



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

جامعة محمد خيضر بسكرة

Faculté des Sciences Exactes et des

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

Sciences de la Nature et de la Vie

قسم : علوم المادة

Département : Sciences de la Matière

المرجع.....:

Ref :

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat: Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs

Présentée par

Nadia Madoui

Soutenue publiquement le: 18/05/2017

Devant le jury composé de :

BARKAT Djamel	Prof Univ. Biskra	Président
OMARI Mahmoud	Prof Univ. Biskra	Rapporteur
HAFSI Said	Prof Univ.Oum El-Bouaghi	Examineur
BENBOUZID Mohammed	Prof Univ.Oum El-Bouaghi	Examineur

REMERCIEMENTS

Remercions Dieu le tout puissant de m'avoir donné persévérance et volonté pour mener à bien ce travail de thèse.

*Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein du laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider de Biskra, sous la direction du professeur **Mahmoud Omari**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et l'aide précieuse qu'il m'a apporté. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Djamel BARKAT**, professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur, **Saïd HAFSI** professeur à L'université de Oum El-Bouaghi d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes vifs remerciements à Messieurs **Mohammed BENBOUZID** professeur à l'université de Oum El-Bouaghi pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait par leur participation au jury.*

*C'est avec beaucoup de reconnaissance que je remercie également Messieurs **Saâd Rahmane**, professeur à l'université de Biskra et **Brahim GUESMI**, ingénieur de laboratoire DRX de l'université de Biskra, pour m'avoir facilité de réaliser les analyses par diffraction des rayons X et photos de MEB.*

*Un grand remerciement à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe du laboratoire LCME et LCA pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail, je citerai; Lynda DJOUDI
Malika ABBA, Zelikha NECIRA, Souad HACHANI, Rachid MAKHLOUFI, Abdelaziz TABET,
Soufiane MAKHLOUFI et Samir KENOUCHE*

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires de chimie, physique et de mécanique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle afin de mener à bien ce travail de recherche, je citerai Hayette Benmachiche, Saida Seghirou, Abdalatif Guamri,

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mon mari qui m'a toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Sommaire

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

Introduction générale

Introduction générale	7
Références	10

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction	11
I. 2. Historique de La pile à combustible	11
I.3.Composition de la pile à combustible (PAC)	12
I.4. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC)	13
I.5. Les différentes caractéristiques de piles à combustibles	15
I.6. Principes et avantages	16
I.7. Réaction dans le cas de l'hydrogène	16
I.7.1. Fonctionnement	16
I.8. Origine de la force électromotrice	18
I.9. Polarisation d'activation	19
I.10. Avantages de pile à combustible	19
I.11. Différentes configurations	19
I. 12. Les matériaux utilisés dans la pille à combustible (SOFC)	23
I.12.1. Anode	23

I.12.1. 2. Propriétés de conductibilité	24
I.12.2. Electrolyte	24
I.12.3. Cathode	25
I.12.3.1. Propriétés requises sur la cathode	25
I.12.3.2. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène	26
I.13. Développement d'un nouveau matériau de cathode	28
I.13.1. Les matériaux pérovskites ABO_3	28
I.13.2. Description de la structure pérovskite ABO_3	28
I.13.3. Les pérovskites simples	30
I.13.4. Condition Géométrique	30
I.13.5. Distorsions de la structure pérovskite idéale	31
I.13.6 Propriétés de la structure pérovskite	32
I.13.7. Utilisation des pérovskites	33
I.14. Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques	34
I.14.1. Notation de Kroger et Vink	36
I.14.2. Défaut intrinsèques	36
I.14.2.1. Désordre de Schottky – Wagner (Lacunes)	36
I.14.2.2. Désordre de Frenkel (Interstitiels)	37
I.14.3. Défauts électroniques	38
I.14.3.1. Les électrons peuvent-ils être considérés des défauts	38
I.14.4. Défauts neutres et chargés. Charge effective	39
I.14.5. Règle pour écrire les réactions de défauts	39
I.14.5.1. Conservation de la masse	39
I.14.5.2. Conservation de la charge (Electro neutralité)	40
Référence	41

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	43
II.2. Synthèse par voie solide	44
II.3. Méthode sol gel	44
II.4. Méthode de Co – précipitation	45
II.4.1. Les avantages par rapport aux autres techniques sont	45
II.4.2. Les grands paramètres de synthèse	45
II.4.3. L'importance portée aux électrodes	47
II.5. Techniques de caractérisations et appareillages	47
II.5.1. Analyse thermo gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)	47
II.5.2. La diffraction de rayons X	49
II.5.2.1. Méthode des poudres	49
II.5.2.2. Limites d'identification des phases	51
II.5.2.3. Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE	51
II.5.2.4. La taille moyenne des cristallites	52
II.5.3. Analyse granulométrique	53
II.5.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.6. Spectroscopie infrarouge (IR)	56
II.7. Propriétés électrochimiques	58
II.7.1. Dispositif expérimental	58
II.7.2. Techniques de caractérisation électrochimique	59
II.7.2.1. Etude par voltamètre cyclique à balayage	59
II.7.2.2. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé	60
II.7.3. Etude par Chronoampérométrie	62
Références	64

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	67
III.2. Synthèses de pérovskite de type Oxydes	67
III.3. Résultats et discussion	70
III.3.1. Comportement thermique et la formation de la phase de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ Précurseur	70
III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	71
III.3.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage	71
III.3.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température	72
III.3.3. Caractérisation des poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Catalyseurs	74
III.3.4. Caractérisation morphologique des poudres	81
III.3.4.1. Analyse granulométrique	81
III.3.4.2. Analyse microstructurale des oxydes	85
III. 4. Etude Electrochimique	89
III.4.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage	90
III.4.1.1. Effet de taux de cobalt sur la densité de courant	90
III.4.1.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)	90
III.4.1.1.1.1. Performances électrochimiques	93
III.4.1.1.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)	94
III.4.1.2. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant	96
III.4.1.2.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)	96
III.4.1.2. 2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)	100
III.4. 3. Etude par chronoampérométrie	106

III.4.4. Énergie d'activation	108
III.4.4.1. Dans le milieu des solutions KOH (1M) et CH ₃ OH(1M) pour une vitesse 50mv /s	108
III.4.2.2. Dans le milieu des solutions KOH(1M) et CH ₃ OH(1M) pour une vitesse100 mv/s	109
Référence	111
Conclusion générale	114
Résumé	116
Abstract	117
ملخص	118

Abréviations

ΔE
 σ
 $VO\cdot$
 Θ ($^{\circ}$)
 λ (\AA)
 $F(96500\text{ C/ mole})$
 C (mol.cm^{-3})
 concentration (mol /ml)
 n (molécule/courant)
 Q
 KOH
 CH_3OH
 CV
 V_b
 $LaCrO_3$
 ABO_3
 A.T.G
 d (hkl)
 a, b, c
 V (\AA)
 α, β et γ
 D
 DRX
 IR
 MEB
 Hg/HgO
 V_b (mV/s)
 E_{pa} (V)
 I_a (mA)
 $\Delta H_{el}^{\#}$
 AFC
 PEMFC
 PAFC
 MCFC
 SOFC

Définitions

iconicité des liaisons anions-cations
 conductivités
 lacune d'oxygène
 Angle de Bragg
 Longueur d'onde du rayonnement
 Faraday constante
 concentration (mol /ml)
 Concentration
 nombre d'électrons transférer
 Quantité totale d'électricité
 hydroxyde potassium
 méthanol
 voltammétrie cyclique
 vitesse de balayage
 oxyde de chromite de lanthane
 oxydes type pérovskite
 analyse thermique différentielle
 distance entre les plans réticulaires
 paramètre de maille de la structure pérovskite
 Volume de maille
 angles cristallographique
 Taille moyenne des Cristallites nm
 Diffraction des rayons X
 Spectroscopie Infrarouge
 microscopie électronique à balayage
 électrode de mercure
 vitesses de balayage
 potentiel du pic anodique
 intensité de courant
 enthalpie standard électrochimie d'activation
 Alkaline Fuel Cell
 Polymer Exchange Membrane Fuel Cell
 Phosphoric Acid Fuel Cell
 Molten Carbonat Fuel Cell
 Solid Oxide Fuel Cell

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>figure</i>	<i>Page</i>
I.1	Représentation d'un stack	12
I.2	Principe élémentaire d'une pile à combustible	13
I.3	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible	17
I.4	Vue éclatée d'un cœur de pile (y compris les plaques d'interconnecteurs)- (CEA: Cathode Electrolyte Anode)	18
I.5	Environnement en oxygène d'un électrolyte et équilibres aux interfaces	18
I.6	Vue d'un tube en coupe	20
I.7	Assemblage de plusieurs tubes	20
I.8	Technologie planaire	22
I.9	Technologie Sulzer Hexis	22
I.10	Technologie Rolls Royce [Gardner et al, 2000]	23
I.11	Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène l'interface cathode / électrolyte	26
I.12	Structure idéale de la pérovskite ABO_3	29
I.13	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6	30
I.14	Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	32
I.15	Diverses compositions possibles de type oxydes pérovskites	34
I.16	Les différents types de défauts ponctuels	35
I.17	Défauts de Frenkel et de Shottky	37
II.1	Electrodes en verre model 2501 glass	46
II.2	Appareil Linseis STA PT1600	48
II.3	Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique	50
II.4	Diffractomètre de type BRUKER D8	51
II.5	Principe de détermination de la grandeur des cristallites Profil Lorentzien de raie	52
II.6	Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000	54
II.7	Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)	55

II.8	Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L	56
II.9	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S	57
II.10	Voltalab 40 PGZ 301	59
II.11	Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique	60
II.12	allure générale d'un voltampérogramme	61
II.13	Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système	62
II.14	Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell	63
III.1	Organigramme de synthèse par la méthode Co-précipitation	69
III.2	Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	70
III.3	Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	72
III.4	Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures.	73
III.5	Diffractogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) calcinés à 800°C	74
III.6	Evolution de la position du pic	75
III.7	Evolution du volume en fonction du taux de Cobalt (x)	77
III.8	Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à différentes températures (◆) LaCrO_4 ; (✕) CoCrO_4 ; (▼) La_2CrO_6 , (P) phase orthorhombique.	78
III.9	Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de cobalt (x)	80
III.10	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde LaCrO_3 à la température 800°C	81
III.11	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ à la température 800°C	82
III.12	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à la température 800°C	82
III.13	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ à la température 800°C	83
III.14	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ à la température 800°C	83
III.15	Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ à la température 800°C	84
III.16	Morphologie par MEB d'oxydes (a): LaCrO_3	86
III.17	Morphologie par MEB d'oxyde (b): $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	86
III.18	Morphologie par MEB d'oxyde (c): $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	87
III.19	Morphologie par MEB des oxydes (d) : $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	87

III.20	Morphologie par MEB d'oxydes (e): $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	88
III.21	Morphologie par MEB d'oxydes (f) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	88
III.12	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$	91
III.13	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$	91
III.14	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$	92
III.15	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$	92
III.16	La performance de l'électrode en fonction de la teneur en Co à $E = -1,3$ et $+1\text{V}$ dans un milieu KOH 1M	93
III.17	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour $V=10\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	94
III.18	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.	95
III.19	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour $V=50\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	95
III.20	Voltammogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour $V=100\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	96
III.21	Voltammogrammes de l'oxyde LaCrO_3 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	97
III.22	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	97
III.23	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	98
III.24	Voltammogrammes de l'oxydes $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	98
III.25	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	99
III.26	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$	99

III.27	Voltammogrammes de l'oxyde LaCrO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	100
III.28	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	101
III.29	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	101
III.30	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	102
III.31	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T=25^\circ\text{C}$	102
III.32	Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ à $T=25^\circ\text{C}$	103
III.33	Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pendant 30mn dans milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 400$ mV	106
III.34	Chronoampérogrammes d'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pendant 30mn 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 $E = 600$ mV	107
III.35	Courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000 / T$ à différentes composition dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b = 50\text{mV/s}$.	108
III.36	Courbe de $\text{Log } i_p$ en fonction $1000/T$ à différentes composition dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V_b=100\text{ mV/s}$	109

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>tableau</i>	<i>Page</i>
I.1	Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques	15
I.2	Exemples pour l'application des phases pérovskites	33
III.1	Quantité des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 20ml d'eau en fonction de pH de précipitation	68
III.2	Paramètres cristallographiques des oxydes	76
III.3	Taille moyenne des échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ à $T = 800^\circ\text{C}$	79
III.4	Evolution du diamètre des grains de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)	84
III.5	Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation	104- 105
III.6	Enthalpies standard électrochimiques d'activation ΔH_{el}°	109



Introduction générale

1. Introduction générale

Le monde industriel se trouve actuellement confronté à une crise énergétique sans précédent. Cette crise est beaucoup plus aigüe dans les pays en voie de développement. Elle est due à une consommation d'énergie sans cesse croissante. Ce problème se fait d'autant plus ressentir qu'elle est aggravée par l'augmentation du prix du pétrole. Principale source d'énergie les contraintes liées à la préservation de l'environnement ont conduit les pays industrialisés à envisager à plus ou moins long terme le remplacement de cette matière première en tant que source d'énergie. Toutes ces raisons poussent les chercheurs à s'orienter vers les sources autonomes d'énergie basées sur la conversion de l'énergie chimique dans les cellules électrochimiques. Ces convertisseurs électrochimiques se subdivisent en deux groupes: Les générateurs primaires ; communément appelés piles et les générateurs secondaires, les générateurs primaires ou piles permettent la conversion simple de la première à la seconde forme d'énergie [1] .

Les matériaux sont généralement des composés conducteurs mixtes (conducteur électronique et ionique) de structure pérovskite ABO_3 .Les oxydes à structure pérovskite, de formule ABO_3 , ont été largement étudiés au cours des dernières années, en particulier à cause de l'effet de magnétorésistance colossale qu'ils présentent, ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydoréduction (catalyse automobile) [2–5]. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stoechiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [6 - 9]. Il est connu [8] que la non-stoechiométrie dans ces composés est due à la présence de lacunes cationiques

Une chromite de lanthane orthorhombique ($LaCrO_3$) [10, 11] est l'un des meilleurs de connexion inter-matériaux pérovskites pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) applications. Il offre une excellente oxydation, sulfuration et résistance à la carburation, la stabilité en termes de dimension, la microstructure, la chimie et de la phase à oxydation et atmosphères réductrices, conductivité thermique élevée, haute résistance mécanique; et coefficient de dilatation thermique des composants adjacents comparables. Cependant, il présente une faible capacité de frittage de l'air en raison de la volatilité de l'oxyde de chrome de la surface et une faible conductivité électronique ($\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$) à la température de fonctionnement SOFC 1000° C .

Ces matériaux pérovskites sont rapportés comme étant très stable à la fois l'oxydation et une atmosphère réductrice [12]. Ils peuvent facilement être substitués sur les sites A et B avec des alcalino-terreux et des éléments des métaux de transition, respectivement, ce qui permet des modifications intéressantes de leurs propriétés électroniques, ainsi que leurs propriétés catalytiques [13].

En général, les ions du site A inactif, contrairement à celles du site B, bien que leur nature affecte la stabilité de la pérovskite. Toutefois, le remplacement d'une partie des ions de sites A ou B par un autre hétérovalente peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et / ou des changements dans les états de valence des cations d'origine [14]. Parmi ces matériaux, l'oxyde de LaCrO_3 a été étudié par dopage du site de lanthane, le site de chrome ou deux sites pour des applications pratiques.

De nombreux procédés chimiques peuvent être utilisés pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde métallique. Parmi ces procédés de préparation, le procédé de synthèse de Co-précipitation qui a plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes, y compris, une bonne homogénéité, à faible coût, de haute pureté du produit et ne nécessitant pas de solvant organique et à faible traitement thermique [15–17].

Dans notre travail réalisé, nous examinons l'effet de substitution partielle du chrome par divalent de cobalt transition Co^{2+} sur la structure, la morphologie des grains et électrochimique propriétés de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans la gamme de composition ($0 \leq x \leq 0.5$) oxydes préparés par la méthode de Co précipitation.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

↳ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite : la structure, les propriétés physico-chimique, et électrochimiques, ainsi que les applications de ces oxydes de type pérovskite.

↳ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisation Physico-chimique utilisés pour ces oxydes.

↳ Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.5$) par voie coprecipitation et à la caractérisation essentielle menée par analyse thermique (ATG / ATD), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, puis analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et granulométrie laser.

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

❖ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).

❖ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde (1M) et la solution de méthanol.

Références

- [1]. M. TOURE, Thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (1995)
- [2]. R. Hildrum, S. Aasland, O. Johannesen, *J.Solid-State Ionics* 66, 207, (1993)
- [3]. J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, L. Plomp, *J.Solid- State Ionics* 66, 279, (1993)
- [4]. J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, E.H.P. Cordfunke, *J.Solid-State Ionics* 66,507, (1993)
- [5]. A.M. Duprat, P. Alphonse, C. Sarda, A. Rousset, B. Gillot, *J. Mater. Chem. Phys.* 37, 76, (1994)
- [6]. L.E. Huesco, F. Rivadulla, R.D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon, C. Vazquez-Vazquez, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 189, 321, (1998)
- [7].N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong, D.Y. Du, *Phys. Rev. B* 56 , 8138, (1997)
- [8]. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 83, 52, (1989)
- [9]. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 87, 55, (1990)
- [10]. S. Geller, *J. Chem. Phys.* 24, 1236 (1956)
- [11]. S. Geller, *J. Acta Crystallogr.* 10, 243 (1957)
- [12]. N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 229, 459 (2005)
- [13]. M. Peña, J. Fierro, *J. Chem. Rev.* 101, 1981 (2001)
- [14]. K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 3009 (2003)
- [15]. M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, *J. Nanostruct. Chem.* 4, 99 (2014)
- [16]. L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, *J. Braz. Chem. Soc* 11(1), 64 (2000)
- [17]. L.P. Rivas-Vázquez, J.C. Rendo'n-Angeles, J.L. Rodríguez- Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, *Solid State Ionics* 172, 389 (2004)

Chapitre

Etude bibliographique

I

I.1. Introduction

Depuis plusieurs années, la demande énergétique mondiale est en pleine croissance. Cette forte consommation entraîne un appauvrissement des principales sources d'énergie (hydrocarbures) et une augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. On peut donc raisonnablement penser que le XXIème siècle sera un siècle de transition énergétique entre la situation actuelle où les hydrocarbures (notamment le pétrole) tiennent une place prépondérante dans la consommation totale et un futur proche où la part des sources d'énergie propres dans le panel énergétique augmentera. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation de l'hydrogène est l'une des voies les plus prometteuses. En effet, le couple hydrogène / pile à combustible est en théorie une filière écologiquement viable et possédant un haut rendement [1].

I. 2. Historique de La pile à combustible

Le principe de pile à combustible a été proposé pour la première fois en 1839 par Sir William Grove qui dans son article publié à *Philosophical Magazine* [2] montrait une cellule hydrogène-oxygène composée d'électrodes de platine poreux et d'acide sulfurique comme électrolyte. La fin du XIXème siècle sera marquée par la mise en évidence de la conduction ionique dans les solides (Warburg, Haber) et les travaux de *Nernst* qui démontre que la force électromotrice d'un système électrochimique dépend de la concentration des espèces [1].

Joffe introduit en 1923 la notion de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels dans les cristaux ioniques [3]. A partir de 1937, Baur et Preiss entreprennent des recherches sur les piles à combustible hautes températures mettant en oeuvre un électrolyte solide sur la base des travaux de Nernst. Puis, en 1953, *F.T.* Bacon réalise un prototype de pile à combustible à électrolyte liquide alcalin (Alkaline Fuel Cell, AFC) qui servira de modèle pour les piles à combustible utilisées dans les missions spatiales Apollo [4].

H.K. Ihrig réalise quelques années plus tard le premier véhicule (tracteur) mettant en oeuvre une pile à combustible. Les recherches sur les piles à combustible connaissent une certaine effervescence dans les années 60 avec les missions spatiales Gemini et Apollo, qui retombera progressivement du fait de la compétition avec d'autres moyens moins onéreux de conversion énergétique.

Depuis une quinzaine d'années, la recherche de nouveaux modes de production d'énergie a induit le développement de nombreux programmes de recherche sur l'hydrogène et les piles à combustible. Une pile à combustible permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique par combinaison électrochimique du combustible avec un oxydant.

I.3.Composition de la pile à combustible (PAC)

Les piles sont composées d'empilement de cellules élémentaires appelé "stack" : la puissance d'une pile dépend donc du nombre de cellules élémentaires. Chaque cellule élémentaire comporte une cathode alimentée en comburant (oxygène, air) et une anode alimentée en combustible (hydrogène, méthane), et d'un électrolyte qui peut être solide, liquide ou membranaire. Le tout est relié par l'intermédiaire d'interconnecteurs ou plaques bipolaires permettant à la fois le transport du courant électrique, d'amener et de distribuer les gaz [1] selon la (Figure I.1).

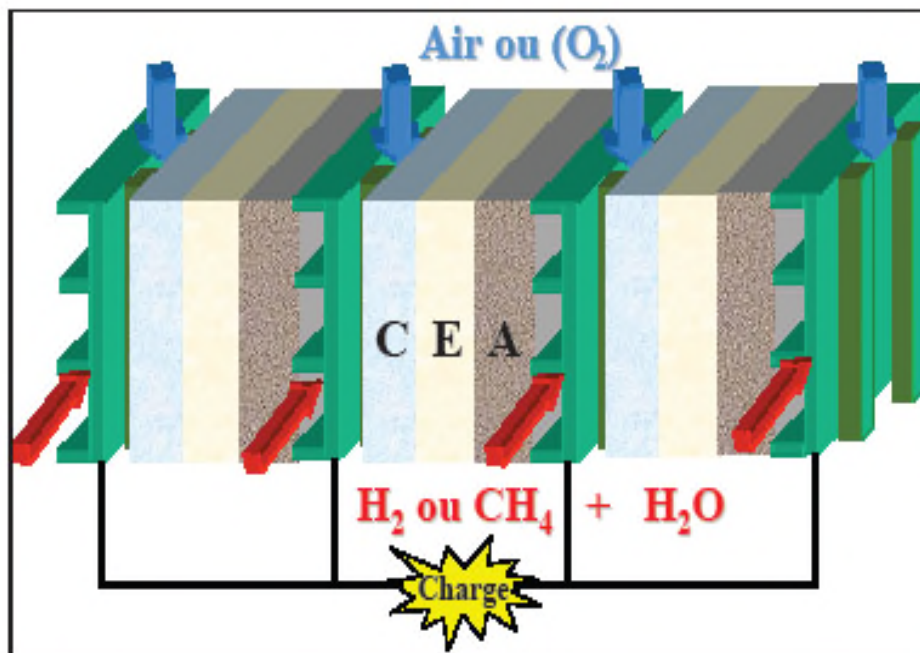


Figure I.1 : Représentation d'un stack

I.4. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC)

La pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu contrairement aux piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue. L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont plus faibles que dans les turbines ou les moteurs à combustion.

Cependant à ce niveau de température, la plupart des carburants carbonés traditionnels sont trop peu réactifs et seul l'hydrogène convient. Le méthanol peut aussi être utilisé dans les piles directes à méthanol. Pour utiliser des combustibles type méthane ou alcools, il faut des températures de fonctionnement bien plus élevées 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est problématique: on préfère donc utiliser de l'hydrogène, ou le méthanol. Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments: deux électrodes, un électrolyte

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène). La (Figure I. 2) donne le principe élémentaire d'une PAC [1].

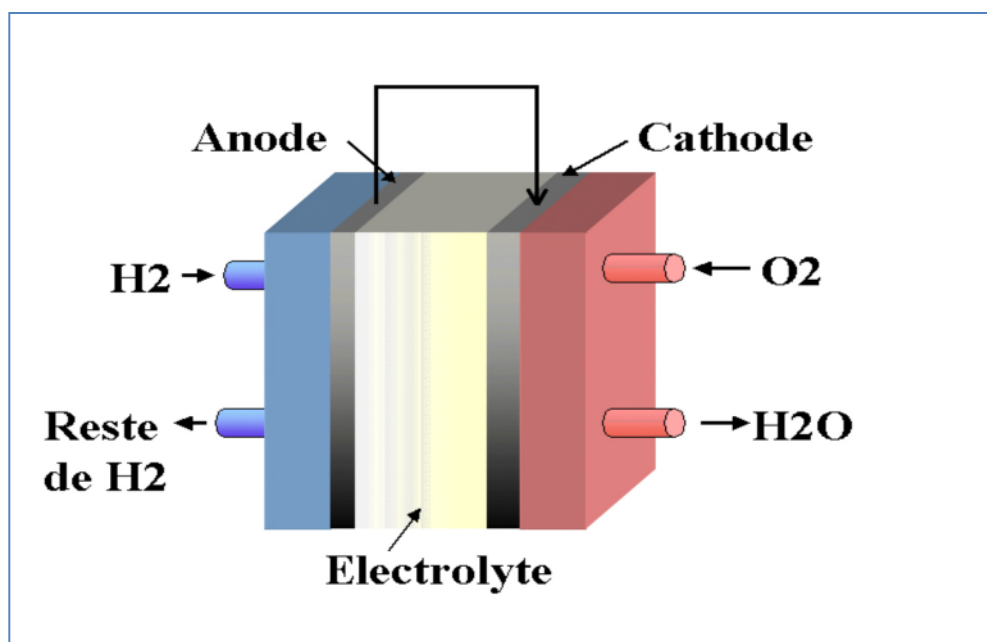


Figure I. 2 : Principe élémentaire d'une pile à combustible

➤ Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène (ou PEMFC), il se produit l'oxydation de l'hydrogène à l'anode selon:

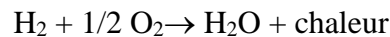


Il s'agit d'une réaction catalysée. L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons, qui passent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode.

A la cathode, on assiste à la réduction cathodique (également catalysée) de l'oxygène selon:

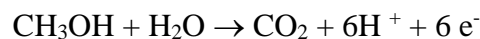


Le bilan donne donc:

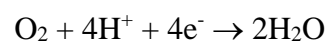


Cette réaction est exothermique: à 25°C, l'enthalpie libre de la réaction est de (- 237) ou (- 229) kJ/mol selon que l'eau formée soit liquide ou gazeuse. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

➤ Dans le cas d'une pile à combustible directe de méthanol (DMFC), le méthanol est oxydé à l'anode selon :



Le comburant (le dioxygène) est réduit à la cathode selon:



La température d'ébullition du méthanol à la pression atmosphérique est assez basse (65°C), et nécessite donc une température de fonctionnement autour de 60-70°C (pour éviter une tension de vapeur trop élevée).

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles [1].

I.5. Les différentes caractéristiques de piles à combustibles

Il existe plusieurs types de piles à combustible pouvant être distinguées par la nature chimique de l'électrolyte, le type d'ions qui participent au transfert d'électricité dans la pile, la température de fonctionnement, et leurs domaines d'application. Le tableau I.1 résume les caractéristiques de chaque type de pile à combustible.

Tableau I.1: Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'applications	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

Ce tableau présente les caractéristiques des différentes piles à combustible (nom de la pile, type d'électrolyte, ions présents dans cet électrolyte, température de fonctionnement, type de combustible, oxydants, domaines d'applications et niveau du développement).

On peut constater par ailleurs dans ce tableau que les piles à oxydes solides céramiques (technologie SOFC : Solid Oxyde Fuel Cell) possèdent un fort rendement électrique, ainsi dans le cas particulier des SOFC qui sont le type de pile qui nous intéressent pour notre étude, cette technologie est décrite plus en détail dans la suite de ce travail.

I.6. Principes et avantages

La première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) mettant en œuvre un électrolyte solide est attribuée à Baur et Preiss au début des années 30. Mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée dans les années 60 que ce type de pile a fait l'objet d'études approfondies. La cellule élémentaire SOFC est généralement composée de matériaux oxydes (électrolyte, cathode, anode et inter connecteur [5 - 6]).

I.7. Réaction dans le cas de l'hydrogène

I.7.1. Fonctionnement

La pile à combustible est le siège de deux $\frac{1}{2}$ réactions d'oxydoréduction (variant selon le type de pile) elle permet de transformer l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en énergie électrique (Réaction I.1) :



Cette réaction ne se produit pas directement de cette façon ; elle correspond à la somme des différentes réactions ayant lieu aux électrodes.

Tout d'abord à la cathode :



Puis à l'anode :



Il y a réduction de l'oxygène à la cathode (Réaction I.2) ; les ions ainsi créés diffusent à travers l'électrolyte afin de réagir avec le carburant à l'anode (Réaction I.3). Le principe de fonctionnement est schématisé par la Figure I. 3.

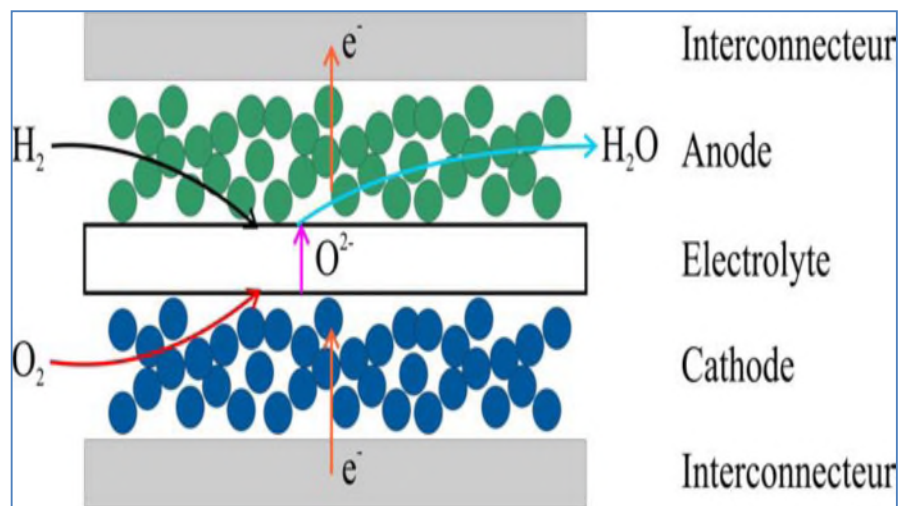


Figure I. 3 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

La réaction globale est analogue à celle d'une combustion mais il ne se produit aucune combustion dans la pile SOFC, les gaz n'étant pas directement en contact. Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporté ci-dessous ; Figure I.4 . Il représente un cœur de pile cathode/électrolyte/anode (noté C-E-A) pris entre deux plaques d'interconnecteur. Ces dernières permettent d'évacuer les charges électroniques, mais elles comportent également les canaux de distribution des gaz hydrogène et air [3].

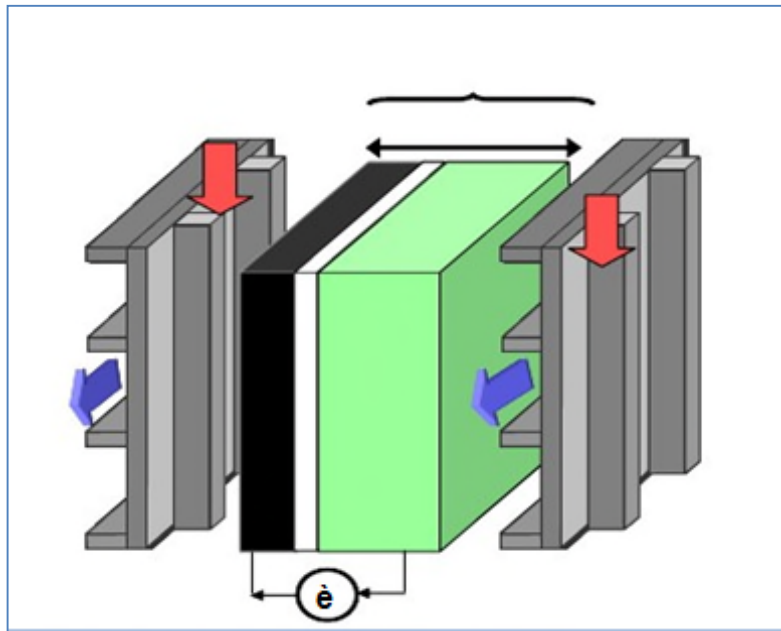


Figure I.4. Vue éclatée d'un cœur de pile (y compris les plaques d'interconnecteurs)
(CEA: Cathode Electrolyte Anode)

I.8. Origine de la force électromotrice

En plaçant la cellule dans les conditions d'utilisation (température T , pressions partielles d'oxygène $p^C_{O_2}$ et $p^A_{O_2}$ respectivement à la cathode et à l'anode) mais en la laissant toutefois en circuit ouvert, le système cellule/ compartiments gazeux se trouve alors à l'équilibre thermodynamique. Il y a de chaque côté de l'électrolyte équilibre entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène (Figure I.5).

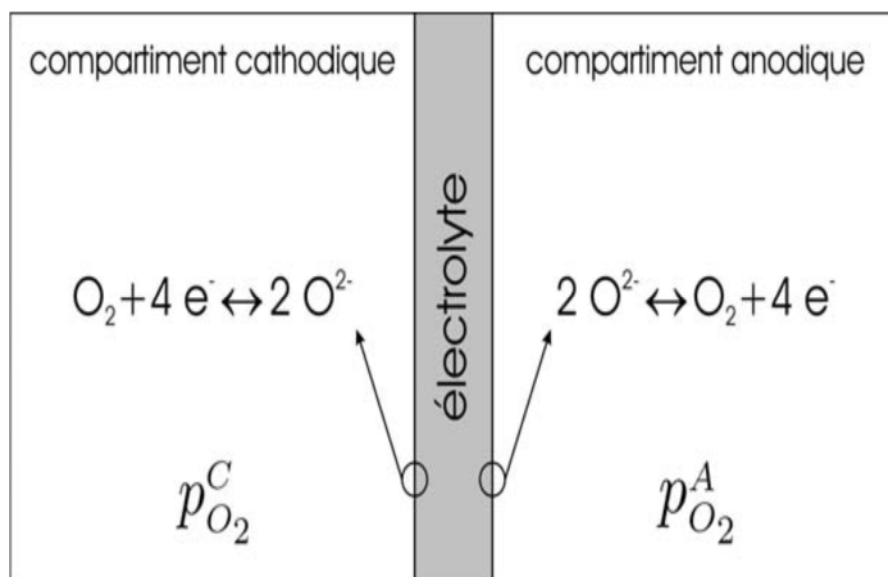


Figure I.5: Environnement en oxygène d'un électrolyte et équilibres aux interfaces

I.9. Polarisation d'activation

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il est nécessaire que les réactifs atteignent un certain niveau d'énergie : l'énergie requise est dite d'activation. Ceci se traduit, dans le cas des SOFC, par une polarisation d'activation η_{act} qui reflète le phénomène de transfert électronique entre le conducteur ionique et le conducteur électronique. La polarisation d'activation peut être reliée à la densité de courant i , à la densité de courant d'échange i_0 et au nombre d'électrons transférés n_e à l'aide de l'équation de Butler-Volmer [3]:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{n_e F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \beta) \frac{n_e F \eta_{act}}{RT}\right) \right\}$$

I.10. Avantages de pile à combustible

La technologie SOFC présentée ici possède plusieurs avantages comparativement à celle d'autres piles à combustible :

- Ainsi que précisé précédemment, ce type de pile possède le plus fort rendement électrique, de l'ordre de 40-50%, et son fonctionnement à haute température (600-1000°C) permet de récupérer une partie de l'énergie sous forme de chaleur. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 85%, on parle de système fonctionnant en cogénération.
- De part leur température de fonctionnement élevée, ces systèmes peuvent utiliser outre l'hydrogène, divers autres combustibles tels que le gaz naturel, le méthanol ou encore des biogaz. Ceci est un atout majeur lorsque l'on prend en compte les difficultés à produire et stocker de l'hydrogène pur. On peut par exemple imaginer que cette pile à combustible soit directement alimentée par le réseau de gaz naturel.
- La production de CO_2 , NO_x , SO_x , CO ,... est minimale en comparaison avec les autres technologies. [5]

I.11. Différentes configurations

A ce jour, plusieurs configurations de SOFC existent et peuvent être classées en deux catégories : les configurations tubulaires et les configurations planaires. Les premières SOFC à avoir été développées présentent une configuration tubulaire (figure I.6).

