

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



Ref:...

MEMOIRE

Présentée par

HALIOUCHE Abdelhak

Pour obtenir le diplôme de

Magister en chimie

Option : Chimie des Matériaux

-THEME-

**Effet de la substitution du potassium sur les
propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$**

devant la commission d'examen :

Mr. Barkat Djamel	Professeur, Université de Biskra	président
Mr. Belaidi Salah	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr. Omari Mahmoud	Professeur, Université de Biskra	Rapporteur

2014-2015

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire du département des sciences de la matière de l'université Mohamed Kheider de Biskra, et sous la direction du professeur Monsieur Omari Mahmoud, trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour l'aide efficace qu'il m'a apportée.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur BARKET Djamel, professeur de l'université de Biskra pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements à Monsieur BELAIDI Salah professeur de l'université de Mohamed Kheider de Biskra qui a accepté de faire partie du jury.

J'exprime, enfin, ma reconnaissance et toute ma sympathie à l'ensemble de l'équipe, chercheurs, personnel administratif et tous les membres du Laboratoire de chimie pour leurs aides .

Un grand merci à mes parents, mes sœurs, mes frères et tous mes amis.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	3
References.....	6
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	8
I Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite.....	10
I.1 Introduction	10
I.1.1 Structure pérovskite idéale	10
I.1.2 Pérovskite tétragonale	14
I.1.3 Pérovskite Rhomboédrique.....	15
I.1.4 Pérovskite Orthorhombique	16
I.1.5 Pérovskite monoclinique et triclinique	16
I.1.6 Polymorphisme	16
I.2 Aspects stoechiométriques de la structure pérovskite.....	17
I.3 Défauts dans la structure pérovskite	18
I.3.1 Description des défauts dans les cristaux	18
I.3.1.1 Défauts ponctuels	18
I.3.1.2 Association des défauts ponctuels.....	20
I.3.1.3 Représentations des défauts ponctuels.....	21
I.3.1.4 Mécanisme de la diffusion des défauts.....	22
II Applications des oxydes de type pérovskite (ABO ₃).....	24
II.1 Introduction	24
II.2 Principe de fonctionnement	24
II.2.1 Electrolyte	26
II.2.2 Les électrodes	27
II.2.2.1 La Cathode.....	27
II.2.2.2 L'Anode	30
III References	32
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	35
I Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	37
I.1 Introduction	37
I.2 Synthèse par réaction à l'état solide.....	37
I.3 Synthèse par voie sol-gel	38
I.4 La méthode de co-précipitation :.....	39
I.5 Microémulsion :	40
I.6 Synthèse par combustion :.....	41
I.7 Hydrolyse de flamme :	41

II	Méthodes de caractérisations	42
II.1	Analyse thermique	42
II.1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	42
II.1.2	Analyse thermique différentielle (ATD)	43
II.2	Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	43
II.2.1	Principe de fonctionnement	44
II.2.2	Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	46
II.2.3	Traitement d'un diagramme de diffraction x sur poudre (Fitting)	48
II.2.4	Méthode Rietveld	49
II.2.4.1	Protocole d'affinement	50
II.2.5	Loi de Debye-Scherrer	56
II.3	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	57
II.4	Analyse Granulométrique	58
II.5	Mesure de la texture	60
II.6	Microscopie Electronique à Balayage	64
III	Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé	66
III.1	Etude par voltammétrie cyclique à Balayage	66
III.1.1	Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:	71
III.2	Etude par Chronoampérométrie	71
	References	74
	Chapitre III: les propriétés physico-chimique d'oxyde $\text{La}_{x-1}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	76
I	Synthèse et caractérisation	78
I.1	Introduction	78
I.2	Préparation de l'oxyde $\text{La}_{x-1}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ par voie sol-gel	79
I.3	Caractérisation des poudres de $\text{La}_{x-1}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	81
I.3.1	Analyse thermique (A.T.G – A.T.G)	81
I.3.2	Analyses par diffraction des rayons X	83
I.3.2.1	Détermination des paramètres de maille	83
I.3.2.2	Détermination de la taille des cristallites	86
I.3.2.3	Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination	87
I.3.3	Spectroscopie Infrarouge	89
I.3.4	Analyse granulométrique	91
I.3.5	Conclusion	93
	References	95
II	Etude électrochimique	96
II.1	Introduction	96
II.2	Dispositif expérimental	97
II.2.1	Effet de la substitution du lanthane par le potassium sur la densité decourant...	108
II.2.2	Critères de discrimination entre les différents systèmes et	112
II.3	Etude par Chronoampérométrie :	113

II.4 Conclusion	115
Références.....	116
Conclusion générale	119

INTRODUCTION GENERALE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	3
References.....	6

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

citrate) [8]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [9].

La pérovskite $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et ces dérivés $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ont une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusions élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [4,10-13]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) ; aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.)[14-19]. A partir de ces références, les études intenses de base de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Toutefois la synthèse de la chromite de lanthane a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion.

Dans ce cadre, la préparation et l'étude des propriétés des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ qui en tant que matériau catalytique d'oxydation, nous a semblé très intéressantes.

Notre présent travail est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite.

- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) obtenus par la méthode sol gel Elle a été menée par analyse thermique, structurale, micro texture et des mesures électriques.

On a étudié le comportement électrochimique des oxydes dans les deux milieux suivants :

- Dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- Dans un mélange équimolaire comportant la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M) et une solution de méthanol CH_3OH (1M).
- Par voltamétrie cyclique, et chronoampérométrie.

References

1. S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
2. R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55.
3. N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal. B* 229 (2005) 459.
4. M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
5. G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 229.
6. K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3009.
7. F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezes, T. Hahn, H-G. Lintz, *Appl. Catal. B* 35(2002)175.
8. M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
9. K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
10. H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Physica B* 270 (1999) 325.
11. F. Borromand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hippert, *Solid State Ionics* 129 (2000) 251.

12. R.T. Baker, I.S. Metcalfe, Appl. Catal. A 126 (1995) 297.
13. M-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P-G.Menon, S-G.Jaras, Catal.Today 47 (1999) 73.
14. K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.
15. A.-L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power. Sourc.101 (2001) 259.
16. J.Sfeir, P.A.Buffet, P.Möckli, N.Xanthopoulos, J.Vanherle, J. Catal. A 202(2001) 229.
17. P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, J. Am. Ceram. Soc. 10 (2001) 2289.
18. J.W. Fergus, Solid State Ionics 171 (2004) 1.
19. S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 36

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

I	Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite.....	10
I.1	Introduction	10
I.1.1	Structure pérovskite idéale	10
I.1.2	Pérovskite tétragonale	14
I.1.3	Pérovskite Rhomboédrique.....	15
I.1.4	Pérovskite Orthorhombique	16
I.1.5	Pérovskite monoclinique et triclinique	16
I.1.6	Polymorphisme	16
I.2	Aspects stoechiométriques de la structure pérovskite.....	17
I.3	Défauts dans la structure pérovskite	18
I.3.1	Description des défauts dans les cristaux	18
I.3.1.1	Défauts ponctuels	18
I.3.1.2	Association des défauts ponctuels.....	20
I.3.1.3	Représentations des défauts ponctuels.....	21
I.3.1.4	Mécanisme de la diffusion des défauts.....	22
II	Applications des oxydes de type pérovskite (ABO ₃).....	24
II.1	Introduction	24
II.2	Principe de fonctionnement	24
II.2.1	Electrolyte	26
II.2.2	Les électrodes	27
II.2.2.1	La Cathode.....	27
II.2.2.2	L'Anode	30
III	References	32

I Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite

I.1 Introduction

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

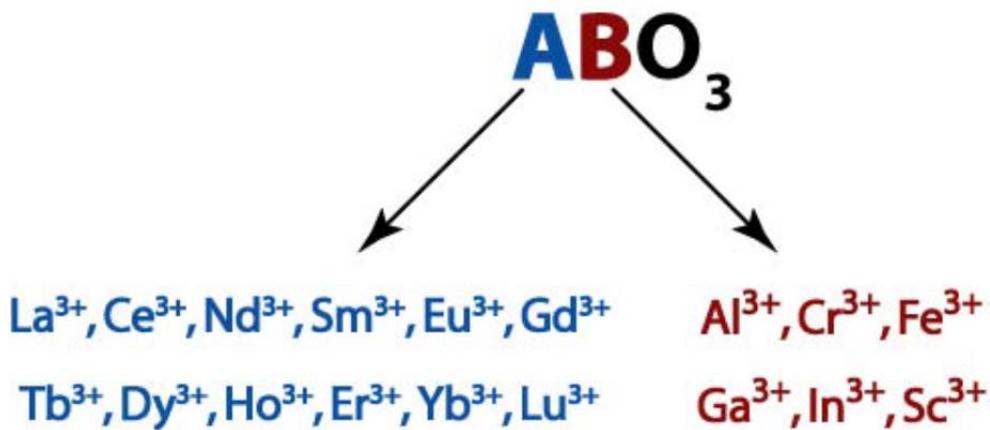
La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallochimie de ce type structural sera donnée.

I.1.1 Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la

formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène.



La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure I.1)

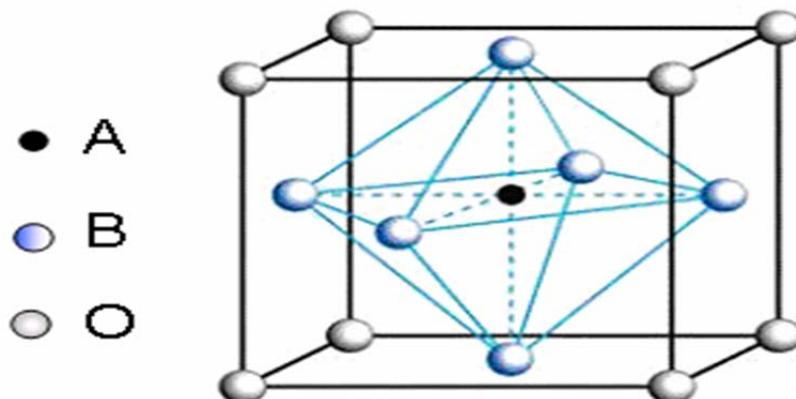


Figure I.1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites **A** et **B**, on distingue

1. Les structures **ABO₃** dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** : PbTiO₃, BaMnO₃, K₂NbO₆,...
2. Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** : La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃, PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O₃,

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie Pm3m sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles 7 présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement 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, c'est à dire suivant (figure I.2) :

Les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;

Les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,

Les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

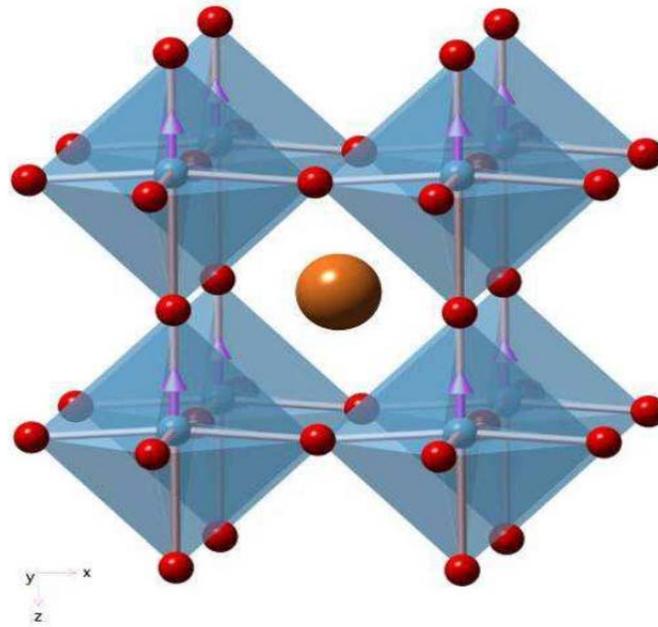


Figure I.2: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

- **Stabilité de la structure**

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [1] où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$. Dans ces cas-ci, la structure tort à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

I.1.2 Pérovskite tétraogonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraogonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [2].

I.1.3 Pérovskite Rhomboédrique

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

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co. Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

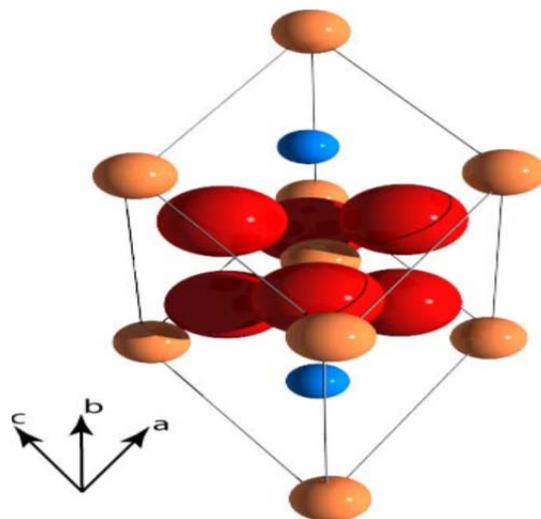


Figure I.3: la structure rhomboédrique

I.1.4 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [4].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [5], etc.

I.1.5 Pérovskite monoclinique et triclinique

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

I.1.6 Polymorphisme

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

d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

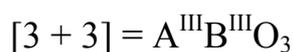
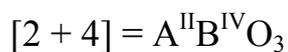
Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

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

I.2 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous

considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_9$, etc.....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.3 Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire

I.3.1 Description des défauts dans les cristaux

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

I.3.1.1 Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montres sur la figure I.3 :

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

- **Interstitiel** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti-site**: Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

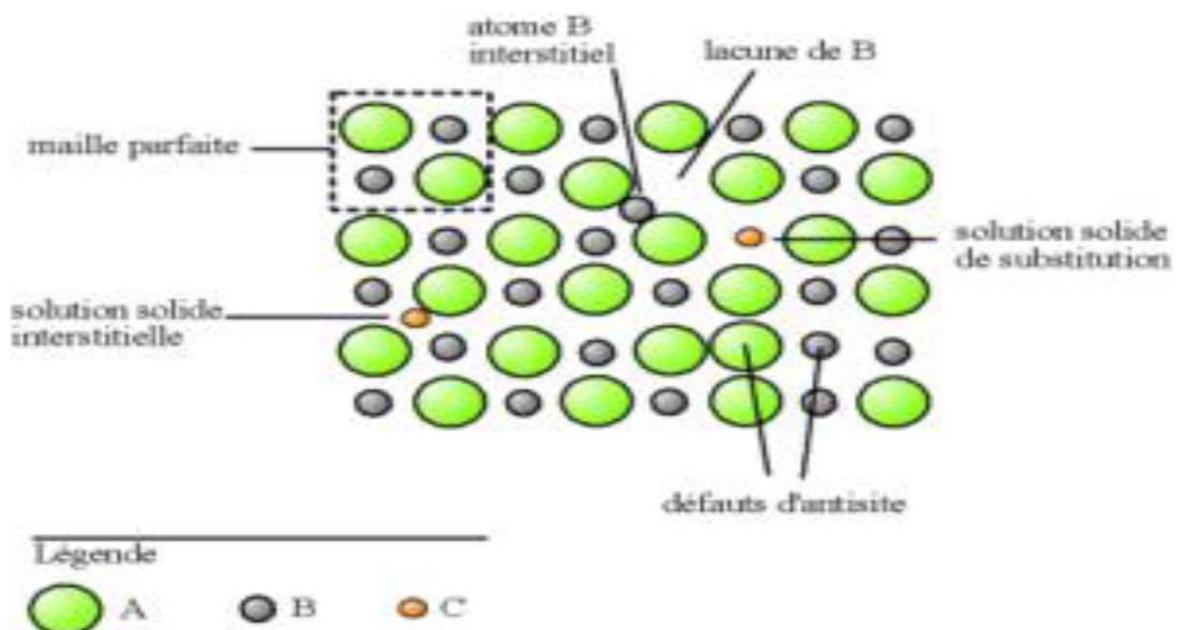


Figure I.4: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

I.3.1.2 Association des défauts ponctuels

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

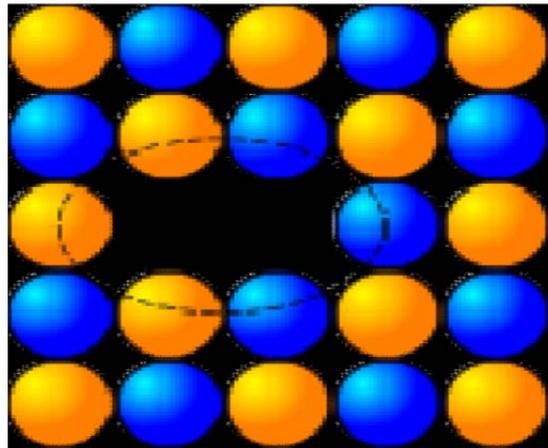


Figure I.5: image d'un défaut de Schottky (lacune)

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

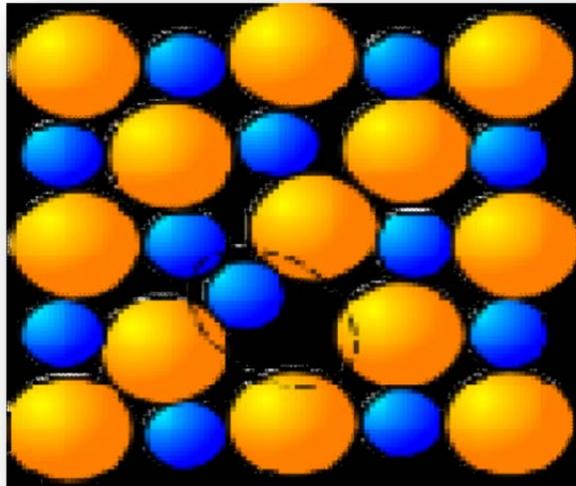


Figure I.6: image d'un défaut de Frenkel

- **Amas de défauts:** Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

I.3.1.3 Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kroger et Vink :

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_cY avec :

- **X** la nature chimique, « V » pour une lacune, « 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.

