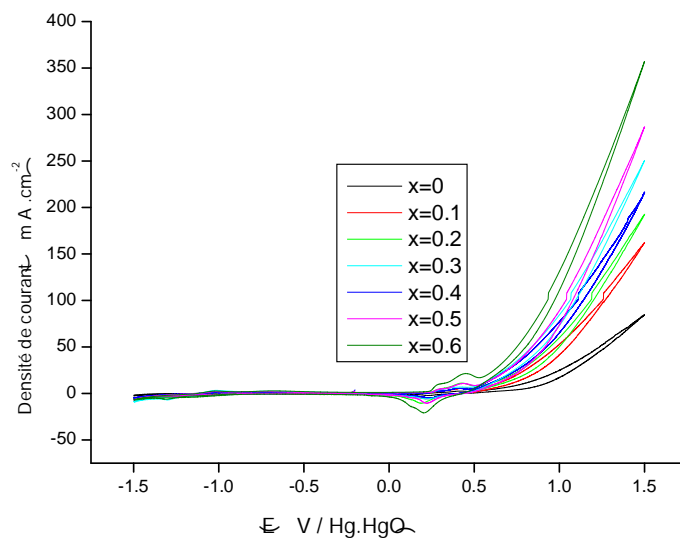


Figure IV. 16: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

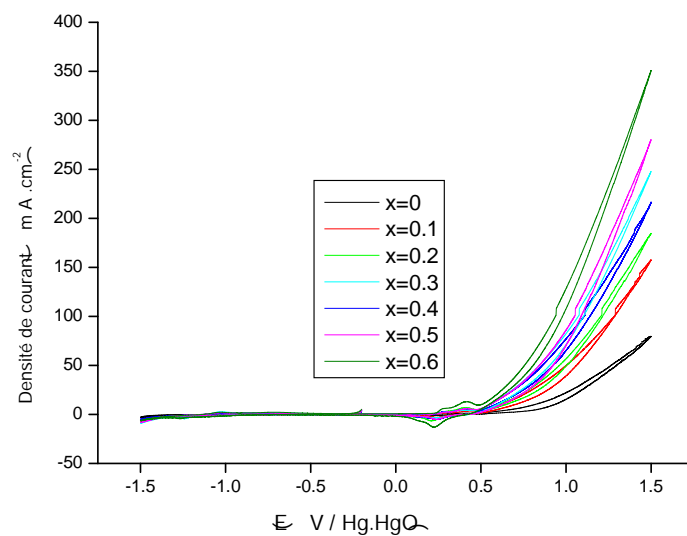


Figure IV. 17: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

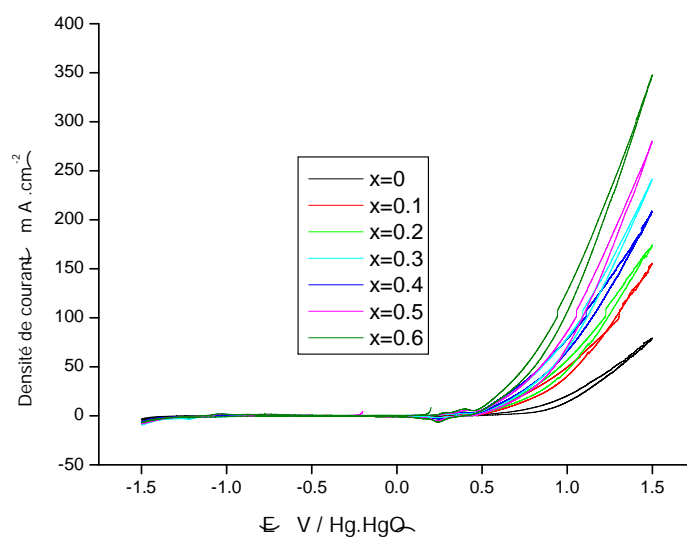


Figure IV. 18: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

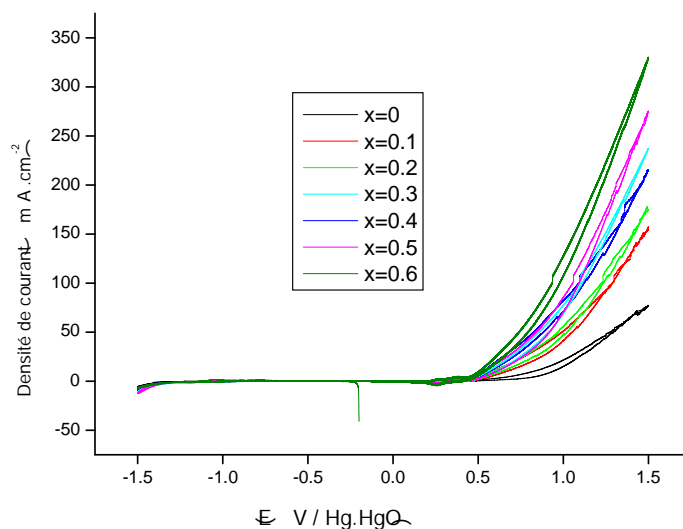
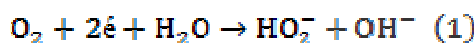