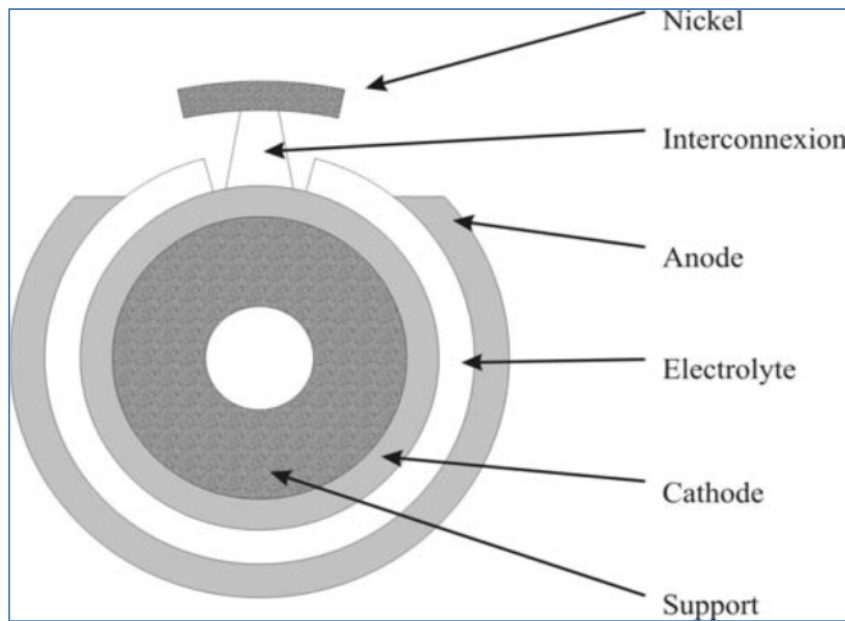


Figure I. 6 : Vue d'un tube en coupe

Les trois couches constituant une cellule sont déposées sur un substrat cylindrique poreux. La couche en contact avec le support est la cathode, viennent ensuite l'électrolyte et l'anode. Pour relier ces cellules cylindriques entre elles, il est nécessaire d'introduire un interconnecteur à travers l'électrolyte afin de relier la cathode d'une cellule avec l'anode de la cellule voisine. En superposant ainsi les cellules via les interconnecteurs, un assemblage en série est obtenu. Pour augmenter l'intensité globale produite, il suffit de placer en parallèle plusieurs assemblages en série. En observant la géométrie de l'assemblage (figure I.7), il apparaît évident que la compacité du système n'est pas élevée.

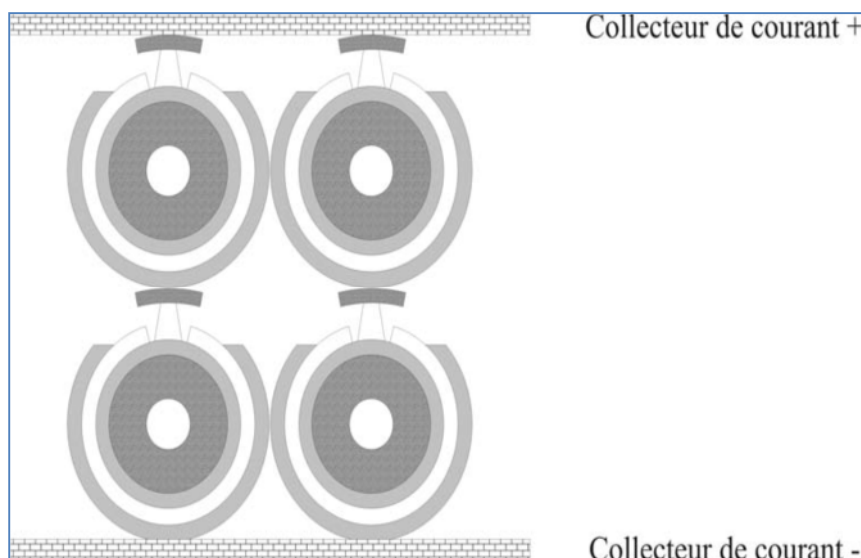


Figure I. 7 : Assemblage de plusieurs tubes

L'alimentation en gaz du système se fait par l'intérieur des tubes pour le comburant (l'air) et par l'extérieur des tubes pour le carburant (gaz naturel ou hydrogène). Pour assurer une densité de courant uniforme et limiter ainsi l'apparition d'un trop fort gradient thermique le long du tube, il est nécessaire d'assurer un fort débit gazeux en air et en carburant. De cette façon les pressions partielles en composés actifs sont suffisantes dans tout le volume des électrodes. Cette suralimentation est cependant la cause d'une baisse de rendement de la pile puisqu'une partie du gaz introduit n'est pas consommée.

Il est alors nécessaire de recycler le gaz en sortie, ce qui introduit une nouvelle étape dans le cycle de fonctionnement de ce type de pile. De par la dimension des cellules (longueur et diamètre), une perte ohmique est introduite par le chemin de collection des électrons ; l'efficacité de la pile se trouve alors affectée. En outre, les techniques d'élaboration utilisées, et notamment les dépôts thermiques, sont coûteuses. En contrepartie de ces inconvénients, l'intérêt de cette géométrie réside dans la facilité à assurer une bonne étanchéité entre les compartiments d'électrode et dans la tenue mécanique assurée par le substrat. La société Siemens-Westinghouse est celle qui possède le plus d'expérience dans ce domaine.

La seconde configuration la plus étudiée et la plus récente est la configuration planaire. Elle a été développée pour pallier aux principaux défauts évoqués précédemment. Les avantages majeurs de la configuration planaire se situent au niveau de la compacité de l'empilement (figure I.8) et des fortes densités de courant potentielles. En effet, les électrons empruntent un trajet plus court pour aller d'une cellule à une autre (épaisseur de l'interconnecteur), ce qui réduit considérablement les pertes ohmiques dues à la résistance des matériaux traversés.

Il est à noter qu'il est possible d'utiliser des techniques d'élaboration moins chères que celles utilisées pour les cellules présentant une configuration tubulaire. En contrepartie, l'élaboration des cellules est plus délicate en raison de la différence de comportement des matériaux au frittage et à la dilatation.

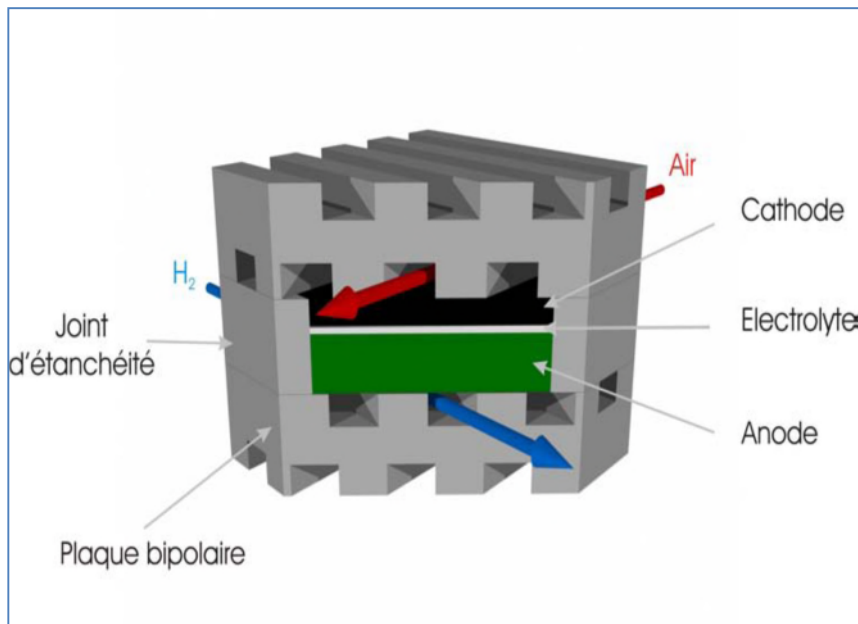


Figure I.8: Technologie planaire

De plus le scellement des cellules est pour des raisons de résistance mécanique difficile à assurer. En effet, gêner la dilatation des cellules lors de l'utilisation sous température peut entraîner des fissurations, ou même des ruptures totales pouvant conduire à la mise hors service d'un empilement complet. Par conséquent, les réactions chimiques, à l'origine du courant, seraient arrêtées dans toutes les électrodes. Il existe également des configurations hybrides ou proches de la planaire ou de la tubulaire. La société Sulzer-Hexis fabrique des SOFC constituées d'assemblages de cellules planaires présentant la particularité d'être percées en leur centre pour permettre le passage du gaz carburant (figure I.9).

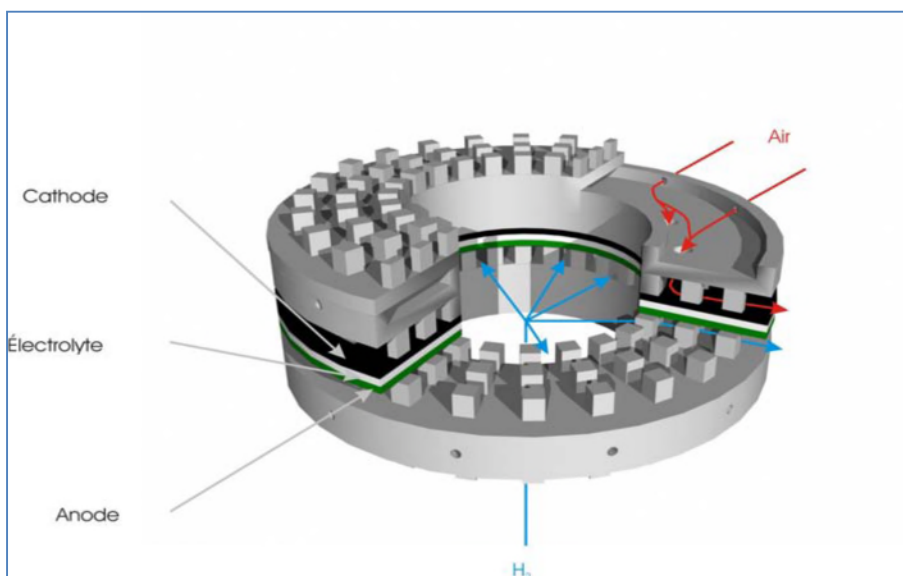


Figure I. 9: Technologie Sulzer Hexis

Le groupe Rolls-Royce a lui aussi développé un système hybride 1. Un support tubulaire poreux assure l'intégrité de l'ensemble. Des cellules annulaires de petites dimensions sont déposées dessus et reliées entre elles par l'intermédiaire d'un interconnecteur. Cette configuration améliore les systèmes tubulaires classiques du type Siemens-Westinghouse en diminuant la résistance électrique totale due aux longs parcours des électrons dans les électrodes le long des tubes, et d'un tube à l'autre, mais en conservant toutefois la robustesse d'une telle géométrie (figure I.10) [7].

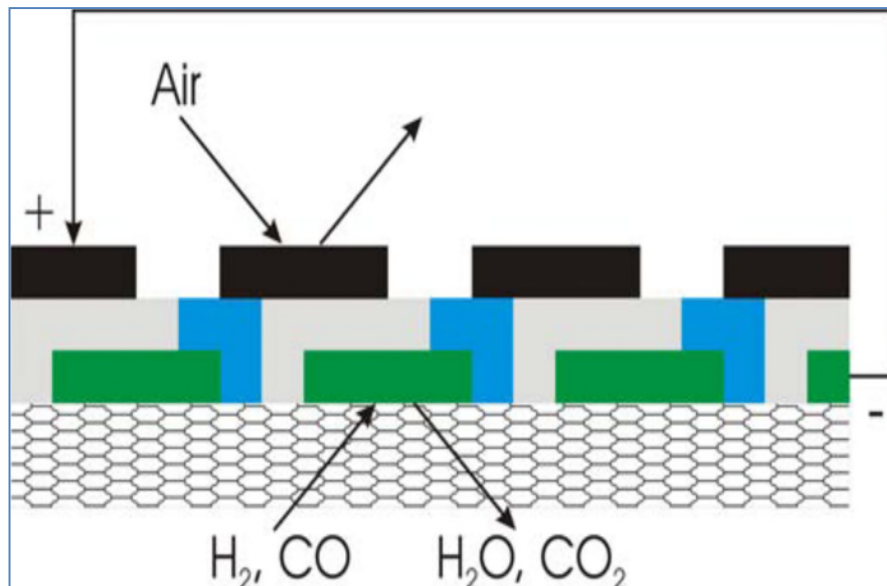


Figure I. 10: Technologie Rolls Royce

I. 12. Les matériaux utilisés dans la pile à combustible (SOFC)

I.12.1. Anode

Le matériau un animent utilisé pour l'anode est le nickel. Il possède une grande action catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du gaz naturel, et, de plus, il est très stable en atmosphère réductrice et totalement inerte en présence de zircono dopée à l'yttrium. L'absence de conductibilité ionique est l'inconvénient majeure de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircono pour former un cermet Ni/YSZ, le réseau de nickel offrant la conductibilité électronique et le réseau de zircono la conductibilité ionique.

L'utilisation d'un cermet limite toutefois la zone de réaction aux points triples {Ni, YSZ, gaz}. Cette zone correspond à la frontière entre deux grains adjacents de nickel et de zircono dopée exposés à l'environnement gazeux. Les points triples ne seront actifs que si les

trois sous réseaux de nickel, de zircone et de porosité percolent. Seule cette percolation multiple permettra aux ions O_2^- de diffuser vers l'ensemble des points triples et aux électrons d'être récupérés par les interconnecteurs [7] .

I.12.1. 1. Propriétés de conductibilité

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O_2^- . Afin que cette réaction soit possible, il faut qu'il y ait rencontre entre le carburant et les ions, et que les électrons cédés lors de l'oxydation puissent être collectés par les interconnecteurs.

Le matériau d'anode doit donc être :

- Catalyseur de la réaction d'oxydation du carburant
- Conducteur électronique et ionique
- Compatible avec l'électrolyte (YSZ)
- Inerte en milieu réducteur
- Éventuellement catalyseur du reformage du gaz naturel

I.12.2. Electrolyte

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 le court-circuit entre les électrodes. La performance couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant [8]:

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O_2^- de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C
- Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < pO_2 < 0,2$ atm),
- Etre stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile

La conductibilité électrique d'une céramique est liée à trois types de porteurs de charges : les électrons (e), les trous d'électrons (h) et les ions (i). Sa conductibilité totale est donc la somme des contributions de chaque type de porteurs :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k$$

Avec $k = e, h, i$

A partir de ces conductibilités partielles σ_k , des nombres de transport sont définis comme suit:

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma}$$

I.12.3. Cathode

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode, siège de la réduction de l'oxygène. Le matériau le plus usité est ABO_3 , oxyde de structure pérovskite, conducteur électronique. Tout comme pour l'anode, la réaction a lieu au point triple, contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz. Cependant, les matériaux de cathode aujourd'hui étudiés sont généralement des conducteurs mixtes (conducteurs des électrons et des ions oxygène) pour lesquels une délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode [8].

I.12.3.1. Propriétés requises sur la cathode

Tout matériau utilisé comme cathode doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Action catalytique vis-à-vis de l'ionisation de l'oxygène,
- Grande conductibilité électronique (et ionique si possible),
- Grande stabilité chimique durant l'élaboration des cellules et l'utilisation,
- Compatibilité avec l'électrolyte.

Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés ; cependant, leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation. C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type pérovskite ABO_3 , ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB.

I.12.3.2. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stœchiométrie en oxygène [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène : $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$. Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.11. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour. [17]

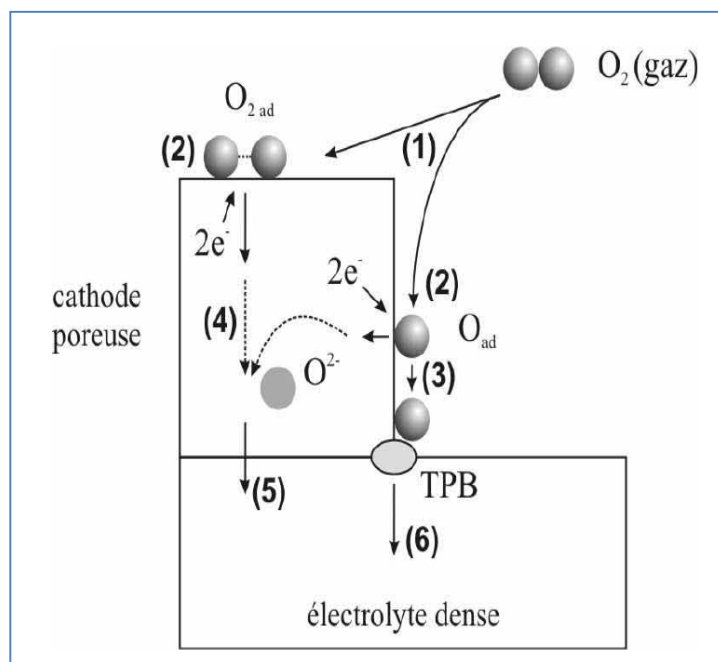


Figure I-11 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène L'interface cathode / électrolyte

1. diffusion de molécules gazeuses O_2
2. Adsorption, dissociation, réduction d' O_2 et insertion des ions O^{2-} dans la cathode
3. diffusion en surface de l'oxygène adsorbé
4. diffusion à cœur des ions O^{2-}
5. transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte
6. incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB

Selon le type de matériau utilisé, c'est-à-dire selon sa composition chimique et, de ce fait, selon ses propriétés de transport (matériau conducteur électronique pur ou conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- Pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées

de la manière suivante [18] :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode.

étape n°2- adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode.

étape n°3- diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte / gaz.

étape n°6- réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point du triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

- Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode.

étape n°2- adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O^{2-} à l'aide des e^- provenant de la cathode.

étape n°4- diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode.

étape n°5- transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut avoir lieu qu'au point de contact gaz/électrolyte/cathode (**TPB**). L'ensemble de ces points forme "la ligne de triples contacts" où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Le matériau étant conducteur des ions O^{2-} , ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (**ID**). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

- Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode.

étape n°2- adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O^{2-} à l'aide des e^- provenant de la cathode.

étape n°4- diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode.

étape n°5- transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées ABO_3 où A est généralement une terre rare et M un métal de transition, les conducteurs mixtes actuellement étudiés sont de deux types :i) par des substitutions appropriées sur les sites A et B des pérovskites précédemment citées, on peut créer des lacunes anioniques et ainsi induire une conductivité ionique au sein de ces matériaux. Leur formulation devient $(AA') (BB') O_{3-\delta}$ (A, A'=lanthanides, alcalino-terreux; B, B'=métaux de transition).

I.13. Développement d'un nouveau matériau de cathode

Ce mémoire est consacré à l'étude de quelques compositions de ce dernier type susceptibles de conduire à un développement industriel en raison de leurs caractéristiques prometteuses. Notre travail de recherche vise à contribuer au développement d'un nouveau matériau de cathode ayant des propriétés améliorées par rapport aux matériaux connus à ce jour. Les travaux rapportés dans ce mémoire sont essentiellement consacrés à l'étude du matériau de cathode de composition ABO_3 .

I.13.1. Les matériaux pérovskites ABO_3

La structure de pérovskite ABO_3 est l'une des classes de structure les plus importantes de la science des matériaux en raison de l'ensemble de ces propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Les recherches en cours ne couvrent pas seulement l'étude des propriétés magnétiques et électroniques [19], mais aussi le développement de nouveaux matériaux afin d'optimiser les sources d'énergie renouvelables, les piles à combustible à oxyde solide [20], les piles à combustible à méthanol direct et piles à savoir en métal / air [21].

L'un des sujets les plus importants pour la production de piles électrochimiques est le développement de nouveaux matériaux pour les anodes et les cathodes. Ces matériaux doivent être stables dans des conditions opérationnelles (milieu acide ou alcalin avec un potentiel appliqué), et devrait être moins cher que les matériaux de métaux nobles couramment utilisés

I.13.2. Description de la structure pérovskite ABO_3

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste russe **L. A.Perovski**. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique

ABO_3 [22]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon (la Figure I.12) avec:

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (**4** cations du type **A** et **2** du type **B**).
- Les atomes **A** occupent les sommets des cubes
- Les atomes **B** occupent les centres des cubes
- Les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes.

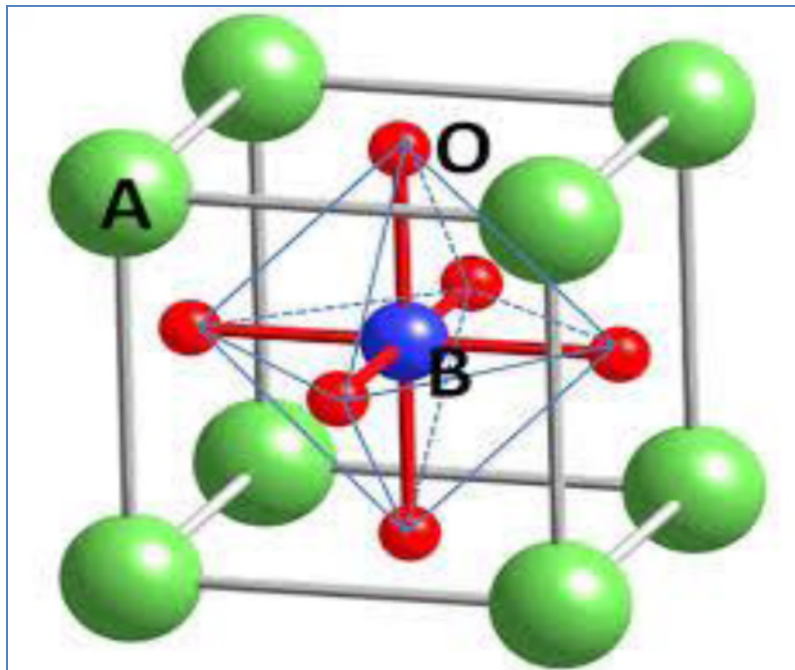


Figure I.12: Structure idéale de la pérovskite ABO_3

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.13) [23].

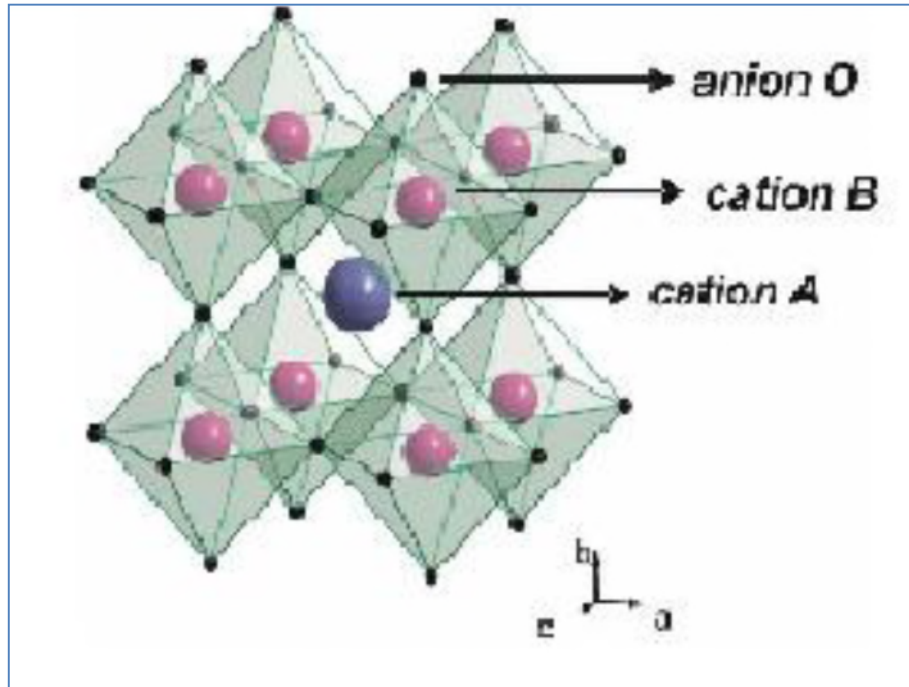


Figure I.13: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres BO_6

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

I.13.3. Les pérovskites simples

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...)

I.13.4. Condition Géométrique

Goldschmidt [24] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation I.1:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1.

J. B. phillip and al. [25] ont résumés l'évolution des structure cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit [26] :

- Si $t < 0,75$ ilménite
- Si $0,75 < t < 1,06$ (pérovskite)
 - ↳ $0,75 < t < 0,95$ Distorsion Orthorhombique
 - ↳ $0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique
 - ↳ $0,99 < t < 1,06$ cubique
- Si $t > 1,06$ Distorsion Hexagonal

I.13.5. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [27]. Ces directions sont les suivantes (Figure. I.14) :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

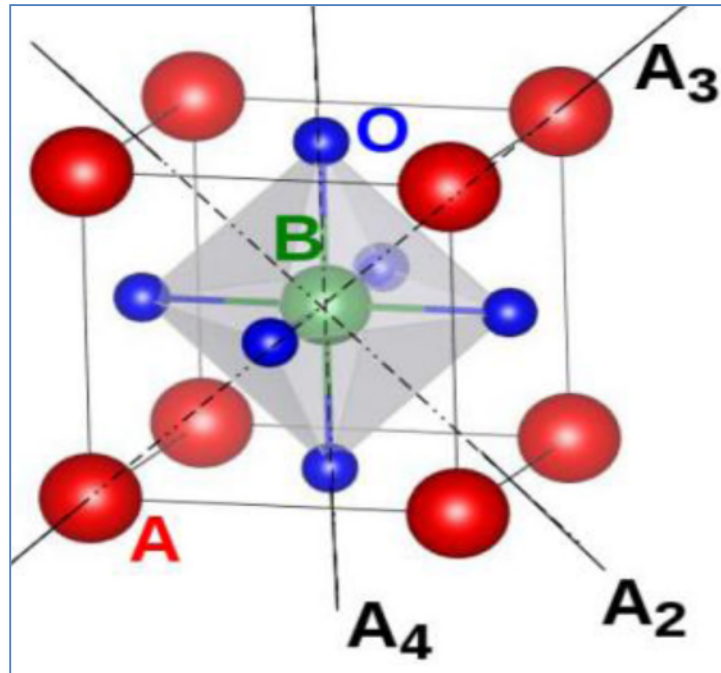


Figure I.14 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

I.13.6 Propriétés de la structure pérovskite

La structure de pérovskite possède un très haut degré de souplesse de la composition, ce qui permet d'accueillir une grande variété de cations A et B. Dans certaines compositions complexes les sites A et B peuvent être occupés par plus d'une espèce de cations ($A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$). Cela peut impliquer des cations de plus d'un élément, ou bien deux états d'oxydation d'un même élément [28].

Les propriétés physiques des matériaux de type pérovskite, tels que ferroélectrique, diélectrique, pyroélectrique, et le comportement piézoélectrique, dépendra de l'ordre de cations, d'anions, postes et des changements dans la dimension structurelle plusieurs exemples de pérovskite-phases avec des propriétés spéciales pour diverses applications sont compilées dans le tableau I.2.

Table I.2. Exemples pour l'application des phases pérovskites

Multilayer Capacitor	BaTiO ₃
Piezoelectric Transducer	Pb (Zr, Y) O ₃
P. T. C. Thermistor	BaTiO ₃
Electrooptical Modulator	(Pb, La) (Zr, Ti) O ₃
Switch	LiNbO ₃
Dielectric Resonator	BaZrO ₃
Thick Film Resistor	BaRuO ₃
Ferromagnet	(Ca, La) MnO ₃
Refractory Electrode	LaCoO ₃
Bifunctional Electrode	La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃
Solid Oxide Fuel Cells	La _{1-x} Sr _x CoO ₃

Nombreuses propriétés chimiques importants sont observés, y compris l'activité catalytique et de la capacité de transport d'oxygène. L'activité catalytique couvre des réactions telles que l'oxydation de CO, NO réduction, CO et hydrogénation de CO₂, la réduction de SO₂ et de diverses réactions électro-photo catalytiques [29].

I.13.7. Utilisation des pérovskites

La figure ci-dessous nous montrent que certaines pérovskites, à savoir La_{1-x}Sr_xMnO₃, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃, SrCeO₃ et SrTiO₃ sont utilisés pour des applications de transport de l'oxygène (par exemple dans des électrodes à diffusion gazeuse).

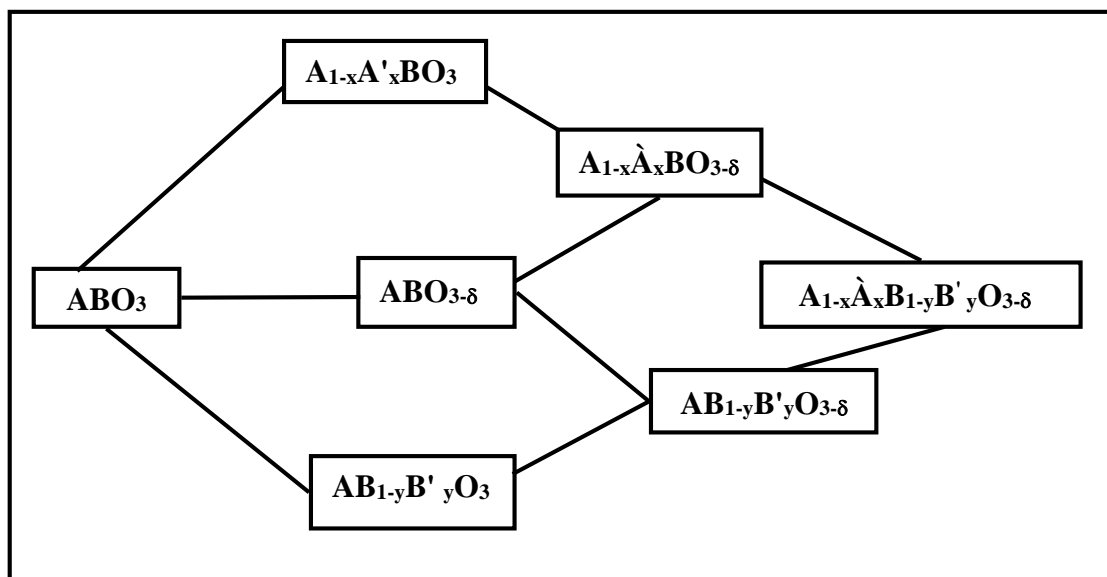


Figure I.15: Diverses compositions possibles de type oxydes pérovskites

Un autre intérêt des oxydes de type pérovskite est la très grande diversité des cations A et M. Il est ainsi possible d'ajuster les propriétés cristallographiques et électroniques des pérovskites pour les adapter aux applications en effectuant des substitutions appropriées [30]. Toutefois, il est bien connu que la plupart des oxydes pérovskites présentent en général des écarts à la stœchiométrie en oxygène qui influent sur leurs propriétés (notamment les propriétés magnétiques, optiques, électriques, diélectriques) [31].

En effet, à l'équilibre thermodynamique, la composition de la plupart d'oxydes et notamment les oxydes pérovskites dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène [32]. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [33–36]. Il est connu [35] que la non-stœchiométrie dans ces composés est due à la présence de défaut.

I.14. Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques

L'existence d'un arrangement ordonné des atomes dans un solide avait été pressentie, dès XVIII^e siècle, par les minéralogistes tels que Haiüy pour expliquer la morphologie régulière des cristaux. Cette hypothèse fut confirmée par les premières expériences effectuées

par Laue (1912) consécutives à la découverte des rayons X .En fait, cet état parfaitement ordonné n'existe qu'à zéro Kelvin car il représente l'état de plus basse énergie.

Si la température s'élève, les atomes, soumis à l'agitation thermique, peuvent se déplacer et un certain degré de désordre apparaît .En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut. Les défauts créés dans un solide supposé idéalement pur au point de vue chimique sont appelés intrinsèques. Par contre, un élément étranger apparaissant comme impureté dans la matrice d'un constituant majoritaire sera un défaut extrinsèque .Lorsque le désordre apparaît localement sur sera un défaut extrinsèque .Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont ponctuels, par opposition au défaut ordonnés formant des défauts étendus (plans de cisaillement cristallographiques) .

Cette notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différents comportements des matériaux .Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèque, tandis que la conductivité électronique peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèque créés par dopage. [37]

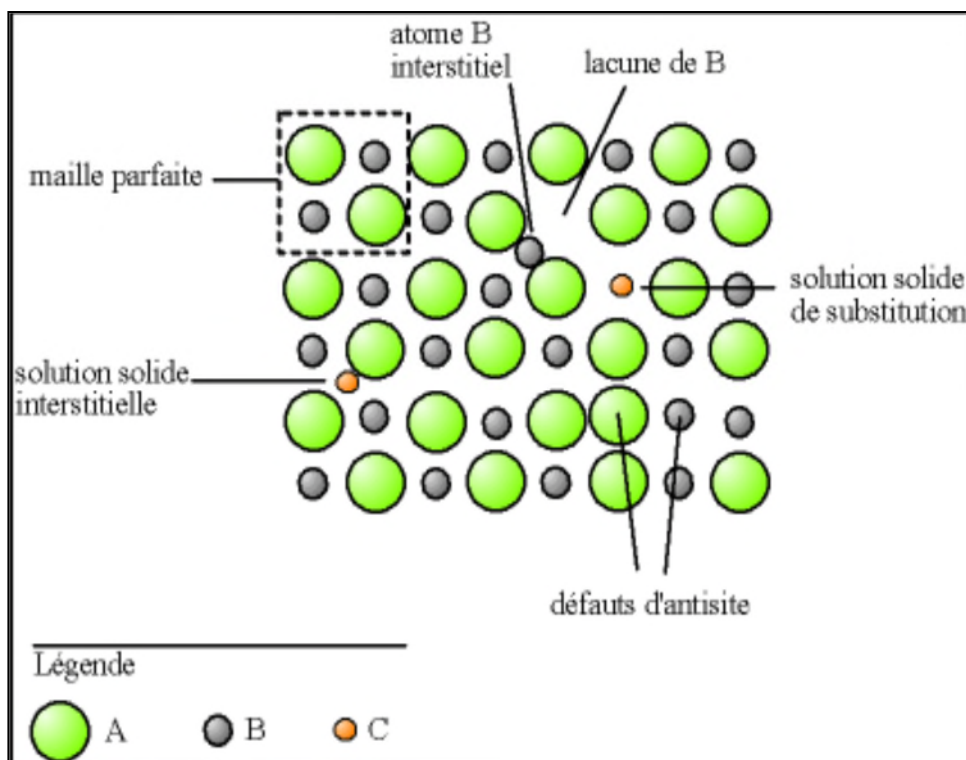


Figure I.16: Les différents types de défauts ponctuels

La figure ci-dessus montre le formalisme de ces défauts qui a été développé par Schottky et Wagner des 1930, suivis par un certain nombre de chercheurs qui ont apporté chacun leur représentation. Actuellement, c'est le formalisme de Kroger et Vink qui est utilisé en chimie et que nous utiliserons.