I.3.1.4 Mécanisme de la diffusion des défauts

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

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle.

II Applications des oxydes de type pérovskite (ABO₃)

II.1 Introduction

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



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

II.2 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un

oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I-8**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O^{2-} grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

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

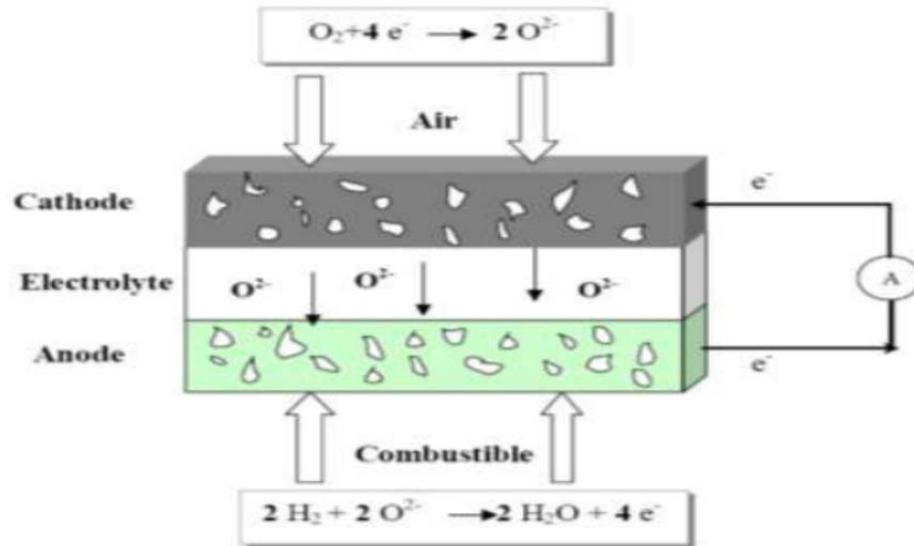


Figure I.8: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

II.2.1 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 les courts-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant:

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C .
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < P_{O_2} < 0.2 \text{ atm}$).

- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- Etre compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule.

II.2.2 Les électrodes

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

II.2.2.1 La Cathode

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



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



Où V_o^{\cdot} représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O_o^x un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

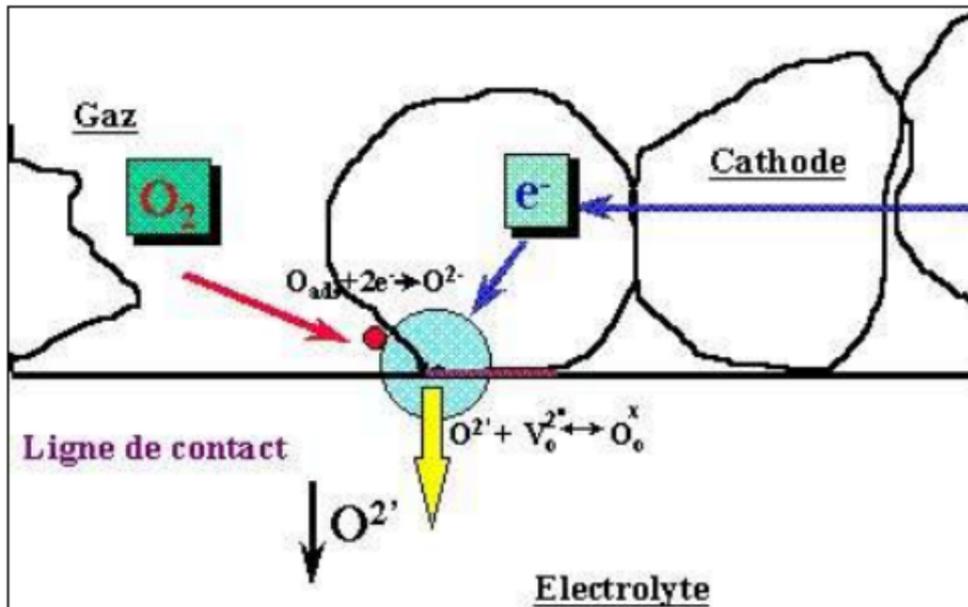


Figure I.10: Définition du Point triple (TPB).

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

- Avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$).
- Avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant.

- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les interdiffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limitée afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

Les oxydes à base de LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) présentent les meilleures caractéristiques. Mais afin d'améliorer leurs propriétés, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est le manganite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4) de structure pérovskite. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 1000°C . ses propriétés thermodynamiques sont proches de celles de YSZ avec des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme de $25\text{-}1100^\circ\text{C}$

Cependant la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température, Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple. Des matériaux à conductivité mixte comme LSC ou LSCF ont été développés pour des applications à plus

basse température d'utilisation. La dernière famille de matériaux, les nickelâtes de formule générale $\text{Ln}_2\text{MO}_4^{+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis à vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des pérovskites classiquement utilisées.

II.2.2.2 L'Anode

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

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

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm^{-1} .
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10-25 Pa.
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction.
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode.

Différents métaux ont été envisagés tels que Ni, Pt [19] ou Ru. Setoguchi et al. [20] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le Nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion ($\approx 1455^\circ\text{C}$) et son coefficient de dilatation thermique important ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte tel qu'YSZ. Pour remédier à toutes les exigences des matériaux d'anode, l'idée a été d'utiliser une phase métallique pour apporter une conduction électronique, ainsi qu'une phase céramique pour amener une conduction ionique, le tout restant dans un réseau poreux de manière à faciliter l'apport et l'évacuation des gaz. On appelle communément ces anodes des cermets (céramique - métallique).

L'utilisation d'un tel composite permet de s'affranchir de plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux classiques. En effet, la phase céramique est souvent composée du même matériau que l'électrolyte, et c'est très souvent ce matériau qui impose son coefficient de dilatation thermique lors du chauffage. Par ailleurs, chaque matériau apportant une contribution spécifique à la conduction, (le nickel apportant une conduction électronique de l'ordre de $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et l'électrolyte une conduction ionique élevée), on peut s'attendre par conséquent à de meilleures cinétiques d'électrode. Une contrepartie à ces avantages est une problématique de mise en forme de cette anode. En effet, outre le fait que les phases métalliques et céramiques ne doivent pas former de phase ternaire dégradant le fonctionnement de la pile, il est surtout difficile de faire cohabiter ensemble, métal, céramique et porosité.

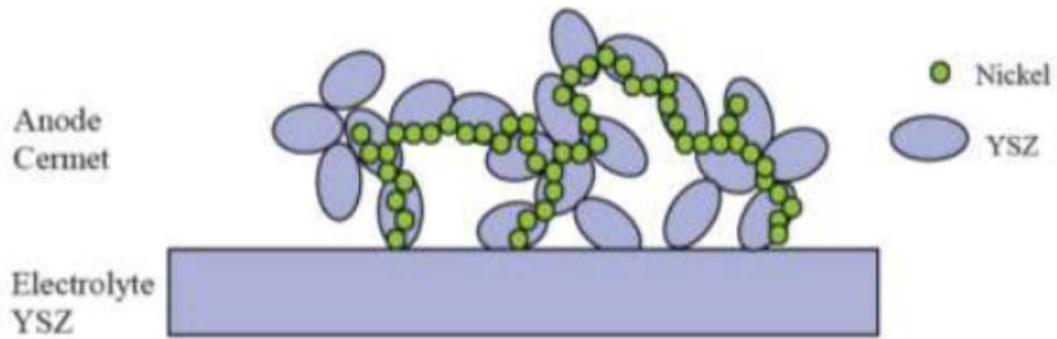


Figure I.11: Schéma d'un cermet poreux Ni - YSZ idéal

Chaque constituant a donc un rôle important. Le nickel est un bon électro-catalyseur d'oxydation de l'hydrogène et permet également un collectage du courant. Il est donc nécessaire que ce dernier percole sur toute la couche, pour obtenir les meilleures performances. YSZ joue également deux rôles : -il apporte les ions O^{2-} jusqu'au nickel pour réagir et - il permet également d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de l'électrolyte support. Pour optimiser la synthèse d'un tel composite, il est donc nécessaire de contrôler la quantité relative de chacun des composés, ainsi que la taille des grains qui sont mis en jeu. Comme explicité précédemment, la composition d'un cermet doit être contrôlée afin d'obtenir la percolation électrique de l'ensemble Ni - YSZ, tout en conservant une bonne conduction ionique. Diverses études ont été menées afin d'étudier la composition de ces cermets. Ainsi, il a été montré que pour obtenir une bonne percolation électrique, deux paramètres sont essentiels : la granulométrie ainsi que la quantité respective de chaque phase.

References

1. V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 (1926)
2. E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
3. P.M.Racah ,J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
4. S.Geller , E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
5. O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
6. Thèse de Messaoud BENAMIRA *Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.
7. Thèse C. Lalanne *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules*, Université Bordeaux 1, 2005.
8. Thèse A. Brisse , « *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite* », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.6 S.C.
9. Singhalet H. Iwahara, *SOFC III*, Pennington, USA, The Electrochemical Society Inc., PV 93-4, p.984,(1993).
10. K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333

11. G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2601
12. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *SSI* 3-4 (1981) 359
13. T. Schober, H.G. Bohn, *SSI* 127 (2000) 351-360
14. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI* 120 (1999) 51-60
15. W. Grover Coors, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 150
16. T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, *J. Power Sources* 71 (1998) 164
17. H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, *J. Electroceram.* 2 (1998) 119
18. K. Nomura, T. Takeuchi, S-I.Kamo, H.Kageyama, Y. Miyazaki, *SSI* 175 (2004) 553-555
19. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI* 120 (1999) 51-60
20. S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Otsoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125, (1993).

Chapitre II : Techniques expérimentales

Sommaire

I	Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	37
I.1	Introduction	37
I.2	Synthèse par réaction à l'état solide.....	37
I.3	Synthèse par voie sol-gel	38
I.4	La méthode de co-précipitation :.....	39
I.5	Microémulsion :	40
I.6	Synthèse par combustion :.....	41
I.7	Hydrolyse de flamme :	41
II	Méthodes de caractérisations	42
II.1	Analyse thermique	42
II.1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	42
II.1.2	Analyse thermique différentielle (ATD)	43
II.2	Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	43
II.2.1	Principe de fonctionnement	44
II.2.2	Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	46
II.2.3	Traitement d'un diagramme de diffraction x sur poudre (Fitting)	48
II.2.4	Méthode Rietveld.....	49
II.2.4.1	Protocole d'affinement	50
II.2.5	Loi de Debye-Scherrer	56
II.3	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	57
II.4	Analyse Granulométrique	58
II.5	Mesure de la texture	60
II.6	Microscopie Electronique à Balayage	64
III	Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé.....	66
III.1	Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	66
III.1.1	Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:.....	71
III.2	Etude par Chronoampérométrie.....	71
	References.....	74

I Méthodes de préparation des oxydes mixtes

I.1 Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Nous résumons dans ce qui suit les deux méthodes utilisées dans ce travail:

I.2 Synthèse par réaction à l'état solide

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

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

I.3 Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

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

brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C.

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

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

I.4 La méthode de co-précipitation :

La méthode de synthèse par co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite.

Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

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

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

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

I.5 Microémulsion :

Cette technique a été mise en œuvre par Ginnakas et Coll. Pour la préparation des pérovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 . Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure de d'hexadécyltriméthylammonium/butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajouté une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible (microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bi continue : Eb) Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage. Moins longue et d'une température plus basse.

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

I.6 Synthèse par combustion :

Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase pérovskite. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut être une phase pérovskite pure ou nécessiter une calcination supplémentaire.

I.7 Hydrolyse de flamme :

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formés ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode.

Les pérovskites obtenue par hydrolyse de flamme présentent des caractéristique intéressantes avec une aire spécifique moyenne d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et des phase cristallines pures .Ces composées sont préparées à partir de complexes citrates aqueux (ou autre complexant) qui sont vaporisés dans une flamme hydrogène / oxygène ($T=1600-1800^\circ\text{C}$) au centre de la flamme, temps de résidence : 3ms) .La poudre obtenue et ensuite collectée par précipitation électrostatique.

II Méthodes de caractérisations

II.1 Analyse thermique

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

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croit linéairement.

II.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

II.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

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



Figure II. 1: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X par des échantillons poly-cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés

structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

II.2.1 Principe de fonctionnement

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- Structure périodique du cristal.
- Nature électromagnétique des rayons X.

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous. En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme

f_e . f_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r) \int e^{iQ \cdot r} dv(r) \quad (\text{II.1})$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Ce phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougent autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient, pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp(-B_j (\sin\theta/\lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

Avec :

N_j : nombre d'atomes dans le réseau

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

$\exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2)$: transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

B_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$: phase des ondes diffusées avec:

x_j, y_j, z_j coordonnées réduites de l'atome j et hkl indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. Il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille. En pratique une difficulté majeure rend la résolution de structure plus laborieuse : seul le module du facteur de structure est accessible par l'expérience, la phase de F_{hkl} reste inconnue, c'est le problème de l'indétermination de phase.

II.2.2 Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

- Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier **ASTM** et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées.

- L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$.

Problème d'identification

Généralement, l'identification d'une phase à partir d'un spectre enregistré est relativement difficile. Ceci est dû principalement à :

1- Décalage des pics : le décalage des pics par rapport aux positions calculées crée des problèmes lors de l'identification, ce décalage a deux sources :

a - Zéro du goniomètre : qui résulte d'un mauvais réglage de l'appareil alors que les appareils actuels sont stables et n'ont pas besoin d'être réglés, le décalage résultant étant uniforme.

b - Hauteur de l'échantillon : pour un diffractomètre de Bragg-Brentano si la surface de l'échantillon ne se trouve pas à un niveau bien précis (surface de référence) l'angle de déviation du faisceau diffère de l'angle calculé, les pics seront donc décalés d'un écart qui est fonction de θ (décalage non uniforme).

2- Les contraintes : qui sont des forces internes de la matière, elles induisent des déformations de la maille cristalline et donc un décalage dans

la position des pics induits par ces contraintes, on peut déduire l'état de contraintes de l'échantillon.

a- Variation des hauteurs des pics : ce phénomène ne gêne en général l'identification d'une phase que lorsqu'il conduit à la disparition de certains pics.

b- Existence ou formation de phases en très petites quantités : qui conduit à la génération des très petits pics dans le diffractogramme souvent noyés dans le bruit de fond.

II.2.3 Traitement d'un diagramme de diffraction x sur poudre (Fitting)

Le fitting est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés :

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.

- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée de Rietveld [6-7]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

II.2.4 Méthode Rietveld

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction de rayons X par des solides cristallisés sous forme poly-cristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présente un faisceau monochromatique de rayons X une incidence θ compatible avec la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta .$$

Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H.M.Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons (suivi par les rayons X).

Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement de

moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition de nouvelles sources synchrotron rendent possible les déterminations structurales ab initio, à partir de données obtenues sur poudre.

II.2.4.1 Protocole d'affinement

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur un diffractomètre D8-Avance de la société Bruker-Siemens opérant en géométrie Bragg-Brentano.

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- La position des raies
- L'intensité des raies
- La forme des raies
- Le fond continu

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffractions avec des raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'adsorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible (utilisation d'un tamis de 20 microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut opérer une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

1- Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg)

2- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode de moindres carrés (programme CELREF)

3-Affinement du profil total :

Cet affinement du profil est réalisé avec le programme Rietica qui permet d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- La position des raies
- La largeur à mi-hauteur (FWHM): relation de Caglioti

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

- La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt, ...)
- Paramètre d'asymétrie
- Bruit de fond: les coefficients q_n du polynôme décrivant le fond

Continu défini par l'expression : $b(2\theta) = \sum q_n (2\theta)^n$

4-Analyse Rietveld

Une fois les paramètres de profil des raies sont précisément déterminés, il convient d'affiner avec précaution, c'est à dire non simultanément, les paramètres structuraux.

Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder.

- affinement du facteur d'échelle

- décalage zéro ou décentrement de l'échantillon
- paramètre de maille
- positions atomiques
- paramètres de fonction de profil et asymétrie
- paramètre de déplacement atomique isotrope individuel
- taux d'occupation atomique (si nécessaire)
- paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire)

4.1-Les critères de convergence

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basé sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (II.3)$$

Avec:

y_{iobs} : intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

W_i : poids statique de chaque mesure $W_i = 1/\sigma^2(y_{iobs})$

y_{ical} : intensité calculée pour un angle $2\theta_i$

$$y_{ical} = y_{iBF} + s \sum L_h F_h$$

$$2\Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \tag{II.4}$$

Avec :

y_{iBF} : intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en $2\theta_i$)

S : facteur d'échelle

L_h : correction de lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion

F_h : facteur de structure

$\Omega(x)$: fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$: angle de diffraction pour l'abscisse i

2θ : angle de diffraction pour la réflexion h

A_h : fonction d'asymétrie

P_h : fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

- Les facteurs d'accord de profil
- Le facteur d'accord de structure

Où I_{kobs} est l'intensité intégrée de la raie k .

N : le nombre de points utilisés dans l'affinement

P : le nombre de paramètres variables,

C : le nombre de contraintes

$N-P+C$: le nombre de degrés de liberté du système.

II.2.5 Loi de Debye-Scherrer

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

$$d_{hkl} = K\lambda / (b \cos \theta) \quad (\text{II.5})$$

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

K : Constante égale à 0,9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

A- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

B- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR- Shimadzu 8400s** (Figure II .2), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr

(environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.2: FTIR- Shimadzu 8400s.

En conclusion, cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

II.4 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'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité

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

L'appareil utilisé est un granulométrie laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage $0.3 \mu\text{m}$ à $300 \mu\text{m}$ ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres. Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).



Figure II.3: granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.5 Mesure de la texture

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau.

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- La surface spécifique SBET
- La surface microporeuse
- Le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégories :

- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un porosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. La quantité (v) de gaz absorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre (P), de la température (T), de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77K et le gaz est de l'azote comme précisé ci-dessus.

Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température. Pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux, on peut être amené à choisir des molécules plus petites que l'azote.

A- Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Brunauer, Emmet et Teller [8] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \left[\frac{c-1}{v_m c} \right] * \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.6})$$

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

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

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation 2.3 en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche V_m . La surface spécifique SBET s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$SBET = (\sigma V_m N) / V_m \quad (II.7)$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm² à 77K pour l'azote

N : Nombre d'Avogadro

V_m : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm³/mol

B- Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda [9] ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{c_1}{\ln(P/p_0)}$$

r_p : Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P. Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation 2.5, il faut préalablement poser quelques conditions : premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P / P_0 prises sur l'isotherme de désorption.

C- Mesure de la surface microporeuse par la méthode du t-plot

La méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide [10,11]. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur v_m du volume de la monocouche calculée par l'équation BET 2.3. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire v / v_m , avec l'épaisseur statistique e d'une couche mono-moléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = \left(\frac{v}{v_m} \right) e = \frac{eP_0}{(P_0 - P)}$$

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et les rapports P/P₀. C'est à partir de cette méthode que le Coulter 3100 SA calcule directement la valeur des surfaces microporeuses.

II.6 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon La figure II.4 illustre les différents types de

radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

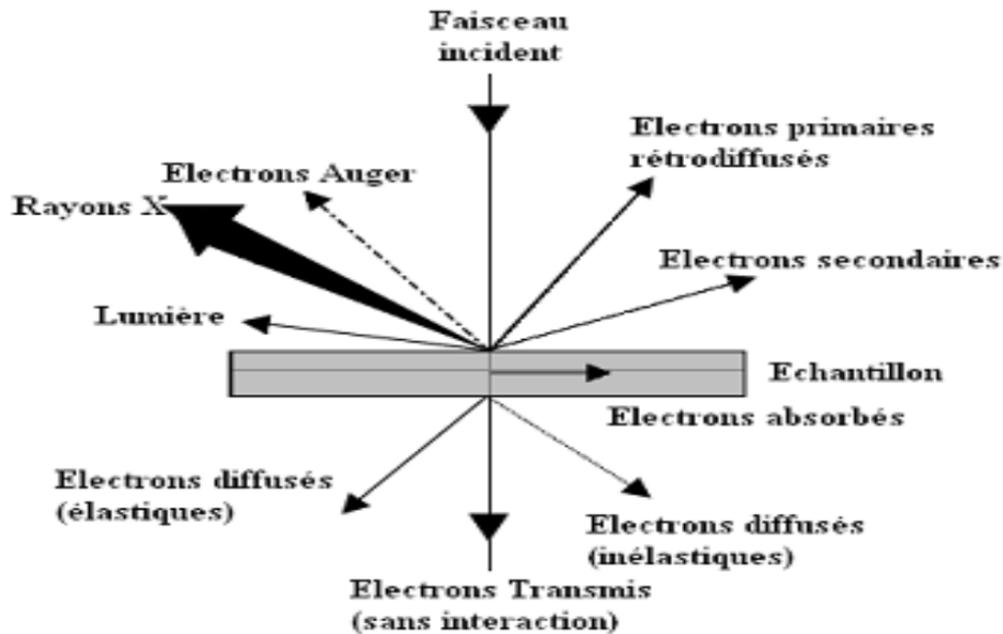


Figure II.4: Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Microscope utilisé est de marque **JSM.6390LV** et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille

très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [13]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV**



Figure II.5:Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

III Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

III.1 Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltamétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [21]. Le principe général de la

voltamétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil **volta lab 40 PGZ 301** figure (II-6) ci-dessous.



Figure.II.6: Voltalab 40 PGZ 301

La voltamétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltamétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations. La voltamétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltamétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des

réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes. Comme illustré sur la **Figure (II – 6)**, elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

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

$$E = E_i \pm rt$$

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

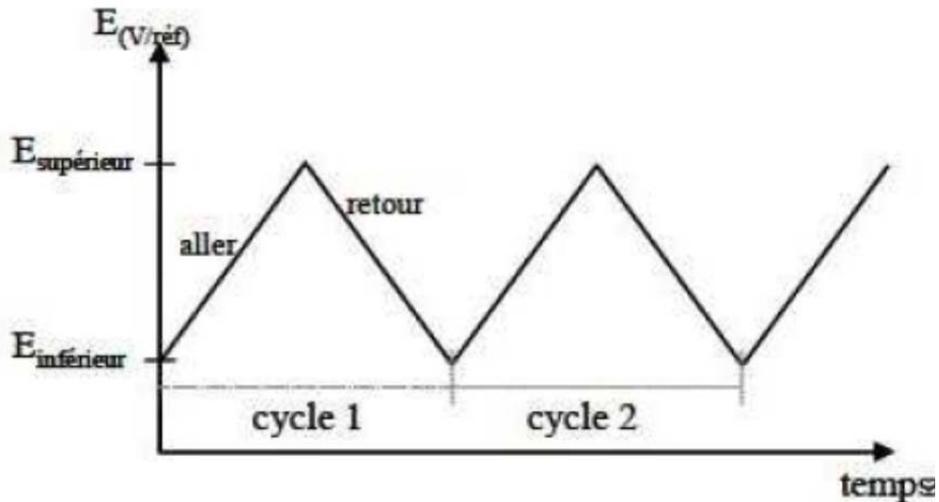


Figure.II.7: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltamétrie cyclique.

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur la **Figure (II.8)**. Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

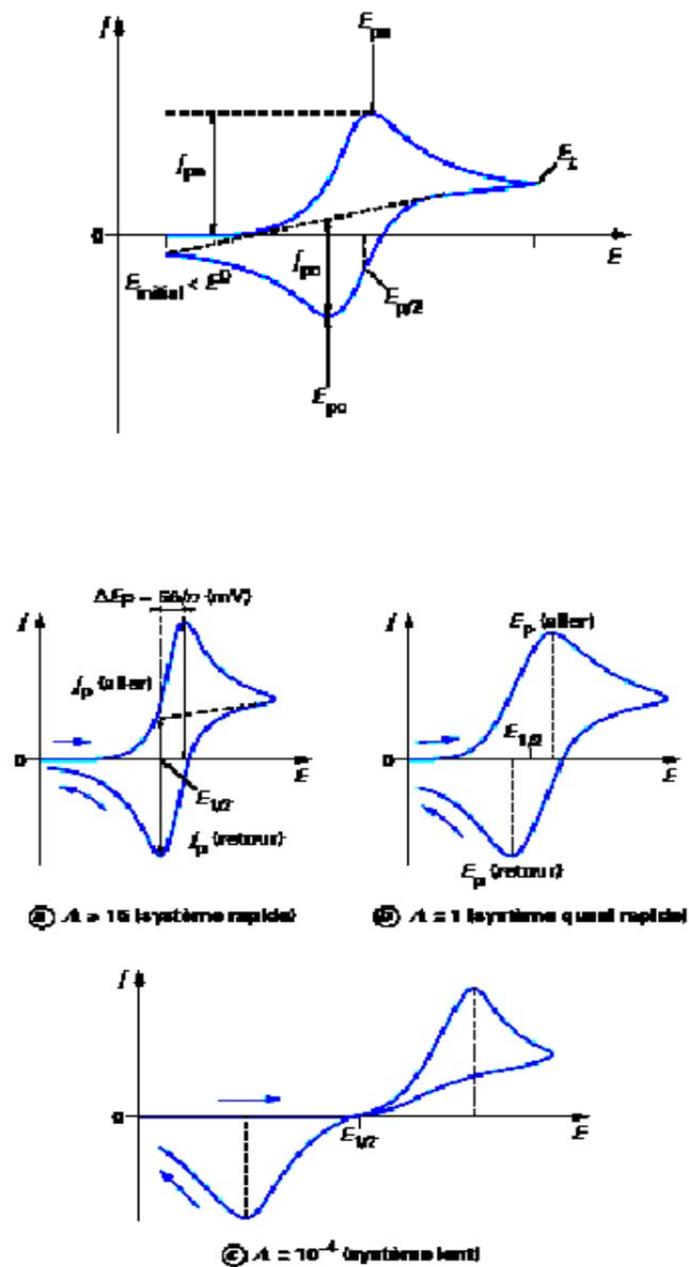


Figure II.8 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

III.1.1 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

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

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

III.2 Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au

cours du temps. Si une espèce 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.[22].

La loi de cottrell est exprimée comme suit :

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

Ou :

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électronstransferer / molécule.

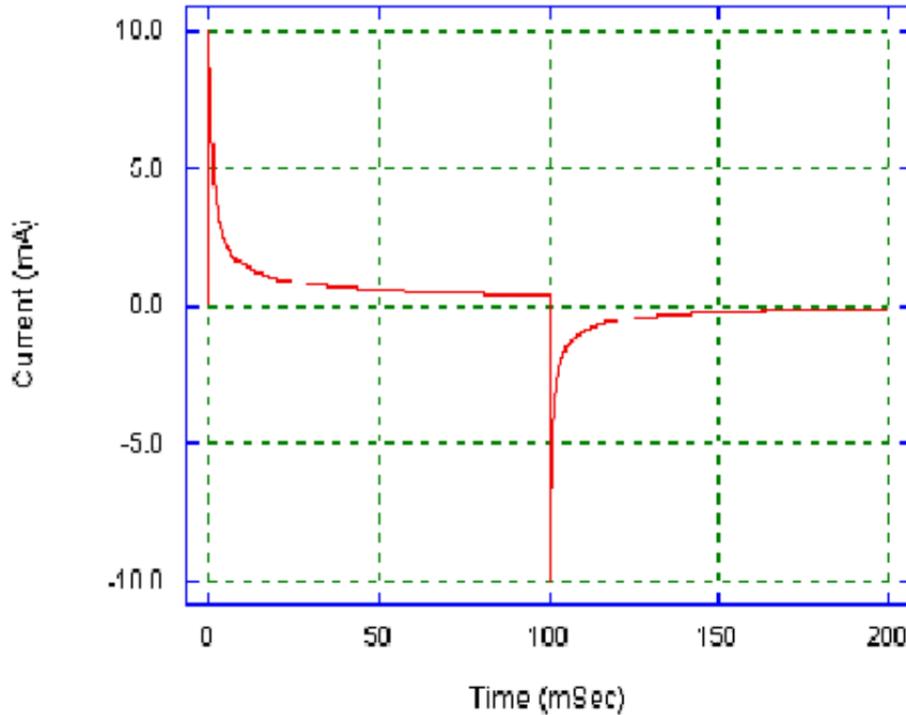
A = Surface d'électrode en (cm²).

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

C = concentration (mol.cm⁻³).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la **figure.II-9**.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.



FigureII.9: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

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

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

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites (**I-7**). La chronoampérométrie ou

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

References

1. L.Smart et E.Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
2. A.Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France) , (1989)
3. C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
4. B.V.Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982)
5. I.Nakagawa, A.Tsuchida, T.Shimanouchi, J.Chem.Phy, 47 ,982(1967)
- 6.V.M. Goldschmidt, matemotNaturuid, Klass , N°2 (1926)
- 7.E.J.Baran ,P.J.Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent. 56 (1968) 11.
- 8.P.M.Racah ,J.B.Goodenough, Phys.Rev. 155 (1967) 932.
- 9.S.Geller ,E.A.Wood, ActaCrystallogr. 9 (1956) 563.
- 10.O.MDller ,R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- 11.S.Ling, J.Phys.Chem.Solid. 55 (1994)1445.

12. J.S. Ruiz, A.M. Anthony, M. Foex, C.R. Acad. Sci. B244 (1967)1271
13. J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques »
forceram Hermès (1992).264.
14. S. Saitzek, thèse doctorat de l'université de Toulon – Var (2003).
15. J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux -
Paris. Dunod. (1997)
16. J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels :
Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
17. J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave. Des matériaux. Editions de
l'école polytechnique de Montréal (1992).
18. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera
“Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and
aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, Journal of
Electroanalytical Chemistry, Volume 520 ,Issues 1-2, Février 2002, Pages
47-52
19. R. Nicholson. I. Schain; J. Anal. chem. 36 (1964)706.
20. H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry,
A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

**Chapitre III:
les propriétés
physico-chimique
d'oxyde**

$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

Sommaire

I	Synthèse et caractérisation.....	78
I.1	Introduction	78
I.2	Préparation de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ par voie sol-gel	79
I.3	Caractérisation des poudres de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	81
I.3.1	Analyse thermique (A.T.G – A.T.G)	81
I.3.2	Analyses par diffraction des rayons X	83
I.3.3	Spectroscopie Infrarouge	89
I.3.4	Analyse granulométrique.....	91
I.3.5	Conclusion	93
	References.....	95
II	Etude électrochimique.....	96
II.1	Introduction	96
II.2	Dispositif expérimental	97
II.2.1	Effet de la substitution du lanthane par le potassium sur la densité de courant....	108
II.2.2	Critères de discrimination entre les différents systèmes et	112
II.3	Etude par Chronoampérométrie :.....	113
II.4	Conclusion	115
	Références.....	116

I Synthèse et caractérisation

I.1 Introduction

La méthode solide (céramique) montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant de chrome. Afin d'améliorer sa stabilité, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse du $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ avec une bonne homogénéité et composition stœchiométrique [1] en utilisant une atmosphère réductrice ou par la substitution partielle d'une petite fraction de lanthane avec d'autres éléments [2]. D'autre part, l'oxyde de chromite de lanthane a attiré relativement peu d'attention comme catalyseur de combustion une fois comparé à d'autres oxydes pérovskites à base des éléments de transition comme Mn et Co, ceci est probablement dû à son activité d'oxydation inférieure [3,4]. Dans ce sens, l'activité catalytique de ce type de matériau peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé, qui peut mener à des défauts d'activation des espèces de l'oxygène et qui peut être modifié au moment du changement de la température de calcination pendant la préparation [5].

Dans ce chapitre, on s'intéresse en plus de la préparation de $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, à la substitution partielle du lanthane par le potassium $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (jusqu' à 50 % dans les oxydes).

I.2 Préparation de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, comme montré sur la figure III.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent décomplexation, est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possèdent la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), $\text{K}(\text{NO}_3)$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.0%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.5%) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 90-100°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel).