Figure IV. 19: voltammogrammes des oxydes La_{1-x}Ca_xAlO₃ dans V=5mV/s [KOH] =1M et T=25°C.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec le taux calcium, ces résultats signifient que La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais LaAlO₃ a la plus basse. Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est: La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃ > La_{0.5}Ca_{0.5}AlO₃ > La_{0.6}Ca_{0.4}AlO₃ > La_{0.7}Ca_{0.3}AlO₃ > La_{0.8}Ca_{0.2}AlO₃ > La_{0.9}Ca_{0.1}AlO₃ > LaAlO₃. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. - HO₂⁻ est produit intermédiaire et OH⁻ est le produit final [11]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [12,13].

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

- ✚ Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH₃OH (1M) sont représentés sur les figures IV.20 - 24

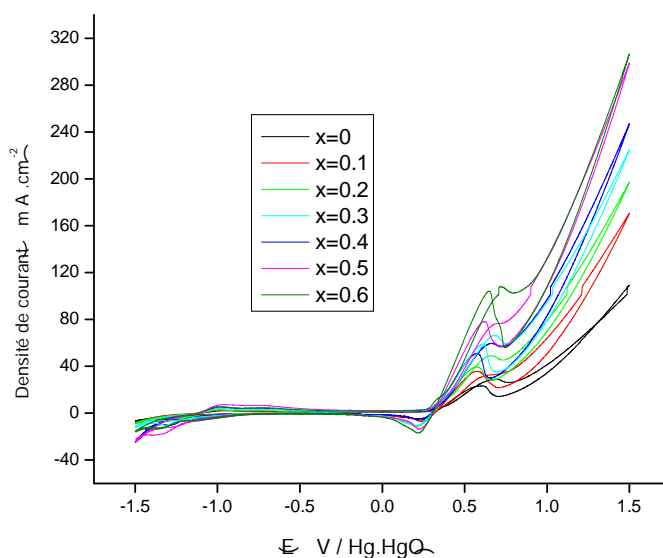


Figure IV. 20: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pour $V=100$ mV/s $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

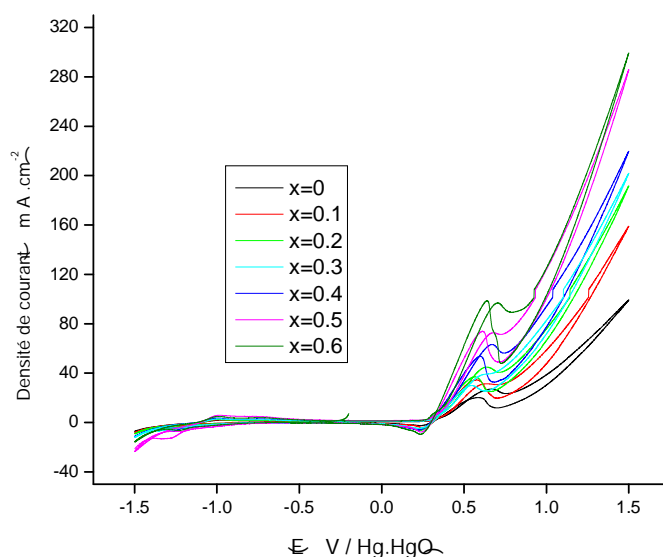


Figure IV. 21: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pour $V=50$ mV/s $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

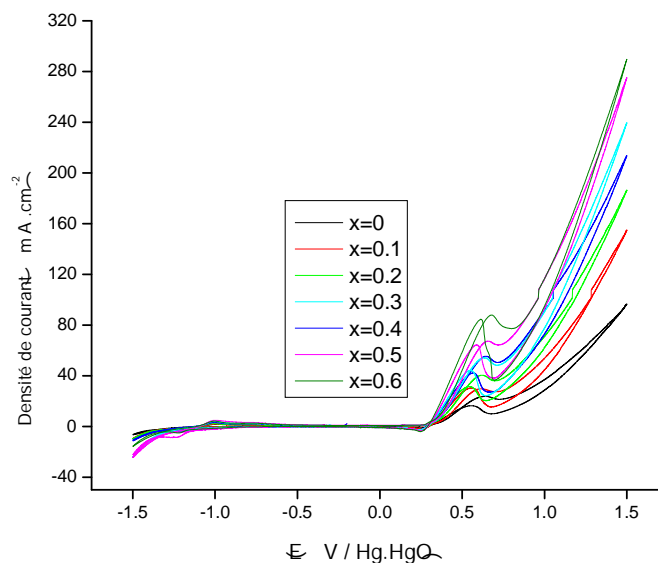


Figure IV. 22: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pour $V=20$ mV/s
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.