I.14.1. Notation de Kroger et Vink

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kroger et Vink ; il existe plusieurs notations, mais celle-ci est recommandée par l'IUPAC.

La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion) ;
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel) ;
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc X_Y^X avec :

- X la nature chimique, «V» pour une lacune (vacancy), «e» pour un électron libre ;
- Y la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel
- C la charge relative, une apostrophe «'» pour une charge relative négative, un point «•» pour une charge relative positive, rien ou une croix «x» pour une charge neutre.

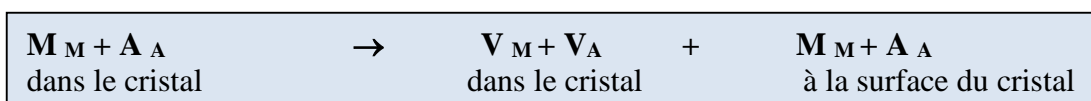
On considère le cristal comme constitué d'atomes ordonnés sans faire d'hypothèse sur le type de liaisons entre ces atomes .En effet, dans les composés que nous étudierons, la liaison peut évoluer, de la nature purement covalente à la nature fortement ionique, avec une infinité d'intermédiaires.

I.14.2. Défaut intrinsèques

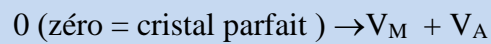
I.14.2.1. Désordre de Schottky – Wagner .Lacunes

Ces défauts correspondent à des sites qui, occupés dans le cristal parfait, deviennent inoccupés dans le cristal réel. Ce sont des lacunes représentées par V(anglais :vacancy).

Dans un cristal stœchiométriques MA, la formation des lacunes anionique et cationiques est simultanée. Elle correspond au départ vers la surface des atomes correspondants. Ce processus, schématisé sur la figure I.17, s'écrit de la manière suivante :



Un anion A et un cation M du cristal migrent à la surface laissant leurs sites vides symbolisés par V_A et V_M . Les indices correspondent à l'entité qui occupe le site dans le cristal parfait. On peut remarquer que la formation des lacunes correspond à une augmentation du nombre des sites cristallins. En éliminant, de part et d'autre du signe égale, M_M et A_A , puis qu'ils appartiennent au même cristal, la réaction de formation de ces défauts peut s'écrire :



I.14.2.2. Désordre de frenkel .Interstitiels

Nous avons vu que, dans la structure MA, les cations M occupent tous les sites octaédrique (O) du réseau anionique et qu'il ya deux fois plus de sites tétraédriques (T) vides. Lorsque la température s'élève, les cations se déplacent et peuvent venir occuper les sites tétraédriques vides, considérés comme des sites interstitiels par rapport au cristal parfait.

La réaction de passage d'un cation d'un site normal sur un site interstitiel vide symbolisé par V_i (shématisé sur Figure I.17) s'accompagne de la formation simultanée d'une lacune cationique est décrit:

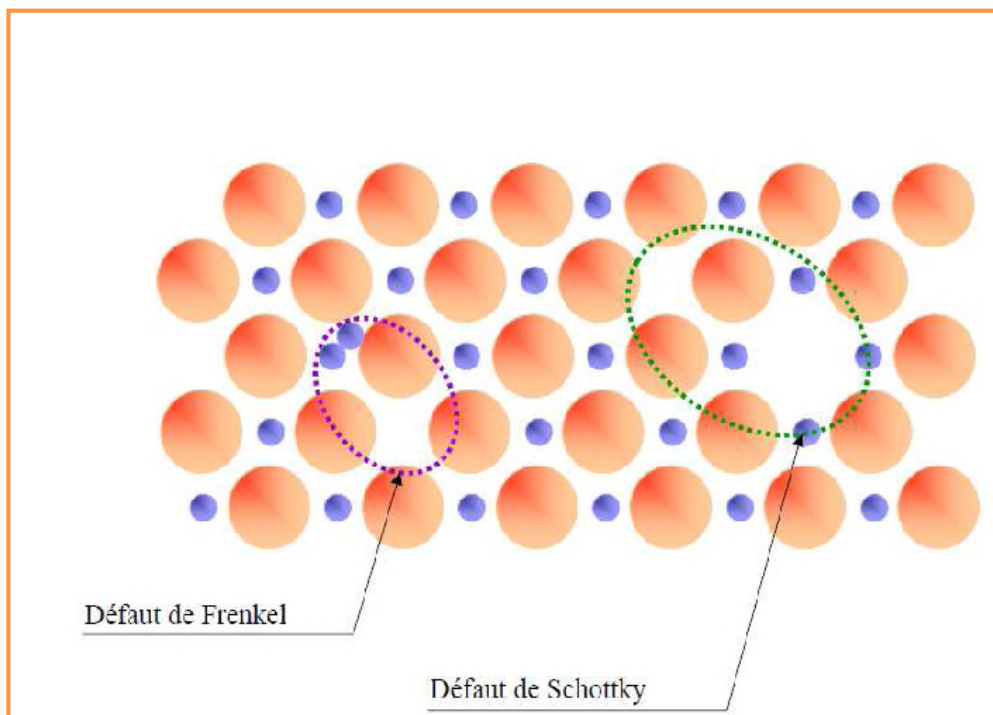
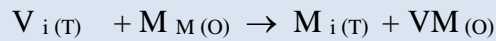


Figure I.17 : Défauts de Frenkel et de Shottky

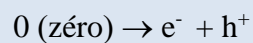
I.14.3. Défauts électroniques

Les composés ioniques isolants, ou un métal électropositif est combiné à un non métal très électronégatif, peuvent être étudiés dans un modèle de bandes que nous détaillerons plus loin pour les composés ioniques. Dans ce cas, à zéro Kelvin, la dernière bande totalement occupée, d'énergie la plus élevée, est la bande de valence (B.V) qui appartient à l'anion et qui est la bande $\sigma_p^+ \pi_p$ de l'oxygène ou de l'halogène dans le cas des oxydes et des halogénures. La bande suivante, totalement vide, est la bande de conduction (B.C.) ; elle est formée à partir des orbitales vides du métal et correspond à la bande σ_s dans le cas des éléments non de transition (alcalins, alcalino-terreux) ou à la bande t_{2g} (élément d^0) dans le cas des éléments de transition.

Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite de largeur énergétique E_g . Dans les composés isolants purs et stœchiométriques, les bandes sont totalement pleines ou totalement vides. Un tel composé est isolant car s'il est soumis à un champ électrique, celui-ci ne peut provoquer la circulation des électrons faute de niveaux énergétiques libres.

I.14.3.1. Les électrons peuvent-ils être considérés des défauts

Nous avons vu que la B.V. était totalement pleine et la B.C. totalement vide, mais ceci n'est valable qu'au zéro absolu. Comme dans le cas des atomes, l'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés situés dans la bande de conduction. Là, un grand nombre d'états vides peuvent accueillir ces électrons qui, soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la B.V. vidés de leurs électrons participent à la conduction en tant que trous (représentés par «h» = hole). La réaction de formation de ces paires électrons – trous, par agitation thermique s'écrit :



En fait, dans un cristal ionique, il suffit de considérer les électrons de valence localisés sur les ions, contrairement aux métaux où les électrons sont délocalisés. La transition d'un électron de B.V. vers B.C. peut alors s'interpréter comme un transfert de charge de l'anion vers le cation.

I.14.4. Défauts neutres et chargés. Charge effective

En réalité, le site M est occupé par un métal qui se trouve sous la forme d'un cation, tandis que A est un anion. On supposera, pour simplifier, que le composé est totalement ionique, ce qui est une approximation pratique pour les composés que nous étudierons.

On parlera alors de charge formelle entière. Ces charge sont admises depuis longtemps (+1) pour Li, Na, K ; +2 pour Mg, Ca, Sr, Ba ; -1 pour F, Cl, I, Br ; -2 pour O, S, etc.). Les entités qui constituent le cristal étaient électriquement neutres dans le cristal parfait.

Pour formuler cette approche, on définit la charge de l'entité occupant un site par rapport à la charge formelle de l'élément occupant ce site et correspondant à la structure parfaite.

On appelle charge effective la différence entre la charge de l'entité occupant le site dans le cristal réel et la charge formelle de l'entité occupant le site dans le cristal parfait

On note par prime (') les charges effectives négatives et par des points (•) les charges effectives positives. Ainsi, dans un cristal parfait, les atomes M sur les sites M et les atomes A sur les sites A, que nous qualifierons de «normaux», ont des charges effectives nulles représentées par (x). On écrira donc M_M^x et A_A^x , sans se préoccuper de la charge réelle des atomes ionisés, partiellement ou non. La réaction de formation des lacunes, s'écrit alors:

I.14.5. Règle pour écrire les réactions de défauts

On montre, par des considérations de thermodynamique statistique, que la formation d'un ou plusieurs défauts ne doit pas modifier le rapport du nombre de sites anionique sur le nombre de sites cationiques du cristal parfait. Ce rapport correspond à la composition stœchiométrique. Dans un cristal $M_m A_n$, la formation de lacunes conduit à l'apparition simultanée des deux types de lacunes dans le rapport du solide idéal :

Nombre de sites anioniques / nombre de sites cationique = n / m

I.14.5.1. Conservation de la masse

Bien connue depuis Lavoisier, à cela près qu'il est nécessaire de considérer les lacunes qui ont une masse nulle et les défauts électroniques qui n'affectent pas sensiblement la masse des atomes qu'ils quittent ou sur lesquels ils sont piégés.

masse nulle (=0) à gauche = masses des lacunes (= 0)

I.14.5.2. Conservation de la charge (Electro neutralité)

Comme en électrochimie réelle, dans une réaction où sont impliqués des défauts ;

La somme des charges effectives < produit > est égale à la somme des charges effectives < réactant >

Références

- [1]. A. TAGUET, Thèse de doctorat Matériaux, Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc France (2005).
- [2]. W.R. Grove, *Philos S3* (14) 86, 127, (1839)
- [3]. C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des solides*, ISBN 2.7061.0585.1, (1994)
- [4]. M. Boudellal, ADEME, La Pile à Combustible, ISBN 978-2-10-050112-0 (2007)
- [5]. C. LALANNE. these de doctorat, 'Université Bordeaux 1 (2005)
- [6]. E. Baur, H.Z, Preiss, Z, *Electrochem*, vol.43, p.727,(1973)
- [7]. A. GROSJEAN, thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris Spécialité Sciences et Génie des Matériaux(2004)
- [8]. A. BRISSE, thèse de doctorat, Université Joseph- Fourier de Grenoble, (2006)
- [9]. H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37, p.136, (2000)
- [10]. L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque et M.A.G. Aranda, *Journal of Materials Chemistry*, 14, p.1142, (2004).
- [11]. A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas et F.M.B. Marques, *Journal of European Ceramic Society*, 25, p.2583, (2005)
- [12]. S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Materials Research Bulletin*, 36, p.1245, (2001)
- [13]. J. Sansom et P.R. Slater, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. Joep Huijsmans, Lucerne, p.627, (2002)
- [14]. P.R. Slater et J.E.H. Sansom, *Solid State Phenomena*, 90-91, p.195, (2003).
- [15] J.E.H. Sansom, P.A. Sermon et P.R. Slater, SOFC IX, Electrochemical Society Inc., Québec, p.1156, (2005).
- [16]. Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbristrit, D, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, p. 1805-1811, (2001)
- [17]. Pizzini, S, "Fast Ion Transport in Solids, Solid State batteries and device", ed. W. Van Gool, North Holland American Elsevier, New York, p. 46, (1973)
- [18]. Steele, B.C.H., *Solid State Ionics*, vol. 94, p. 239-248, (1997)
- [19]. H. Song, W. Kim, S.J. Kwon and J. Kang, *J. Appl. Phys.*, 89 , 3398, (2201)
- [20]. J.T. Cheung, P.E.D. Morgan, D.H. Lowndes, X.Y. Zheng and J. Breen, *Appl. Phys. Lett* 62, 2045. (1993)
- [21]. S. Müller, F. Holzer and O. Haas, *J. Appl. Electrochem.* 28, 895, (1998)

- [22]. A. Hizebry , thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007)
- [23]. C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), 2003.
- [24]. V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927)
- [25]. J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*,B28, 2003, 1444 .p.13
- [26]. W.G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946)
- [27]. A. Aydi, Thèse de Doctorat en Physique, Université. SFAX (Tunisie), (2005)
- [28]. H.Masuhara, S.Kawada, J.Handai *Nanophotonic*, Vo l(1), p.251-273, (2004)
- [29]. L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, and J.M.D. Tarascon, *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, and P.B. Weisz (eds.), Academic Press, New York, (1989)
- [30]. Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, R. A. Evarestov, D. E. Ellis, *Int. J. Quant. Chem.* 107, 2956 (2007).
- [31]. M. Parras-Vasquez, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (1989).
- [32]. C. Monty, *Journal de Physique Colloques* 39, C2 74 (1978).
- [33]. L.E. Huesco, F. Rivadulla, R.D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon, C. Vazquez-Vazquez, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 189, 321, (1998)
- [34]. N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong, D.Y. Du, *Phys. Rev. B* 56 , 8138, (1997)
- [35]. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 83, 52, (1989)
- [36]. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 87, 55, (1990)
- [37]. Jean Francis Marucco, *livre chimie des solides*, EDP Sciences (2004)

Chapitre

*Méthodes de synthèse et de
caractérisation*

II

II.1. Introduction

Les méthodes traditionnelles de synthèse font généralement appel à des mélanges d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates. Ces méthodes offrent l'avantage d'être simples à mettre en oeuvre et peu onéreuses. Des températures élevées ($T > 1000$ °C) et des traitements thermiques longs et multiples sont alors nécessaires pour obtenir une homogénéisation des différentes phases. En conséquence, les matériaux obtenus par cette méthode sont constitués de particules de grande taille et de faible surface spécifique.

Néanmoins, le développement d'un catalyseur stable est encore une tâche difficile. Seuls quelques catalyseurs sont intrinsèquement bi fonctionnel à agir en tant que catalyseurs pour les réactions d'oxygène. La plupart des catalyseurs présentent une activité catalytique soit faible ou ils sont instables dans des conditions opératoires [1, 2]. Divers catalyseurs tels que des métaux nobles [3], pérovskites, spinelle, pyrochlore type oxydes [4 - 6], des composés organométalliques [7], et d'autres matériaux [8] ont été évaluées et diverses méthodes ont été développées pour préparer des poudres catalytiques avec de grandes surfaces [9].

Les méthodes de « chimie douce » ont été développées dans le but d'éviter les inconvénients liés à la préparation de type « réactions solide solide » [10 – 14]. Elles permettent d'obtenir le même matériau, tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains ainsi que la stœchiométrie en oxygène [15, 16]. De plus, l'utilisation de poudres constituées de grains de faible taille permet d'augmenter la réactivité et donc d'abaisser la température de frittage des céramiques [17]. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles. L'influence de la qualité des poudres initiales, notamment sur les propriétés électriques de céramiques constituées de manganites à structure spinelle, a été démontrée [18, 19]. Par ailleurs, la morphologie des poudres aciculaires peuvent présenter une exaltation de leurs propriétés magnétiques, liée à une anisotropie de forme [20].

Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à synthétiser un éventail de poudres de La/Cr/Co/O₃ présentant des morphologies diverses. Les techniques de préparation les plus usuelles basées sur la chimie des solutions sont les procédés sol gel [21, 22], le freeze drying [23, 24], la combustion [25, 26] et les procédés de co-précipitation [27, 28].

II.2. Synthèse par voie 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 coeur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes [29]:

- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

II.3. Méthode sol gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide: il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ».

La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel [30]:

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique**: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II.4. Méthode de Co – précipitation.

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlevé les impuretés organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipite doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [31].

II.4.1. Les avantages par rapport aux autres techniques

- ↪ Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- ↪ Haute pureté du produit
- ↪ Contrôle de la morphologie des produits
- ↪ Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- ↪ Nécessitant pas de solvant organique
- ↪ Faible traitement thermique
- ↪ Faible coût [32 – 34]

II.4.2. Les grands paramètres de synthèse

- La température ambiante égale à 25°C
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de co-précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité.

Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse. La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

Le control du PH est le point le plus important dans ce type de synthèse surtout les électrodes qui permettent une telle mesure. Les électrodes utilisées dans notre étude sont des électrodes en verre model 2501 glass (Figure II.1)

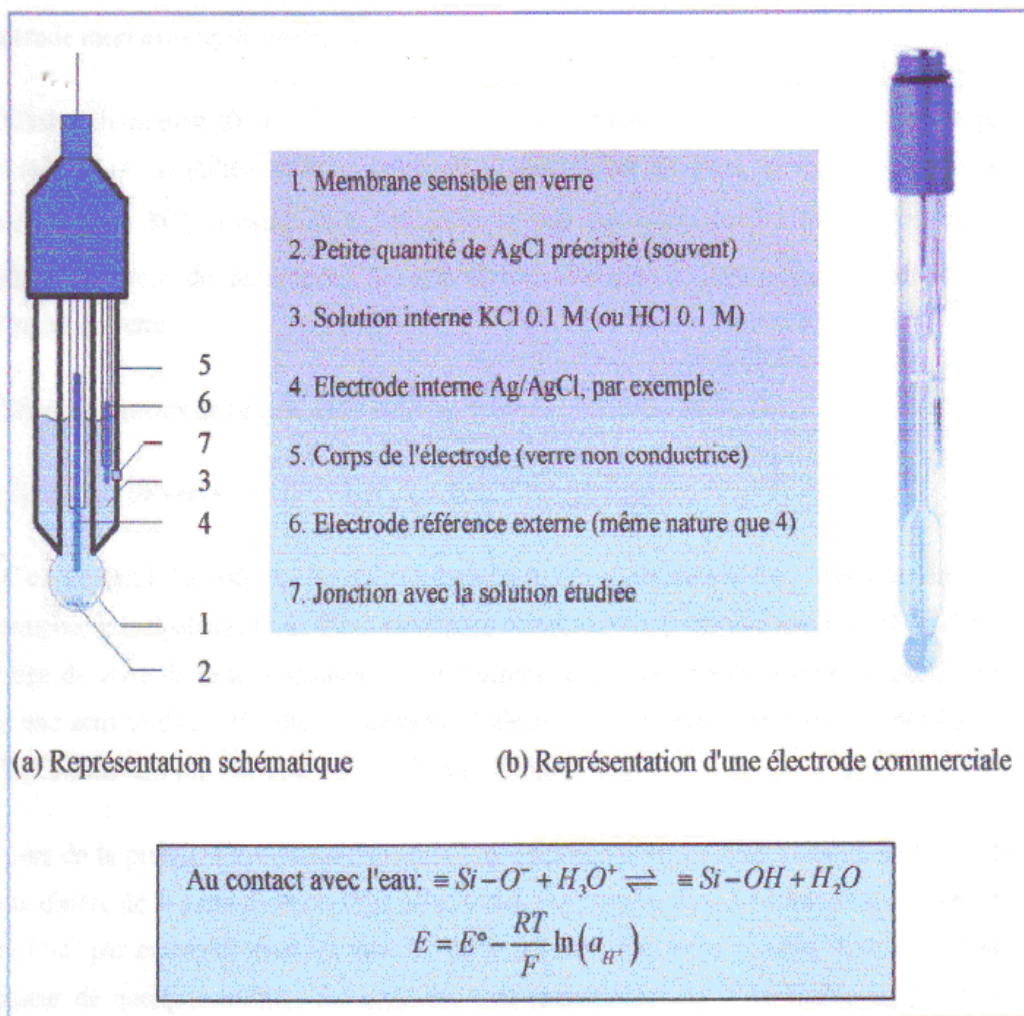


Figure II.1 : E'lectrodes en verre model 2501 glass

II.4.3. L'importance portée aux électrodes

Vient du fait qu'ils sont des capteurs électrochimiques ; un capteur électrochimique est une cellule que l'on implante au sein du milieu à étudier, il s'établit alors un transfert de charge entre les espèces présentes dans le milieu et le capteur. Les variations résultantes d'énergie libre de l'interface, suite à une modification de la teneur de ces espèces, sont détectées par le capteur et transmises à la chaîne de mesure sous forme d'un signal électrique.

Dans tous les capteurs ioniques, qu'ils soient de première ou de deuxième espèce, la limite de détection est souvent fixée par la solubilité de la membrane ou par les interférences. A titre d'exemple, les électrodes de pH à membrane de verre qui sont conductrices par les ions alcalins. Les verres alcalins ont un domaine linéaire important de pH [0 – 14], (avec une faible erreur d'alcalinité entre pH (13 et 14) mais leur résistance électrique est très élevée (> 300 MSI), ce qui nécessite de construire des membranes relativement minces «où une fragilité supérieure par rapport aux membranes standard [35].

Leur utilisation est limitée aux fortes valeurs élevées de pH, par exemple en milieu NaOH ou KOH. Il convient de signaler que dans ce cas, le phénomène d'interférence n'est pas dû à la pénétration des protons dans la membrane, comme le suggérait le modèle d'Eisenman [36] mais à des réactions de surface, dues au rôle amphotère des groupes silanols à la surface de la silice [37, 38, 39].

II.5. Techniques de caractérisations et appareillages

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

II.5.1. Analyse thermo gravimétrée et différentielle (ATG/ATD)

Le thermo gravimétrie et différentielle des analyses thermiques L'appareil utilisé est de type Appareil TG: Appareil Linseis STA PT1600 (Figure II.2) ont été effectués sur un échantillon de 50 mg poudre à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min dans l'air, la température de calcination a été déterminée à partir de DTA.

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

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

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la différence de la température entre l'échantillon et la référence thermiquement inerte, et renseigne sur la transformation énergétique de la matière.

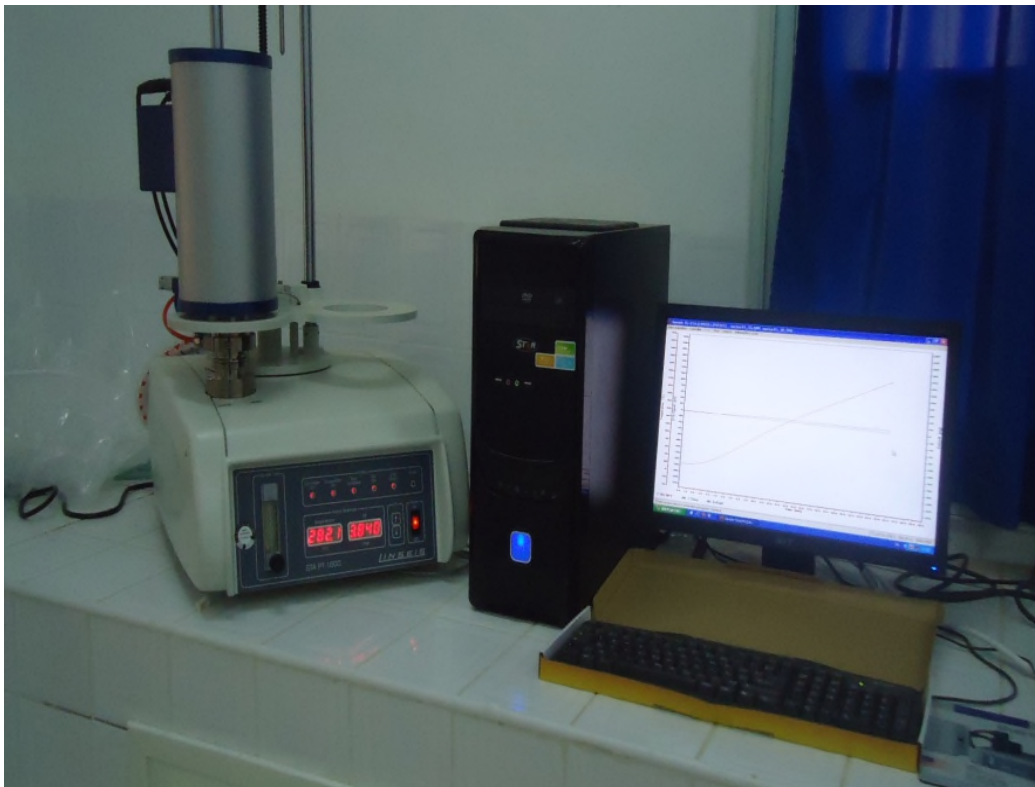


Figure II.2: Appareil Linseis STA PT1600.

II.5. 2.La diffraction de rayon X

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [40] Lorsqu'un matériau poly cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

$d(hkl)$: distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l. n : nombre entier.

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixées. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laué
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant méthode des poudres

II.5.2.1. Méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état des microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et la plus générale : la très grande majorité des substances, à l'état solide, peuvent être obtenus à l'état de poudre, l'expérimentation est relativement simple et rapide [41].

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction [42], la figure II.3 montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

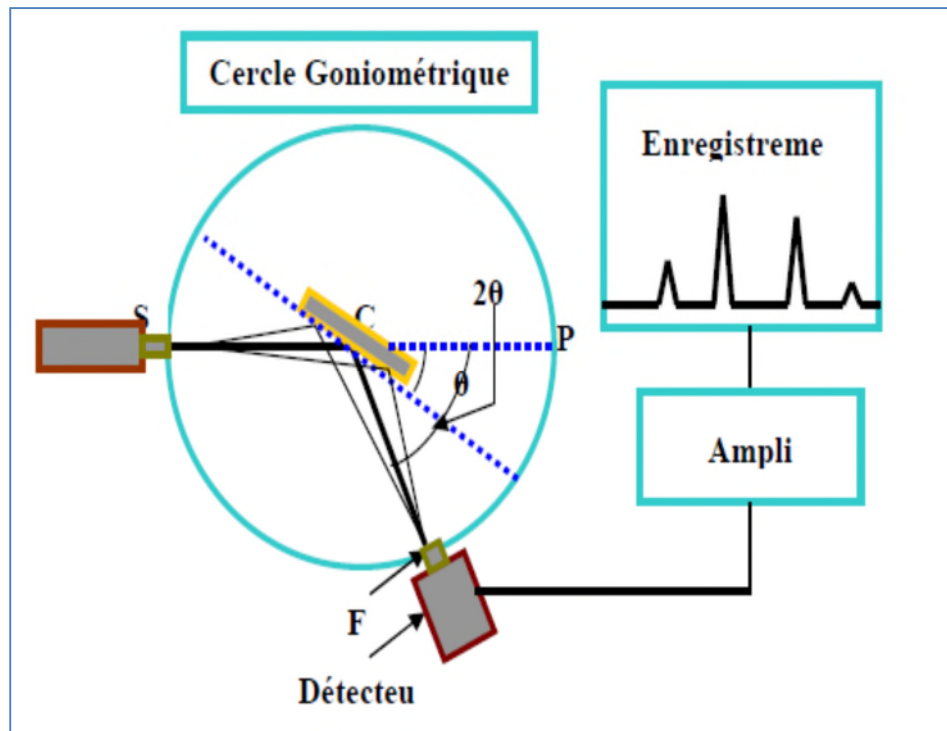


Figure II.3 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs (d_n , I_n). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_n est spécifique du réseau, celle de I_n est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues.

Un tel fichier a été constitué par L'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience a montré que dans la plupart des cas les trois couples (d_1 , I_1), (d_2 , I_2), (d_3 , I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance.

Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques.

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur disque dur (ex : Fichier JCPDS). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Les disques à lecteur optique CD-ROM permettent de multiplier encore la quantité d'information pouvant être stockée.

II.5.2.2. Limites d'identification des phases :

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

- Substances non cristallisées ou amorphes.
- Composants présents à moins de 5 % car les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées.
- Trop grande imprécision de mesure (substances mal cristallisées).
- Echantillon présentant des orientations préférentielles prononcées.

II.5.2.3. Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE

L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE (Figure II.4) qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.

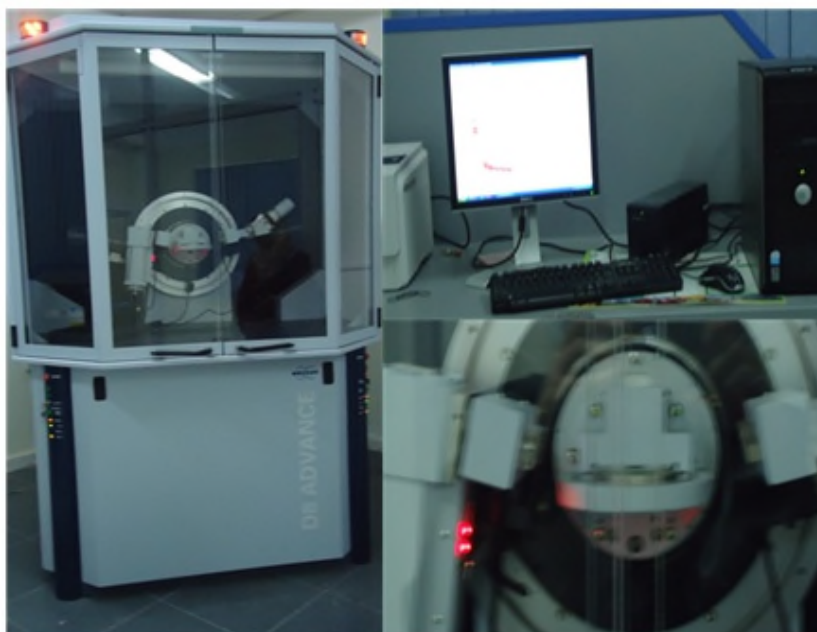


Figure II.4 : Diffractomètre de type BRUKER D8

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu K α ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert High Score.

II.5.2.4. La taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic 2θ (figure. II 5). La plus connue est la méthode de Scherrer [43]. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{int} \cos \theta}$$

d_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré

K : facteur de forme, voisin de 1

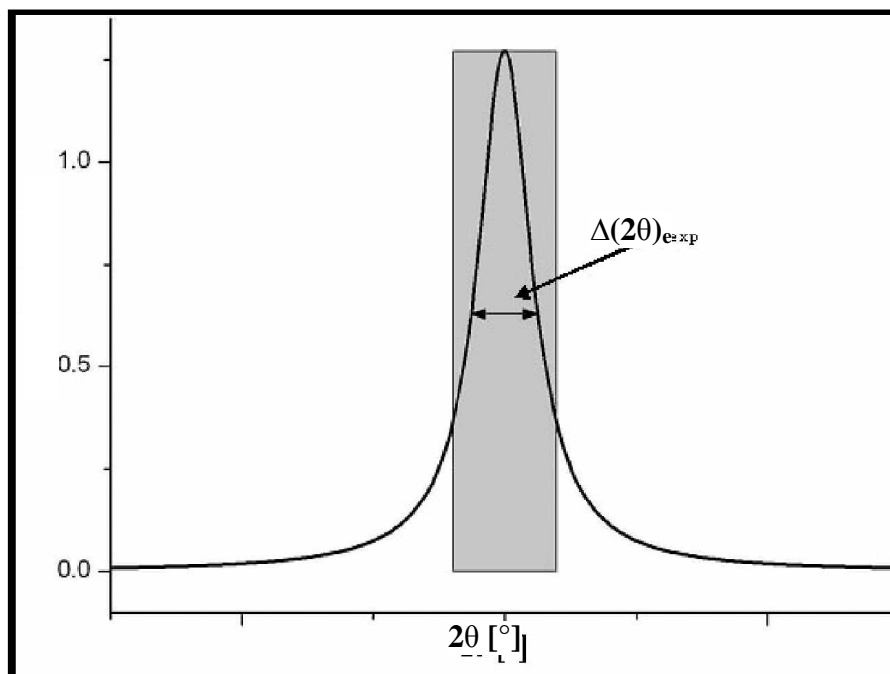


Figure II.5 : Principe de détermination de la grandeur des cristallites
profil lorentzien de raie

$\Delta (2\theta)_{\text{inst}} = \Delta (2\theta)_{\text{exp}} - \Delta (2\theta)_{\text{s}}$: correction instrumentale dans l'approximation de profil Lorentzien, élargissement du pic dû à l'effet de taille et à la déformation du paramètre de maille, déterminé par rapport à un standard.

$\Delta (2\theta)_{\text{exp}}$: largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon,

$\Delta (2\theta)_{\text{s}}$: largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé).

θ (rad): angle de Bragg

λ (nm): longueur d'onde du rayonnement X

Le paramètre de maille de la structure pérovskite, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique:

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg [44].

II.5. 3. Analyse granulométrique :

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

L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G (Figure II.6). Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 μm . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétoposphate de sodium (dispersant) après dés agglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.



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

II.5.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [45-46] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc.

Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

La figure II.7. Est une coupe d'un microscope électronique à balayage L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les échantillons on a utilisée un microscope de type JEOL JSM 6390 installé à l'université de Biskra (Figure II.8). Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.