On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 5 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination : 700°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min

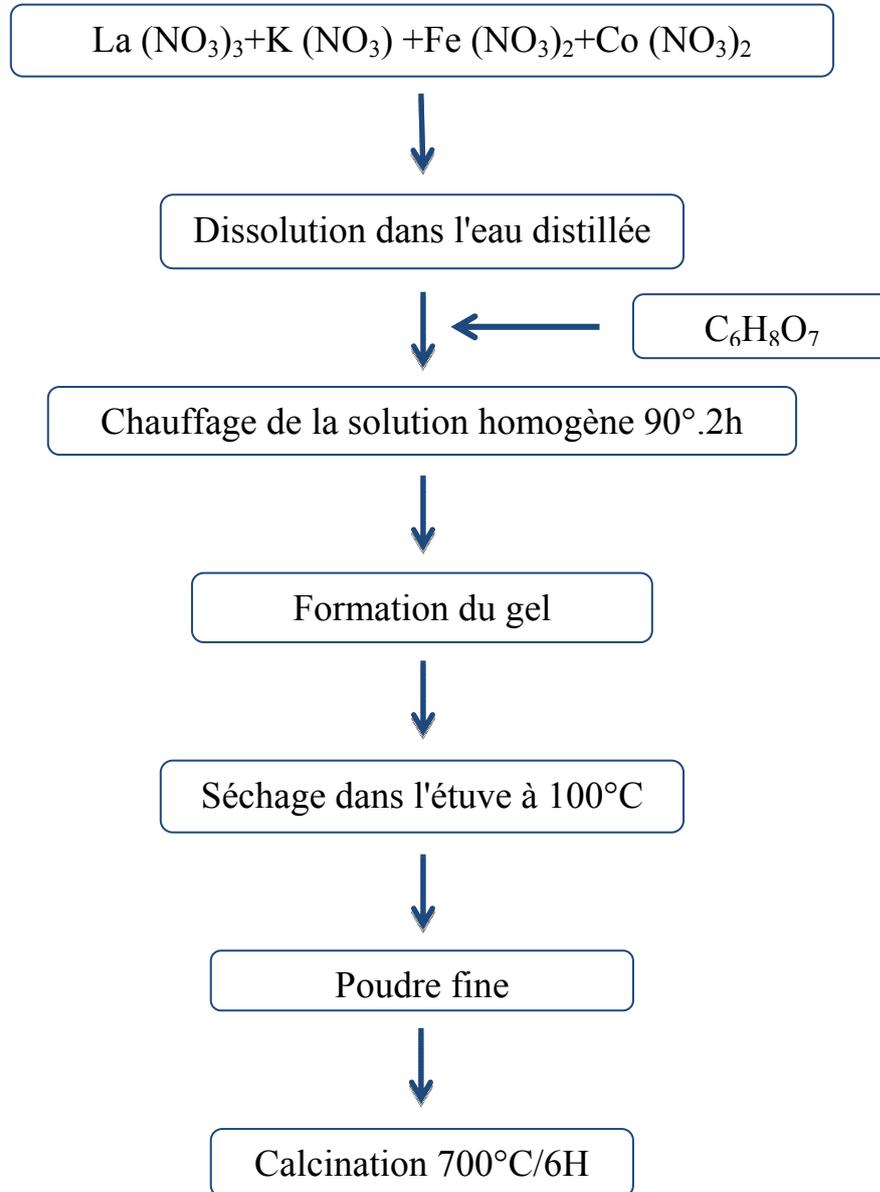


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode de Sol-gel

I.3 Caractérisation des poudres de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

I.3.1 Analyse thermique (A.T.G – A.T.G)

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a été analysé par thermogravimétrie (ATG) et par analyse de température différentielle (ATD) respectivement, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.2.

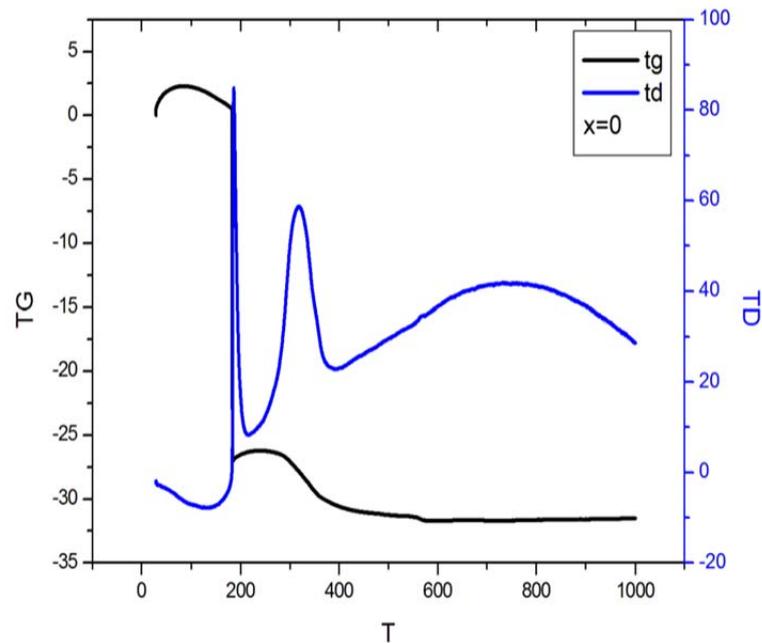


Figure III.2: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

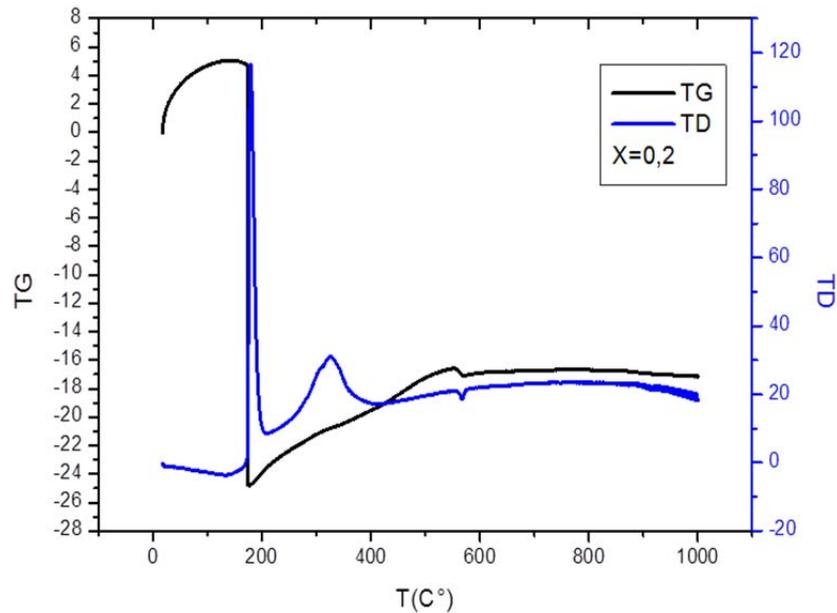


Figure III.3: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

La courbe (A.T.G) peut être partagée en deux parties :

- 1^{er} étape: 25 à 200°C un large pic endothermique peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle.
- L'étape de seconde perte de poids à la plage de 200-380°C accompagnée d'un pic endothermique faible correspond à la déshydratation des hydroxydes.
- La petite perte de poids de 380 à 580°C associée un pic endothermique environ 570 °C correspond à la décomposition des matières résiduelles nitrates.
- Un pic exothermique à 590°C qui peut être attribué à la formation du cristal $\text{LaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$.

La courbe (A.T.D) montre deux pics endothermiques larges à 210 et 400 °C, et apparemment un petit pic exothermique à 818 ° C.

I.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

I.3.2.1 Détermination des paramètres de maille

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au précurseur et à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10-80° (2 θ). La position et le fitting du profil de pic sont déterminés par le programme WINPLOTR. L'affinement des paramètres de maille est obtenu par l'utilisation du logiciel CELREF. La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer.

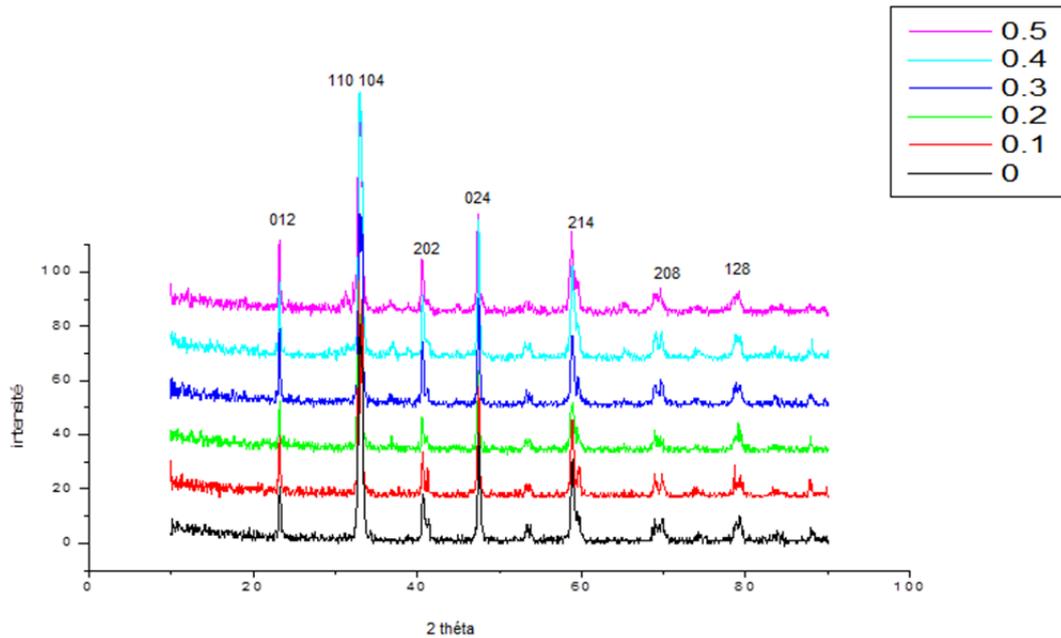


Figure III.4 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes



On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le degré de la substitution du lanthane. Ces composés cristallisent dans une phase pérovskite de structure rhomboédrique N°PDF JCPDS 25-1060 supposant que $a = b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, étaient très proches de ceux rapportés pour les LaCoO_3 ($a = 5,444 \text{ \AA}$ et $c = 13,09 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille des composés $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ sont calculés dans la plage 2θ correspondant à des pics de diffraction de $\{110\}$ et $\{104\}$.

X	a(A°)	b(A°)	c(A°)	V(A° ³)
0	5.44974	5.44974	13.10974	337.586
0,1	5.44968	5.44968	13.10917	337.453
0,2	5.44974	5.44930	13.10273	336.956
0,3	5.44396	5.44396	13.08989	335.932
0,4	5.44270	5.44270	13.08784	335.809
0,5	5.44252	5.44252	13.08771	335.789

Tableau III.1 : les paramètres de la maille des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$

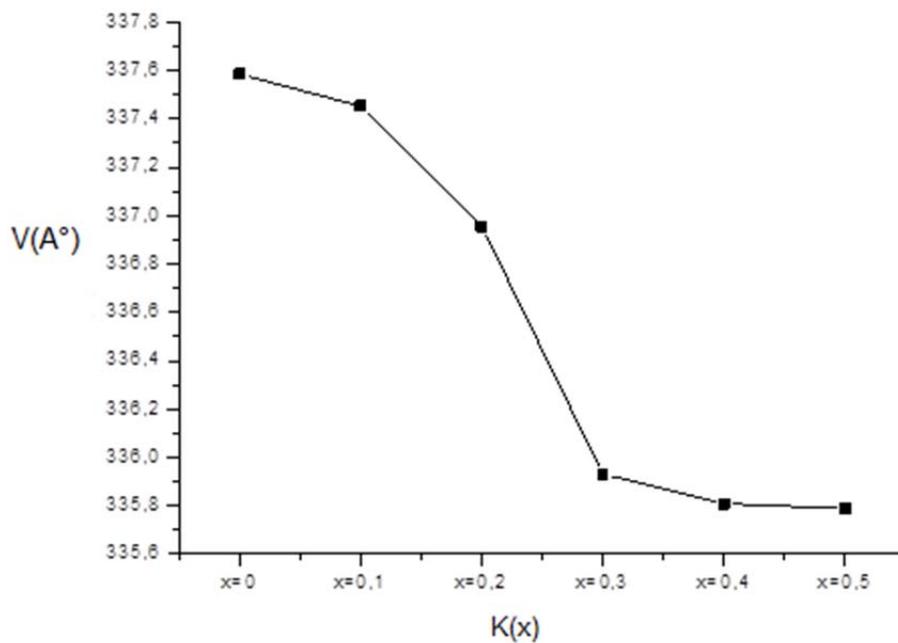


Figure III.5: Evolution du volume en fonction du taux de potassium.

I.3.2.2 Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.2 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. On constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

x	2thete	d(A°)	intensité	B(A°)	B(rad)	D(n,m)
x=0	32,932	2,71987	100	0,2362	0,004119	35,1016
x=0,1	32,8559	2,72599	100	0,1771	0,003088	46,8119
x=0,2	32,8726	2,72465	100	0,1771	0,003088	46,8238
x=0,3	32,9058	2,72198	100	0,1771	0,003088	46,818
x=0,4	32,9447	2,71885	100	0,1181	0,002059	70,2225
x=0,5	32,8774	2,72426	100	0,1172	0,005148	70,2814

Tableau III.2 : Taille moyenne des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$

On observe une augmente de la taille des cristallites en fonction du taux de calcium, elle passe de 35,1016 nm pour $\text{LaCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ a 70,2814nm pour $\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ (**figure III .6**)

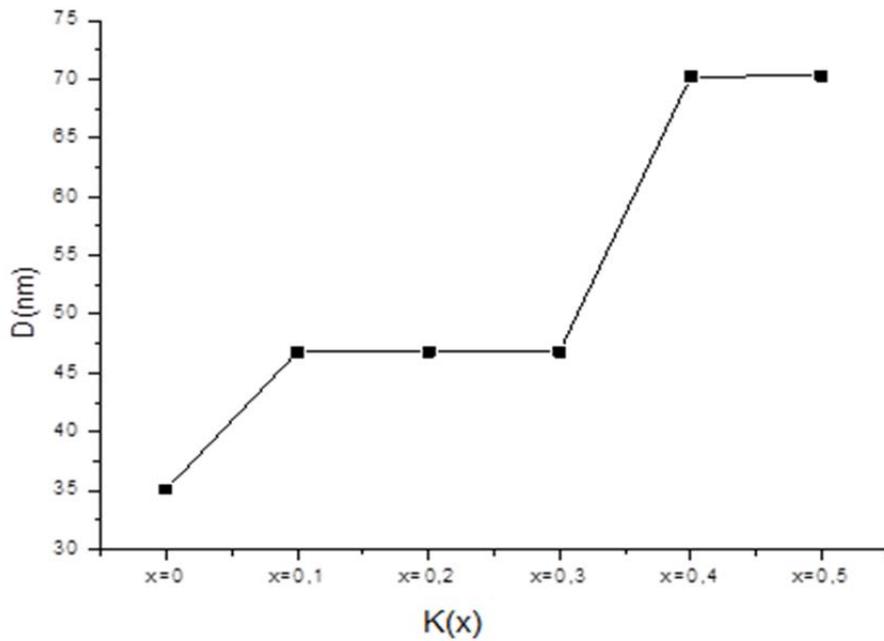


Figure III.6: Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de Potassium

I.3.2.3 Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en principe au fur et à mesure que la température augmente. La figure III.8 présente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour l'échantillon et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ aux températures de calcination (400, 500, 600, 700 et 800°C) avec les mêmes conditions du traitement thermique (durée et vitesses de chauffage et de refroidissement).

La figure III.7 représente l'analyse de la structure cristalline des échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ calcinés entre 400°C et 800°C pendant 6h par diffraction X.

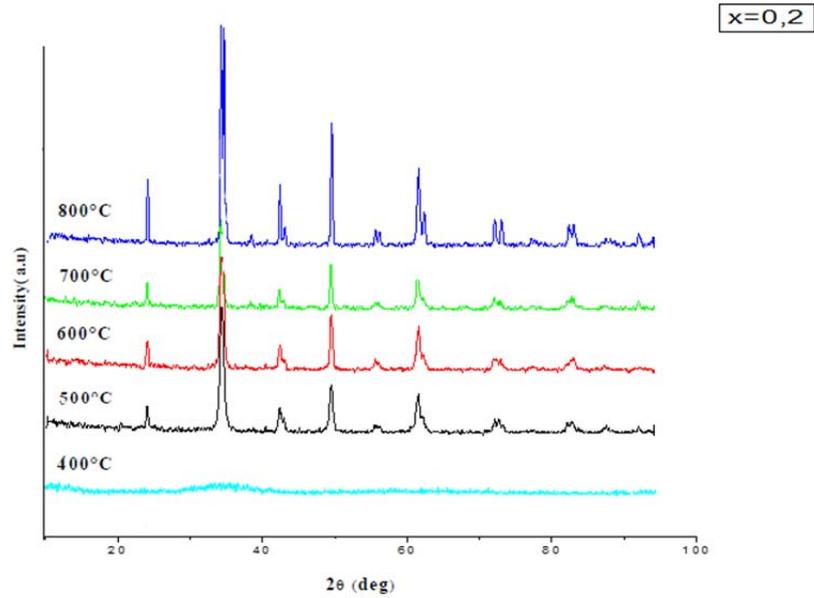


Figure III.7 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$.

