

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :.....



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :
MEZAACHE ABDENNACER

Intitulé

Synthèse et caractérisation physicochimique d'un oxyde
mixte à base de lanthane, Fer et Magnésium

Soutenu devant le jury composé de :

BENYAHIA. Azzeddine	Université M'sila.	Président
LEBID. Mahmoud	Université M'sila.	Rapporteur
LAIB NOURI	Université M'sila.	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **ALLAH**, tout puissant qui nous a donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail. Le premier Person que remercié est notre encadreur **Dr. Lebid Mahmoud** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport Considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Nous souhaitons remercier les membres de jurée : **Dr. Laib Nouri** et **Dr. Ben Yahia Azzeddine** pour avoir accepté de jury ce travail. Nos Remerciements vont aussi aux professeurs du Département de chimie et à nos collègues de spécialité chimie des matériaux spécialement. Enfin, Merci à toutes les personnes qui ont Contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Et toute mes aimés.*

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Référence	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction.....	5
I.2 Structure idéale.....	5
I.3 Distorsions de la structure idéale.....	6
I.4. Stabilité de la structure.....	7
I. 5 Types des pérovskites.....	9
I.5.1. Pérovskite tétragonale.....	9
I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	9
I.5.3. Pérovskite Orthorhombique.....	11
I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	11
I.5.5. Polymorphisme.....	11
I.6. La valence des cations A et B.....	12
I.7. Défauts.....	13
I.7.1. Définition.....	13
I.6.2. Défauts ponctuels.....	13
I.6.3 Description des défauts dans les cristaux.....	14
I.6.4. Types de défauts ponctuels.....	14
I.6.4. a. Défauts intrinsèques.....	14
I.6 4. b. Défauts extrinsèques.....	15
I.6.5. Défauts électrique.....	16
I.6.6. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	16
I.6.6.a. Mécanisme lacunaire.....	16

I.6.6.b. Mécanisme interstitiel.....	17
II. Propriétés	17
II.1. Propriétés électriques.....	17
II.2. Propriétés catalytiques des oxydes mixtes.....	18
II.2.1. Notion de catalyse hétérogène.....	18
II.2.2. Propriétés catalytiques.....	19
II.2.3. Activité catalytique et réductibilité des oxydes pérovskites.....	19
II.3. Propriétés électrochimiques.....	21
II.3.1. Historique.....	21
II.3.2. Le principe de fonctionnement.....	22
II.3.3. Electrolyte.....	23
II.3.4 La cathode.....	23
II.3.5. L'anode.....	24
II.3.6. Les différents types des piles à combustible.....	24
II.4. Dopage.....	25
II.4.1. Définition de dopage.....	25
II.4.2. Technologies de dopage.....	25
II.4.2. a. Dopage par diffusion.....	25
II.4.2. b. Dopage par technique laser.....	26
Références.....	27

Chapitre II : Techniques expérimentales Méthodes de synthèse et caractérisation de $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

II.1. Terminologie et définitions.....	29
II.1.a. Le sol... ..	29
II.1.b. Le gel.....	29
II.1.1. Les avantages Le procédé sol gel.....	31
II.1.1.2. Les inconvénients.....	31
II.1.2. Méthode par Co-précipitation.....	32
II.2. Techniques de caractérisation.....	32
II.2.1. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG).....	32

II.2.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.2.2.1. Le principe de fonctionnement.....	34
II.2.2.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites.....	35
II.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	36
II.2.4. Analyse Granulométrique.....	37
II.3. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	38
II.3.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	38
II.3.2. Etude par Chronoampérométrie.....	42
Références.....	44

Chapitre III : Synthèse et caractérisations des oxydes

LaFe_{1-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6).

I. Introduction.....	46
II. Préparation des oxydes LaFe _(1-x) Mg _x O ₃ par voie sol-gel.....	46
III. Caractérisations physico-chimique des oxydes LaFe _(1-x) Mg _x O ₃	49
III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D)	49
III.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	50
III.2.1. Détermination de paramètres de maille.....	50
III.2.2. Détermination de la taille des cristallites.....	54
III.2.3. Conclusion.....	55
III.3. Spectroscopie Infrarouge.....	55
III.4. Analyse granulométrique.....	57
IV. Etude du comportement électrochimique des oxydes LaFe _(1-x) Mg _x O ₃ (0 ≤ X ≤ 0.6).....	59
IV.1. Introduction.....	59
IV.2. Dispositif expérimental.....	60
IV.3. Etude par voltamètres cyclique	60

IV.3.1. Effet de la substitution du Fer par le magnésium sur la densité de courant...	60
IV.3.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)	61
IV.3.2.2. Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH ₃ OH (1M)	64
IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	69
IV.4. Etude par Chronoampérométrie.....	70
Références.....	74
Conclusion générale.....	75