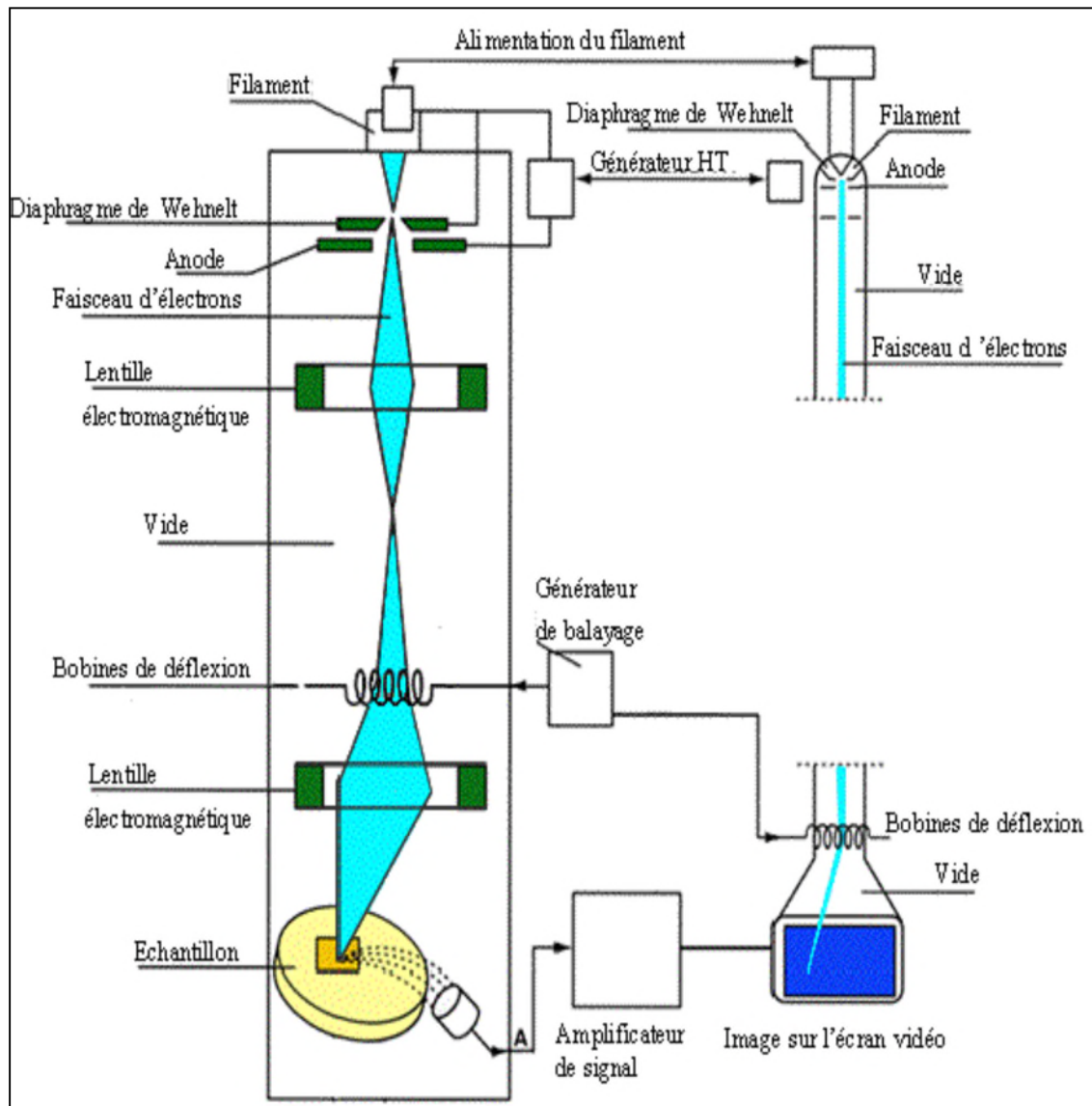


Figure II.7: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)



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

II.6. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC (Figure II.9) qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (300 mg KBr / 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant analyse car elles sont fortement hygroscopiques.



Figure II.9: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.7. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base d'oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins. Elles ont révélé un rôle électrocatalytique important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l'O₂ à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode,

II.7.1. Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été déroulée au sein du laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider de Biskra, avec des électrodes de travail d'oxydes LaCr_{1-x}Co_xO₃ ($0 \leq x \leq 0.5$) déposés sur un support de nickel de surface 1cm². Le dépôt a été obtenu par la mise en suspension de la poudre d'oxyde dans un solvant dichlorométhane qui contient 1% de polystyrène en masse, ce produit s'applique par pinceau sur la surface du substrat pour obtenir une couche mince d'oxyde.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex à double paroi d'une capacité de 50 ml. Cette cellule de mesure est munie d'un couvercle en verre à cinq orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée du gaz d'azote afin de faire un barbotage pour désoxygéner la solution.

Les trois électrodes nécessaires sont : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire en platine assure le passage du courant dans la pile et sa mesure et l'électrode de référence est une électrode de mercure Hg/HgO/1M KOH (E=0.098 V) de potentiel spécifique et constant. Ce qui permet d'imposer un potentiel.

Les manipulations électrochimiques ont été réalisées dans une cellule Metrohm à l'aide d'un potentiostat-galvanostate (Voltalab 40 PGZ301) voir figure II.10. L'interface est pilotée par ordinateur, utilisant logiciel VoltaMaster4 et d'un bain thermostaté constitué d'une résistance chauffante et d'un thermomètre de contact permettant de contrôler la température.

Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M). Avant chaque mesure les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. L'étude a été menée dans une gamme de potentiel s'étendant de -1.5V à +1.5V vs. Hg/HgO, avec des vitesses de balayage de (10, 20, 50 et 100 mV/s).



Figure. II.10 : Voltalab 40 PGZ 301

II. 7.2. Techniques de caractérisation électrochimique

II. 7.2.1. Etude par voltamètre cyclique à balayage

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_λ suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (Figure II .11).

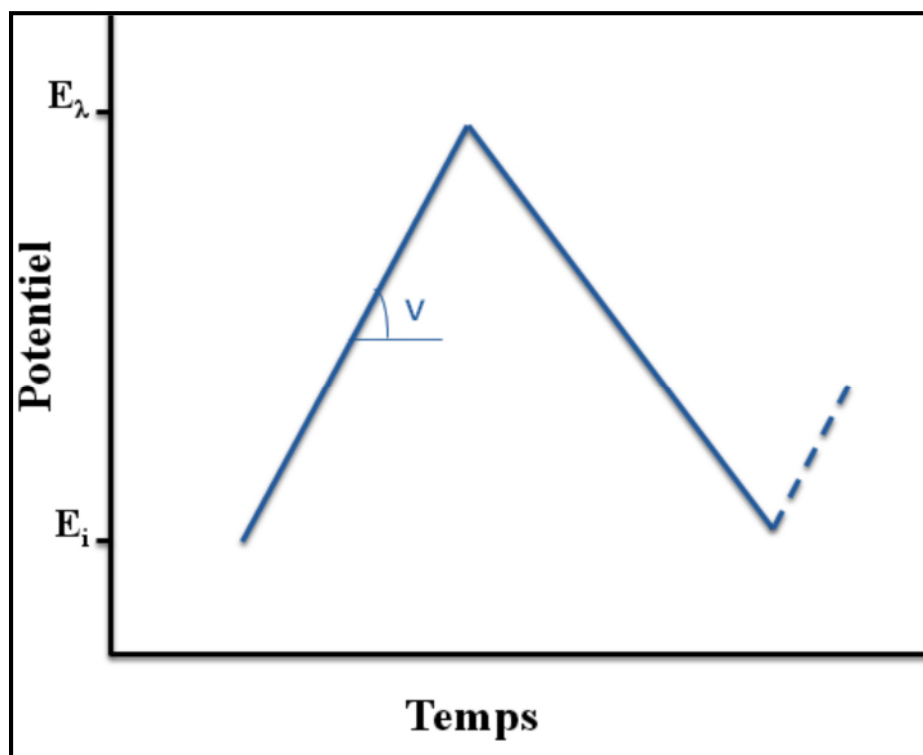


Figure II .11 : Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_λ (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [47].

II.7.2.2.Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [48]. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique.

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 de composés chimiques à l'interface de l'électrode (Figure II. 12).

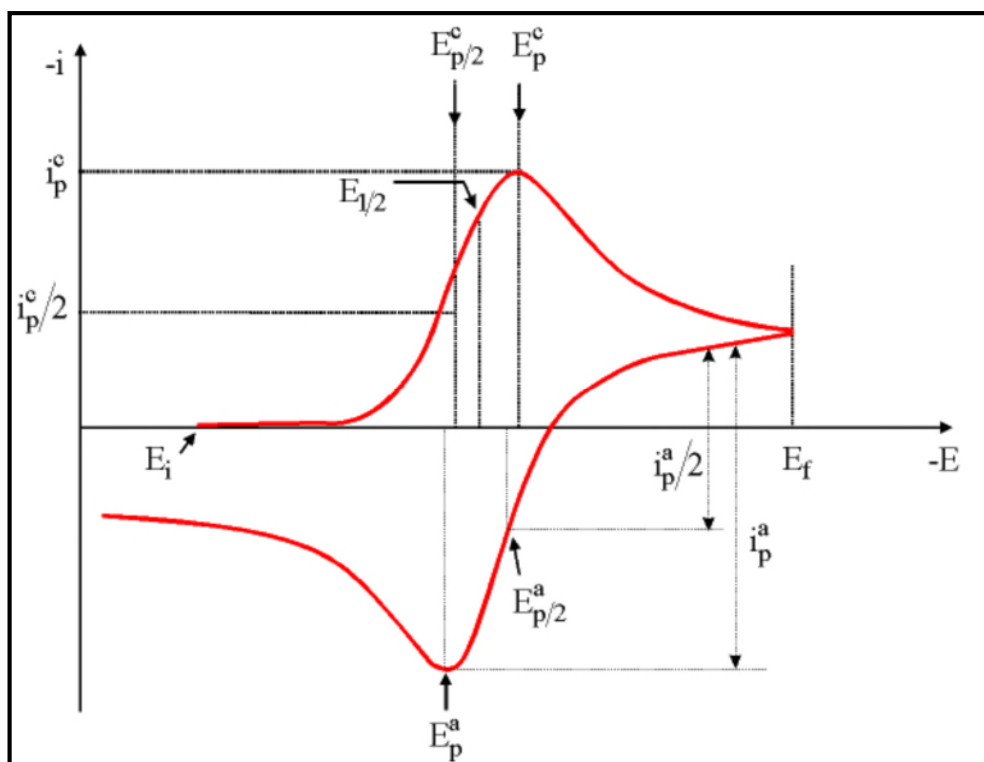


Figure II. 12: allure générale d'un voltampérogramme

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) [49], voir Figure II. 13.

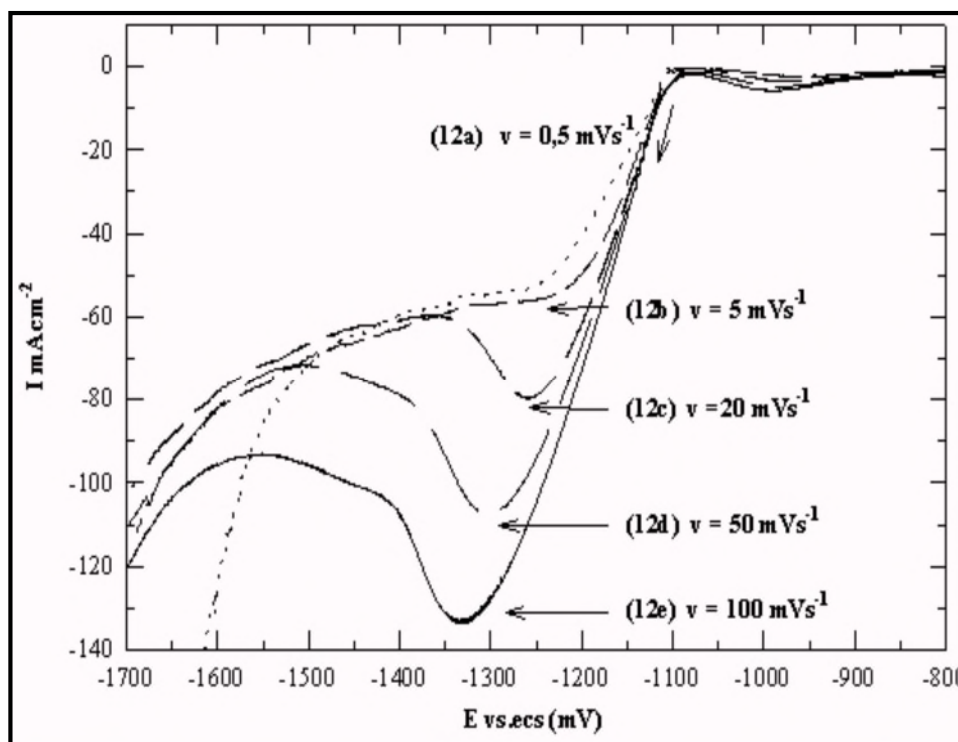


Figure II. 13: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

II.7. 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 électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée.

Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macro électrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [50].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I_t = nFAc_R \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}}$$

Avec :

I : courant (A);

t : temps (s) ;

n : nombre d'électrons échangés (mol) ;

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

A : surface de l'électrode (cm²) ;

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

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

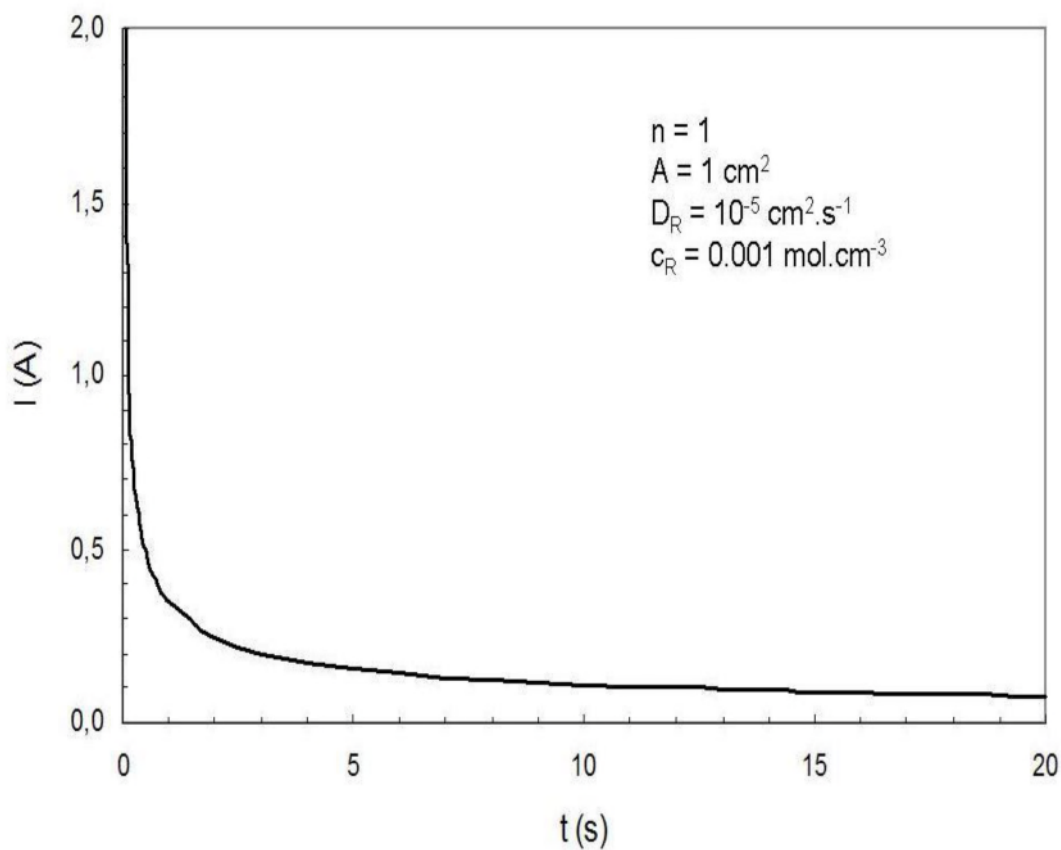


Figure. II.14 : Variation du courant en fonction du temps suivant l'équation de Cottrell

References

- [1]. J. Prakash, D. Tryk and E. Yeager, *J. Power Sources*, 29, 413, (1990)
- [2]. J. Prakash, D. Tryk, W. Aldred and E. Yeager, *Electrochemistry in Transition*, O.J. Murphy, S. Srinivasan and B.E. Conway (eds.), Plenum Press, New York, (1992)
- [3]. Y.-F. Yang and Y.-H. Zhou, *J. Electroanal. Chem*, 397, 271, (1995)
- [4]. A.M. Kannan, A.K. Shukla and S. Sathyanarayana, *J. Power Sources*, 25, 141, (1989)
- [5]. J.O.M. Bockris and T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 290, (1984)
- [6]. S. Müeller, K. Striebel and O. Haas, *Electrochim. Acta*, 39, 1661, (1994)
- [7]. M. Tsionsky and O. Lev, *ibid*, 142, 2132, (1995)
- [8]. C. Fischer, N. Alonso-Vante, S. Fiechter and H. Tributsch, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 1004, (1995)
- [9]. R.E. Carbonio, C. Fierro, D. Tryk and E. Yeager, *J. Power Sources*, 22, 387, (1988)
- [10]. B. Gharbage, M. Henault, T. Pagnier, A. Hammou, *Mater. Res. Bull.* 26, 1001, (1991)
- [11]. H. Taguchi, S.-i. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso, K. Tabata, *J. Solid-State Chem.* 129, 60, (1997)
- [12]. M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, Y. Sugitani, *J. Alloys Compds* 283, 102, (1999)
- [13]. C. Bernard, C. Laberty, F. Ansart, B. Durand, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 28, 85, (2003)
- [14]. A. Barnabé, M. Gaudon, C. Bernard, C. Laberty, B. Durand, *Mater. Res. Bull.* 39, 725, (2004)
- [15]. J. Twu, P.K. Gallagher, in: L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds.), *Properties and applications of perovskite-type oxides*, (1993)
- [16]. S. Guillemet-Fritsch, C. Chanel, J. Sarrias, S. Bayonne, A. Rousset, X. Alcobe, H.L. Martinez-Sarrion, *Solid-State Ionics* 128, 233, (2000)
- [17]. C. Chanel, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (1998).
- [18]. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J.-J. Couderc, J.-L. Baudour, E. Snoeck, A. Rousset, *Solid-State Ionics* 109, 229 (1998)
- [19]. C. Chanel, S. Guillemet-Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, *Int. J. Inorg. Mater.* 2, 241 (2000)
- [20]. C. Villette, P. Tailhades, A. Rousset, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 316, 1717, (1993)
- [21]. H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* 665, (1987).
-

- [22]. H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, K. Tanihata, Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 201, (1992)
- [23]. S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis, H. Nickel, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 264, (1992)
- [24]. D.W. Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W. Rhodes, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55, 520, (1976)
- [25]. P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 28, (1977)
- [26]. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Mater. Lett.* 10, 6, (1990)
- [27]. N. Christiansen, P. Gordes, in: F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities, Luxembourg, Belgium, 1991, p. 495.
- [28]. S.A. Prokudina, S.Ya Rubinchik, M.M. Pavlyuchenko, *Inorg. Mater.* 10,416, (1974)
- [29]. H.Menasra, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015)
- [30]. N.Idiri, thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou (2011)
- [31]. Y. Bouznit, Mémoire de fin d'étude, Université - Jijel (2007).
- [32]. M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, *J. Nanostruct. Chem.* 4, 99, (2014)
- [33]. L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, J. Brraz. *Chem. Soc* 11(1), 64, (2000)
- [34]. L.P. Rivas-Va`zquez, J.C. Rendo´n-Angeles, J.L. Rodrı´guez- Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, *J.Solid State Ionics* 172, 389, (2004)
- [35]. Quoc Nghi PHAM, these de doctorat université du Maine (2006)
- [36]. Eisenman G., *Anal.Chem.*40, 310-320, (1968)
- [37]. Jaffrezic. Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet., Varenne C., Bouvet M. and Fabry P., *L'actualité chimique* ,157-172, (2002)
- [38]. Yates D.E., Levine S. and Healy T.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*70, 1807- 1818 (1974)
- [39]. Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., *Adv. Colloid Interface Sci.*69, 31-62, (1996)
- [40]. S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout et al, *Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations. J. Mater. Sci.*, vol. 26, p 4411-4415, (1991)
- [41]. R. Ouahes, *Eléments de Radiocristallographie* (1984)
-

- [42]. R. Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra (2000).
- [43]. P. Nowakowski, thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et Université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, (2008)
- [44]. R. DIDIER, P. GRECIAS. exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^e édition. (1997).
- [45]. J.P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [46]. F.Bouremmad, Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat (2010).
- [47]. K .Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms, VCH Publishers (1993)
- [48]. Van der Pauw, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, 13:1-9, (1958)
- [49]. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Pages 47-52 Volume 520, Issues 1-2, Février (2002)
- [50]. H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard. Marcel Dekker New York - ed., (1989)

Chapitre

Résultats et discussions

III

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie liquide des poudres nitrates ainsi qu'à l'élaboration du composé $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ; la synthèse par réaction à l'état liquide a été utilisée car elle permet de réaliser de fine volumes de poudre de manière reproductible. La synthèse de précipitation a fait l'objet d'études approfondies antérieures à ce travail ; En revanche, la synthèse par voie liquide (méthode de chimie douce) a été mise au point dans ce travail. Cette méthode a été étudiée pour le composé chromes de lanthane dopé avec le cobalt dans le site B.

La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon, ces caractéristiques dont il faut tenir compte lors de l'étude et de l'interprétation des propriétés physiques et structurales. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention reproductible d'échantillons de bonne qualité, ces échantillons, bien caractérisés du point de vue chimique, nous permettront par la suite de poursuivre des études physiques et structurales, qui pourront être corrélées et interprétées, en fonction des caractéristiques chimiques, comme par exemple le taux d'oxygène ou la pureté.

III.2. Synthèses de pérovskite de type Oxydes

Une série de pérovskites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation. Les sels de La (NO_3)₂, 6H₂O, Cr (NO_3)₃, 9H₂O et Co (NO_3)₂, 6H₂O ont été d'abord dissous dans l'eau distillée séparément avec le rapport désiré de Co / Cr (pureté de 98%, fournie par Panreac, Espana). NaOH 12 M (pureté 98%, fourni par BIOCHEM Chemopharma Royaume-Uni) a été ajouté goutte à goutte aux précurseurs, sous agitation vigoureuse jusqu'à ce que la valeur du pH du mélange a atteint 11 à 12. Une grande quantité de précipité se forme immédiatement, ce qui a été maintenu à température ambiante pendant 2,5 h. Une fois les réactions terminées, les produits résultants ont été centrifugés; les précipités ont été lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol à plusieurs reprises, on chauffe à 110° C pendant 12 heures pour obtenir les précurseurs secs par évaporation du solvant. Les précurseurs obtenus ont ensuite été broyés en poudre et traitée thermiquement 400-800° C dans l'air pendant 6 heures à un débit de 5 °C / min de chauffage.

La réalisation des composés par mélange des poudres et l'imprégnation d'une matrice poreuse. La réaction qui se produit pendant cette synthèse de la Co précipitation par voie liquide est comme suit :



D'après cette réaction chimique on calcule la masse de chaque composé $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), pour obtenir une masse totale de composé finale égale à 3g .

Tableau III.1: Quantité des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 20ml d'eau en fonction de pH de précipitation.

Oxyde	mLa(NO ₃) ₃ .6H ₂ O(g)	mCr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O(g)	mCo(NO ₃) ₂ .6H ₂ O(g)	pH
LaCrO ₃	5.437	5.024	0.00	11.15
LaCr _{0.9} Co _{0.1} O ₃	5.421	4.5090	0.364	11.35
LaCr _{0.8} Co _{0.2} O ₃	5.406	3.996	0.726	12.00
LaCr _{0.7} Co _{0.3} O ₃	5.406	3.497	1.090	11.47
LaCr _{0.6} Co _{0.4} O ₃	5.375	2.980	1.445	11.90
LaCr _{0.5} Co _{0.5} O ₃	5.359	2.476	1.801	11.60

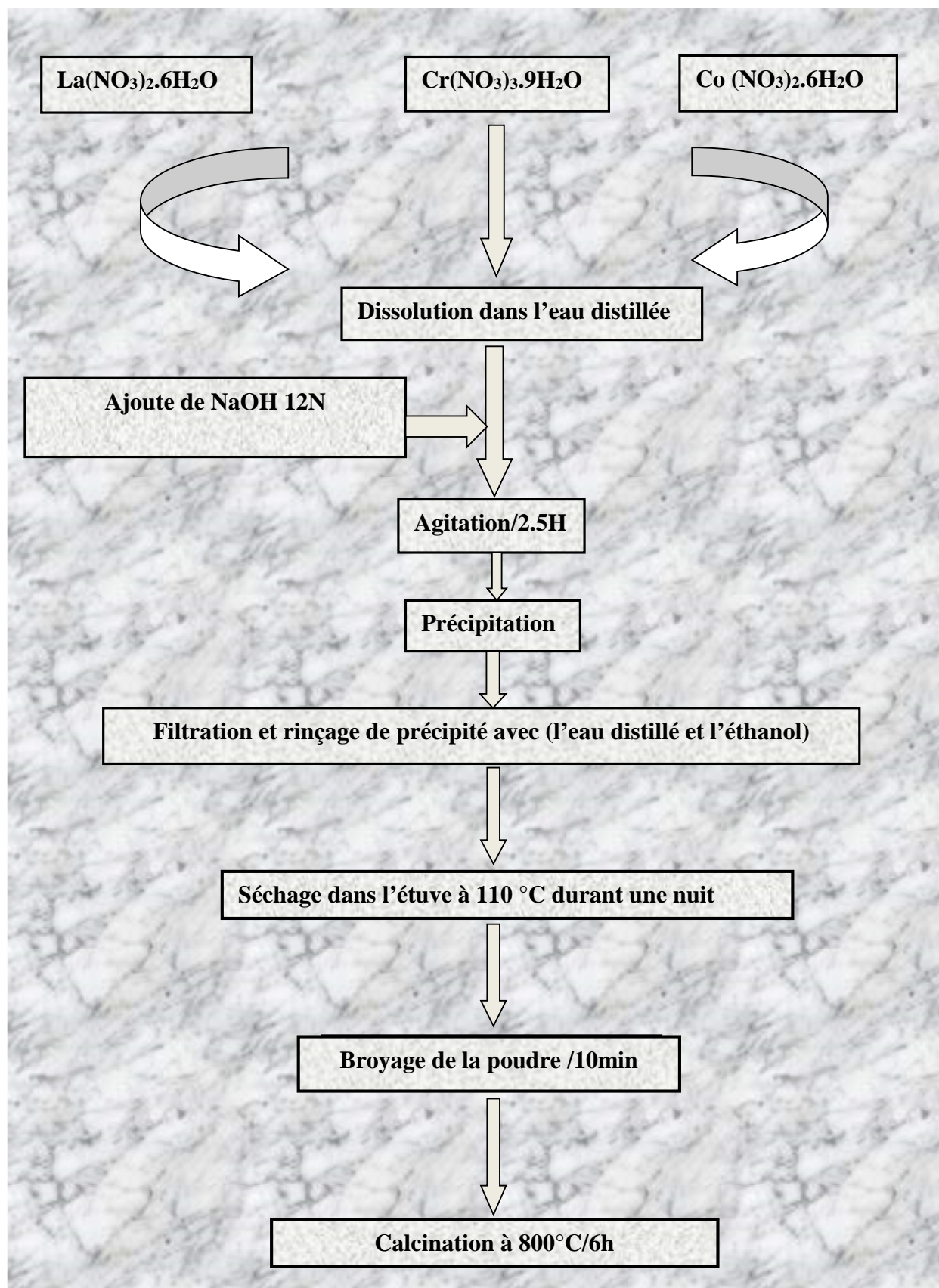


Figure III.1: Organigramme de synthèse par la méthode de Co-précipitation

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Comportement thermique et la formation de la phase de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ précurseur

La Figure III.2 illustre les courbes TG / DTA du $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ précurseur est chauffé à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ dans la plage de température comprise entre 25 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air statique. La courbe TGA présente quatre étapes de perte de poids dans les gammes de températures de 25 - 110 , 250 - 310 , 510 - 690 et 690 - $710\text{ }^\circ\text{C}$. La courbe DTA présente un large pic endothermique à $110\text{ }^\circ\text{C}$, deux pics endothermiques à environ 250 , $310\text{ }^\circ\text{C}$, un petit pic exothermique à $510\text{ }^\circ\text{C}$ et un dernier pic le plus endothermique à $710\text{ }^\circ\text{C}$. La première perte de poids inférieure à $110\text{ }^\circ\text{C}$ en corrélation avec un large pic endothermique correspond principalement à la désorption de chimisorbé ou de l'eau d'hydratation qui peut rester dans le précurseur conformément aux précédents travaux [1-3].

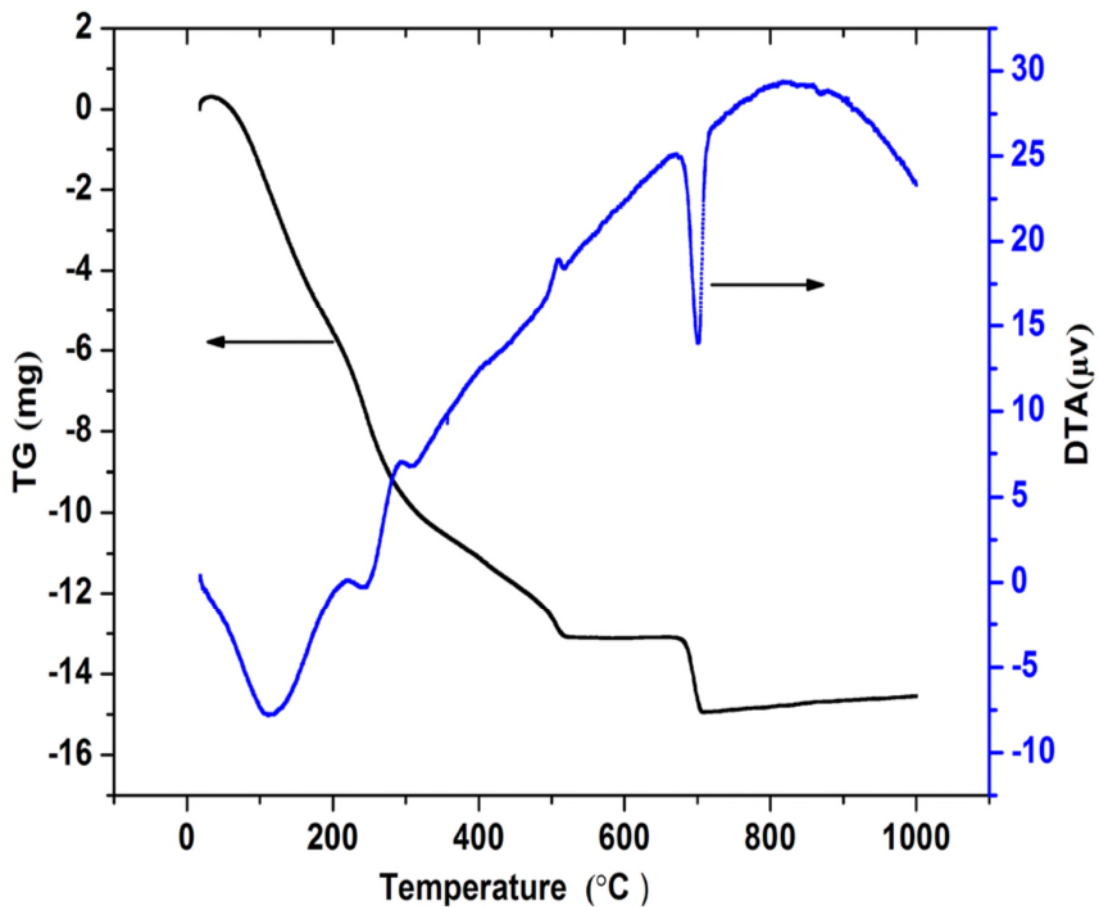


Figure III.2 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

La deuxième perte de poids entre 250 et 310° C associant les deux pics endothermiques peut être attribuée à la décomposition et de l'épuisement de la plupart des nitrates dans la poudre de précurseur, en accord avec les travaux précédents [4, 5]. Cette hypothèse a été soutenue par les résultats de la spectroscopie FTIR avec plus de détails sur le processus de décomposition (Fig. 3). La troisième étape de perte de masse à la plage de température de 510-690° C accompagnée d'un faible pic exothermique correspond à la déshydratation des hydroxydes de lanthane, de chrome, de cobalt. Ce résultat concorde avec ceux rapportés par d'autres auteurs [6 - 9]. La perte de poids final, entre 690 et 710° C associé au pic endothermique à environ 710° C avec un plateau claire est attribué à la réarrangement de ces oxydes à la $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ pérovskite, conformément aux résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.8) et l'analyse FT-IR (Figure III.4). Ce dernier pic endothermique attribuable à la formation de l'oxyde a également été trouvé pour LaCrO_3 synthétisé par voie sol-gel [10, 11].

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

III.3.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage

Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont essentielles dans la détermination des structures cristallines [12]. L'analyse IR des échantillons synthétisé est importante à la fois pour le contrôle du processus de réaction et les propriétés des matériaux obtenus. Les spectres infrarouges des échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Figure III.3) sont présentés dans le 400-4000 cm^{-1} région du spectre IR. Deux bandes d'absorption fortes ont été observées environ 646 et 450 cm^{-1} .

La bande de fréquence plus élevée d'environ 646 cm^{-1} a été affecté à la M-O étirement mode de vibration (possible La-O, Cr-O ou Co-O étirement fréquences vibrations), ce qui implique le mouvement interne d'un changement de M-O longueur de la liaison et de la basse bande de fréquence d'environ 450 cm^{-1} correspondant au mode de flexion qui est sensible à un changement de l'angle M-O-M liaison (M = Cr ou Co). Ces deux bandes sont liées à l'environnement qui entoure l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [13].

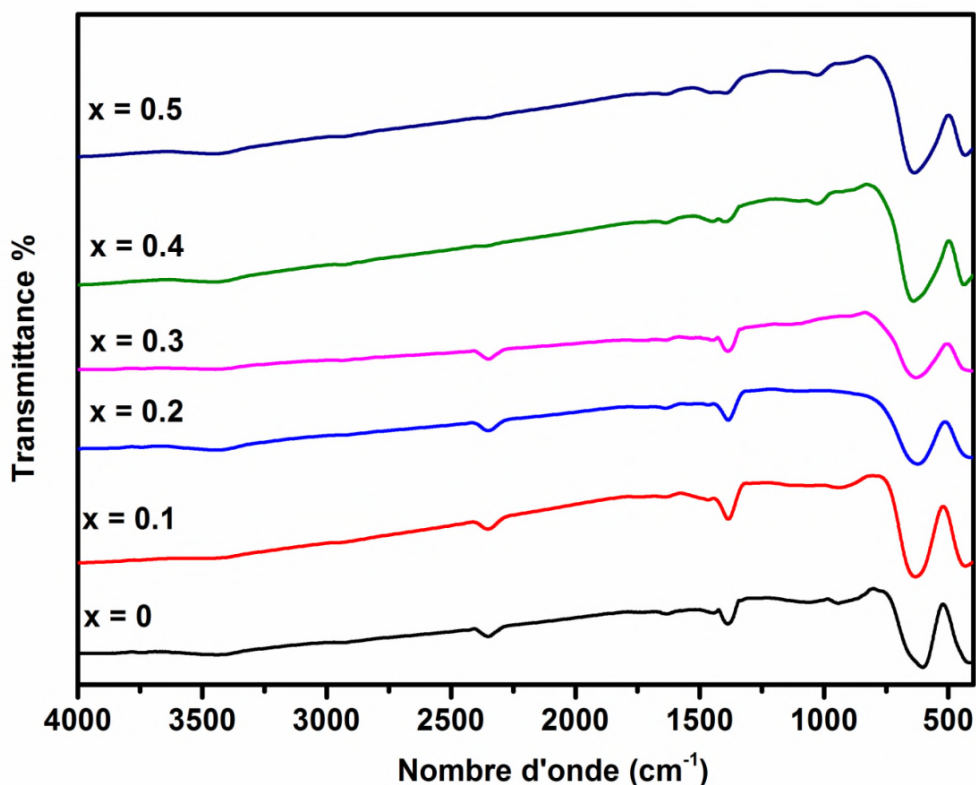


Figure III.3 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Ces résultats sont conformes à l'analyse de diffraction des rayons X (Figure III.5), qui ont confirmé que la formation de phase cristalline dans les nano poudre $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Les spectres FT-IR pour $x = 0-0,5$ montrent une tendance similaire. En outre, il convient d'observer que les bandes associées aux liaisons de l'oxygène de métal à $450 - 412 \text{ cm}^{-1}$, $646 - 606 \text{ cm}^{-1}$ sont élargis quant le cobalt est ajouté dans la pérovskite, conformément aux résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.6). Ce ci devait être le résultat de deux positions cristallographiques différentes des cations B existants dans les structures orthorhombique et rhomboédrique dans le système. Les tendances similaires ont été trouvés dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ [14], $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [15], $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ [16].