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

Le tableau III.3 rassemble les résultats liés aux élargissements des raies de diffraction pour l'échantillon traité à différentes températures.

T(C°)	2 theta	d	intensité	B(A°)	B(rad)	D(nm)
500	32,9244	2,72048	100	0,3542	0,00617724	23,4053
600	32,9244	2,72048	100	0,3542	0,00617724	23,4053
700	32,8726	2,72465	100	0,1771	0,003088	46,8238
800	32,9252	2,72042	100	0,1771	0,00308862	46,8108

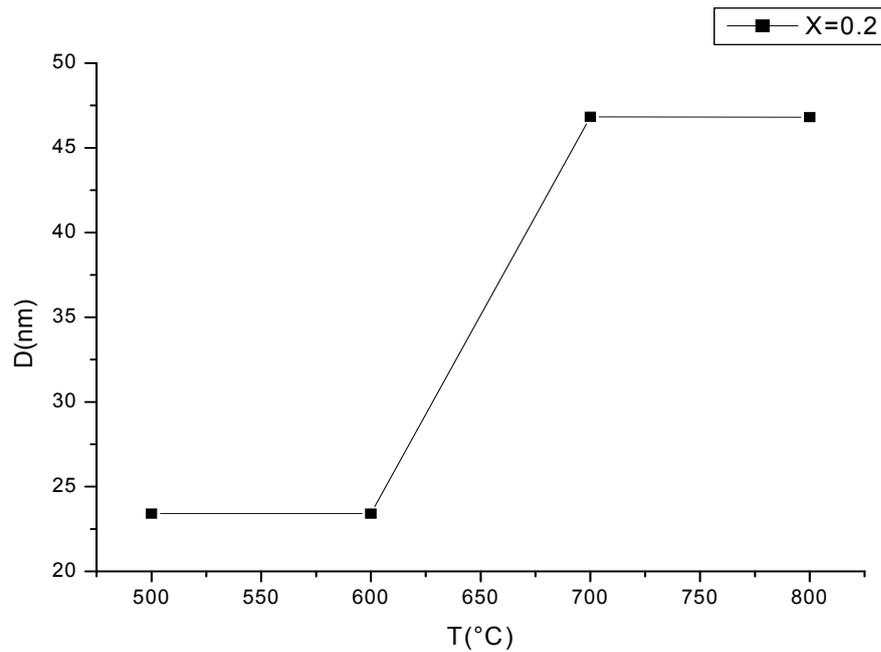


Figure III.8: Evolution de la taille des cristallites pour l'échantillon $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ en fonction de la température.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhénius : $D = D_0 \exp(-E_a/kBT)$, où E_a est l'énergie d'activation de cristallisation, k_b la constante de Boltzmann et D_0 le facteur pré-exponentiel. La taille D tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [6, 7].

I.3.3 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT-IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 450-1200 cm^{-1} pour l'infrarouge

moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr). Les spectres infrarouges relative à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) obtenu après une calcination à $700^\circ\text{C}/6\text{h}$ sont représentés sur la figure III.8.

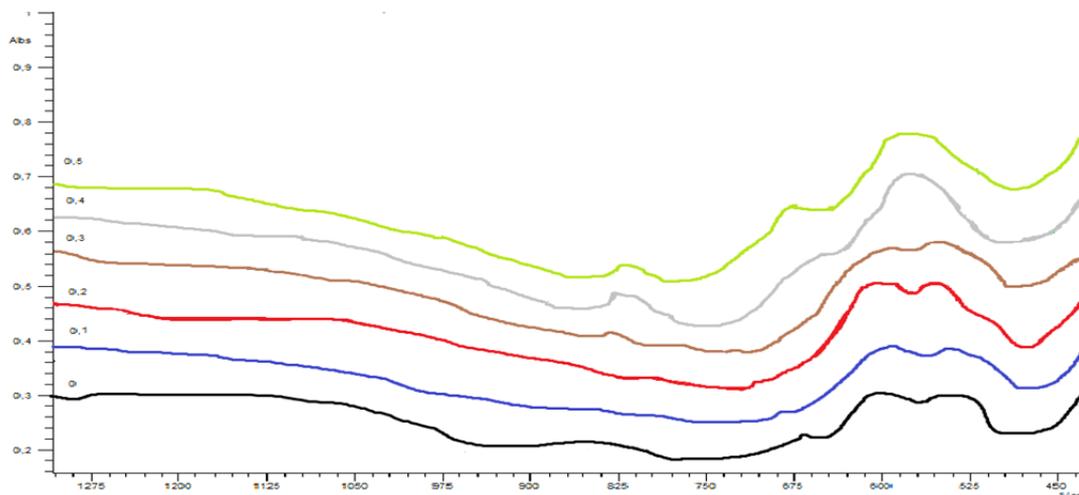


Figure III.9: spectres d'absorption infrarouge des oxydes
 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Il y a trois vibrations bandes, à 424, 562 et 596 cm^{-1} , dans les spectres IR de l'ensemble des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. La bande de vibration à 424 cm^{-1} appartient à la vibration de flexion de la liaison Co-O dans l'octaèdre BO_6 , et les bandes à 562 et 596 cm^{-1} peuvent être attribués à deux types de Co-O obligatoire étirement vibration dans le octaèdre CoO_6 . Une bande supplémentaire pour les échantillons $x=0,3$; $x=0,4$ et $x=0.5$ est observée à 825 cm^{-1} .

- $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

Les températures de calcination à 400 ; 500 ; 600 ; 700 et 800°C pendant une durée fixée à 6 heures. Ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde.

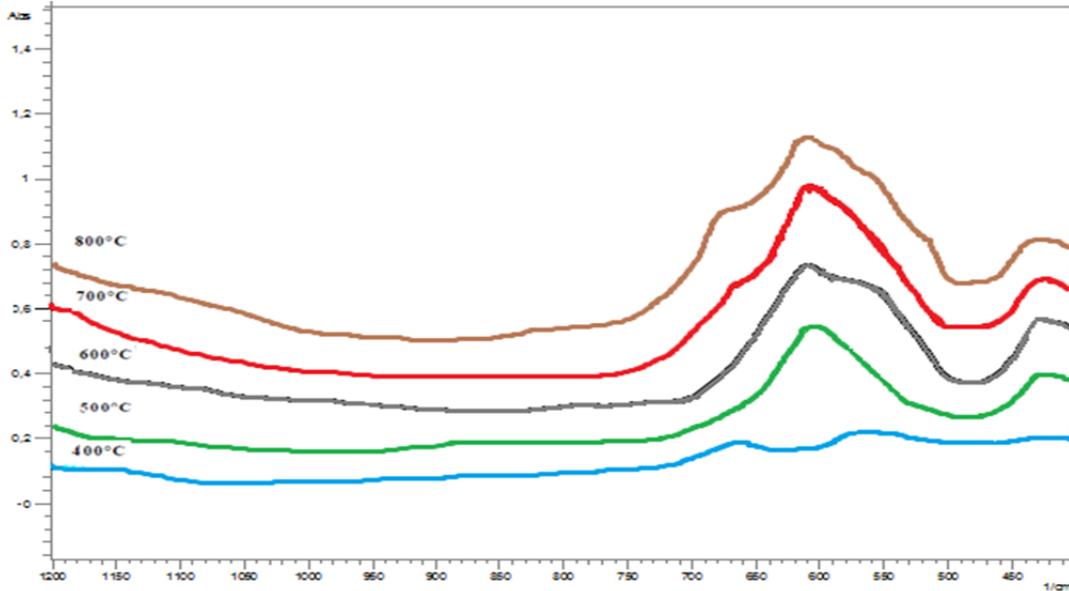


Figure III.10: spectres d'absorption infrarouge d'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à 400 ; 500 ; 600 ; 700 et 800°C.

On observe que les positions des bandes sont les mêmes dans les spectres de pérovskite qui calcinés dans 500;600;700;800°C .aucune bande pour l'échantillon $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ qui calciné dans 400°C sont observés qui montrer que la structure ne forme pas.

I.3.4 Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ont été choisies dans le but de montrer l'influence du dopant de potassium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 700°C la poudre a été dispersée dans l'eau déminéralisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure III.11 donne la distribution des tailles de grains de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) dans une gamme de tailles comprises entre $0,02$ et $60\mu\text{m}$.

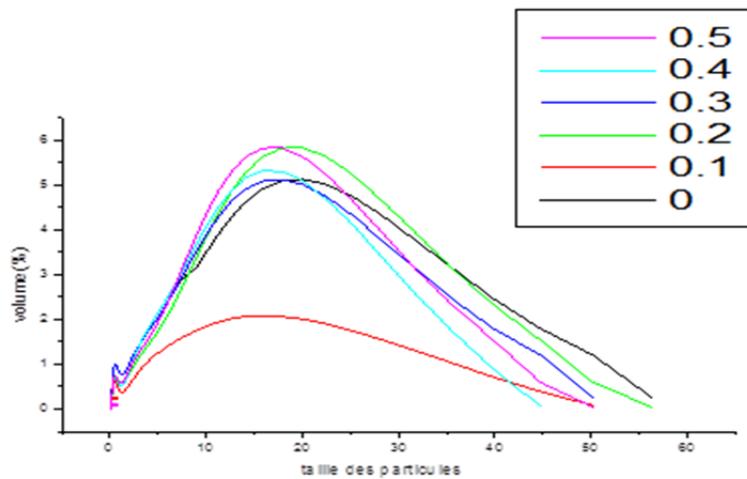


Figure III.11 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Les résultats portés sur la figure III.11 montrent une répartition granulométrique deux modes en nombres de particules, le premier mode dont le pic est centré à $0.63\mu\text{m}$ de la distribution volumique est 1.01% , il suit le deuxième mode de 5.123% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules.

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

Les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux populations pour les oxydes de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
X=0	0.822	11.207	36.895	16,308
X=0.1	0.623	12.073	32.198	14,964
X=0.2	1.113	14.072	33,096	16,093
X=0.3	0.712	11.502	30,560	14,258
X=0.4	0.612	12.386	30,289	13,829
X=0.5	0.676	10.778	31,466	14,306

I.3.5 Conclusion

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le Potassium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) préparés par la méthode sol-gel et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX) les principaux résultats obtenus sont :

- L'oxyde obtenu par la méthode de sol-gel est cristallographiquement pur, il se cristallise dans le système rhomboédrique de type pérovskites, les particules sont de taille nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C).
- L'oxyde de lanthane d'aluminium monophasé a été formé à partir de la température de calcination $T > 500^\circ\text{C}$, donc le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- Pour la composition $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ calcinée à des températures 400, 500, 600, 700 et 800°C, elle est multiphasique, mais à les températures de calcination de 700 et 800°C elles présentent une seule phase pure.
- la taille des particules d'oxydes augmente quand le taux de dopant K et ou quand la température de calcination augmentent.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que les trois vibrations à 424, 562 et 596 cm^{-1} , La bande de vibration à 424 cm^{-1} appartient à la vibration de flexion de la liaison Co-O dans la octaèdre BO_6 , et les bandes à 562 et 596 cm^{-1} peuvent être attribués à deux types de Co-O qui présente de vibration dans le octaèdre CoO_6 dans tous les échantillons de l'oxyde.

References

1. Pisarello ML, Milt V, Peralta MA, Querini CA, Miro' EE (2002) Catal Today 75:465
2. Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S, Shangguan WF (1995) ApplCatal B 5:L181
3. Teraoka Y, Nakano K, Shangguan WF, Kagawa S (1996) Catal Today 27:107
4. Shangguan WF, Teraoka Y, Kagawa S (1998) ApplCatal B 16:149
5. Hong SS, Lee G-D (2000) Catal Today 63:397
6. Fino D, Fino P, Saracco G, Specchia V (2003) ApplCatal B 43:243
7. Miyazaki T, Tokabuchi N, Arita M, Inoue M, Mochida I (1997) Energy Fuel 11:832
8. Teraoka Y, Kanada K, Kagawa S (2001) ApplCatal B 34:73
9. Neeft JPA, Michiel M, Jacob A (1996) ApplCatal B 8:57
10. Zhao Z, Obuchi A, Oi-Uchisawa J, Ogata A, Kushiya S (1998) ChemLett 4:367

11. Liu ST, Obuchi A, Uchisawa J, Nanba TA, Kushiya S (2002) ApplCatal B 37:309
12. René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé 2^e édition 1997.
- 14.B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffractions”, Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
- 15.T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, “Stability of the pérovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results”, Mater. Res. Bull., 14 649-659 (1979)

II Etude électrochimique

II.1 Introduction

Les électrodes à oxygène bi-fonctionnelles jouent un rôle clé dans le développement de métal électriquement rechargeables air/piles. De nombreux types d'électro-catalyseurs ont été étudiés pour réduction de l'oxygène et les réactions de l'évolution. Par rapport aux catalyseurs de métaux nobles, les oxydes métalliques sous la forme de pérovskites,

pyrophores et des spinelles présentent les avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme bi-fonctionnels électrodes pour la réduction de l'oxygène et réactions évolution [1]. Les Pérovskites, ayant une formule générale de ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [2, 3].

La Substitution de La^{3+} par K^+ augmente la vacance d'oxygène la concentration et, ainsi, d'ions oxygène support de conductivité [4]. Pour cela nous avons étudié les performances électrochimiques selon le degré de dopage de Potassium des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

II.2 Dispositif expérimental

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (298°K) dans une cellule Metrohm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque. PGZ.301. L'interface est pilotée par ordinateur, utilisant le logiciel voltaMaster4. Un système à trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences.

Les échantillons $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ pour l'électrode de travail ont été testés. La surface d'électrode utilisée pour les expériences en voltamètre cyclique, est de 1.5 cm^2 . Une contre électrode en platine et une électrode de référence (Hg / HgO). Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et +1.5 V. On trace la courbe intensité-potentiel du solvant contenant uniquement l'électrolyte support, et entre chaque expérience, un nettoyage systématique de l'électrode de travail est réalisé.

Il consiste à polir la surface de l'électrode avec du papier abrasif. Après rinçage à l'eau distillée. Enfin, des voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre -1.5V et +1.5 V jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potentiel reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