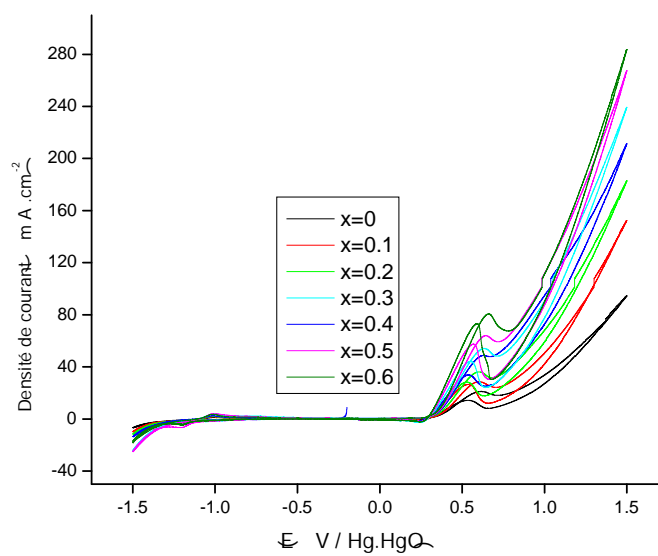


Figure IV. 23: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pour $V=10$ mV/s
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

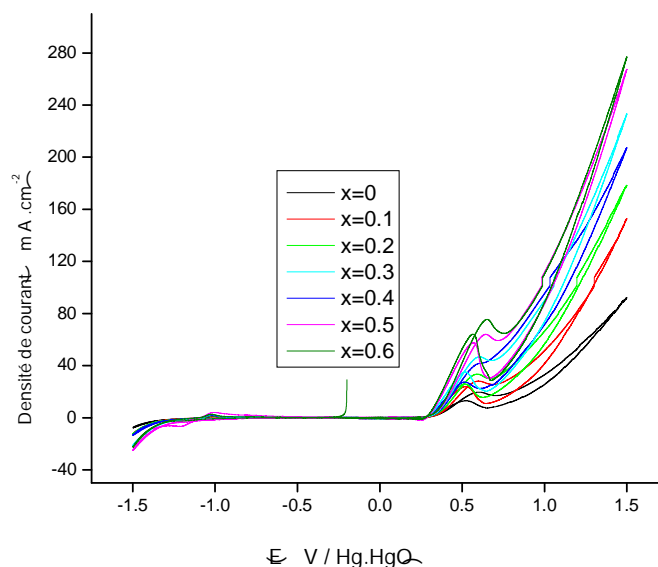


Figure IV. 24: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pour $V=5$ mV/s
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.

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

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

Tableaux IV. 2: Effet de la substituions d'une quantité x de lanthane par le calcium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation

V=100mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
LaAlO ₃	0.255	14.009	0.269	0.688	29.009
La _{0.9} Ca _{0.1} AO ₃	0.255	27.475	0.302	0.63	32.096
La _{0.8} Ca _{0.2} AO ₃	0.156	29.134	0.269	0.653	48.959
La _{0.7} Ca _{0.3} AO ₃	0.255	39.2344	0.269	0.656	63.153
La _{0.6} Ca _{0.4} AO ₃	0.2801	43.2094	0.264	0.675	66.368
La _{0.5} Ca _{0.5} AO ₃	0.236	43.056	0.269	0.684	76.109
La _{0.4} Ca _{0.6} AO ₃	0.230	61.975	0.264	0.71	99.690

V=50mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
LaAlO ₃	0.2185	11.059	0.264	0.67	27.171
La _{0.9} Ca _{0.1} AO ₃	0.243	25.362	0.277	0.625	31.284
La _{0.8} Ca _{0.2} AO ₃	0.224	28.6	0.2465	0.635	44.828
La _{0.7} Ca _{0.3} AO ₃	0.243	38.7469	0.269	0.666	59.4031
La _{0.6} Ca _{0.4} AO ₃	0.261	43.1469	0.277	0.621	39.003
La _{0.5} Ca _{0.5} AO ₃	0.261	42.084	0.2775	0.6835	72.684
La _{0.4} Ca _{0.6} AO ₃	0.249	62.0969	0.251	0.701	96.765