III. 3.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température

La Figure III.4 montre les spectres infrarouges de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ de poudres précurseurs chauffées à diverses températures pendant 6 h. Une large absorption dans le spectre de la poudre du précurseur à environ $3442,52 \text{ cm}^{-1}$ qui est probablement liée à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle libre, qui indique également la présence d'eau adsorbée [17]. Cependant, les bandes relativement à $1468.97 - 1389.92 \text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'étirement dans NO_3^- [18,19]. Ces bandes diminuent progressivement lorsque

la température augmente, ce qui suggère la décomposition du matériau résiduel du procédé de synthèse. Ces résultats sont en accord avec les courbes TG / DTA.

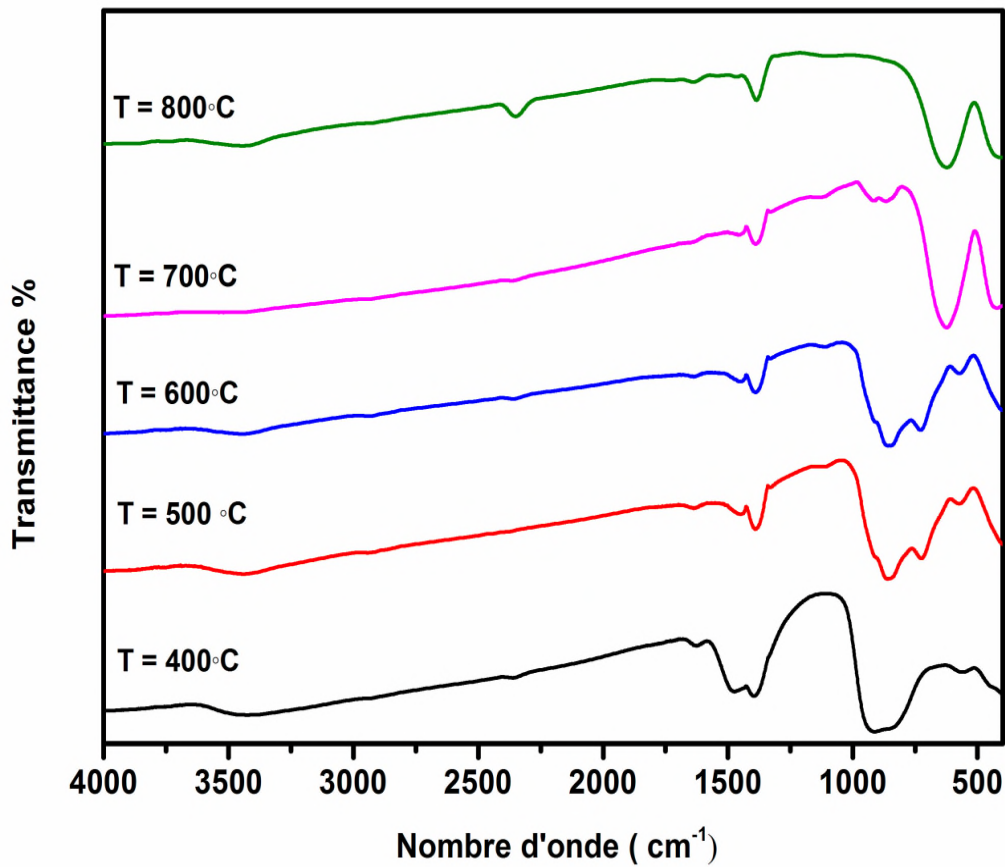


Figure III.4 : Spectre infrarouge d'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes températures

Dans la région du spectre IR 700 à 400 cm^{-1} représentée sur la figure III. 4, les deux bandes caractéristiques observées à 646 et 450 cm^{-1} , peuvent être attribuées à un mode de formation de M-O de la structure pérovskite [27, 34]. A $T > 700^\circ\text{C}$, ce sont les seules bandes de transmittance distinguables détectées dans l'échantillon [13, 20], en conformité avec les résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.8) qui ont confirmé la formation d'une seule phase cristalline $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nano poudre.

III.3.3 Caractérisation des Poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Catalyseurs

Les différents spectres présentés sur la Figure III.5 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode Co précipitation de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) calcinés à 800°C pendant 6 h.

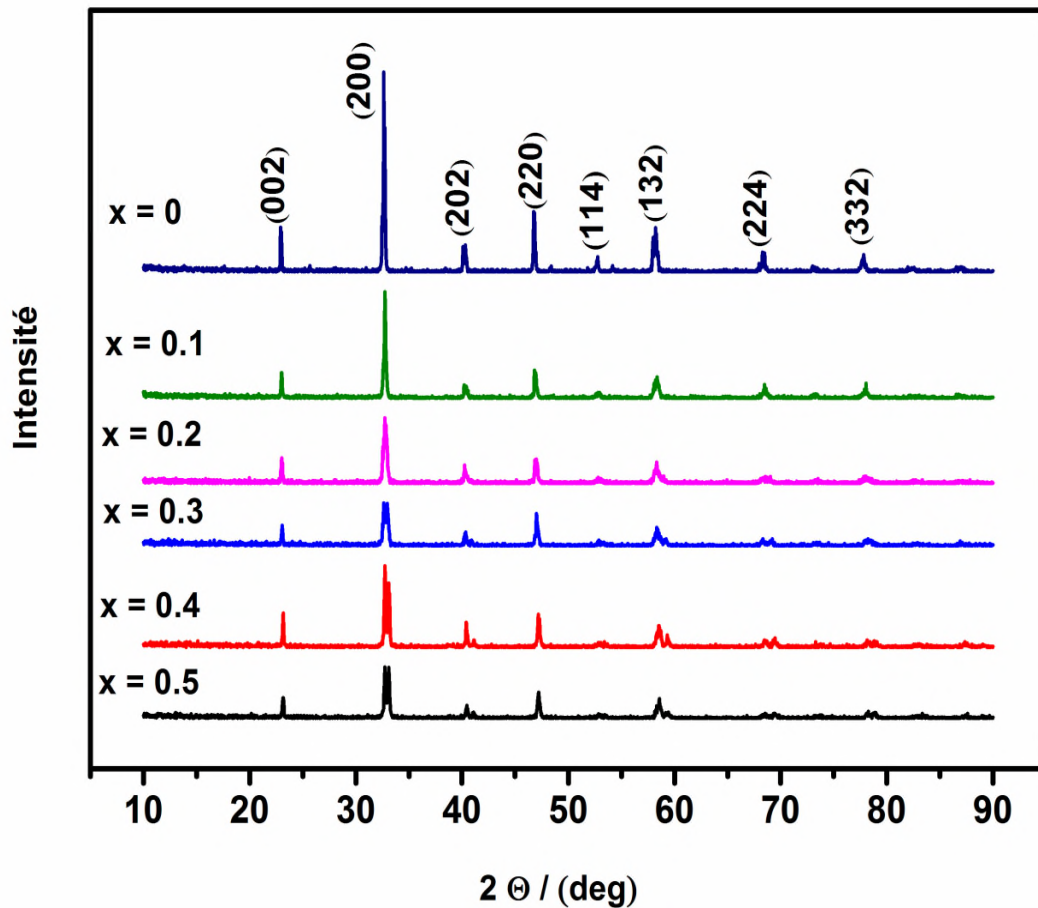


Figure III. 5: Diffractogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) calcinés à 800°C

Ces résultats dépendent de la quantité de Co dopé dans le site B de la structure de pérovskite. Ils révèlent que les échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ont une structure de type pérovskite; par conséquent, les principaux pics de diffraction peuvent être indexés dans une structure orthorhombique (carte JCPDS 00-024-1016) et rhomboédrique (carte JCPDS 00-051-1589) selon l'intervalle de composition ($0 \leq x \leq 0,2$) et ($0,3 \leq x \leq 0,5$) respectivement. Les pics de diffractions se déplacent régulièrement avec l'augmentation des valeurs de x .

Sur le diagramme DRX il ya un éclatement de la raie de $2\theta \sim 32,64^\circ$ montrant un changement progressif pour le pic le plus intensive (200) de diffraction du système orthorhombique ($0 \leq x \leq 0,2$), Le pic principal (200) devient séparé en deux pics de diffraction (110) et (104) dans la gamme de composition ($0,3 \leq x \leq 0,5$) et l'échantillon affiche une structure de symétrie rhomboédrique (Figure III. 6).

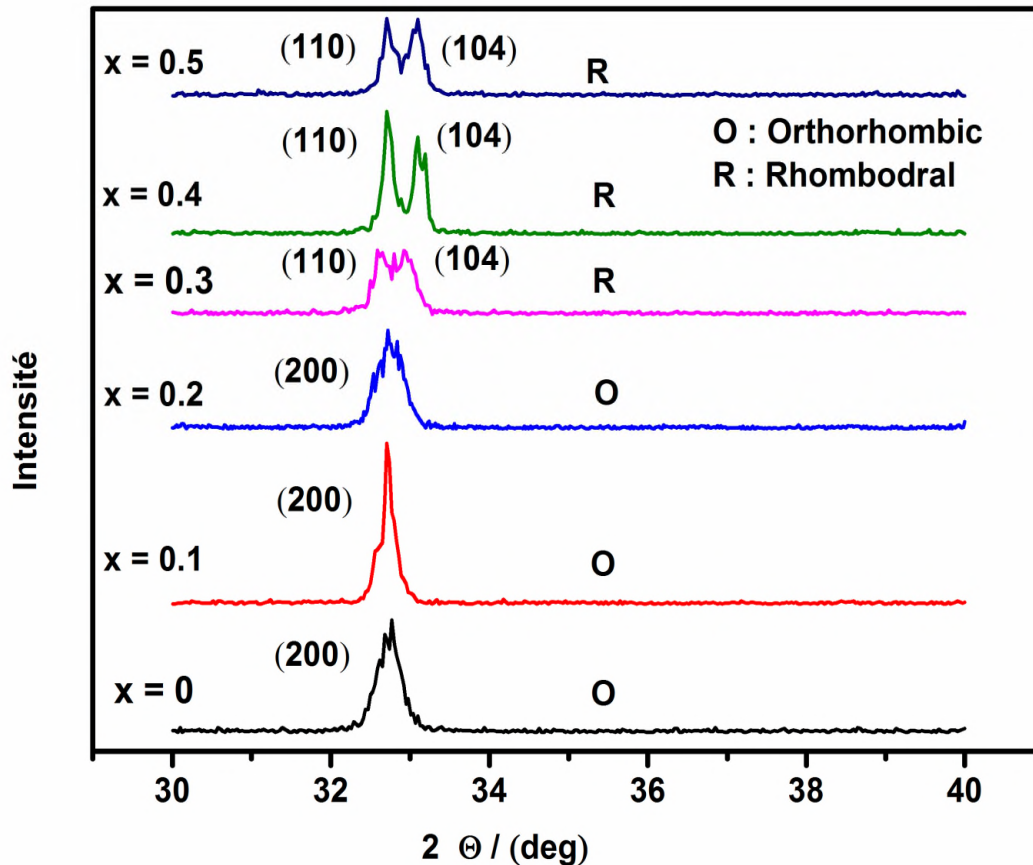


Figure III. 6 : Evolution de la position du pic le plus intense

Cette transition de phase est probablement due à la déformation de l'alignement de l'octaèdre de coordination du chrome par rapport au cobalt. Une tendance similaire a été trouvée pour les échantillons $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, préparés par la méthode de précurseur citrate amorphe [22], et $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ préparés par le procédé de citrate [23], et pour le système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [24].

Les paramètres de la maille des pérovskites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ont été calculés pour chaque valeur de x ($x = 0,0 - 0,5$) à partir des diagrammes de DRX utilisant le programme Celref, et sont résumés dans le tableau III.1. Nous observons que les deux paramètres

augmentent avec l'augmentation de la teneur de Co dans les échantillons. Cette fonction est expliquée en considérant que les ions Cr^{3+} ($0,61 \text{ \AA}$) sont substitués par de rayon plus grand des espèces Co^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) dans les sites octaédriques du structure pérovskite. Des résultats similaires ont été trouvés pour les échantillons, $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ [25, 26].

Les paramètres structuraux affinés de $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$) sont présentés dans le tableau III .1. Le volume de la maille calculé en fonction de la teneur en Co est affiché sur la figure III.7.

Tableau III .2 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Composition	Cristallographique system	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaCrO ₃	Orthorhombique	5.4855	5.4955	7.7534	233.730
LaCr _{0.9} Co _{0.1} O ₃	Orthorhombique	5.4795	5.5337	7.7443	234.819
LaCr _{0.8} Co _{0.2} O ₃	Orthorhombique	5.4831	5.5549	7.7452	235.905
LaCr _{0.7} Co _{0.3} O ₃	Rhomboédrique	5.4837	5.4837	13.200	342.883
LaCr _{0.6} Co _{0.4} O ₃	Rhombohédrique	5.4788	5.4788	13.193	342.979
LaCr _{0.5} Co _{0.5} O ₃	Rhombohédrique	5.4794	5.4794	13.195	343.100

Les données montrent que le volume des mailles augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans les structures orthorhombiques et rhomboédriques. Comme les paramètres de mailles augmentent en tant que tendance générale le volume augmente légèrement à mesure que la teneur en chrome diminue jusqu'à un niveau de substitution en cobalt ($x < 0.2$). (Voir figure III.7).

Pour une teneur en cobalt ($x > 0.2$), il ya un changement dans la structure cristalline du système $La(Cr, Co)O_3$ de la structure orthorhombiques vers la structure rhomboédrique, et pour ($x \geq 0.3$) on observe une légère augmentation du volume de la maille avec l'augmentation de x.

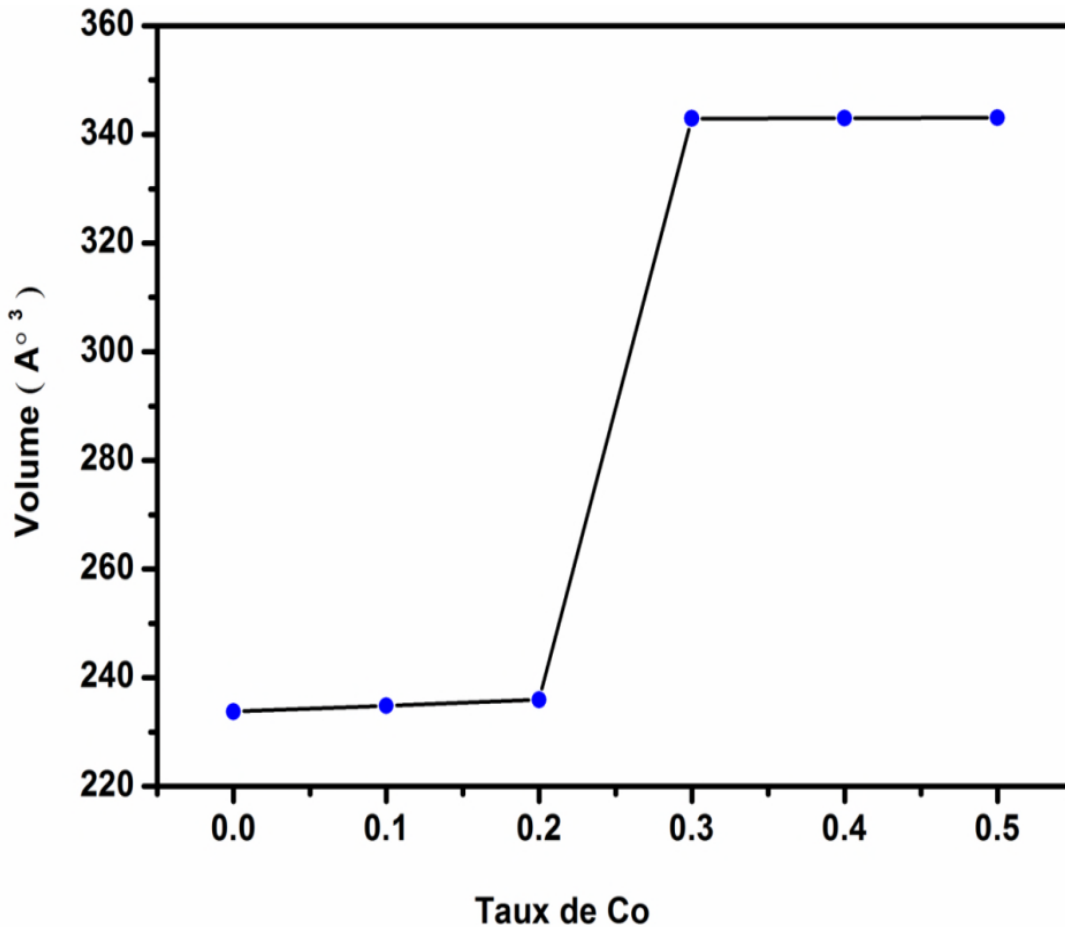


Figure III.7 : Evolution du volume en fonction du taux de Cobalt (x)

Ces résultats sont en accord avec Provendier et al. [13]. Il est bien connu que des solutions solides homogènes et aléatoires obéissent généralement la loi dite de Vegard, à savoir une dépendance linéaire entre les paramètres de composition et de structure. Cette expansion de la cellule unitaire et l'augmentation des paramètres de maille avec l'augmentation de teneur en Co peut être attribuée à la différence de rayon ionique effectif [24], en raison de leur correspondance étroite de la taille physique des ions dans des solides [28]. Cet effet produit un changement et d'expansion dans la structure en raison du rayon ionique plus large de Co^{2+} (IS 0,74 Å) en comparaison avec Cr^{3+} (LS 0.61 Å) [29]. Une observation similaire a été trouvée dans le système $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [21].

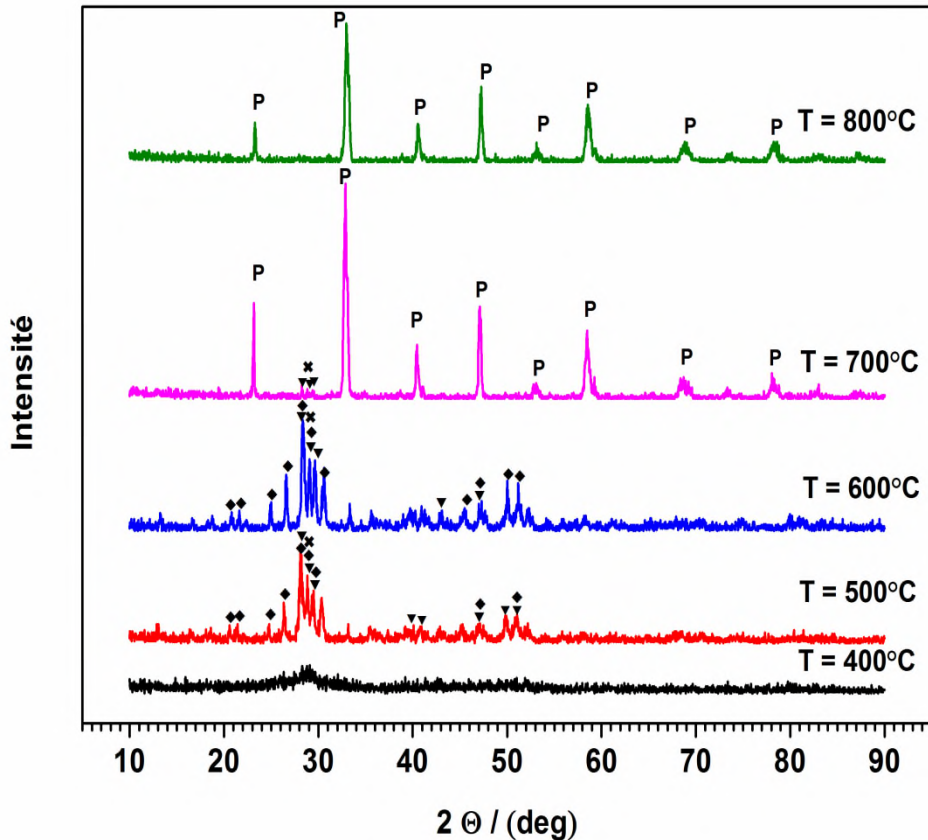


Figure III.8 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à différentes températures (♦) LaCrO_4 ; (×) CoCrO_4 ; (▼) La_2CrO_6 , (P) phase orthorhombique.

La figure III.8, présente les spectres de diffraction des rayons X de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à différentes températures ($400 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$). Après chauffe à 400°C à l'air, la poudre est pratiquement amorphe, à 500°C , le précurseur est un mélange contenant de l'oxyde chromite de cobalt CoCrO_4 (JCPDS 01-073-1045), l'oxyde chromite de lanthane La_2CrO_6 (JCPDS 00-026-0817) et la phase monoclinique LaCrO_4 (JCPDS 01-089 -0448).

À $T = 600^\circ\text{C}$, les intensités des pics de diffraction caractéristiques du CoCrO_4 , LaCrO_4 et La_2CrO_6 phases augmentent, à 700°C les pics disparaissent progressivement, tandis que ceux de la phase de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ deviennent plus forts indiquant une meilleure cristallisation. L'intensité des pics de diffraction caractéristiques du CoCrO_4 et La_2CrO_6 disparaît complètement à 800°C , le précurseur présente une bonne cristallinité de la structure orthorhombique pure $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. Ces résultats confirment également que le pic endothermique de la figure III.2 à $T > 700^\circ\text{C}$, qui est dû à la formation de l'oxyde pérovskite pur.

Dans notre étude, le déplacement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites, montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule Debye-Scherrer (Eq. 1) [30]:

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta$$

Où D est la taille moyenne des cristallites, B est la largeur à mi-hauteur et k est la longueur d'onde du rayonnement utilisé (1,54059 Å).

Tableau .III.3: Taille moyenne des cristallites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ à $T = 800^\circ\text{C}$

Echantillon	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi hauteur. B (rad)	Taille moyenne des cristallites. D (nm)
LaCrO₃	32.71	0.13851	59.774
LaCr_{0.9}Co_{0.1}O₃	32.62	0.14931	55.437
LaCr_{0.8}Co_{0.2}O₃	32.72	0.28986	28.563
LaCr_{0.7}Co_{0.3}O₃	32.59	0.2832	29.225
LaCr_{0.6}Co_{0.4}O₃	33.1	0.2427	34.147
LaCr_{0.5}Co_{0.5}O₃	32.71	0.2109	39.257

La taille des cristallites obtenues à partir DRX pour différentes compositions est présentée sur la figure III.9. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 28,563 à 59,774 nm, indiquant une diminution de la taille moyenne de cristallite de la substitution partielle de Cr par Co ($0 \leq x \leq 0,2$) dans le réseau pérovskite. Cette baisse étant plus marquée pour l'échantillon de $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, contrairement dans l'intervalle ($0,3 \leq x \leq 0,5$) une augmentation marquée de la taille de cristallite moyenne a été observée. La caractérisation structurale micro de la série $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ révèle que la taille des particules est fortement influencée par la teneur en Co.

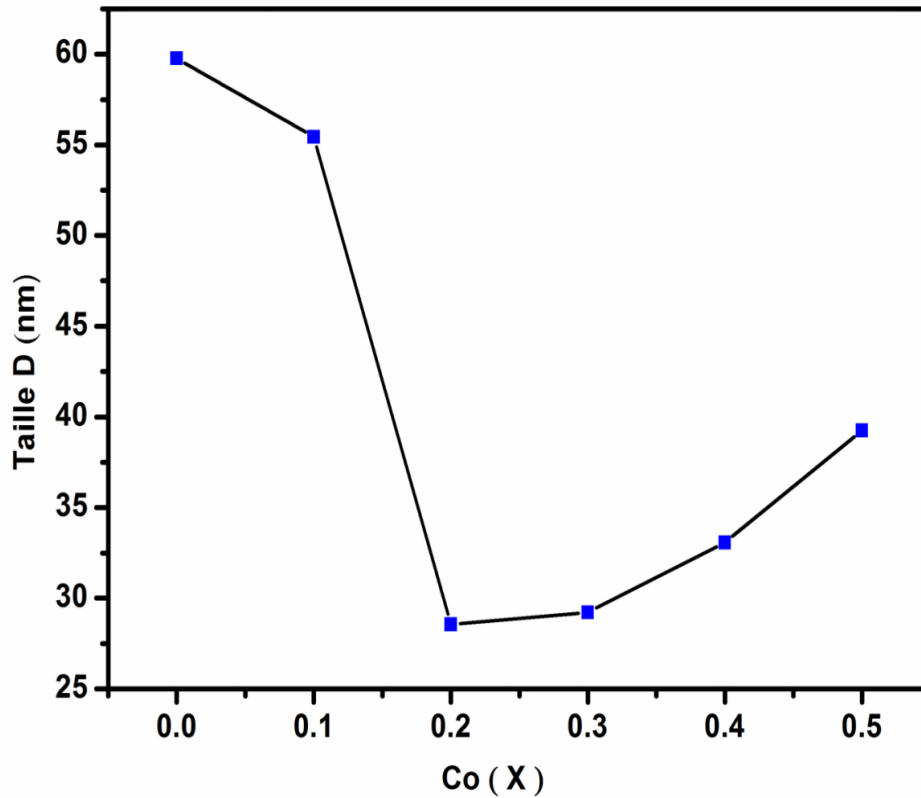


Figure III.9 : Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de cobalt (x)

La structure du précurseur inorganique-organique est affectée par les variations des paramètres de synthèse tels que le pH de la composition de la solution précurseur, et la température de décomposition. Pour la préparation des phases $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, les différentes solutions de précurseurs sont variées en ce qui concerne la composition. Ces différences de composition du précurseur, les étapes de décomposition, ainsi que la qualité de l'expansion du volume des différentes solutions de précurseur ont un impact direct sur la taille de la morphologie, la structure et la cristallite des produits finaux.

Les études microstructurales de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), montrent que l'augmentation de la teneur en Co (0% , 10% , 20%) conduit à une diminution de la taille des particules. Cependant une augmentation supplémentaire de la teneur en Co de 30, 40 et 50% se traduit par une augmentation de la taille des particules peut être attribuée à la modification de la structure cristalline orthorhombique à rhomboédrique.

Des résultats similaires ont également été trouvés pour des pérovskites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ préparés par le procédé de précurseur amorphe citrate [22]. Les résultats observés sont liés au degré d'expansion volumique du précipité tel qu'expliqué ci-dessus. Le précurseur constitué

de 30, 40 et 50% de Co révèle une plus grande expansion de volume pendant la décomposition du précurseur par rapport au précurseur avec une concentration en Co inférieure. Une tendance similaire a été trouvée pour les séries $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3 \pm \delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,5$) synthétisées par décomposition thermique des précurseurs de citrate amorphe correspondants, mais a été observée lors de la transition de phase rhomboédrique à la phase orthorhombique [31].

III.3.4. Caractérisation morphologique des poudres

III.3.4.1. Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) a été choisie dans le but de montrer l'influence du dopant de cobalt sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser. A l'issue de la calcination à 800°C , La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau en ajoutant d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. La figure III.10 présente la variation de la taille moyenne $d(0.5)$ des particules.

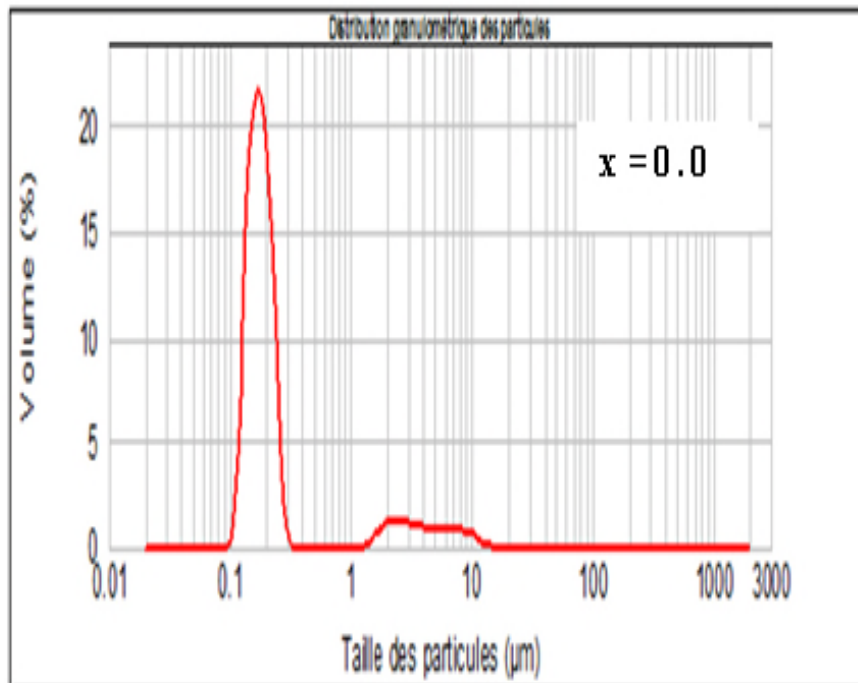


Figure.III.10 : Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde LaCrO_3 à la température 800°C

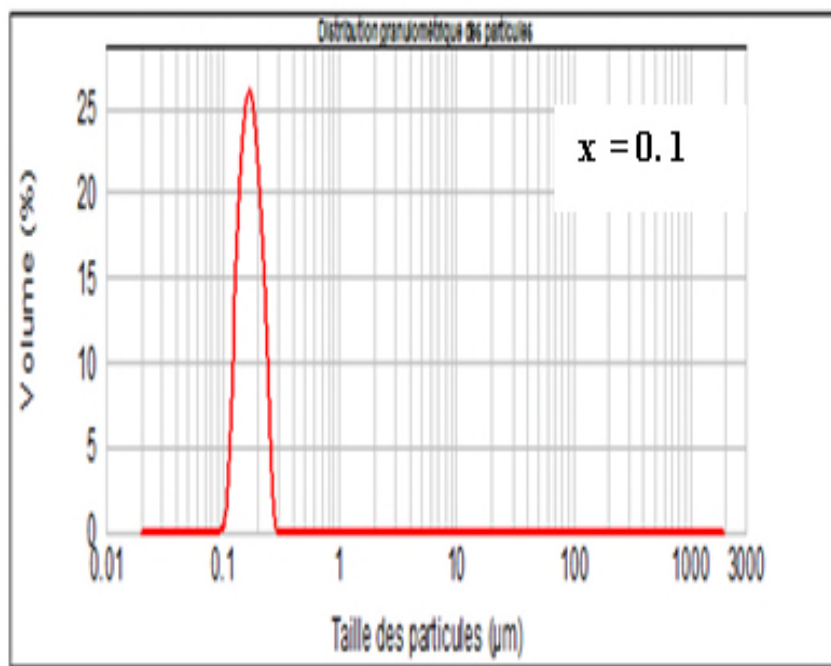


Figure.III.11: Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ à la température 800°C

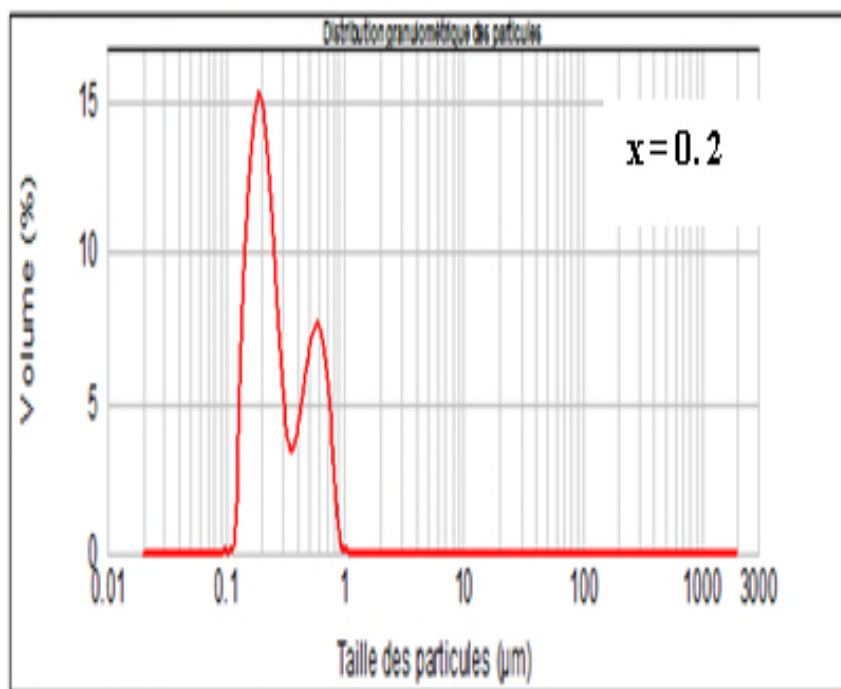


Figure.III.12 : Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à la température 800°C

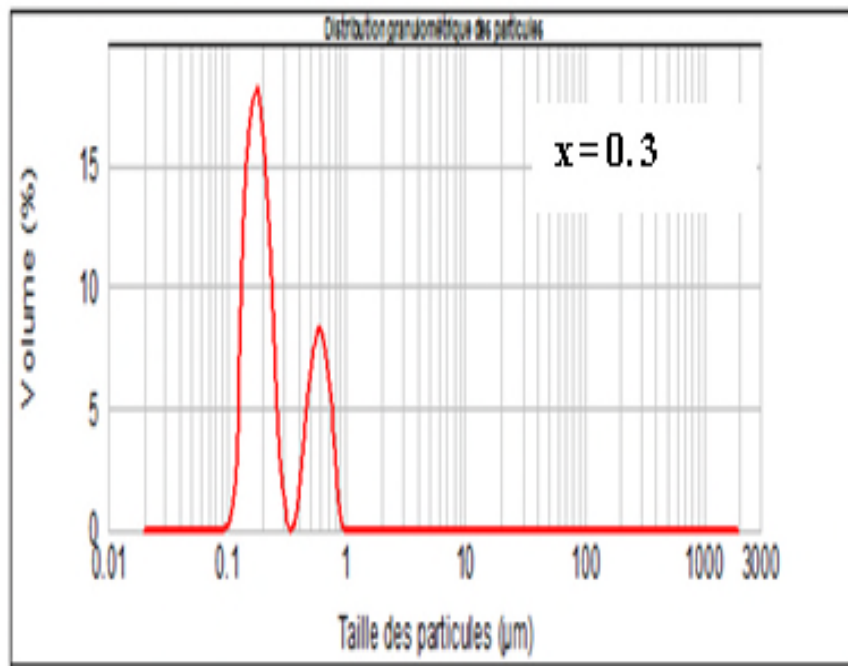


Figure.III.13 : Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ à la température 800°C

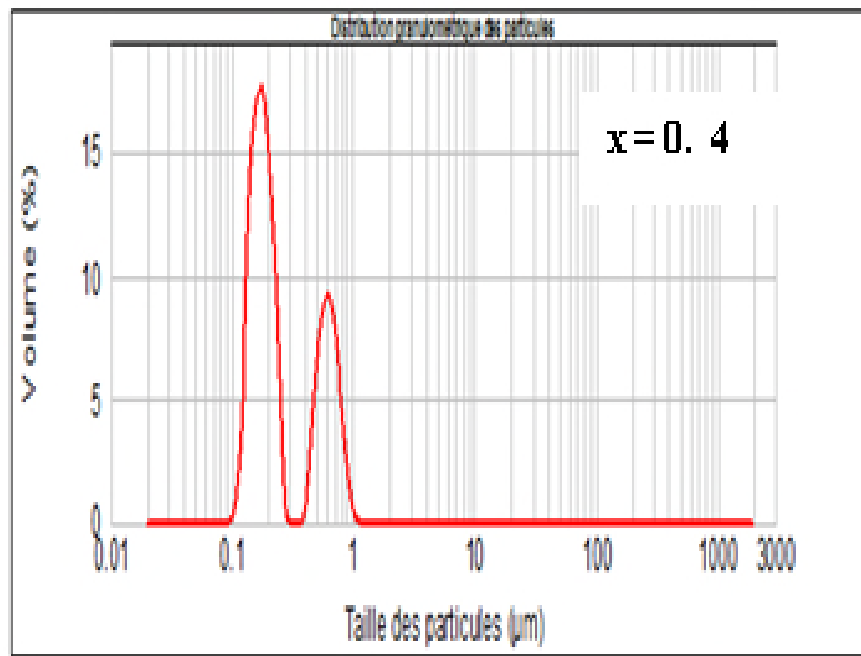


Figure.III.14 : Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ à la température 800°C

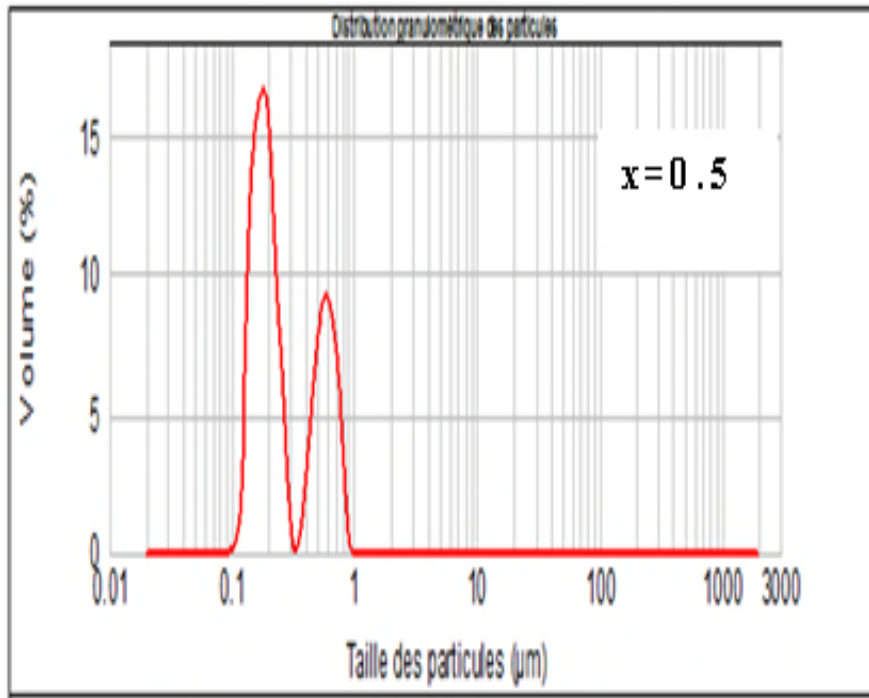


Figure.III.15 : Distribution granulométrique laser d'échantillon d'oxyde $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ à la température 800°C

Tableau III.4: Evolution du diamètre des grains de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)

Echantillons	d (0.5) (μm)
LaCrO_3	0.183
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	0.171
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.200
$\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	0.202
$\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	0.211
$\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	0.234

D'après les spectres présentées au-dessus, on constate qu'il y a une diminution, puis une augmentation de la taille moyenne des particules, cela signifie qu'il existe un changement de phase dans la structure pérovskite passant de la phase orthorhombique vers la phase rhomboédrique. Le changement de phase des structures pérovskite signifie que la texture

granulaire des poudres est formée de grains de taille différente, disposés en amas en formant des agglomérats et peut être même des agrégats.