- **Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)**

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

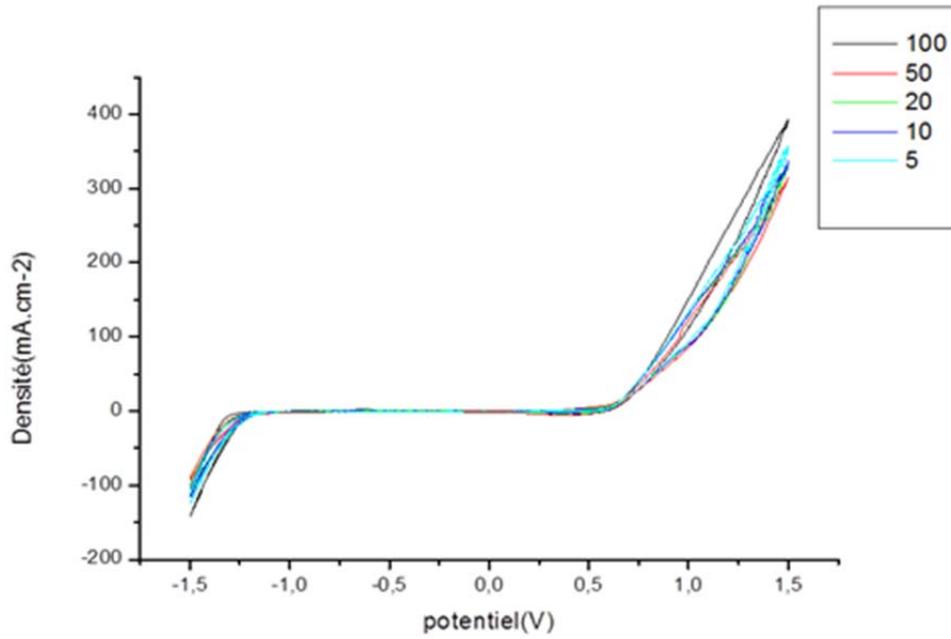


Figure III.11: voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

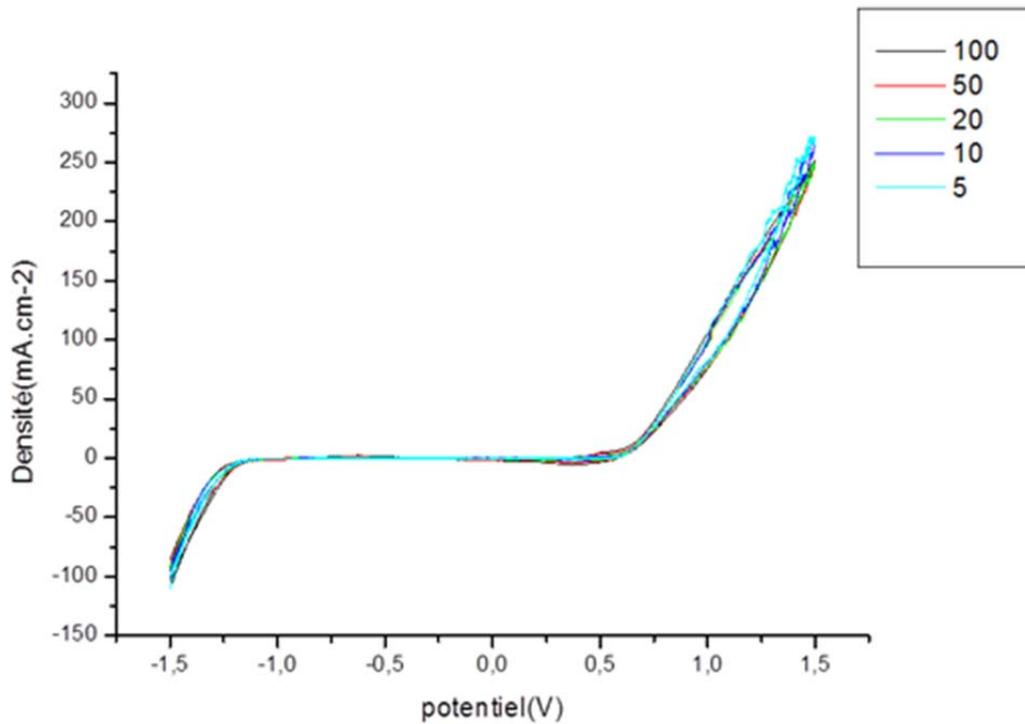


Figure III.12: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

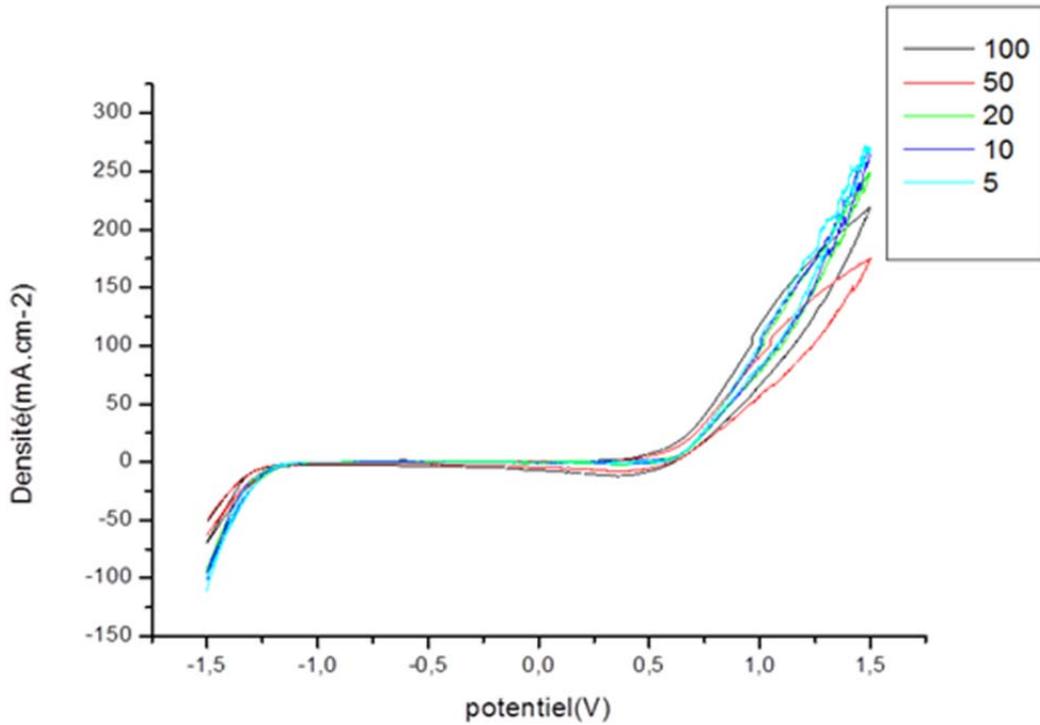


Figure III.13: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

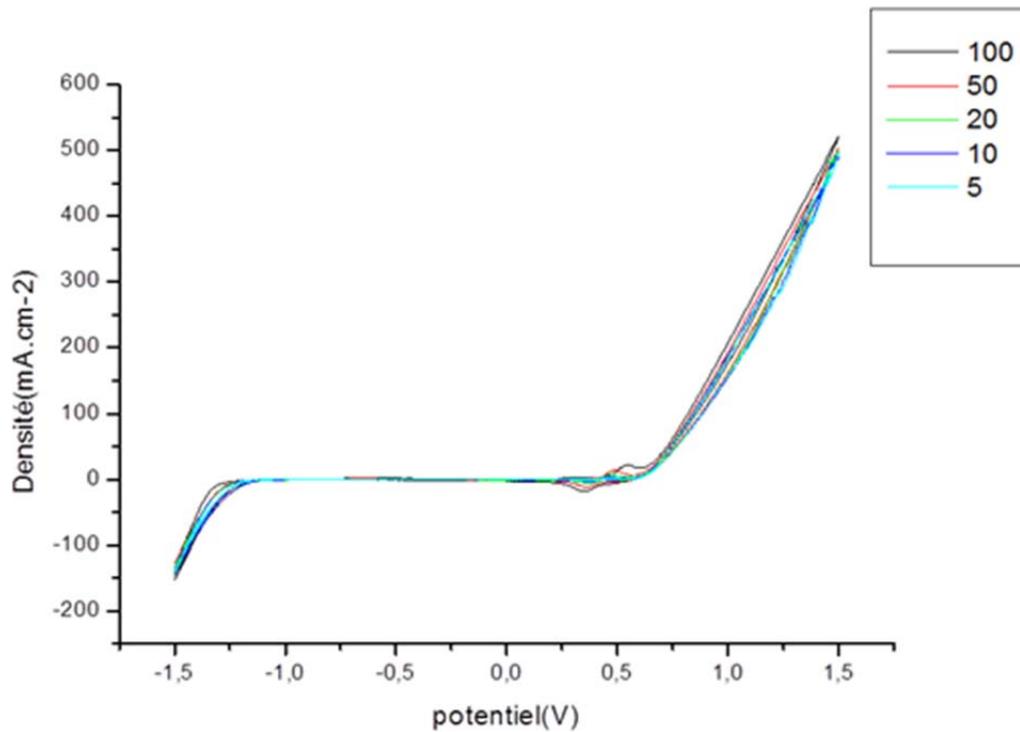


Figure III.14: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

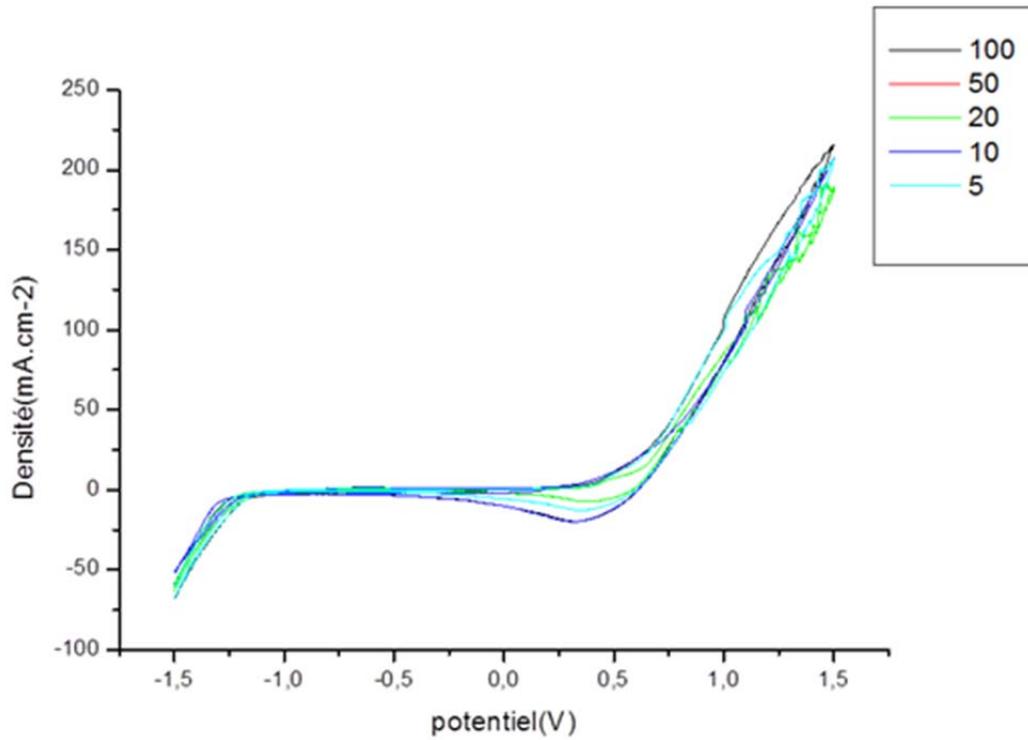


Figure III.15: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

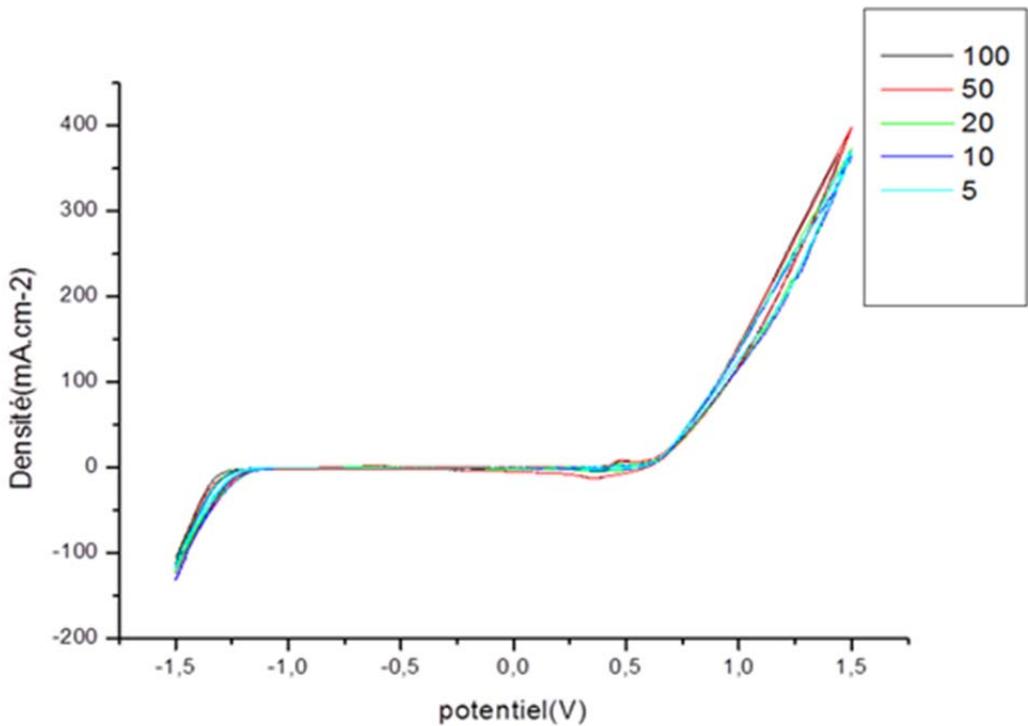


Figure III.16: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent un seul pic redox, l'un anodique à $350 \leq E_{pa} \leq 500$ mV avant l'évolution de l'oxygène un pic correspondant cathodique $100 \leq E_{pc} \leq 150$ mv. Une évolution de la position de pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand cette dernière augmente.

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 [17]. 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.

- **Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M)**

L'effet de la vitesse sur les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ en milieu mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M) en présentes dans les figures III.17-22

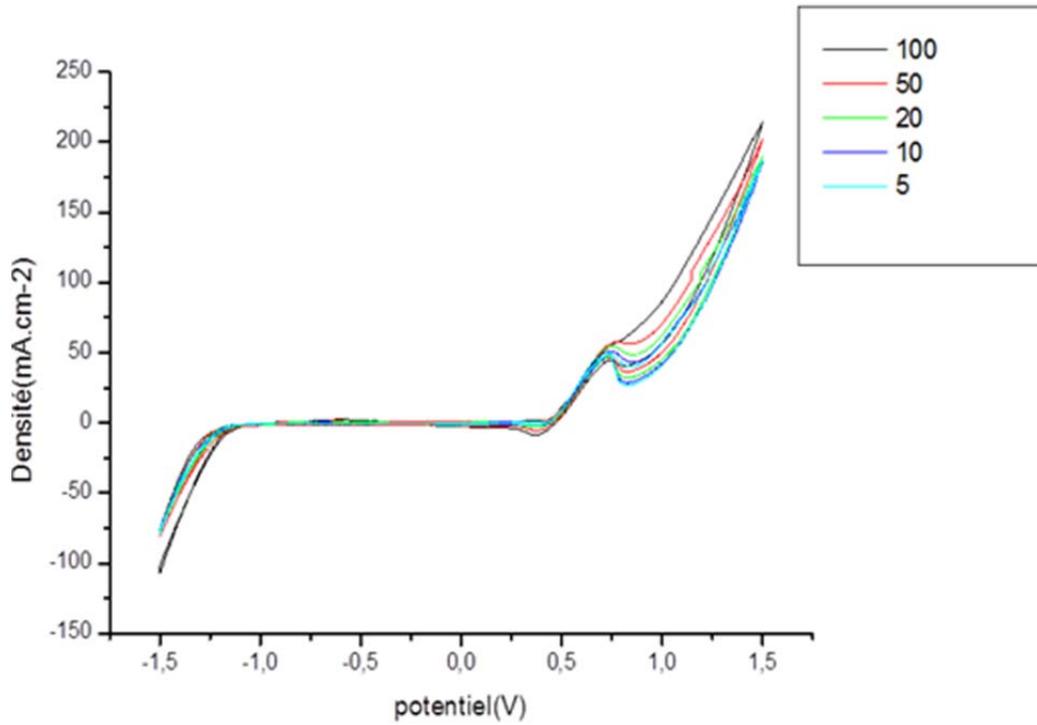


Figure III.17: voltammogrammes de l'oxyde $\text{LaCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