V=20mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
LaAlO ₃	0.323	9.337	0.269	0.63	23.671
La _{0.9} Ca _{0.1} AO ₃	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
La _{0.8} Ca _{0.2} AO ₃	0.224	27.337	0.277	0.617	40.325
La _{0.7} Ca _{0.3} AO ₃	0.211	39.3844	0.277	0.6345	55.096
La _{0.6} Ca _{0.4} AO ₃	0.211	42.4313	0.277	0.634	54.153
La _{0.5} Ca _{0.5} AO ₃	0.261	41.884	0.277	0.6345	63.746
La _{0.4} Ca _{0.6} AO ₃	0.230	60.4969	0.27	0.684	87.731

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

V=10mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
LaAlO ₃	0.5397	8.285	0.265	0.611	21.062
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	0.249	26.646	0.2515	0.607	28.68
La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	0.269	29.040	0.2515	0.59	35.965
La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	0.2305	42.1563	0.2555	0.621	48.659
La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	0.224	41.1781	0.282	0.617	50.778
La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	0.299	41.884	0.2775	0.6345	55.096
La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	0.255	61.2156	0.273	0.648	80.1

V=5mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
LaAlO ₃	0.5148	8.882	0.264	0.607	19.659
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	0.211	28.084	0.2825	0.598	28.15
La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	0.269	29.034	0.264	0.585	33.415
La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	0.311	45.6625	0.269	0.608	41.8313
La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	0.305	40.725	0.269	0.603	46.759
La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	0.391	43.375	0.2775	0.6345	50.321
La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	0.267	62.5031	0.264	0.648	75.462

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

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

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

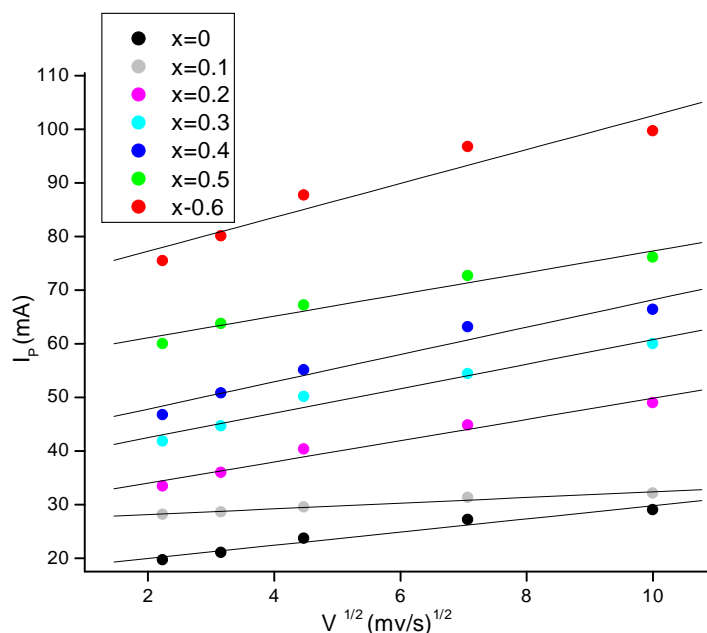


Figure IV. 25: variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{v})$) dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

La figure IV.25 $I_p = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément a un système dont la cinétique est un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau .

IV.3.4. Etude par Chronoampérométrie :

La stabilité de l'électrode $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ a été étudiée par des mesures chrono ampérométriques qui consiste a suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'application d'un potentiel constant dans le cas ou le courant est contrôlé par la diffusion, l'allure des courbes renseigne sur la nature (d'oxydation ou de réduction) et le comportement électrochimique des échantillons (passivation, dissolution). les variation du courant de l'électrode avec le temps au cours de la polarisation anodique sont illustrés dans la figure IV.26 pour $E=500$ mV/s et figures IV.27 pour $E=600$ mv appliqués durant 1h, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électroactive utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique).

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

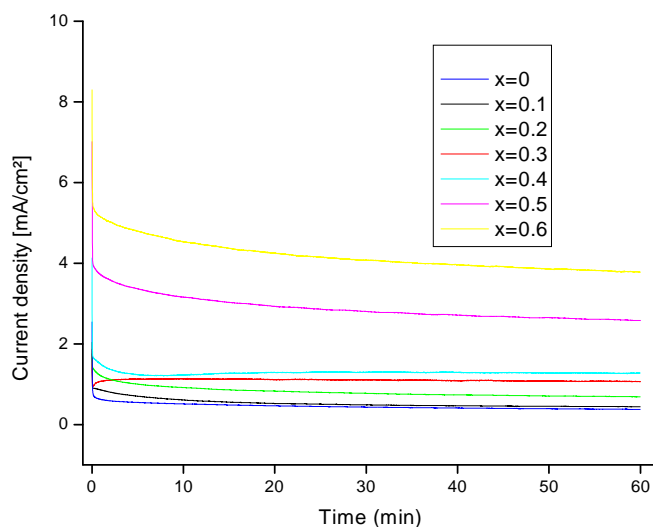


Figure IV. 26: chronoampérogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$; potentiel appliqué $E = 500\text{ mV}$.