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), nous révèle que les oxydes ($0 \leq x \leq 0.1$) présentant des distributions granulométriques étroites ($0.1-0.5\mu\text{m}$) et des répartitions granulométriques unimodales en nombre de particules, on note aussi que la taille moyenne des particules $d(0.5)$ comprise entre $0.138 \mu\text{m}$ à $0.171 \mu\text{m}$. Ainsi pour les différents échantillons étudiés ($0.2 \leq x \leq 0.5$) il a été mis en évidence deux populations c'est à dire bimodale dans une gamme de ($0.1 - 1 \mu\text{m}$), on note que la taille moyenne des particules $d(0.5)$ égale à la valeur comprise entre $0.200 \mu\text{m}$ à $0.234 \mu\text{m}$.

Pour apporter plus d'information sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats nous avons analysé nos échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.3.4.2. Analyse microstructurale des oxydes

La microscopie électronique à balayage nous permet de voir la dépendance éventuelle, morphologique ou dimensionnelle des grains liés à l'augmentation de la teneur en cobalt dans le site B d'oxyde LaCrO_3 . Les micrographies MEB des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) sont présentées sur la Fig. III.11. a, b, c, d, e, f ; ils indiquent clairement que les particules d'échantillons sont presque de forme sphérique avec des tailles différentes cela signifie que :

Les figures III.16 – 17 - 18: a , b , c qui correspond aux échantillons ($0 \leq x \leq 0.2$) ; on remarque que la taille moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt de $1.19\mu\text{m}$ jusqu'à $0.35 \mu\text{m}$ à 800°C pour former une solution plus dense, alors que le nombre et la taille des pores démunie.

De même la taille moyenne des particules pour les figures III.19 – 20 - 21 : d, e, f, qui correspond aux échantillons ($0.3 \leq x \leq 0.5$) augmente significative avec l'augmentation du taux de cobalt de $0.37 \mu\text{m}$ jusqu'à $0.46 \mu\text{m}$ à la même température de calcination (800°C) ; ce ci indique clairement que les poudres sont partiellement agglomérée. La formation d'agglomérat est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation du précipité [32].

Même tendance similaire a été trouvée pour des oxydes de cérium poudres dopés au samarium [33]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'eau et de l'éthanol permet des interactions entre les particules qui conduit au cours du séchage à la formation de liaisons chimiques.

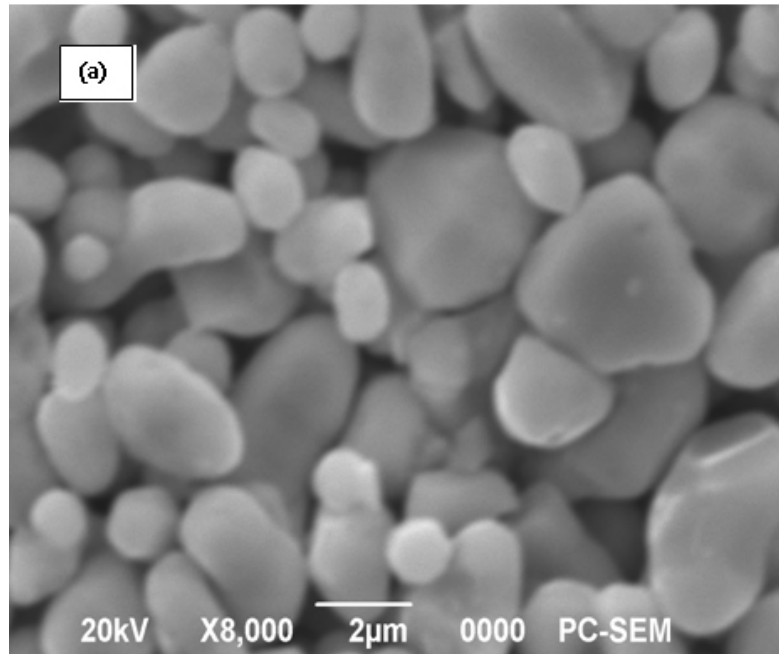


Figure III.16 : Morphologie par MEB d'oxyde (a): LaCrO_3

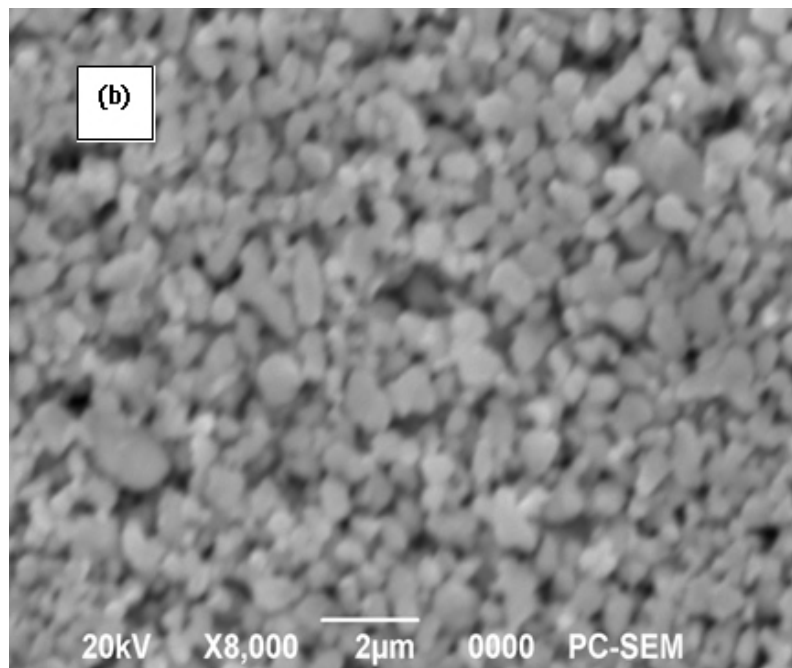


Figure III.17 : Morphologie par MEB d'oxyde (b): $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$

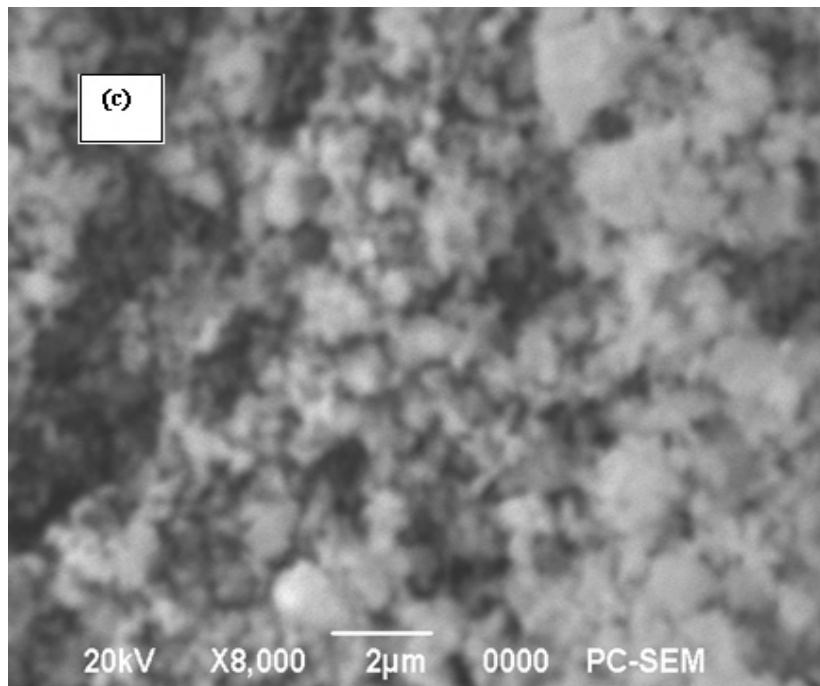


Figure III.18: Morphologie par MEB d'oxyde (c): $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

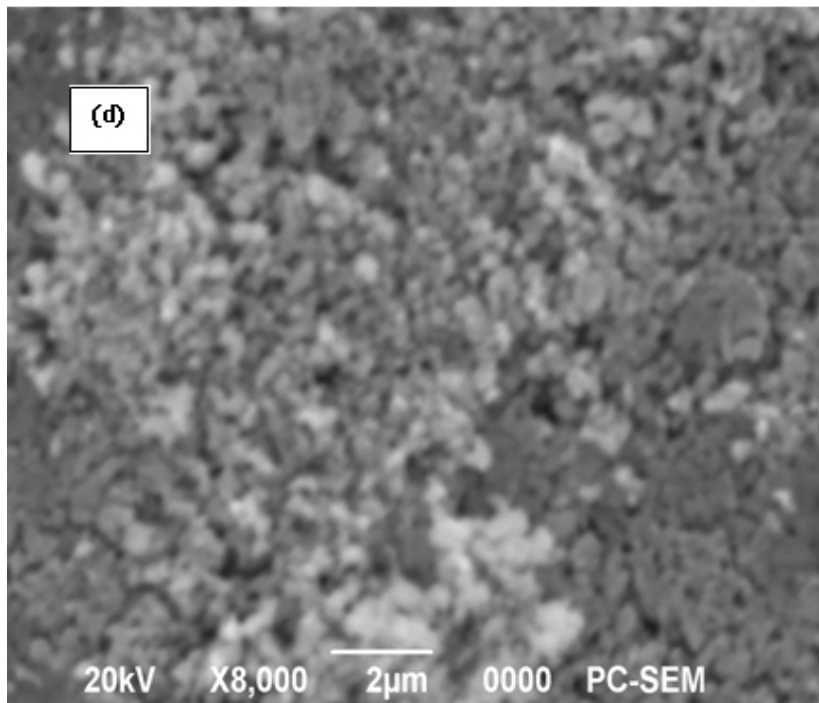


Figure III.19 : Morphologie par MEB d'oxyde (d) : $\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$

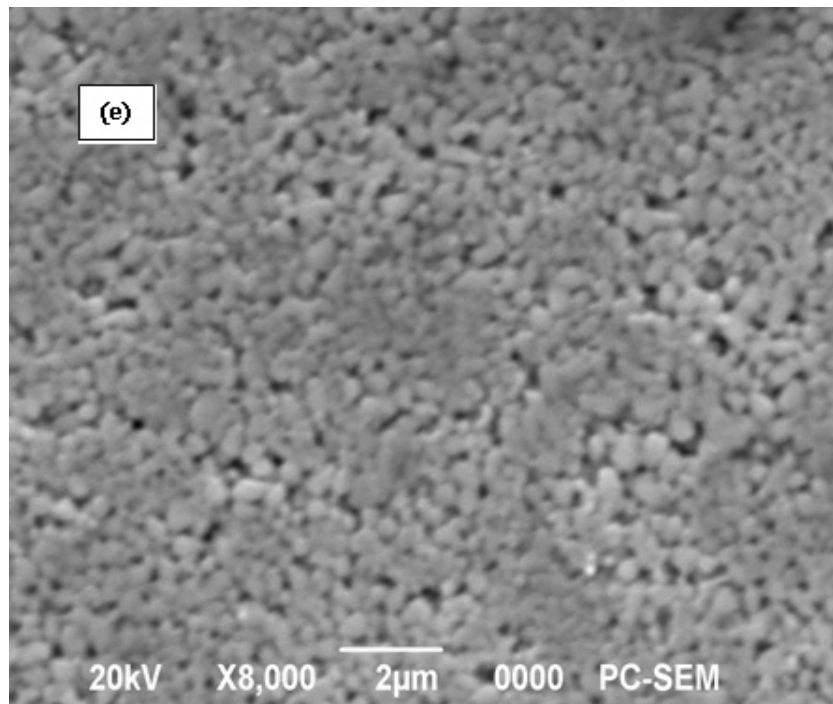


Figure III.20 : Morphologie par MEB d'oxyde (e): $\text{LaCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$

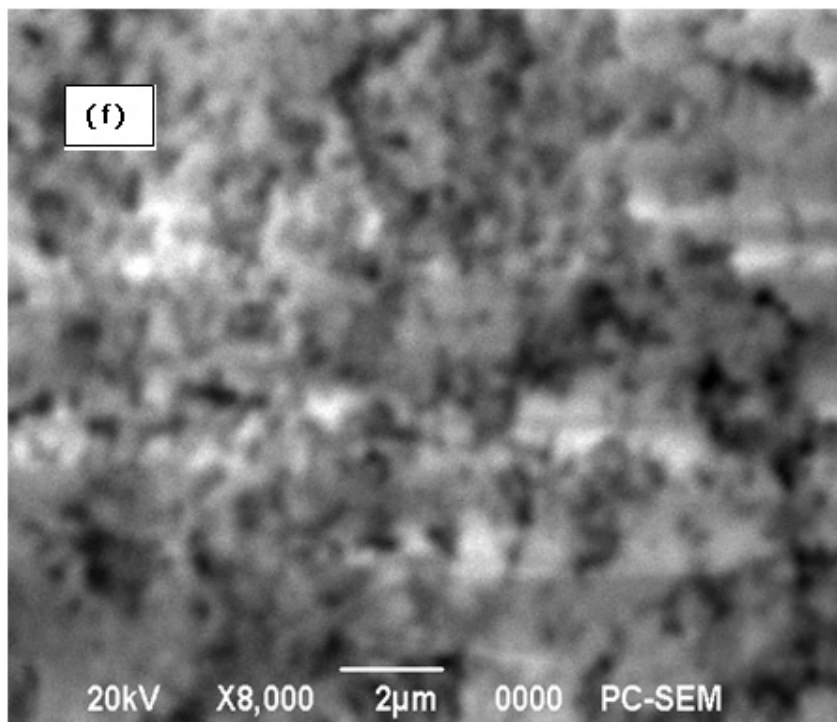


Figure III.21 : Morphologie par MEB d'oxyde (f) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

III. 4. Etude Electrochimique

L'électrocatalyse de l'électrode d'oxygène a été un sujet de grand intérêt en électrochimie pendant une longue période. L'évolution et à la réduction de l'oxygène électrochimique sont des processus les plus importants dans de nombreux dispositifs électrochimiques et des processus tels que les batteries de métal secondaire de l'air, l'électrolyse de l'eau, des piles à combustible, les cellules chlore-alcali, la synthèse chimique, électrolytique des métaux et des réactions de contre-électrode pour de nombreux procédés d'oxydation et de réduction [34].

Le principal obstacle à des processus aqueux efficaces est la surtension d'activation élevée, en particulier pour la réaction de réduction de l'oxygène (OER). Plusieurs composés organiques et inorganiques avec des complexités différentes ont été étudiés comme électrocatalyseurs pour cette réaction. Parmi les composés inorganiques, les oxydes mixtes complexes avec des structures de pérovskite ont été étudiés [35 - 37].

Les pérovskites oxydes ont montré une bonne activité électro catalytique et conditions requises technologiques favorables à électro catalyse [38]. Ils sont faciles à préparer, et à faible coût, présente peu de dégradation électrochimique et une faible pollution et sont recommandés pour une utilisation dans un milieu alcalin.

L'activité électrocatalytique d'oxyde dépend non seulement des propriétés de surface d'électrode [39], mais également sur l'emballage en vrac d'oxyde cationique et le procédé de préparation de l'électrode [40]. Les éléments de Cr (Chrome) et Co (Cobalt) sont des transitions métalliques à base d'oxydes mixtes de famille pérovskite, étant faible coût et actif, ont été considérés comme matériaux d'électrode prometteurs [41- 45] pour l'utilisation comme anodes dans l'électrolyse et cathodes dans les piles à combustible de l'eau alcaline et les piles à air en métal.

Il ya des propriétés critiques à considérer lors du choix d'un support électro catalyseur comprend sa conductivité électrique, de surface, macromorphologie, microstructure, résistance à la corrosion et le coût [46]. Le substrat de nickel répond à ces critères et est

souvent utilisé dans La littérature [47]. Études de polarisation dans des conditions potentiostatique ont été effectuées.

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une recherche expérimentale sur les propriétés électrochimique de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0.5$) et l'influence sur le mécanisme OER.

III.4.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [48]. Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $I = f(E)$ est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport I_f/I_c afin d'augmenter la sensibilité. I_f est le courant faradique associé aux processus d'oxydoréduction, I_c est le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique. Soit $I = I_f + I_c$ (contribution faradique et capacitive à l'interface électrode/solution).

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électrique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour oxydation et de réduction du composé. Les résultats de cette étude vont permettre de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH et méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

III.4.1.1. Effet de taux de cobalt sur la densité de courant

III.4.1.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)

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

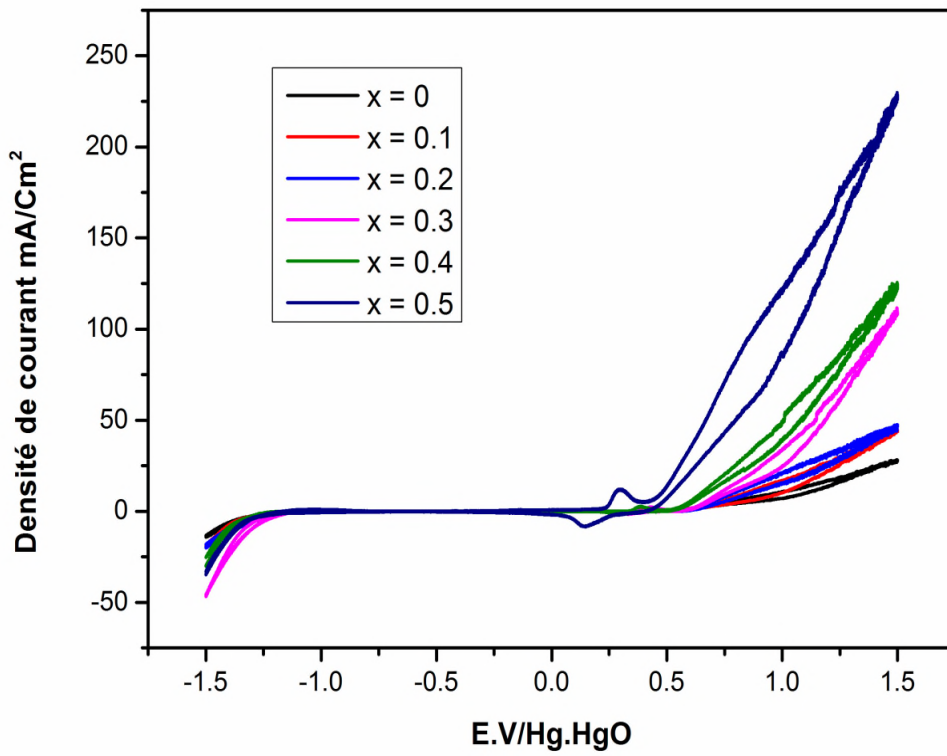


Figure III.12: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V = 10\text{mV/s}$

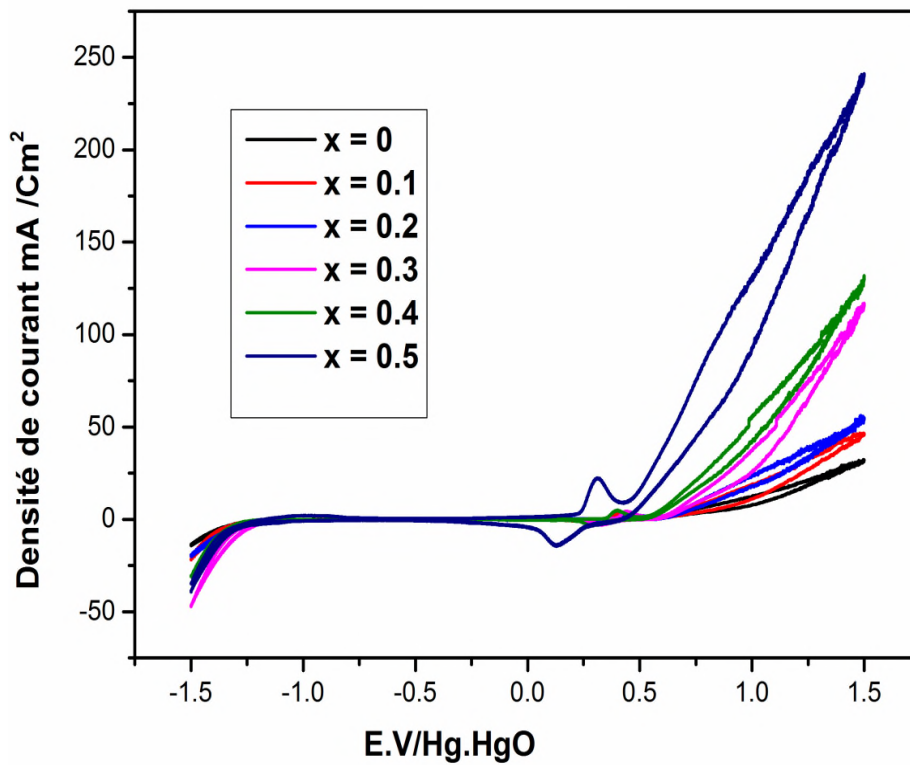


Figure III.13: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V = 20\text{mV/s}$

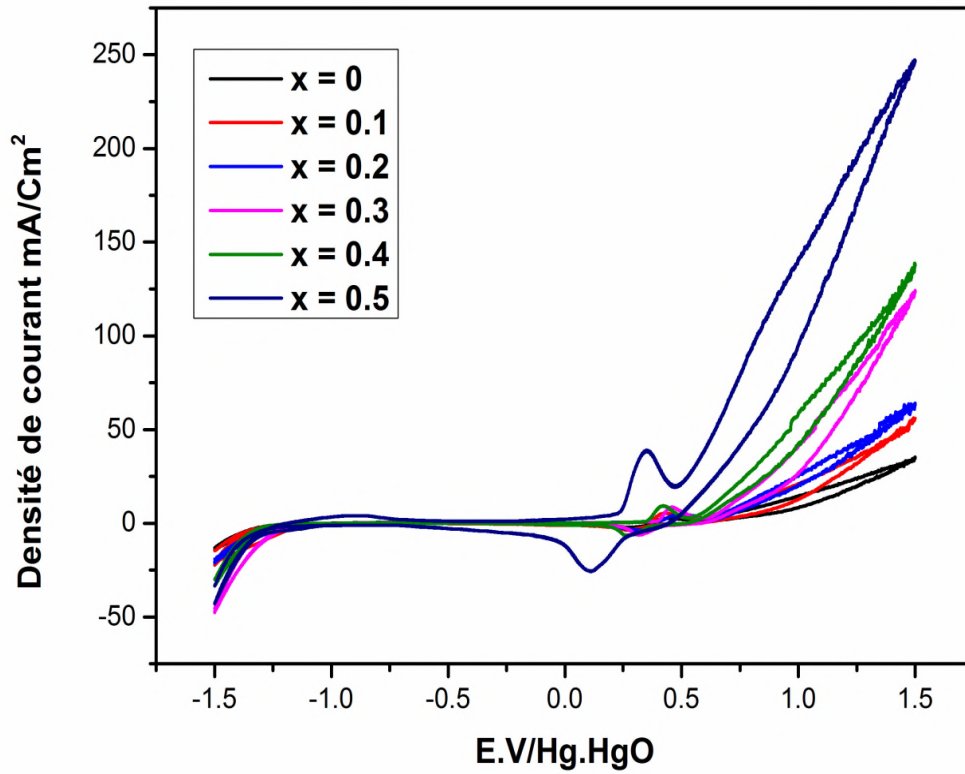


Figure III.14: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=50\text{mV/s}$

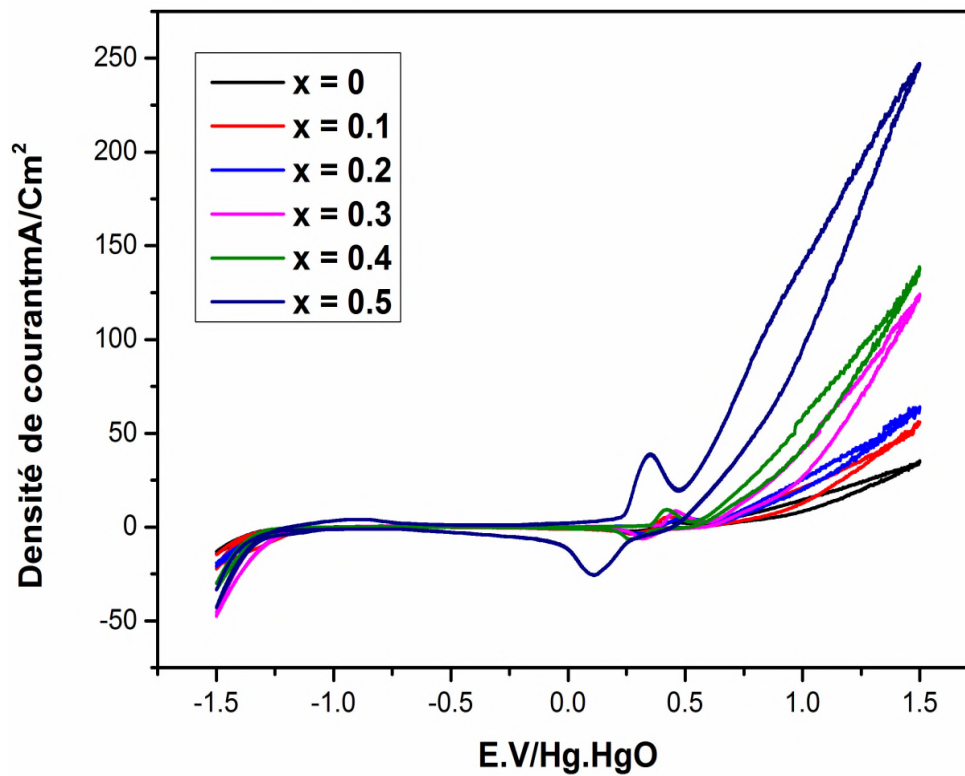


Figure III.15: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=100\text{mV/s}$

Les figures précédentes montrent les courbes intensité-potential cathodique et anodique de l'électrode à air avec différentes substitutions de cobalt ($0 \leq x \leq 0.5$). Les couches d'électrodes revêtues montrent une bonne adhérence. Le profil volta métrique est plutôt monotone, montrant une région de large plateau.

Il est clair que les électrodes de pérovskite enrobées présentent une large gamme de stabilité électrochimique et une dépendance de la composition de l'intensité du courant. Les réactions d'électrodes sur la surface des oxydes sous pression atmosphérique présentent de hauts courants, quand la teneur en cobalt augmente, est compatible avec l'augmentation de plus en plus des ions (Cr^{4+}) [49]. L'oxydation électrochimique correspond à la réaction (1) suivante :



III.4.1.1.1. Performances électrochimiques

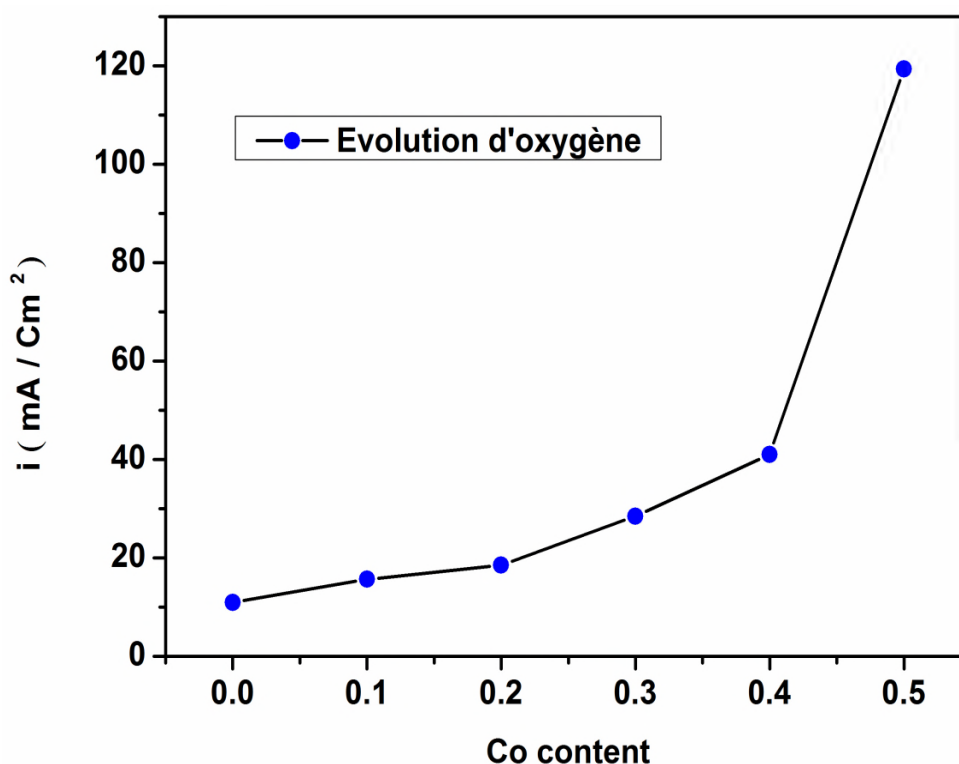


Figure III.16: La performance de l'électrode en fonction de la teneur en Co à

$E = + 0.9\text{V}$ dans un milieu KOH 1M

La tendance à des courants plus élevés, quand x augmente, est compatible avec l'augmentation des porteurs de charge. Les matériaux d'électrodes avec de grandes valeurs x (à savoir $0.3 \leq x \leq 0.5$) présentent simultanément une électro activité supérieure anodique et que ceux dont la teneur en cobalt plus petite ($0 \leq x \leq 0.2$). La performance de l'électrode la plus élevée est obtenue pour $x = 0.5$, voir (figure III.16) .

La réaction de dégagement d'oxygène présente un saut important pour $x = 0.5$, où la densité de courant de $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ est six fois supérieure à celle de LaCrO_3 . L'activité électro catalytique des oxydes pérovskite a été fortement influencée par les propriétés de la nature des ions de métaux de transition de site B et la concentration des porteurs de charge (Cr^{4+}).

Une tendance similaire a été trouvée pour des pérovskites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) synthétisées par le procédé sol-gel [50]. En effet, l'addition de cuivre a permis d'augmenter la densité de courant qui est environ six fois plus élevée pour $\text{LaCr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ que LaCrO_3 . Il est clair que, à haut niveau de dopage, l'échantillon a un meilleur comportement électrochimique dans l'évolution de l'oxygène.