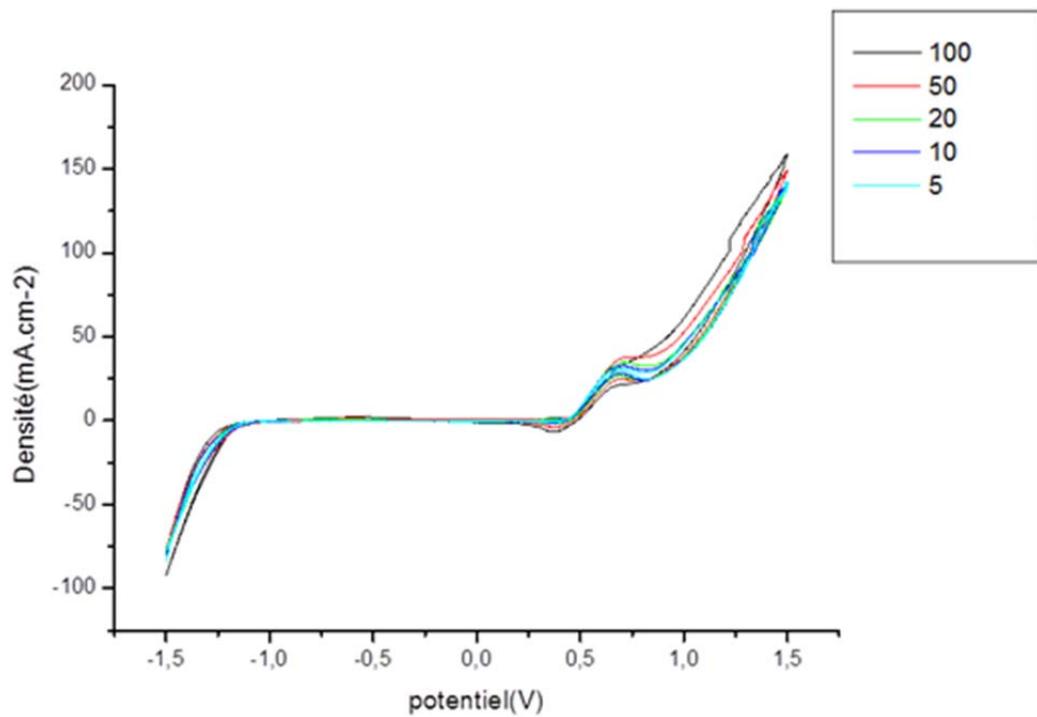


Figure III.18: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

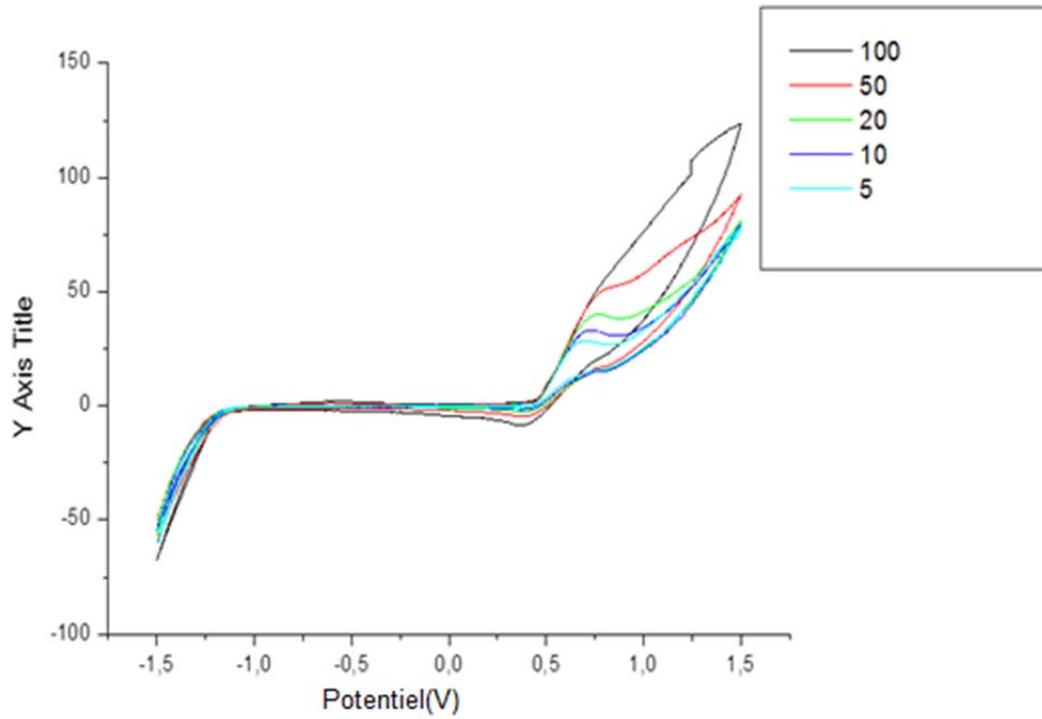


Figure III.19: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

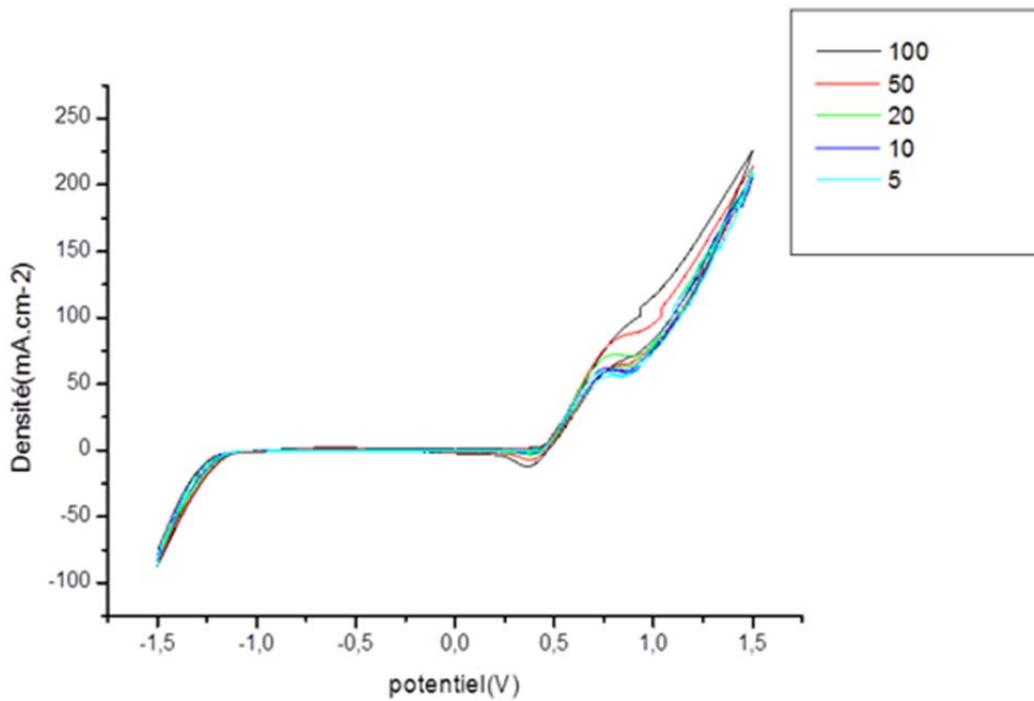
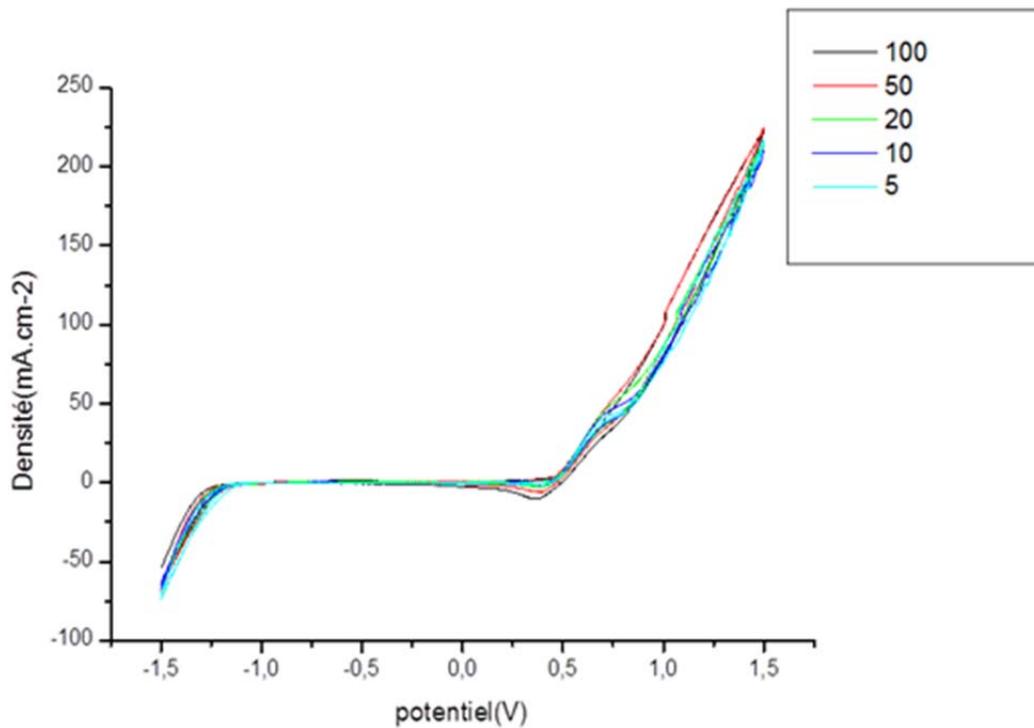
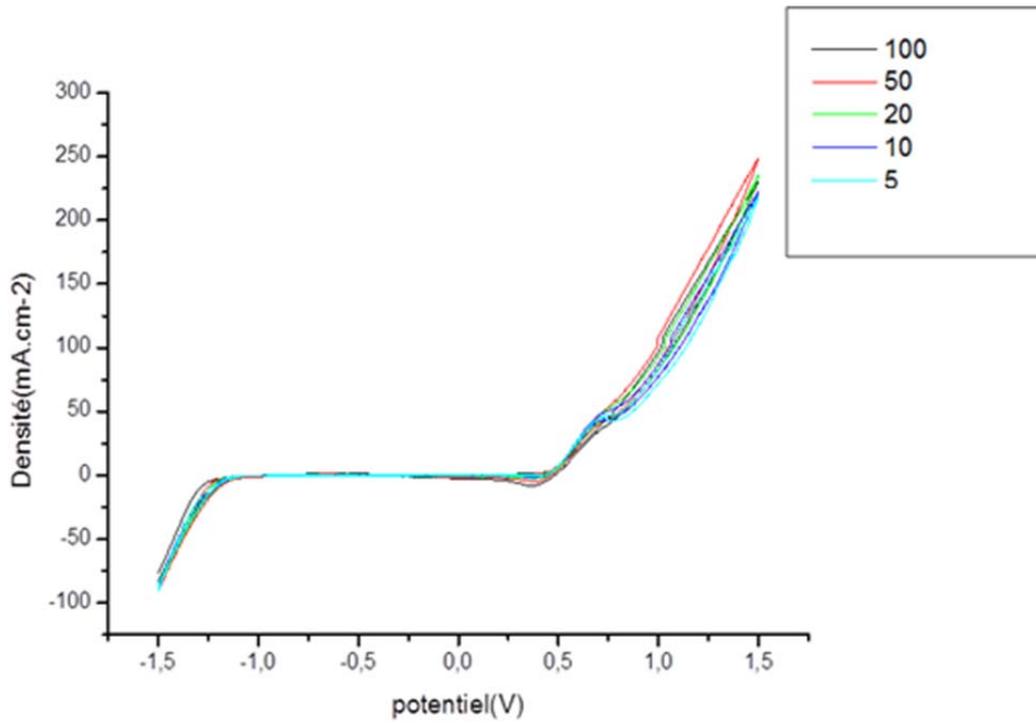


Figure III.20: voltammogrammes de l'oxyde $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.



Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs 0.6-0.7V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

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

La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau III.7 ci-dessous.

Les données montrent que l'électrode de $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé.

Tableau III.7: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

LaCo0.9Fe0.1O3		KOH (1M) +HCH3OH (1M)			
Vitesse (MV/s)		la (mA)	E initiation (V)	Ea(V)	la (mA)
5	0.6346	57.093	0.4526	0.7409	42.8
10	0.6372	56.15	0.4577	0.7434	46.375
20	0.6498	56.5	0.4602	0.7510	51.275
50	0.6575	49.08	0.4628	0.7789	57.175
100	0.6905	58.34	0.4695	0.7765	59.19

La0.9K0.1Co0.9Fe0.1O3	KOH (1M)		KOH (1M) +HCH3OH (1M)		
	E initiation(V)	la (mA)	E initiation (V)	Ea (V)	la (mA)
5	0.6549	41.425	0.4956	0.7232	28.8
10	0.6524	41.135	0.4982	0.6954	30.246
20	0.6727	40.790	0.4956	0.7105	32.796
50	0.6828	41.409	0.5032	0.7434	37.859
100	0.6981	44.656	0.5077	0.7488	39.228

La0.8K0.2Co0.9Fe0.1O3	KOH (1M)		KOH (1M)+HCH3OH(1M)		
	E initiation(V)	la(mA)	E initiation(V)	Ea(V)	la(mA)
5	0.6525	44.740	0.4931	0.6903	26.925
10	0.6600	41.475	0.5007	0.7257	31.680
20	0.6777	41.103	0.5032	0.7536	39.765
50	0.6878	44.790	0.5057	0.8016	51.000
100	0.6954	53.453	0.5184	0.8041	55.450

La0.7K0.3Co0.9Fe0.1O3	KOH (1M)		KOH (1M) +HCH3OH (1M)		
	E initiation (V)	la (mA)	E initiation (V)	Ea (V)	la (mA)
5	0.6575	75.900	0.4950	0.7311	57.710
10	0.6655	77.250	0.5075	0.7485	61.375
20	0.6803	78.530	0.5083	0.7966	72.103
50	0.6854	81.000	0.5128	0.8478	82.640
100	0.7006	88.000	0.5305	0.8580	84.730

La0.6K0.4Co0.9Fe0.1O3	KOH (1M)		KOH (1M) +HCH3OH (1M)		
	Vitesse (MV/s)	E initiation (V)	Ia (mA)	E initiation (V)	Ea (V)
5	0.6722	57.000	0.4950	0.7285	48.470
10	0.6777	47.820	0.5153	0.7514	53.870
20	0.6813	45.360	0.5153	0.7615	57.460
50	0.6874	52.580	0.5255	0.7920	60.900
100	0.7056	51.650	0.5336	0.8092	53.920

La0.5K0.5Co0.9Fe0.1O3	KOH (1M)		KOH (1M) +HCH3OH (1M)		
	Vitesse (MV/s)	E initiation(V)	Ia (mA)	E initiation (V)	Ea (V)
5	0.7184	60.000	0.5083	0.7359	46.560
10	0.7209	57.400	0.5133	0.7763	49.880
20	0.7235	56.400	0.5209	0.7814	55.478
50	0.7336	58.530	0.5336	0.7839	60.510
100	0.7362	57.28	0.5361	0.7940	55.85

II.2.1 Effet de la substitution du lanthane par le potassium sur la densité decourant

L'activité d'un matériau ABO_3 type pérovskite peut être modifiée par dopage des positions A et B. Les figures suivantes les voltammogrammes cyclique pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 20mv/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V avec électrode de référence (Hg/HgO).