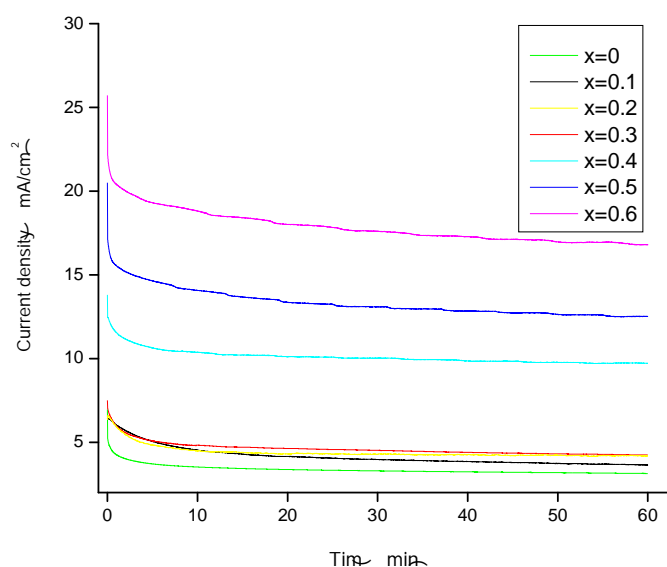


Figure IV. 27: chronoampérogrammes de oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$.

En milieu anodique un courant d'oxydation est relevé une décroissance rapide de celui-ci est enregistrée durant la première minute, suivie d'une stabilisation, la diminution de la densité de courant résulte de la désactivation de l'électrode donc de

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. La densité de courant des électrodes La_{0,6}Ca_{0,4}AlO₃ et La_{0,5}Ca_{0,5}AlO₃ et La_{0,4}Ca_{0,6}AlO₃ est plus élevée que celle les électrodes La_{0,7}Ca_{0,3}AlO₃, La_{0,8}Ca_{0,2}AlO₃, La_{0,9}Ca_{0,1}AlO₃, LaAlO₃, l'activité de électrodes La_{0,6}Ca_{0,4}AlO₃ est la plus performante qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique; Donc l'augmentation de la stabilisation d'électrodes est obtenue avec l'augmentation des quantités de calcium.

La densité de courant finale obtenue après 10 minutes est représentée les tableaux suivants [14] [15].

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

Les électrodes	I (mA)	
	E=500mV	E=600 mV
LaAlO ₃	0.381	3.684
La _{0,9} Ca _{0,1} AlO ₃	0.445	3.155
La _{0,8} Ca _{0,2} AlO ₃	0.695	4.206
La _{0,7} Ca _{0,3} AlO ₃	1.075	4.274
La _{0,6} Ca _{0,4} AlO ₃	1.265	9.725
La _{0,5} Ca _{0,5} AlO ₃	2.600	12.528
La _{0,4} Ca _{0,6} AlO ₃	3.787	16.953

IV.3.6. Énergie d'activation

L'influence de la température a également été étudié sur le taux d'évolution d'oxygène de la réaction dans les électrodes, les enthalpies standard électrochimiques d'activation $\Delta H_{el}^{\#o}$ pour la réaction ont été estimées en mesurant les pentes des courbes d'Arrhenius.

dans le milieu des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M)

Sur les figures suivantes on a présenté les courbés traces Log i_p en fonction 1000/T pour différentes compositions à différentes vitesse de balayage. Dans la gamme de température 25-45°C, utilisé, les valeurs de l'enthalpie standard électrochimie d'activation $\Delta H_{el}^{\#o}$ obtenues sont représentés dans le tableau IV.4.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

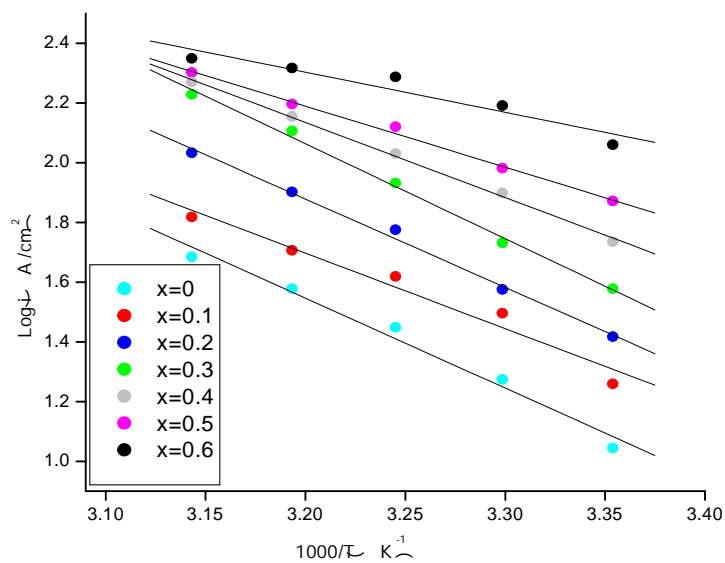


Figure IV. 28: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $V_b = 100\text{mV/s}$.