III.4.1.1.2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

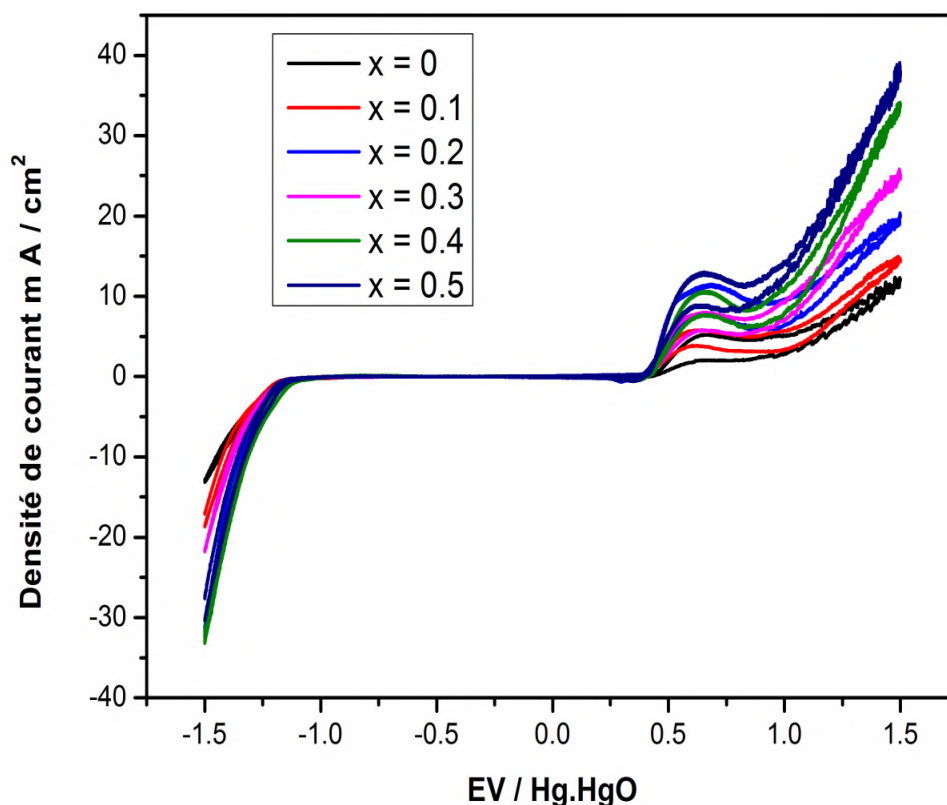


Figure III.17. Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=10\text{ mV/s}$

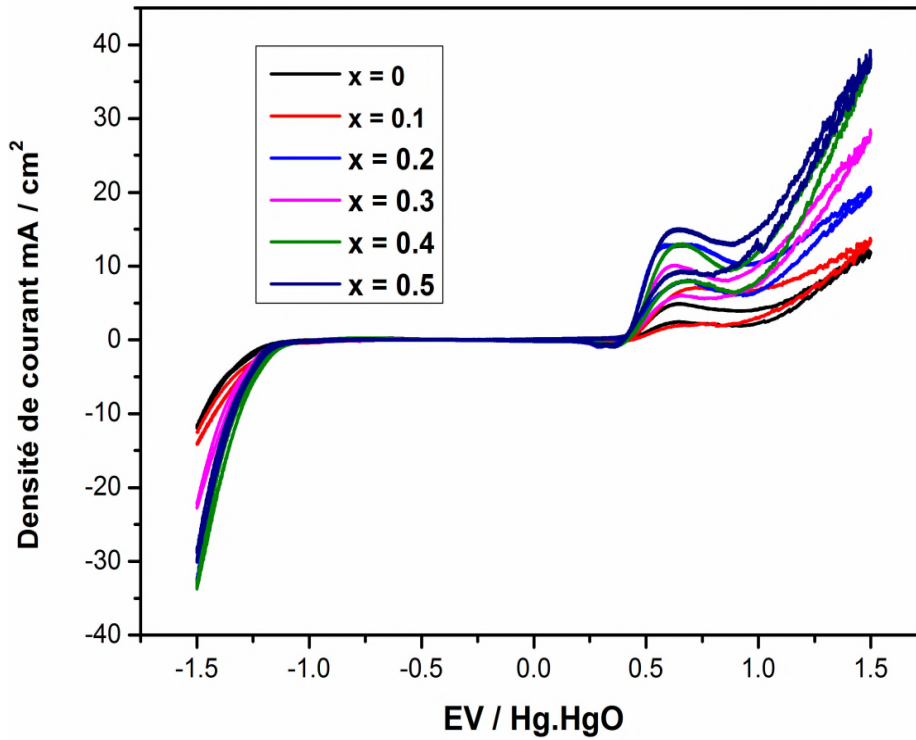


Figure III.18 : Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=20\text{ mV/s}$

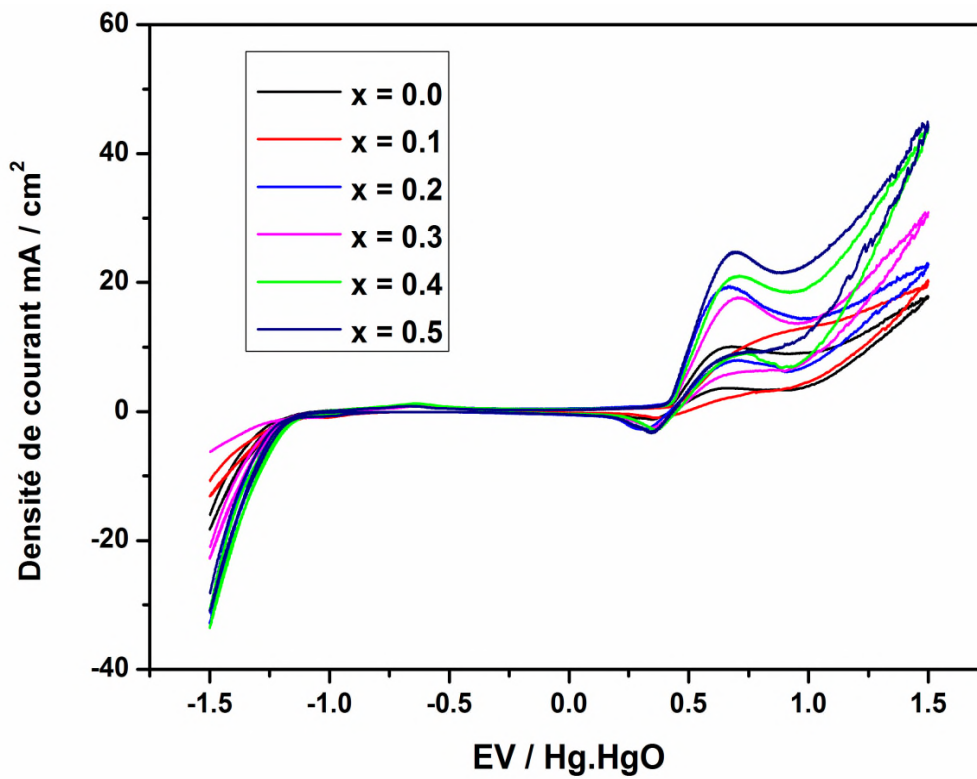


Figure III.19: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=50\text{ mV/s}$

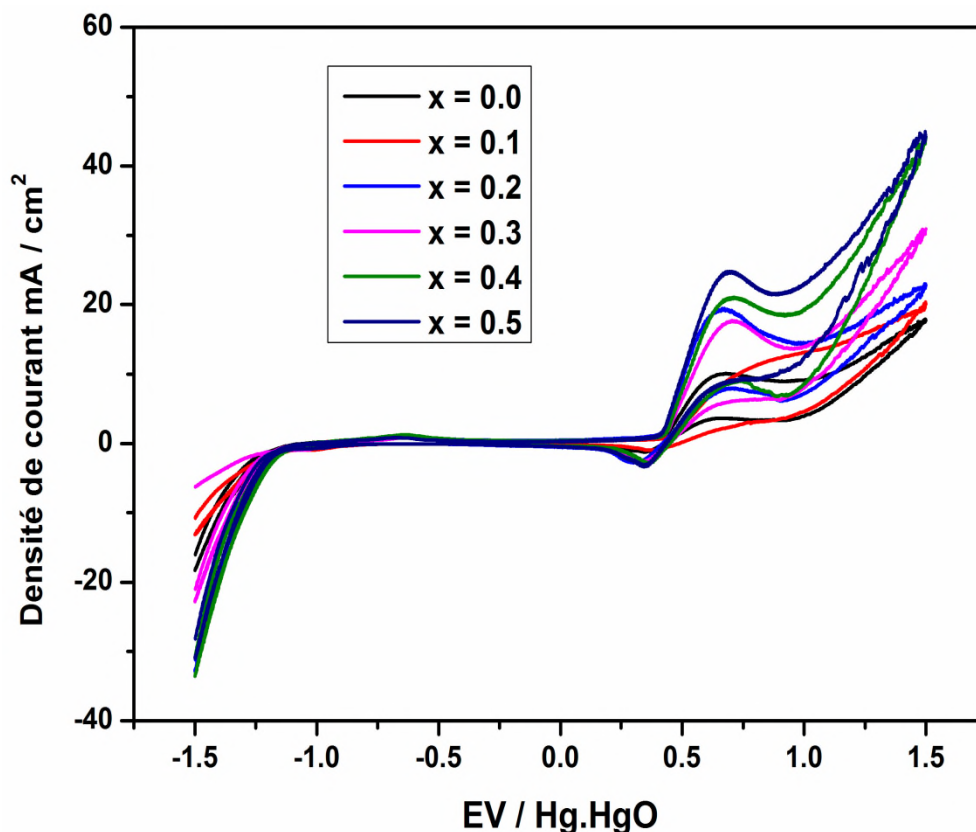


Figure III.20: Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=100\text{ mV/s}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus, montrent que l'addition de cobalt a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (cobalt) dans le sous réseau cationiques B 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 cobalt, 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 du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

III.4.1.2. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant

III.4.1.2.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)

Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.5$) dans le milieu KOH (1M) à diverses vitesses de balayage du potentiel.

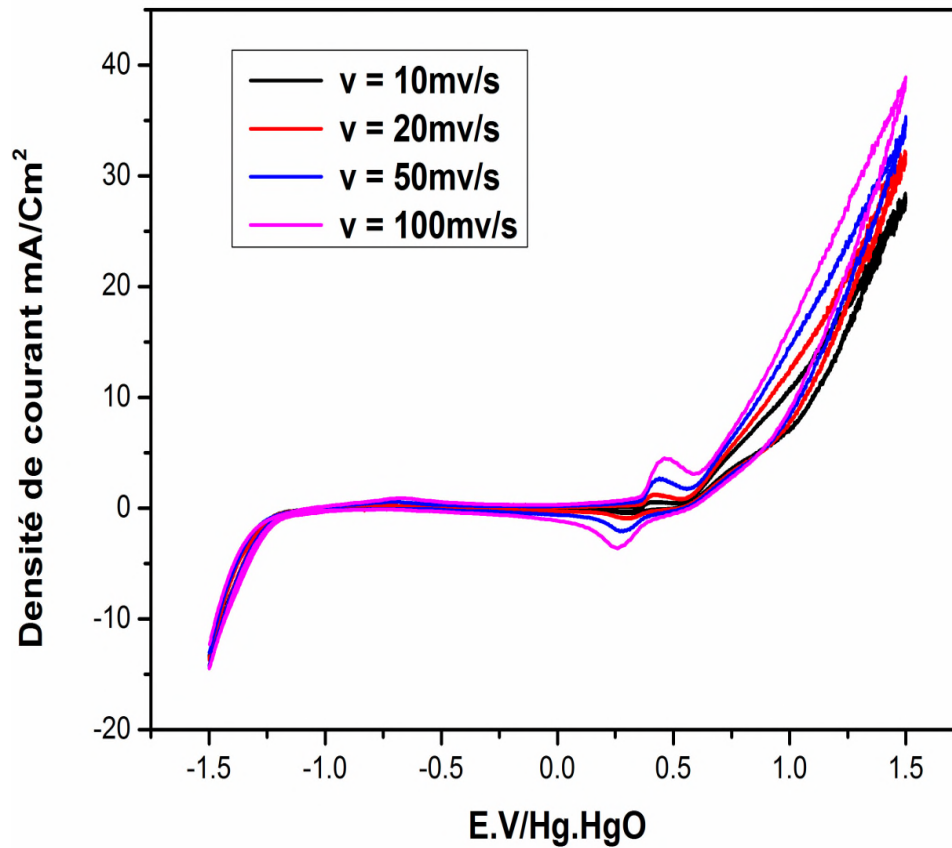


Figure III.21: Voltammogrammes de l'oxyde LaCrO₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M, T = 25°C

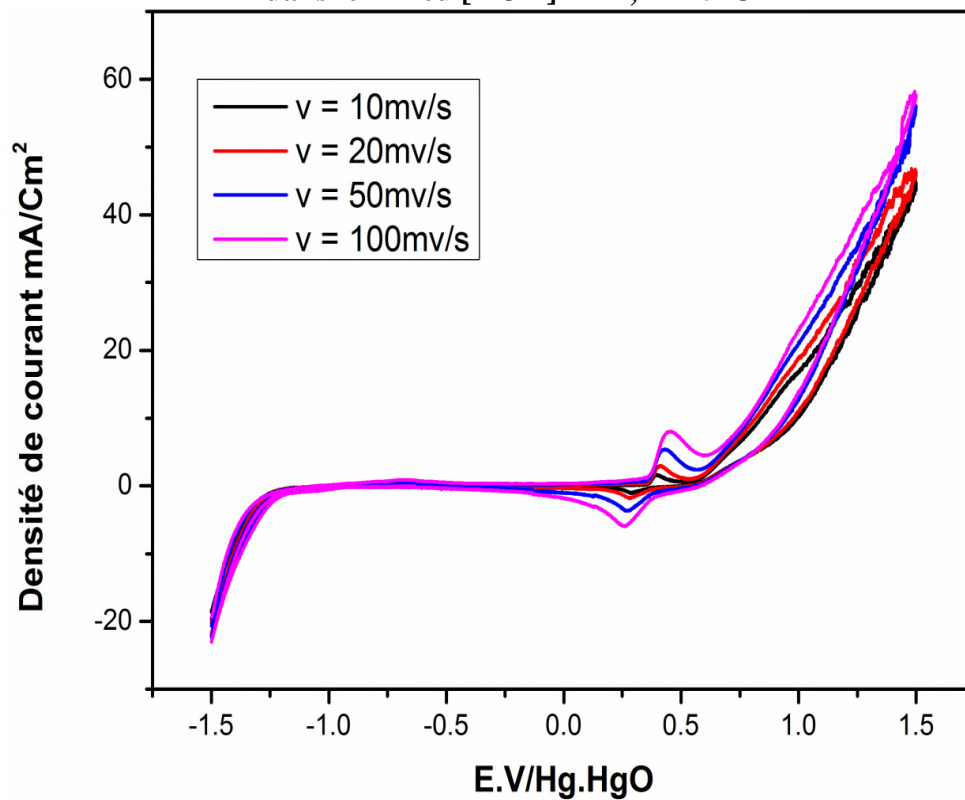


Figure III.22 : Voltammogrammes de l'oxyde LaCr_{0.9}Co_{0.1}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M, T = 25°C

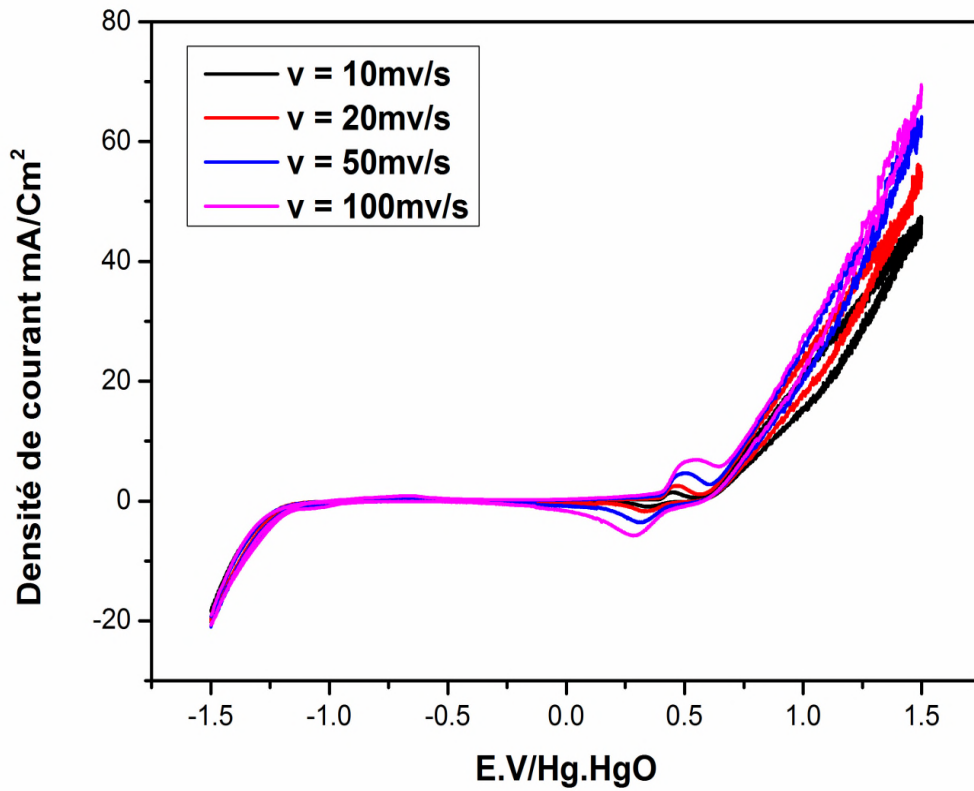


Figure III.23 : Voltammogrammes de l'oxyde La Cr_{0.8}Co_{0.2}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

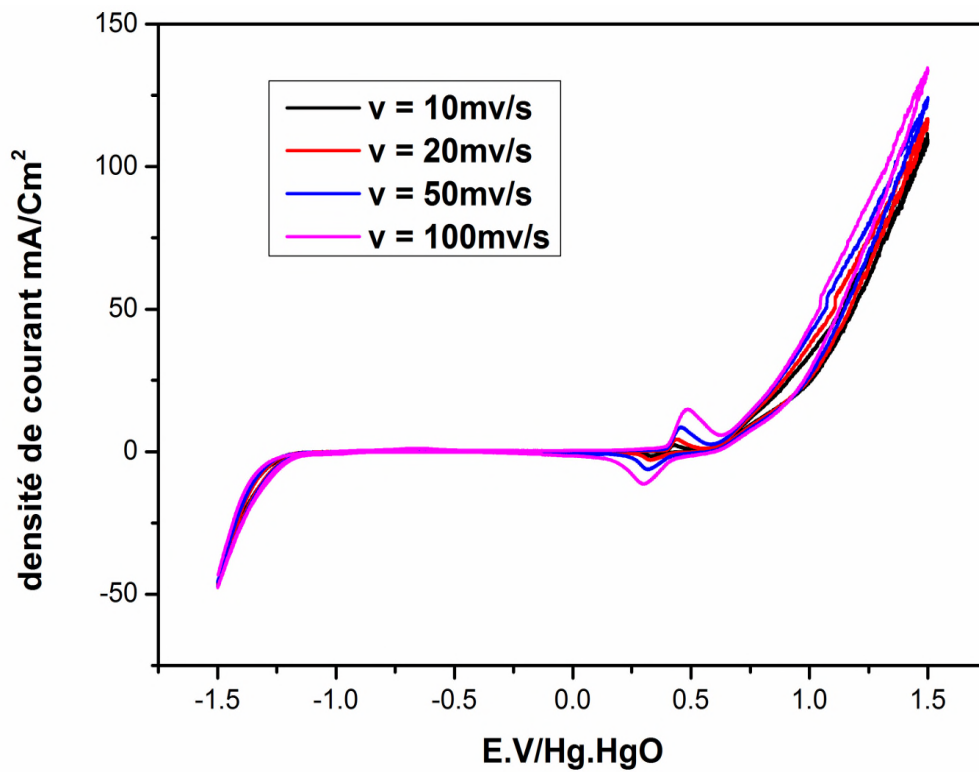


Figure III.24 : Voltammogrammes de l'oxyde La Cr_{0.7}Co_{0.3}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

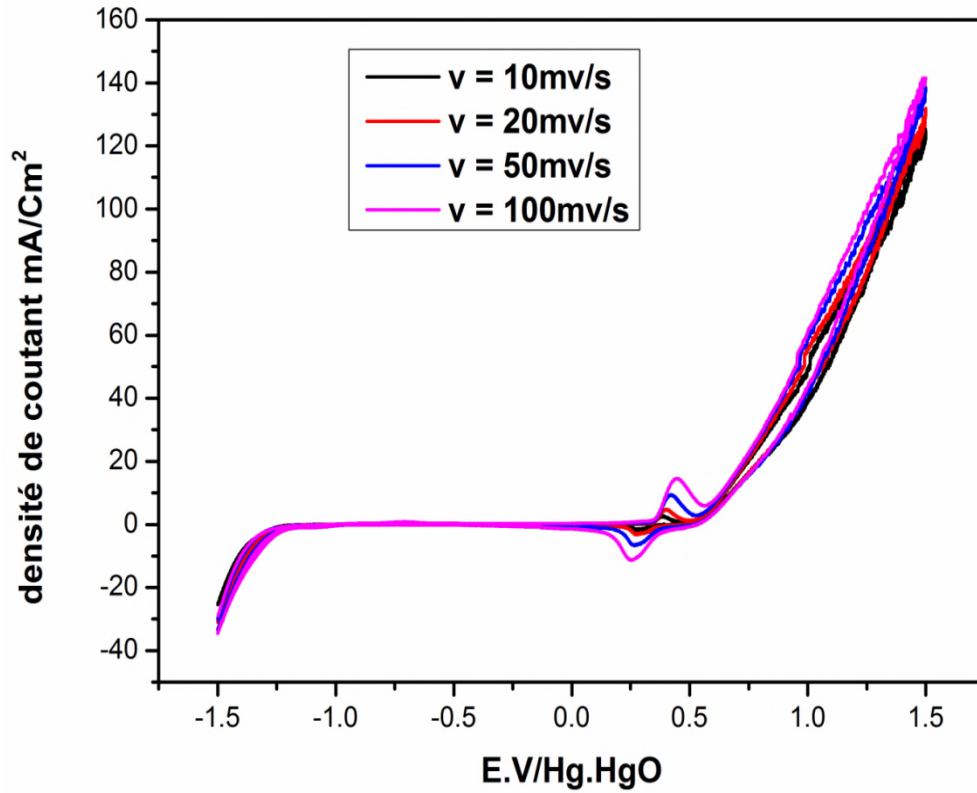


Figure III.25 : Voltammogrammes de l'oxyde La Cr_{0.6}Co_{0.4}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

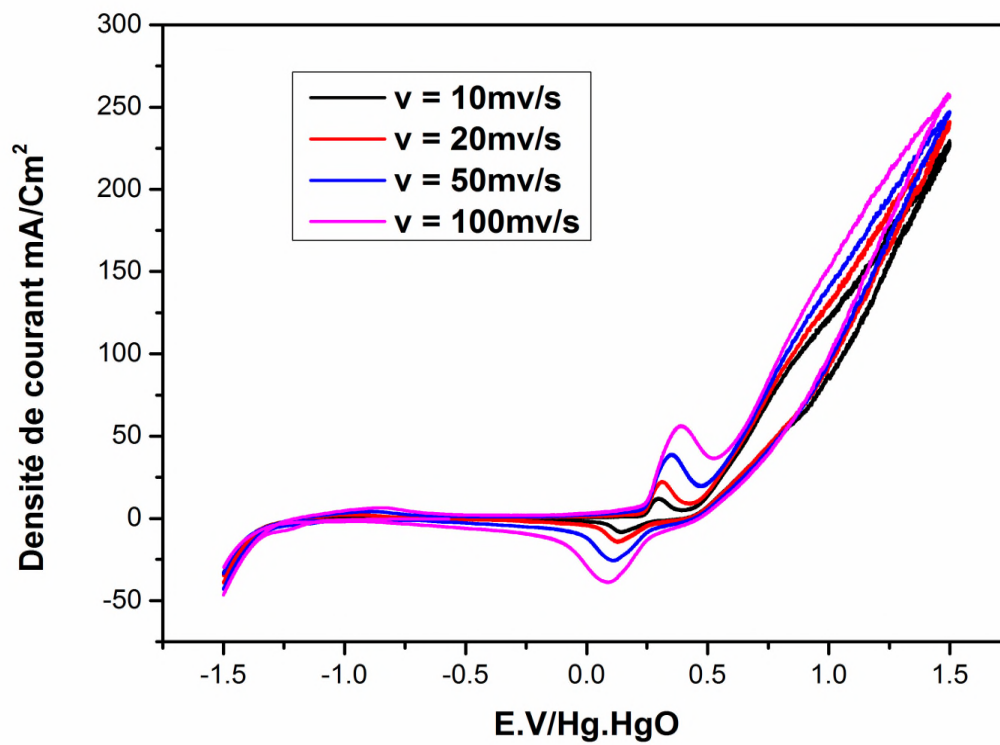


Figure III.26: Voltammogrammes de l'oxyde La Cr_{0.5}Co_{0.5}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à $400 \leq E_{Pa} \leq 600$ mV et l'autre cathodique correspondant à $350 \leq E_{Pc} \leq 450$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [51].

Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permet d'avancer que le processus en question est irréversible. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel [52]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

III.4.1.2. 2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

Les figures suivantes présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels : 10, 20, 50 et 100 mV/s.

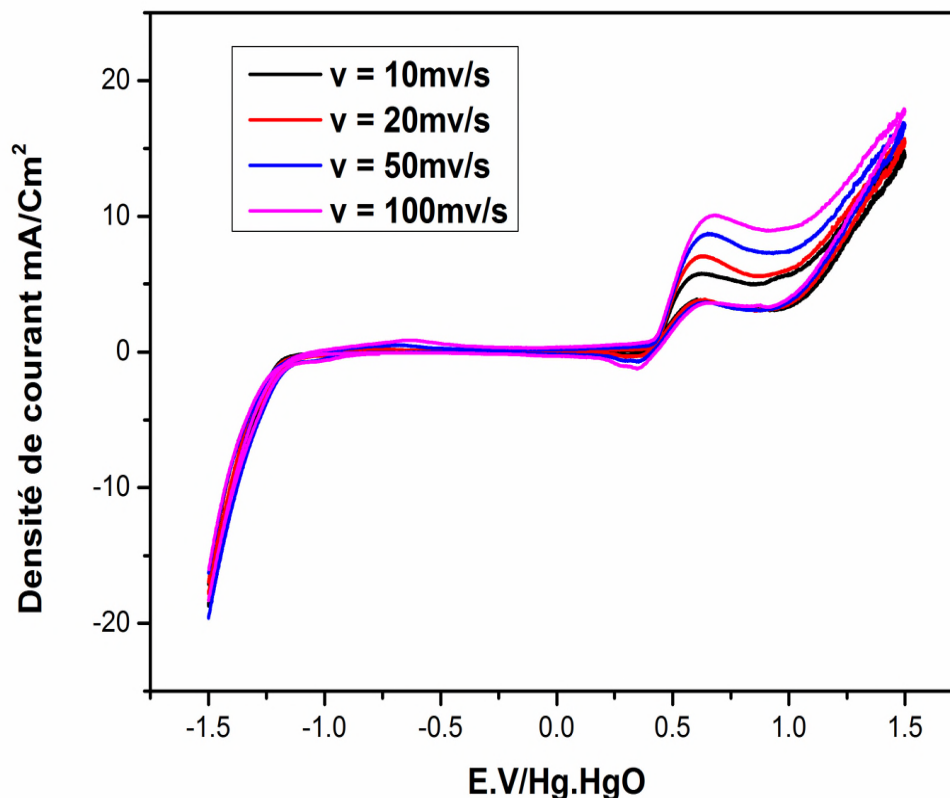


Figure III.27 : Voltammogrammes de l'oxyde LaCrO_3 à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

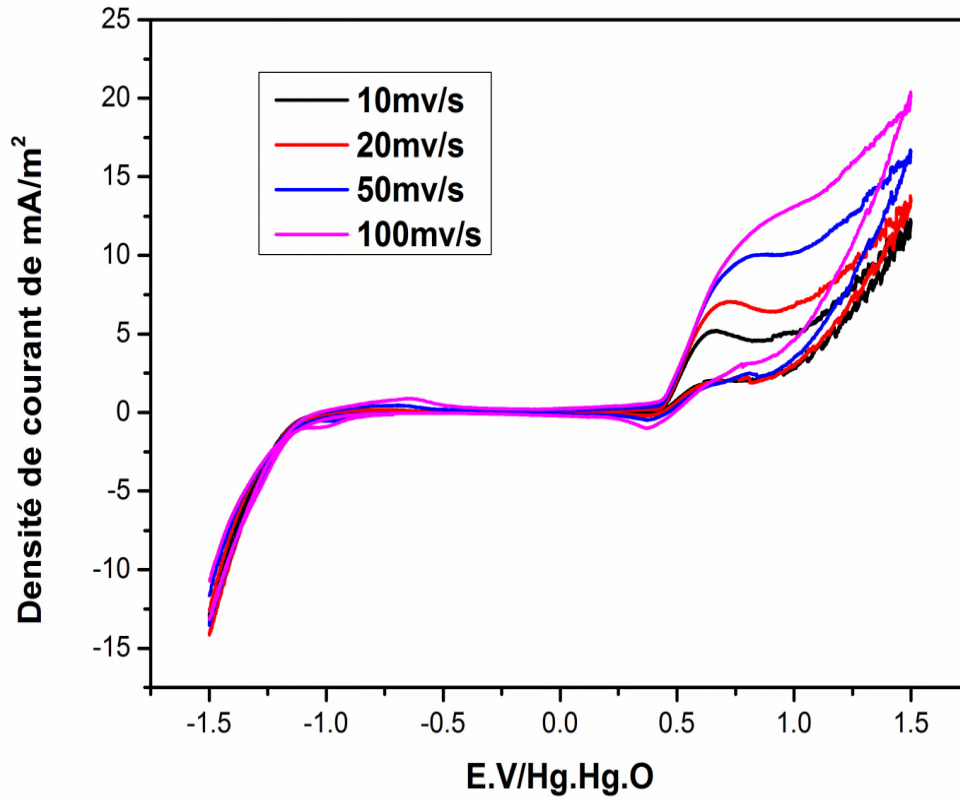


Figure III.28: Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

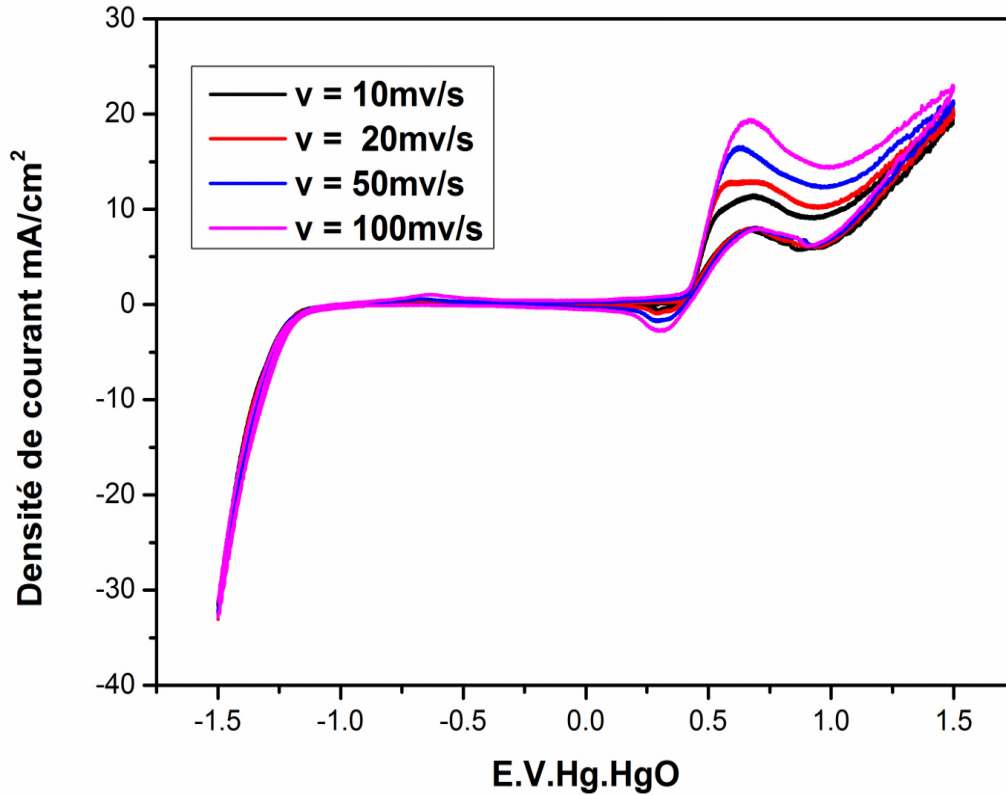


Figure III.29 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

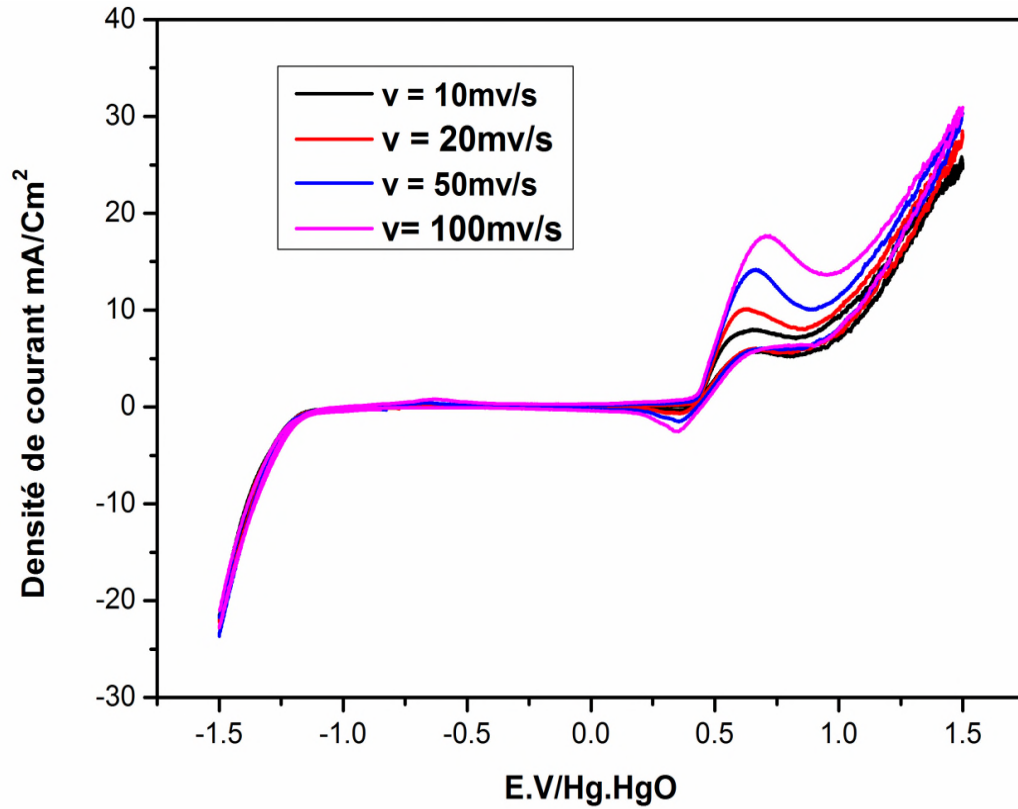


Figure III.30: Voltammogrammes de l'oxyde LaCr_{0.7}Co_{0.3}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le mélange [KOH] = 1M et [CH₃OH] = 1M