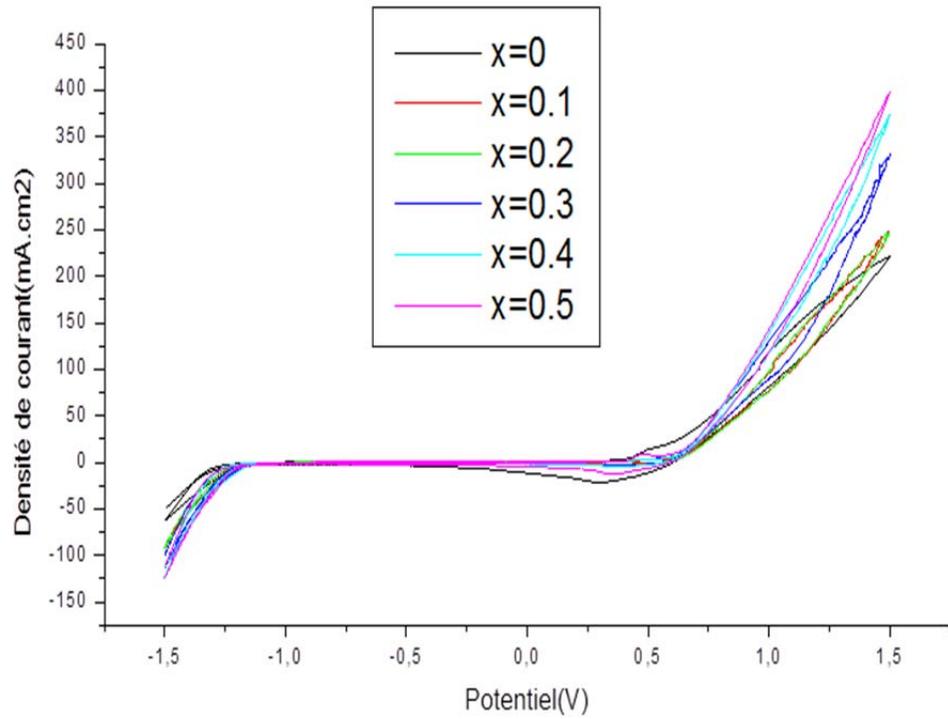


Figure III. 23: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

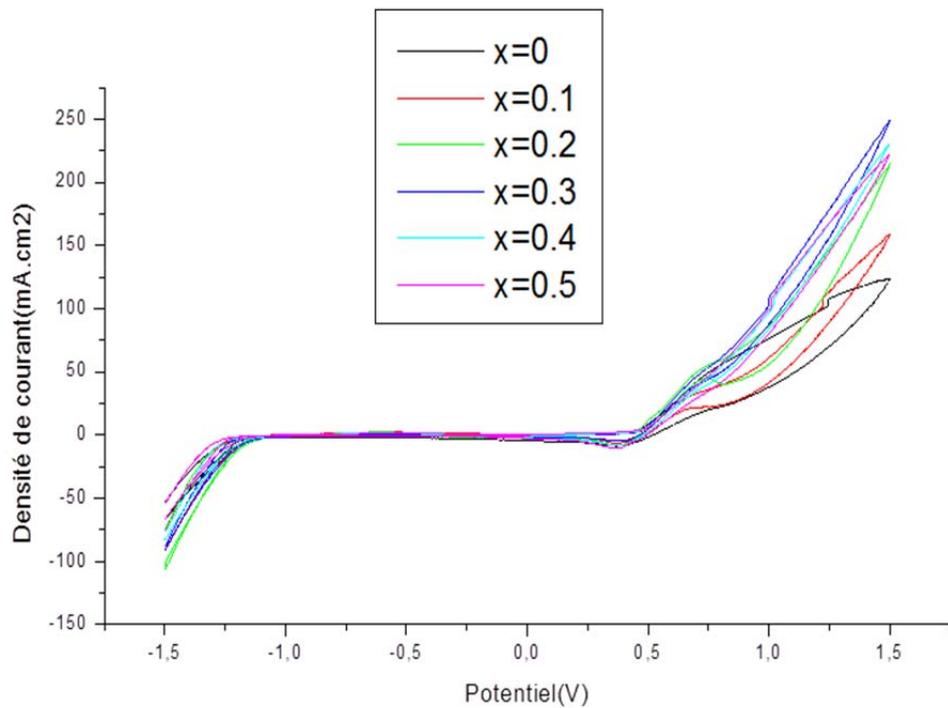


Figure III. 24: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

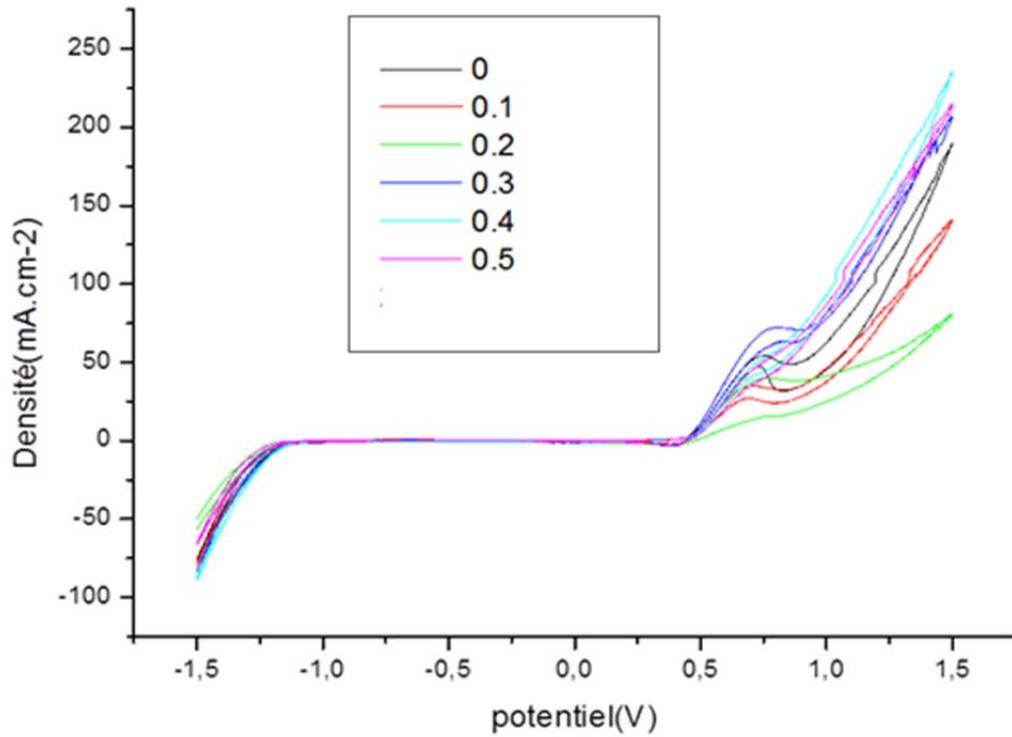


Figure III. 25: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ $T=25^\circ\text{C}$.

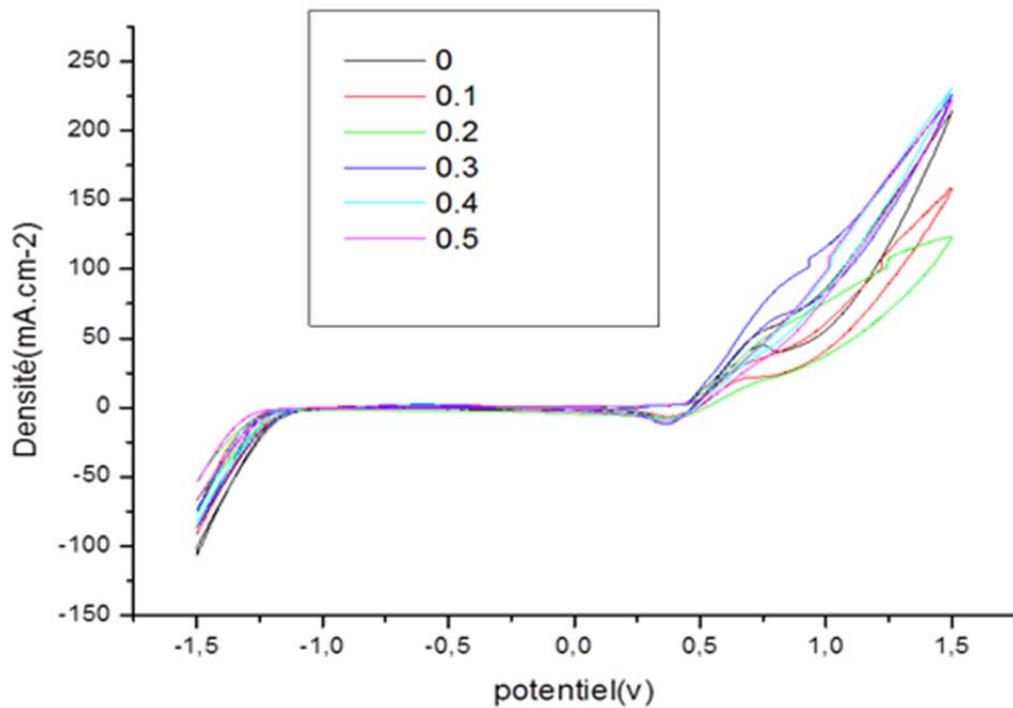


Figure III. 26: voltammogrammes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potentiels obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100 et 20 mV/s) et les données du tableau IV.2, montrent que l'addition de potassium a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon le plus dopé a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (potassium) dans le sous-réseau cationique A du système favorise la création de lacunes anioniques. On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant le taux de potassium, 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 activent ainsi la réaction d'oxydation.

Tableaux III. 8: Effet de la substitution d'une quantité x de lanthane par le potassium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation

V=20mV/s	$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ KOH(1M)		KOH(1M)+CH ₃ OH(1M)		
	E _{int} (V)	I _{app} (mA)	E _{int} (v)	E _p (v)	I _p (mA)
x=0	0.6498	56.600	0.4602	0.7510	51.275
x=0.1	0.6727	40.790	0.4956	0.7105	32.796
x=0.2	0.6777	41.103	0.5032	0.7536	39.765
x=0.3	0.6803	48.530	0.5083	0.7666	42.103
x=0.4	0.6813	45.360	0.5153	0.7615	57.460
x=0.5	0.7235	56.400	0.5209	0.7814	55.478

$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	KOH(1M)		KOH(1m)+CH ₃ OH(1M)		
V=100mV/s	E _{int} (V)	I _{app} (mA)	E _{int} (v)	E _p (v)	I _p (mA)
x=0	0.6905	58.340	0.4695	0.7765	59.19
x=0.1	0.6981	44.659	0.5077	0.7488	39.228
x=0.2	0.6954	53.453	0.5184	0.8041	55.450
x=0.3	0.7006	58.000	0.5305	0.8580	54.730
x=0.4	0.7056	51.650	0.5336	0.8092	53.920
x=0.5	0.7362	57.280	0.5361	0.7940	55.850

II.2.2 Critères de discrimination entre les différents systèmes et

Mécanismes électrochimiques:

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

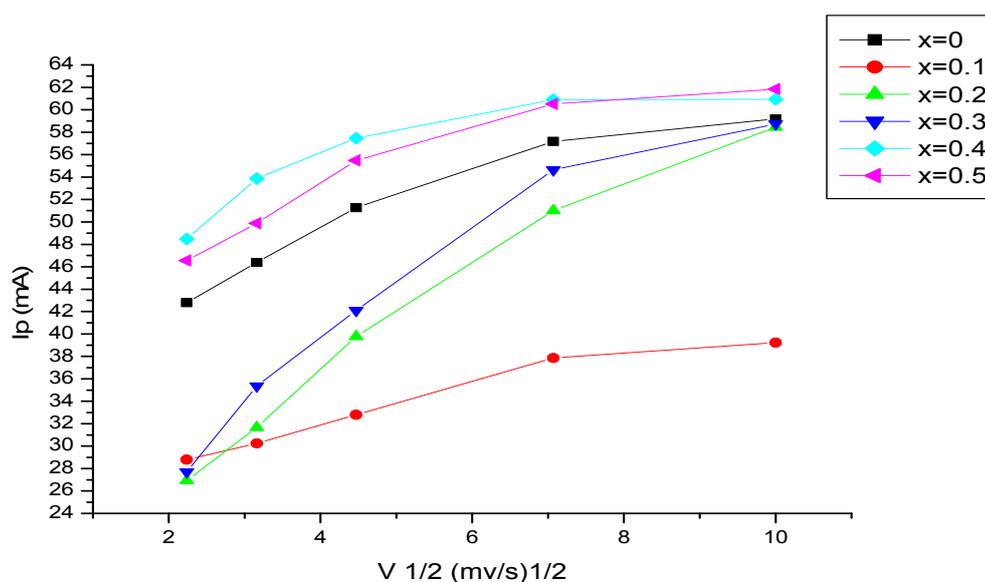


Figure III. 27: variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure III.27 $I_p = f(\sqrt{V})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est presque proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est proche d'un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

II.3 Etude par Chronoampérométrie :

La stabilité de l'électrode $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a été étudiée par des mesures chrono ampérométriques 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 IV.26 pour $E=700$ mV/s appliqués durant 1h, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électroactive utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique).

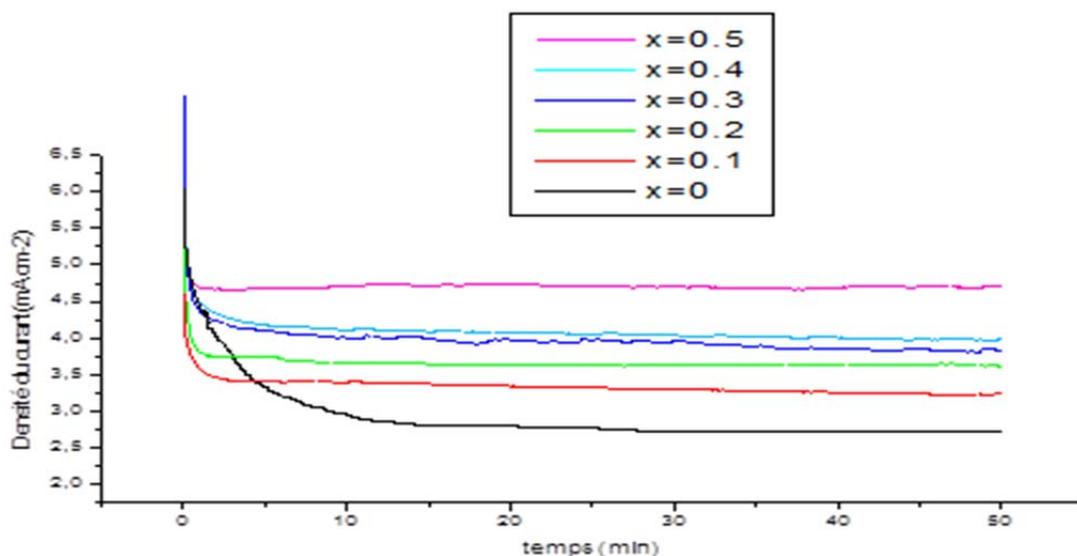


Figure III. 28: chronoampérommes des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{ M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$; potentiel appliqué $E = 700\text{ mV}$.

La réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. L'augmentation de la stabilisation d'électrodes est obtenue avec l'augmentation des quantités de potassium. La densité de courant finale obtenue après 10 minutes est représentée le tableau suivant [14].

Les électrodes	I (mA) $E = 700\text{ mV}$
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	2.2082
$\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	2.8618
$\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	2.9082
$\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	2.9334
$\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	3.0233
$\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	3.1876

Tableau III.9: La densité de courante finale obtenue après 10 minutes
Les électrodes I (mA) $E = 700\text{ mV}$

II.4 Conclusion

- les tracés des voltampérogrammes en fonction des vitesses des balayage sont montrent une variation progressive des positions des pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.
- Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage $I_p = f(V^{1/2})$ confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode est contrôlée par la diffusion
- L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique montre que l'échantillon le plus riche en potassium présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH et l'oxydation du méthanol.
- La chronoampérométrie, confirme elle aussi que l'électrode $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a la plus grande activité catalytique pour l'oxydation de CH_3OH tandis que l'électrode $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a l'activité catalytique la plus faible.

Références

1. N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica. Acta.*48, 1567 (2003).
2. O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, *Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003)
3. L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23 (2006).
4. W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, *Solid state Ionics*101– 103 (1997)
5. In M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, *J. Power Sources*,134(2004), 160.
6. S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.* 142(1995), 148.
7. Y.Matsumoto,H.YoneyamaandH.Tamura,*J.electronal.chem.*80,155(1977)
8. M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi *Electrochim.Acta* 48 (2003) 3423.
9. L .D Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, *Journal of Power Sources*,2004, 130: 286–290.
10. ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 121: 432–440.
11. J.W. Yao, F. Wu, X.P. Qiu, N. Li, Y.F. Su, *Electrochim. Acta* 56

(2011) 5587.

12. Y. Liu, C.H.Mi, C.Z.Yuan, X.G. Zhang, J.Electroanal. Chem. 628
(2009) 73

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation physicochimique des oxydes pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,5$).

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le potassium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et $0.3, 0.4, 0.5$).

Les échantillons préparés par la méthode sol-gel et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX et granulométrie laser, voltamétrie cyclique, chronoampérométrie)

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à une température de calcination 700°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume(V) varient avec la teneur de potassium et sont proches de celles de la littérature.

La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant de potassium augmente.

- L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico chimiques, montre que le cobalt de lanthane monophasé $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ a été formée à partir de la température de calcination $T > 500^\circ\text{C}$. Une telle phase coexiste avec la formation d'autres phases secondaires à des températures inférieures,
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 600°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ montrent que Il y a trois vibrations bandes, à 424 , 562 et 596 cm^{-1} . La bande de vibration à 424 cm^{-1} appartient à la vibration de flexion de la liaison Co-O dans l'octaèdre BO_6 , et les bandes à 562 et 596 cm^{-1} peuvent être attribué à deux types de Co-O presente une vibration dans le octaèdre BO_6 .
- L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde .On note que les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux populations pour tous les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

- L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus dopé en potassium présente la meilleure activité catalytique.

Les valeurs de l'intensité de courant pour l'évolution d'oxygène sont ~ 14.009 mA et ~ 61.975 mA respectivement pour l'oxyde de base et à $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($V=100$ mV/s) et pour l'oxydation du méthanol $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($I_a \sim 29.009$ mA) et $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($I_a \sim 99.690$ mA), à la même vitesse de balayage.

Résumé :

Les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) de type pérovskite ont été préparés par la méthode de sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de lanthane par le potassium sur les propriétés de l'oxyde. Les résultats de l'analyse thermique différentielle (DTA) et analyse thermogravimétrique (TGA) indiquent que la décomposition du précurseurs de l'oxyde commence à $\sim 500^\circ\text{C}$. Les spectres de diffraction des rayons X confirme la formation de la phase pérovskite. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent trois modes de vibration actifs à 424, 562 et 596 cm^{-1} qui sont attribués aux octaèdres CoO_6 de la matrice d'oxyde. L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en potassium présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène.

Mots clés: $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, pérovskite, méthode sol-gel, Diffraction des rayons X, spectroscopie IR, propriétés électrochimiques.

Abstract:

$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskite oxides were prepared by the sol-gel method for determining the effect of the substitution of lanthanum by potassium in the properties of the oxide. The results of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) indicates that the decomposition of the precursor to the oxide starts at $\sim 500^\circ\text{C}$. Spectra of X-ray diffraction confirmed the formation of the perovskite phase. Analysis by IR spectroscopy shows have three active vibration modes 424, 562 and 596 cm^{-1} which are assigned to CoO_6 octahedra of the oxide matrix. The electrochemical study by cyclic voltammetry and chronoamperometry shows that the richest sample in potassium has the best catalytic activity for oxygen evolution.

Keywords: $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, perovskite, sol-gel method, X-ray diffraction, IR spectroscopy, electrochemical properties.

ملخص:

قمنا بتحضير عينات من أكسيد $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ بإستعمال طريقة sol-gel وذلك لتحديد تأثير إستبدال اللانثانيوم بالبوتاسيوم على خصائص الأكسيد. التحليل الحراري يشير إلى أن الأكسيد يتحلل إبتداءا من الدرجة 500 م° وتؤكد أطياف الأشعة السينية تشكيل طور اكسيد بروفسكيت. التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء تظهر ثلاث أنواع من الذبذبات النشطة عند 424، 562 و 596 cm^{-1} التي تعود لثماني الأوجه CoO_6 للأكسيد. تظهر الدراسة الكهروكيميائية

بطريقتي سيكلوفولتامتري وكونواونبومتري أن العينة الأغنى بالبوتاسيوم لديها أفضل نشاط تحفيزي لتطور الأكسجين.

الكلمات المفتاحية : اكسيد بروفسكيت^٢ الأشعة السينية^٢ الأشعة تحت الحمراء^٢ الخصائص الكهروكيميائية .