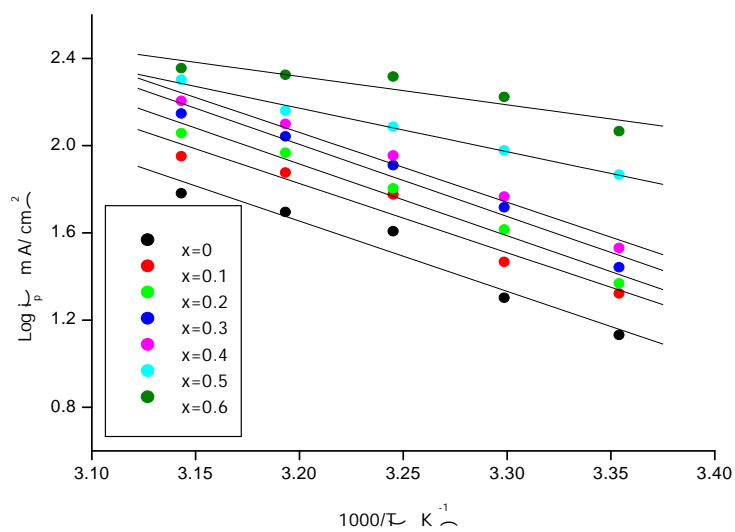


Figure IV. 29: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes compositions dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $V_b = 50\text{mV/s}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

✚ dans le milieu des solutions KOH (1M) .

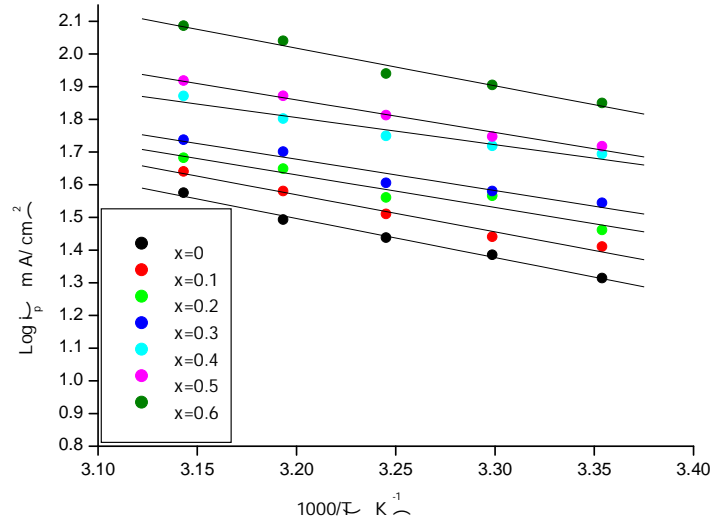


Figure IV. 30: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes composition dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b = 100\text{mV/s}$.

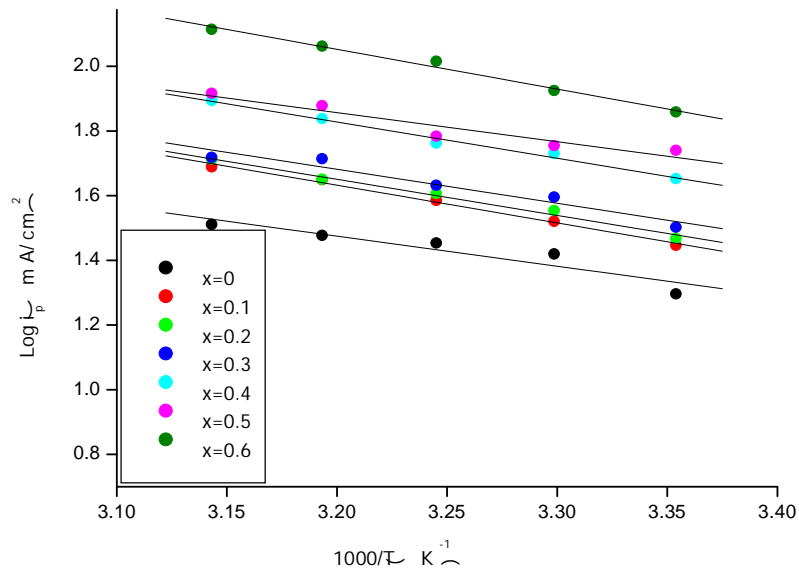


Figure IV. 31: courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes composition dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b = 50\text{mV/s}$.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

Tableau IV.4: Enthalpies standard électrochimiques d'activation $\Delta H_{el}^{\#o}$.