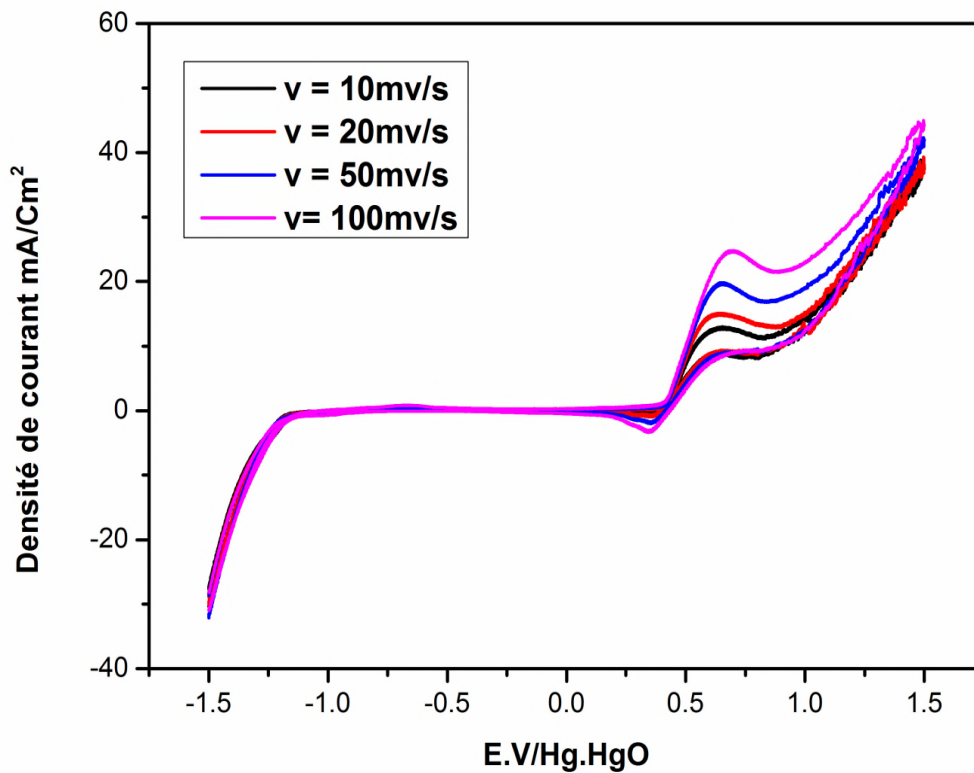


Figure III.31: Voltammogrammes de l'oxyde LaCr_{0.6}Co_{0.4}O₃ à différentes vitesses de balayage dans le mélange [KOH] = 1M et [CH₃OH] = 1M

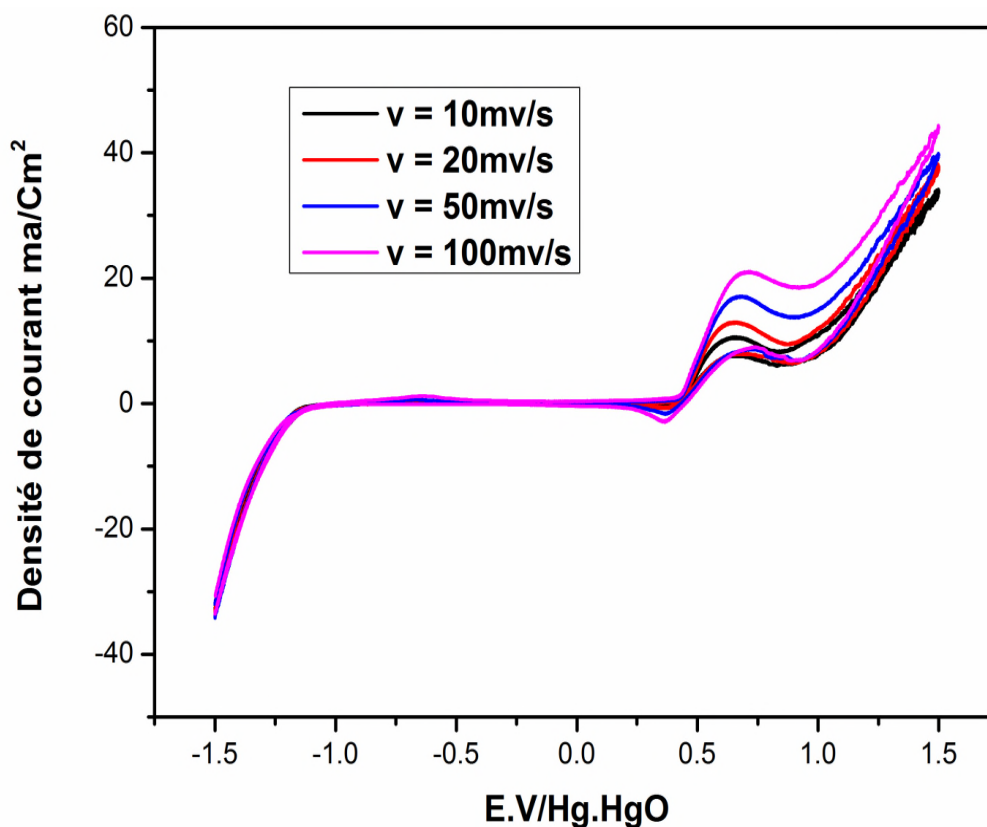


Figure III.32 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages aller et retour. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs de 0.4 – 0.6 V. Après la formation du pic correspondant à l'oxydation du méthanol, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage retour, 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 anodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [53].

Les Tableaux III .5 ci-dessous présentent la comparaison du pic de courant anodique et le potentiel de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes. Les données montrent que l'électrode $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

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

LaCrO ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.3641	8.5703	0.4349	0.6979	5.908
50	0.3616	7.71565	0.4299	0.6802	5.854
20	0.3439	6.8297	0.4248	0.6347	4.809
10	0.3338	6.05	0.4198	0.6120	3.855

LaCr _{0.9} Co _{0.1} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.4097	6.2203	0.4375	0.6853	5.854
50	0.392	5.7625	0.4349	0.6777	5.763
20	0.3869	4.69062	0.4324	0.6398	4.917
10	0.3768	4.29844	0.4242	0.6221	4.069

LaCr _{0.8} Co _{0.2} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.4046	13.0141	0.4312	0.8675	11.94
50	0.4021	12.3797	0.4287	0.8244	10.01
20	0.3894	12.0328	0.4287	0.7356	6.998
10	0.3844	10.5125	0.1139	0.6671	5.183

LaCr _{0.7} Co _{0.3} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.4033	21.26	0.4337	0.7254	17.9562
50	0.4008	21.08	0.4261	0.7178	17.9562
20	0.3982	16.65	0.4161	0.6519	12.71
10	0.3855	15.5453	0.4150	0.6493	10.54

LaCr _{0.6} Co _{0.4} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.3703	28.7766	0.4109	0.695	24.80
50	0.345	28.0265	0.4058	0.6925	12.74
20	0.3526	26.5422	0.355	0.6899	24.46
10	0.3424	25.4453	0.3108	0.6468	24.63

LaCr _{0.5} Co _{0.5} O ₃	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.2384	98.948	0.3703	1.235	46.06
50	0.2283	93.4063	0.3512	1.233	35.26
20	0.2181	88.198	0.3361	1.177	27.24
10	0.2156	82.802	0.3184	1.167	26.85

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

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

III.4. 3. Etude par chronoampérométrie

La stabilité de l'électrode $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a été étudiée par des mesures chronoampérométriques qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps.

L'application d'un potentiel constant dans le cas où 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 variations du courant de l'électrode avec le temps au cours de la polarisation anodique sont illustrés dans la figure III.33 pour $E=400$ mV/s et la figure III.34 pour $E=600$ mV appliqués durant 30 mn, 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).

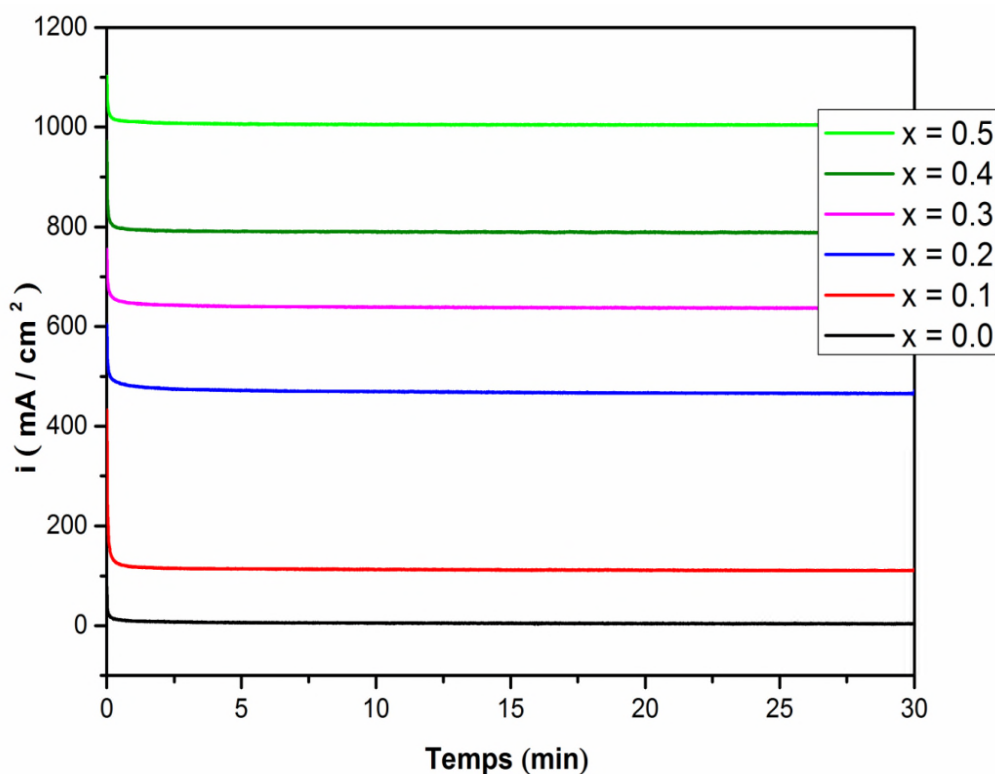


Figure III.33 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pendant 30mn dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 400$ mV

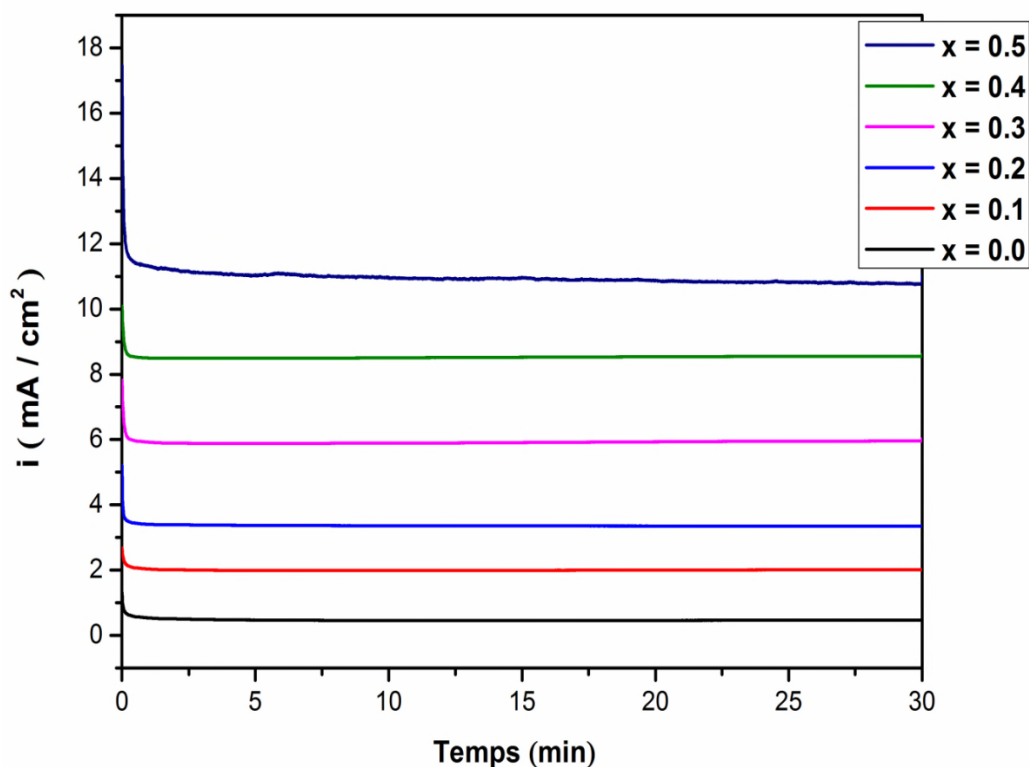


Figure III.34 : Chronoampérogrammes d'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pendant 30mn dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$.

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

Au cours de ces tests, une grande quantité d'un gaz se dégage en surface des électrodes et aucune dégradation de l'oxyde n'est observée. Cela indique que les électrodes sont stables au moins pendant 30 minutes.

L'activité de l'échantillon $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ est dans tous les cas la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

III.4.4. Énergie d'activation

L'influence de la température a également été étudiée sur le taux d'évolution d'oxygène de la réaction, les enthalpies standard électrochimiques d'activation ΔH_{el}° pour la réaction ont été estimées en mesurant les pentes des courbes d'Arrhenius.

III.4.4.1. Dans le milieu des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M) pour une vitesse 50 mv /s

Selon les figures III.35 et figure III.36 suivantes, on a présenté les courbes 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 ΔH_{el}° obtenues sont représentées dans le tableau III.6.

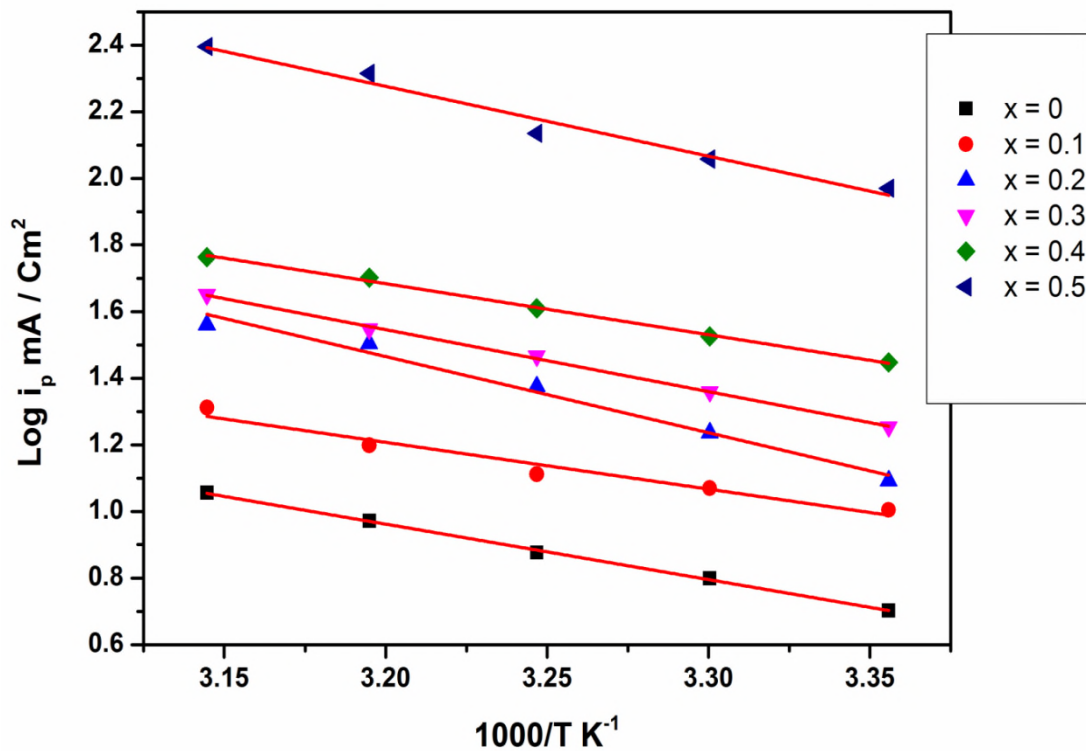


Figure III.35: Courbe de Log i_p en fonction $1000/T$ à différentes composition dans [KOH] =1M et $V_b=50\text{mV/s}$.

III.4.2.2. Dans le milieu des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M) pour une vitesse 100 mv /s

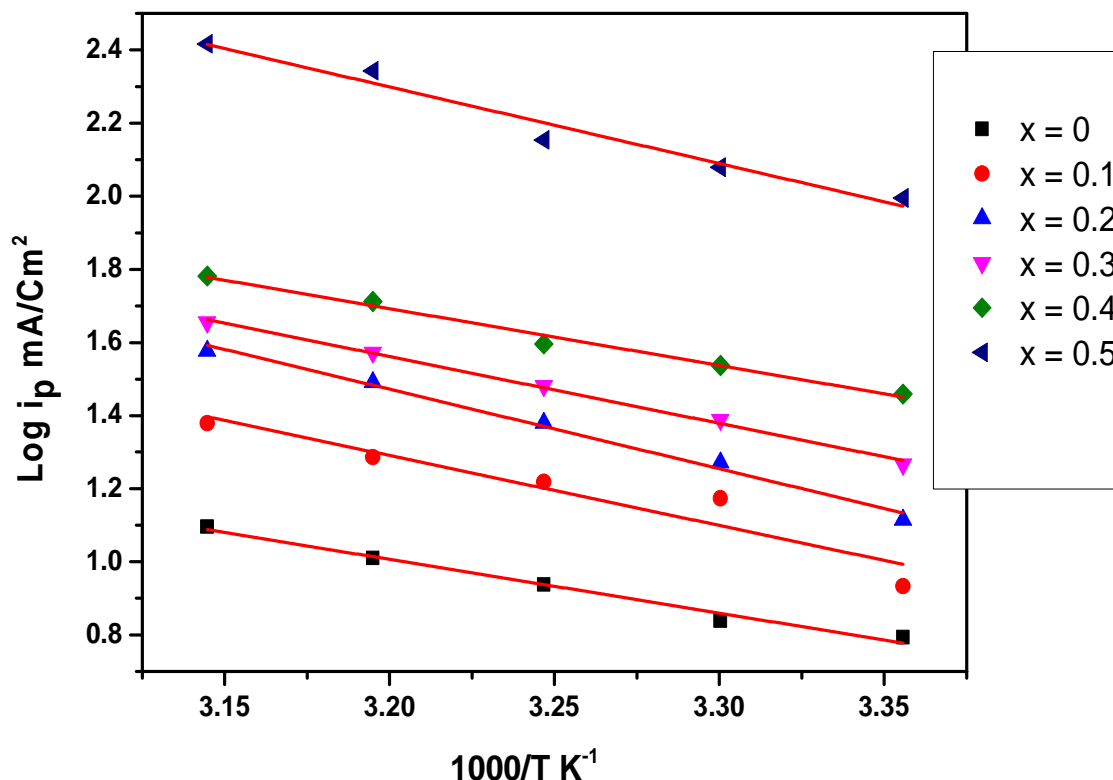


Figure III.36 : Courbe de Log i_p en fonction $1000/T$ à différentes composition dans $[KOH] = 1M$ et $V_b = 100mV/s$

Tableau III.6: Enthalpies standard électrochimiques d'activation ΔH_{el}°

Composition LaCr _{1-x} Co _x O ₃ (0 ≤ x ≤ 0.5)	ΔH_{el}° (KJ/mol)	
	KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)	
	V = 100 mv/s	V = 50mv/s
LaCrO ₃	55.458	43.76000737
LaCr _{0.9} Co _{0.1} O ₃	40.019	40.11091794
LaCr _{0.8} Co _{0.2} O ₃	36.58115	35.60763984
LaCr _{0.7} Co _{0.3} O ₃	29.706	31.85356954
LaCr _{0.6} Co _{0.4} O ₃	29.12685	29.31968682
LaCr _{0.5} Co _{0.5} O ₃	28.11919	26.8554089

D'après les figures obtenues on peut conclure que :

Le $\text{Log } i$ diminue de façon linéaire en augmentant la température avec une pente égale ($\Delta H_{el} / 2.3R$), ce résultat obtenu est en bon accord avec la Loi d'Arrhenius. L'augmentation du (Co) dopant est accompagnée par une augmentation de l'intensité électrique. Les résultats du tableau III.6 montrent que la substitution du chrome par le cobalt dans la matrice $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) modifie les propriétés catalytiques en faveur de la réaction d'évolution d'oxygène.

Références

- [1]. P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 2619 (2004)
- [2]. S. Bilger, G. Blab, R. Forthman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 1027, (1997)
- [3]. S. Biamino, C. Badini, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 3021, (2004)
- [4]. G. Silva, J. Santos, D. Martinelli, A. Pedrosa, M. de Souza, D. Melo, *J. Mater. Sci. Appl.* 1, 39, (2010)
- [5]. S.M. de Lima, J.M. Assaf, *J. Mater. Res.* 5, 329, (2002)
- [6]. Z.Q. Tian, W. Huang, Y. Liang, *Ceram. Int.* 10, 1016, (2008)
- [7]. S.K. Behera, P.K. Sahu, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, *J. Mater. Lett.* 58, 3710, (2004)
- [8]. S. Bhattacharyya, S.K. Pratihari, R.K. Sinha, R.C. Behera, R.I. Ganguly, *J. Mater. Lett.* 53, 425, (2002)
- [9]. P.R.N. Silva, A.B. Soares, *Ecl. Quim. Sao Paulo* 34, 31, (2009)
- [10]. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias, *J. Appl. Catal.* 327, 173, (2007)
- [11]. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez, Arias. *J. Appl. Catal.* 84, 457, (2008)
- [12]. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides* (Wiley, England, 1990)
- [13]. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, *J. Non-Cryst., Solids* 352, 3035, (2006)
- [14]. D.S. Melo, E.P. Marinho, L.E.B. Soledade, D.M.A. Melo, S.J.G. Lima, E. Longo, I.M.G. Santos, A.G. Souza, *J. Mater. Sci.* 43, 551, (2008)
- [15]. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, *Vibr. Spectrosc.* 28, 263, (2002)
- [16]. L. Djoudi, M. Omari, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 25, 796, (2015)
- [17]. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. J. Solid State Chem.* 18, 259, (1988)
- [18]. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press Inc, New York, 1990), p. 59
- [19]. B. Schrader, *Infrared Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (VCH, Weinheim, 1995)
- [20]. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751, (1976)
- [21]. L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, *Catal. Today* 85, 207–218, (2003)
- [22]. N. Escalona, S. Fuentealba, G. Pecchi, *Appl. Catal. A* 381, 253, (2010)
- [23]. G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, L.E. Cadus, *J. Mol. Catal. A* 158, 166, (2008)

- [24]. S.A. Howard, J. Yau, H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 1685, (1991)
- [25]. I.O. Troyanchuka, D.V. Karpinski *Г'a*, V.M. Dobryanski *Г'a*, Y.A. Fedotovab, H. Szymczakc, *J. Exp. Theor. Physics.* 100(6), 1121, (2005)
- [26]. N.A. Merino, B. Barbero, P. Ruiz, L.E. Cadu's, *J. Catal.* 240, 245, (2006)
- [27]. H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, A. Kienemann, *Appl. Catal. A* 180, 163, (1999)
- [28]. A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, *Solid State Ionics* 147, 1, (2002)
- [29]. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions* (Addison Wesley, Reading, 1978)
- [30]. A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, T. Lippert, *J. Chem. Mater.* 14, 1797 (2002)
- [31]. Z. Junwu, S. Xiaojie, W. Yanping, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude, *J. Rare Earths* 25, 601, (2007)
- [32]. G.B. Jung, T.J. Huang, M.H. Huang, C.L. Chang, *J. Mater. Sci.* 36, 5839, (2001)
- [33]. M. Diafi, M. Omari, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 51(6), 337, (2012)
- [34]. B. Marsan, N. Fradette and G. Beaudoin, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 7, (1992)
- [35]. S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Parts A and B*, Elsevier, New York, 1980, 1981.
- [36]. J.L. Gautier in A.J. Arvla and C.M. Marschoff (Eds.), *FECIC, Buenos Aires*, 1983, p. 442.
- [37]. E.J.M. O'Sullivan and E. Calvo in R.G. Compton (Ed.), *Electrode Kinetic Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 274.
- [38]. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 29, 1503, (1984)
- [39]. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 36, 225, (1991)
- [40]. A. Restovic, G. Poillerat, P. Chartier and J.L. Gautier, *Electrochim. Acta*, 39, 1579, (1994)
- [41]. S. Trasatti, in *Electrochemistry of Novel Materials*, ed. by J. Lipkowski, P.N. Ross (VCH, New York, 1994), p. 207
- [42]. L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M. Tascon, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, *Advances in Catalysis* (Academic Press, New York, (1989), p. 237
- [43]. E.J.M. O'Sullivan, E.J. Calvo, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, ed. by R.G. Compton (Elsevier, Amsterdam, 1987), p. 274
- [44]. H. Wendt, G. Imarisio, *J. Appl. Electrochem.* 18, 1 (1988)
- [45]. W. Li, X. Wang, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *J. Phys. Chem. B* 110, 15353 (2006)
- [46]. R.N. Singh, A. Singh, D. Mishra, Anindita, P. Chartier. *J. Power Sources* 185, 776

(2008)

[47]. B. Lal, M.K. Raghunandan, M. Gupta, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 723

(2005)

[48]. B.Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution* Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, p83 (1993)

[49]. A. Bonet, M. Bben, N. Travitzhy, P. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.* 99(3), 917, (2016)

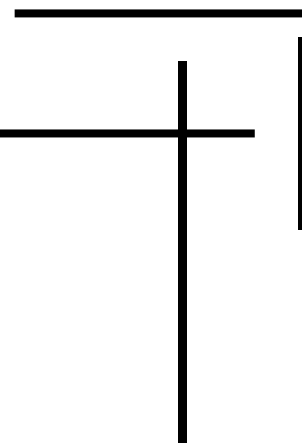
[50].K. Adaika, M. Omari, *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* 75, 298 (2015)

[51]. M. A. A berrahim, R.M.Abdelhameed, M.W.Khalil, *J.Power Sources*, 160, 134, (2004)

[52]. S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc*, 148 -142, (1995)

[53]. L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23, (2006)

Conclusion générale



Conclusion générale

Dans cette étude, l'objectif de notre travail était consacré à la synthèse par la méthode de Co précipitation, la caractérisation physicochimique et l'étude du comportement électrochimique, de quelques poudres ayant une structure pérovskite de formule générale $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.0 - 0.5$. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATG/ATD, FTIR, DRX, MEB, voltammétrie cyclique, chronoampérométrie). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD /ATG), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage de la forme complexe des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de $510\text{ }^\circ\text{C}$, de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.

Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.5$) réalisés, indiquent La bande de fréquence plus élevée d'environ 646 cm^{-1} a été affecté à la M-O étirement mode de vibration (possible La-O, Cr-O ou Co-O étirement fréquences vibrations), ce qui implique le mouvement interne d'un changement de M-O longueur de la liaison et de la basse bande de fréquence d'environ 450 cm^{-1} correspondant au mode de flexion qui est sensible à un changement de l'angle M-O-M liaison ($M = \text{Cr}$ ou Co). Ces deux bandes sont liées à l'environnement qui entoure l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

L'étude par diffraction des rayons X, nous révèlent que les échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) sont la structure de type pérovskite; par conséquent les principaux pics de diffraction peuvent être indexés dans orthorhombique (carte JCPDS 00-024-1016) et rhomboédrique (carte JCPDS 00-051-1589) systèmes dans les intervalles ($0 \leq x \leq 0,2$) et ($0,3 \leq x \leq 0,5$) respectivement.

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), nous révèle que les oxydes ($0 \leq x \leq 0.1$) présentant des distributions granulométriques étroites ($0.1 - 0.5\mu\text{m}$) et des répartitions granulométriques unimodales en nombre de particules on note aussi que la taille moyenne des particules d (0.5) comprise entre 0.138

μm à $0.171 \mu\text{m}$, , ainsi pour les différents échantillons étudiés ($0.2 \leq x \leq 0.5$) met en évidence deux populations c'est à dire bimodale dans une gamme de ($0.1 - 1 \mu\text{m}$), on note que la taille moyenne des particules d (0.5) égale à la valeur comprise entre $0.200 \mu\text{m}$ à $0.234 \mu\text{m}$

Les micrographies MEB des oxydes de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{CoO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) indiquent clairement que les particules échantillons sont presque de forme sphérique avec des tailles différentes ($0.35 - 1.19 \mu\text{m}$), ainsi les poudres sont partiellement agglomérée.

Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de $28,56$ à $59,77 \text{ nm}$, indiquant une diminution de la taille moyenne de cristallite de la substitution partielle de Cr par Co ($0 \leq x \leq 0,2$) dans le réseau pérovskite. Cette baisse étant plus marquée pour l'échantillon de $\text{LaCr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, contrairement dans l'intervalle ($0,3 \leq x \leq 0,5$) une augmentation marquée de la taille de cristallite moyenne a été observée.

D'autre part, l'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.5$) dans les deux milieux : la solution KOH (1M) et le mélange de solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V . Ces résultats montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.5$) ; ainsi que l'intensité des pics cathodiques et anodiques qui augmente lorsque la vitesse de balayage et /ou la teneur de cobalt augmente, dans les deux milieux étudiés. Ils ont confirmé que l'électrode $\text{LaCr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ a le meilleur comportement électrochimique pour la réaction de dégagement d'oxygène.

La stabilité chimique de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) a été étudiée en suivant la densité de courant en fonction du temps aux potentiels 400 et 600 mV par la chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en cobalt présente la meilleure activité catalytique ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique

Résumé

Les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), 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. pour déterminer l'effet de la substitution de chrome par le cobalt sur les propriétés de l'oxyde. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge, indiquent que la phase orthorhombique pure a été obtenue à 800°C dans l'intervalle ($0.0 \leq x \leq 0.2$) et aussi pour la phase rhomboédrique dans l'intervalle ($0.3 \leq x \leq 0.5$), La structure et la morphologie des échantillons sont caractérisés par des mesures MEB indiquent que les particules ont une forme presque sphérique et sont agglomérées. L'étude de comportement électrochimique montre que l'activité catalytique est fortement dépendante de la teneur en cobalt. Les meilleures performances ont été atteintes avec l'électrode $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

Mots clés: Oxydes pérovskites, Co-précipitation, diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract

Different precursor powders of lanthanum chromite doped with cobalt $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) have been synthesized by co precipitation method using metal nitrate salts as cation precursors and NaOH solution as the precipitating agent. After calcinations, its structural and surface characteristics have been examined by X-ray diffraction to confirm the formation of the pure perovskite phase. Fourier transform infrared, differential thermal analysis and thermo gravimetric analysis results indicate that the pure orthorhombic phase was obtained at temperature equal to $800\text{ }^\circ\text{C}$ in the range ($0.0 \leq x \leq 0.2$) and also for the rhombohedral phase in the range ($0.3 \leq x \leq 0.5$). The structure and morphology of the samples are characterized by SEM measurements indicating that the particles have nearly spherical shapes and are agglomerated. The study of electrochemical behavior shows that the electrode with large cobalt content has a better electrocatalytical activity.

Keywords: Perovskite , Co precipitation method, X-ray diffraction, electrochemical properties

ملخص

الأكاسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) من نوع البيروفسكيت تم تحضيرهم بطريقة الترسيب المشترك وذلك بإستعمال أملاح النترات للمعادن و محلول هيدروكسيد الصوديوم كمرسب من أجل تحديد أثر استبدال الكروم بالكوبالت على خصائص هذا الأكسيد, الفحص بواسطة إنعكاس الأشعة السينية, التحليل الحراري و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء يشير إلى تكون الطور النقي orthorhombique في درجة الحرارة 800 C° في المجال (0.2 $\leq x \leq 0.5$) أما في المجال ($0.3 \leq x \leq 0.5$) يظهر الطور النقي rhomboédrique. البنية المجهرية للعينات تم دراستها بواسطة المجهر الإلكتروني تظهر أن الجزيئات تقريبا كروية و متكتلة. دراسة السلوك الكهروكيميائية تؤكد أن النشاط التحفيزي يتأثر بشكل كبير مع زيادة تركيز الكوبالت. أفضل أداء تم التوصل إليه مع الإلكتروود هو $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

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

Résumé :

Les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), 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. pour déterminer l'effet de la substitution de chrome par le cobalt sur les propriétés de l'oxyde. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge, indiquent que la phase orthorhombique pure a été obtenue à 800°C dans l'intervalle ($0.0 \leq x \leq 0.2$) et aussi pour la phase rhomboédrique dans l'intervalle ($0.3 \leq x \leq 0.5$), La structure et la morphologie des échantillons sont caractérisés par des mesures MEB indiquent que les particules ont une forme presque sphérique et sont agglomérées. L'étude de comportement électrochimique montre que l'activité catalytique est fortement dépendante de la teneur en cobalt. Les meilleures performances ont été atteintes avec l'électrode $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

Mots clés: Oxydes pérovskites, Co-précipitation, diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

Different precursor powders of lanthanum chromite doped with cobalt $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) have been synthesized by co precipitation method using metal nitrate salts as cation precursors and NaOH solution as the precipitating agent. After calcinations, its structural and surface characteristics have been examined by X-ray diffraction to confirm the formation of the pure perovskite phase. Fourier transform infrared, differential thermal analysis and thermo gravimetric analysis results indicate that the pure orthorhombic phase was obtained at temperature equal to 800°C in the range ($0.0 \leq x \leq 0.2$) and also for the rhombohedral phase in the range ($0.3 \leq x \leq 0.5$). The structure and morphology of the samples are characterized by SEM measurements indicating that the particles have nearly spherical shapes and are agglomerated. The study of electrochemical behavior shows that the electrode with large cobalt content has a better electrocatalytic activity.

Keywords: Perovskite, Co precipitation method, X-ray diffraction, electrochemical properties

ملخص :

الأكاسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) من نوع البيروفسكيت تم تحضيرهم بطريقة الترسيب المشترك وذلك باستعمال أملاح النترات للمعادن و محلول هيدروكسيد الصوديوم كمرسب من أجل تحديد أثر استبدال الكروم بالكوبالت على خصائص هذا الأكسيد، الفحص بواسطة إنعكاس الأشعة السينية، التحليل الحراري و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء يشير إلى تكون الطور النقي orthorhombique في درجة الحرارة 800°C في المجال ($0 \leq x \leq 0.2$) أما في المجال ($0.3 \leq x \leq 0.5$) يظهر الطور النقي rhomboédrique. البنية المجهرية للعينات تم دراستها بواسطة المجهر الإلكتروني تظهر أن الجزيئات تقريبا كروية و متكتلة. دراسة السلوك الكهروكيميائية تؤكد أن النشاط التحفيزي يتأثر بشكل كبير مع زيادة تركيز الكوبالت. أفضل أداء تم التوصل إليه مع الإلكترود هو $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

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