	$\Delta H_{el}^{\#o}$ (kJ/mol)	
	KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)	
	V=100mV/s	V=50mV/s
LaAlO ₃	60.817	63.192
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	57.579	62.953
La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	56.608	61.622
La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	48.337	61.213
La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	48.103	60.690
La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	39.107	38.165
La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	25.714	24.843

	$\Delta H_{el}^{\#o}$ (kJ/mol)	
	KOH (1M)	
	V=100mV/s	V=50mV/s
LaAlO ₃	22.841	23.532
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO ₃	22.044	22.313
La _{0.8} Ca _{0.2} AlO ₃	21.725	21.431
La _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	19.069	21.330
La _{0.6} Ca _{0.4} AlO ₃	19.055	20.067
La _{0.5} Ca _{0.5} AlO ₃	18.341	17.758
La _{0.4} Ca _{0.6} AlO ₃	15.848	17.201

D'après les figurés obtenues on peut conclure que :

Le Log i diminue de façon linéaire en augmentant la température avec une pente égal ($\Delta H_{el}^{\#o}/2.3R$) , ce résultat obtenu est en bon accord avec la Loi d'Arrhenius. L'augmentation du (Ca) dopant est accompagnée par une augmentation de l'intensité électrique.

Les résultats du tableau IV.4 montrent que la substitution du lanthane par le calcium dans la matrice LaAlO₃ modifie les propriétés catalytiques en faveur de la réaction d'évolution d'oxygène, La diminution de l'enthalpie de l'activation observée résulte probablement du taux de lacunes d'oxygène présent dans l'oxyde.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

IV.5.Conclusion

- ❖ les tracés des voltampérogrammes en fonction des vitesses des balayages ont montré une variation progressive des positions pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.
- ❖ Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage $I_p = f(V^{1/2})$ confirment que le processus de transport de charge a travers le film d'électrode est contrôlée par la diffusion
- ❖ L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique montre que l'échantillon le plus riche en calcium présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH et l'oxydation du méthanol.
- ❖ La chronoampérométrie, confirme elle aussi que l'électrode La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃ a la plus grande activité catalytique pour l'oxydation de CH₃OH tandis que l'électrode LaAlO₃ a l'activité catalytique la plus faible.
- ❖ L'augmentation de la quantité x de calcium est accompagnée par une diminution de l'énergie d'activation, les valeurs obtenues pour l'évolution d'oxygène sont ~22.841 ~ 15.848 kJ/mol respectivement pour l'oxyde de base(LaAlO₃) et La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃ et celles pour l'oxydation de CH₃OH sont~ 60.817 kJ/mol pour LaAlO₃ et 25.714 kJ/mol pour l'oxyde La_{0.4}Ca_{0.6}AlO₃.

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique des oxydes
La_{1-x}Ca_xAlO₃(0≤x≤0.6)

Bibliographie

- 1) O. Haas, F. Holzer, S. Muller, J.M. McBreen, X.Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, *Electrochimica. Acta.* 47, 365 (2002).
- 2) V. Hermann, D. Dutriat, S. Muller, Ch. Comninellis, *Electrochimica. Acta.* 46, 3 65 (2 00 0).
- 3) N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica. Acta.* 48, 1567 (2003).
- 4) O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, *Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003)
- 5) L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23 (2006).
- 6) W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, *Solid state Ionics* 101– 103 (1997)
- 7) In M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, *J. Power Sources*, 134(2004), 160.
- 8) S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.* 142(1995), 148.
- 9) Y. Matsumoto ,H. Yoneyama and H.Tamura,*J.electronal.chem.*80,155(1977)
- 10) M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3423.
- 11) L .D Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, *Journal of Power Sources*, 2004, 130: 286–290.
- 12) ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃ perovskite-type oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 121: 432–440.
- 13) A. Kahoul, A. Hammouche, F. N[^]aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1955.
- 14) J.W. Yao, F. Wu, X.P. Qiu, N. Li, Y.F. Su, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5587.
- 15) Y. Liu, C.H.Mi, C.Z.Yuan, X.G. Zhang, *J.Electroanal. Chem.* 628 (2009) 73

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation physicochimique des oxydes pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,6$).

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le calcium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et $0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). Les échantillons préparés par la méthode co-précipitation et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaAlO_3 et $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlO}_3$ et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX, MEB et granulométrie laser, voltamétrie cyclique, chronoampérométrie)

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ à une température de calcination 1000°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume (V) varient avec la teneur de calcium et sont pochent de celles de la littérature. La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant de calcium augmente.
- ❖ L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que l'aluminium de lanthane monphasé LaAlO_3 a été formée à partir de la température de calcination $T > 700^\circ\text{C}$. Une telle phase coexiste avec la formation d'autres phases secondaires à des températures inférieures, alors que l'oxyde $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlO}_3$ monphasée a été formé à une température de calcination de 1000°C . La taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 550°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ montrent que deux bandes sont observées autour de 670 et 450 cm^{-1} . Elles sont attribuées

aux octaèdres AlO_6 de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite pure et deux bandes supplémentaires pour les échantillons $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ sont observés à 800 et 880 cm^{-1} . Ces bandes correspondent probablement aux vibrations du tétraèdre AlO_4 .

- ❖ La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB de LaAlO_3 et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ après calcination montrent respectivement la microstructure des échantillons. La taille moyenne des grains varie de 31 à 74 nm. Les particules sont presque de forme sphérique et la poudre est partiellement agglomérée.
- ❖ L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde. On note que les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux ou trois populations pour les oxydes. Ils varient de $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlO}_3$ et $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ et deux populations pour les oxydes de LaAlO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$.
- ❖ Les mesures électriques à températures ambiante montrent que la résistivité diminue avec l'augmentation de la composition en calcium, confirmant le caractère majoritairement ionique de la conductivité.

Nous avons caractérisé, dans la seconde partie, par voltamétrie cyclique, l'interface des électrodes dans deux milieux : dans la solution de KOH 1M ; dans le mélange équimolaire formée par KOH (1M) et le méthanol CH_3OH (1M).

- ❖ L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands que le taux de dopant calcium est élevé.
- ❖ L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en calcium présente la meilleure activité catalytique. Les valeurs de l'intensité de courant pour l'évolution d'oxygène sont ~ 14.009 mA et ~ 61.975 mA respectivement pour l'oxyde de base et à $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ ($V=100$ mV/s) et pour l'oxydation du méthanol LaAlO_3 ($I_a \sim 29.009$ mA) et $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{AlO}_3$ ($I_a \sim 99.690$ mA), à la même vitesse de balayage.

Résumé :

Les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x \text{Al O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) de type pérovskite ont été préparés par la méthode de co-précipitation en utilisant des sels de métal en tant que cations précurseurs et une solution NaOH comme agent de précipitation. Les résultats de l'analyse thermique différentielle (ATG) et analyse thermogravimétrique (TGA) indiquent que la décomposition du précurseurs de l'oxyde commence à $\sim 800^\circ\text{C}$. Les spectres de diffraction des rayons X confirme la formation de la phase pérovskite. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs à 450 et 670 cm^{-1} qui sont attribués aux octaèdres AlO_6 de la matrice d'oxyde. La microstructure et morphologie des composés montrent que les particules sont proches d'une forme sphérique et sont agglomérées. L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en calcium présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène et l'oxydation du méthanol.

Mots-clés : Oxydes pérovskite, co-précipitation, Diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x \text{Al O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) perovskite-type oxides were prepared by co-precipitation method using metal nitrate salts as cation precursors and NaOH solution as the precipitating agent. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) results indicate that decomposition of the precursor to the oxide begins at $\sim 800^\circ\text{C}$. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the formation of the perovskite phase. Show two IR analysis active vibrational modes at 450 and 670 cm^{-1} which are assigned to AlO_6 octahedra of the oxide matrix. The microstructure and morphology of the compounds show that the particles are nearly spherical in shape and are agglomerated. The electrochemical study by cyclic voltammetry and chronoamperometry shows that the richest sample in calcium has the best catalytic activity for the evolution of oxygen and the oxidation of methanol.

Keywords: perovskite oxide, co-precipitation, X-ray diffraction, electrochemical properties.

ملخص:

تم تحضير عينات أكسيد من نوع بيروفسكيت $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0$) باستخدام طريقة الترسيب المشترك وذلك باستعمال أملاح النترات للمعادن و محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كمرسب. التحليل الحراري (ATG/ATD) يشير إلى إن تحلل الأكسيد يبدأ في $\sim 800^\circ\text{C}$ و أطيف الأشعة السينية (RX) تؤكد تشكيل طور أكسيد بيروفسكيت. التحليل بواسطة مطيافية تحت الحمراء تبين إن جميع العينات تظهر نوعين من الذبذبات النشطة عند 450 cm^{-1} و 670 cm^{-1} التي تنسب إلى ثماني الأوجه (AlO_6) للأكسيد. البنية المجهرية لهياكل المركبات تظهر إن الدقائق هي قريبة الشكل كروي ومنكثلة. تبين الدراسة الكهروكيميائية باستخدام طريقتين سيكلوفولطا متري و كرونووانبومتري أن العينة الأغنى بالكالسيوم لديها أفضل نشاط التحفيز لتطور الأكسجين وأكسدة الميثانول.

الكلمات المفتاحية: أكسيد بيروفسكيت, الترسيب المشترك, الأشعة السينية, الخصائص الكهروكيميائية.