Liste des figures

Figure. I .1 : Représentation de la structure de SrTiO_3 .	5
Figure. I.2 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	7
Figure. I.3: La structure rhomboédrique.	10
Figure. I.4 : Structure rhomboédrique hexagonal (à maille conventionnelle et b mailles primitives).	10
Figure. I.5 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 .	11
Figure. I.6 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB.	13
Figure. I.7 : Défaut de Schottky dans un cristal ionique.	15
Figure. I.8 : Défaut de Frenkel dans un cristal ionique.	16
Figure.I.9 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur Les oxydes mixtes.	18
Figure. I.10: Piles à combustible de Sir William Grove	22
Figure.I.11 : Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC.	23
Figure. II. 1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.	30
Figure. II.2 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.	31
Figure II. 3 : Principe de fonctionnement du système ATD.	33
Figure II. 4 : Appareil d'analyse thermique SDT-Q600 (TA INSTRUMENTS).	33
Figure II. 5 : Diffraction des rayons X.	35
Figure II. 6 : Schéma représente une raie de diffraction	35
Figure II.7: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.	37
Figure II.8: Voltalab 40 PGZ 301.	38
Figure II.9: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.	40
Figure II.10: Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.	40

Liste des figures

Figure.II.11 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A). Quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D).	41
Figure II.12 : évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.	43
Figure.III.1 : Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.	48
Figure.III.2 : courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$.	49
Figure.III.3 : Cycle thermique de recuit du précurseur.	51
Figure.III.4 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.	52
Figure.III.5 : Evolution du volume en fonction du taux en magnésium.	53
Figure.III.6 : Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de magnésium.	55
Figure.III.7 : Spectres d'absorption infrarouge des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$).	56
Figure.III.8 : Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0.6$).	57
Figure.III.9 : Variation du volume moyenne en fonction de la composition x en magnésium.	59
Figure.III.10 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	61
Figure.III.11 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	61
Figure.III.12 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	62
Figure.III.13 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	62
Figure.III.14 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=5\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	63

Figure.III.15 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=100 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	64
Figure.III.16 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=50 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	64
Figure.III.17 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=20 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	65
Figure.III.18 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=10 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	65
Figure.III.19 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=5 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	66
Figure.III.20 : Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.	70
Figure.III.21 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 500 \text{ mV}$.	71
Figure.III.22 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergé dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600 \text{ mV}$.	72

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .	8
Tableau.I.2 : Classification de quelques pérovskites de type ABO_3 en 4 groupes selon l'état de valence des cations A et B	12
Tableau.II.1 : Caractéristiques de pérovskites préparées par co-précipitation à l'aide d'un agent de précipitation.	32
Tableau.III.1 : Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 267(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde.	47
Tableau.III.2 : les paramètres de la maille des oxydes $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$.	53
Tableau.III.3 : Taille moyenne des oxydes $LaFe_{(1-x)}Mg_xO_3$.	54
Tableau.III.4 : Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.	58
Tableau.III.5 : Effet de la substitutions d'une quantité x de Fer par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.	67
Tableau.III.6 : La densité de courante finale obtenue après 10 minutes.	73

Liste des Symboles

Abréviations	Définitions
ATG	Analyse Thermique Gravimétrique.
ATD	Analyse thermique différentielle.
DRX	Diffraction des rayons X.
D_{hkl}	Taille des cristallites.
d_{hkl}	La distance inter-réticulaire.
(hkl)	Les indices de Miller.
t	Facteur de tolérance.
X_{A-O}, X_{B-O}	Les variations d'électronégativité entre A, B et O.
$\bar{\chi}$	Iconicité des liaisons anions-cations.
α, β et γ	Angles formés.
a, b, c.	Les paramètres linéaires de maille.
SOFC	Solid Oxide Fuel cell.
r_A, r_O, r_B	les rayons ioniques des atomes A, B et O.
NO _x	oxydes d'azote.
λ	Longueur d'onde des rayons X.
θ	Angle de Bragg.
H_k	Largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum).
IR-TF	spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
BET	Braunauer – Emmett- Teller.
$(A^\circ)^3$	Volume de maille.

Introduction générale

Introduction

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

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

Les oxydes type pérovskite qui présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium [2,3].

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions. L'homogénéité de ces oxydes est un autre aspect qui nécessite d'être étudié pour prédire le produit de réaction quand l'interaction a lieu avec l'électrolyte solide. Ces caractéristiques dépendent des conditions opératoires mais sont difficilement contrôlables dans les processus de synthèse conventionnels basé sur la diffusion des composantes à l'état solide à haute température.

De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stoechiométrie des poudres jouent un rôle très important sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [4,5]. La méthode classique de synthèse dite sèche offre l'avantage d'être simple et peu onéreuse mais nécessite plusieurs traitements à température élevée pour arriver à homogénéiser le produit. Malgré cela les matériaux obtenus ont de grandes tailles de grains et de faibles surfaces spécifiques [6]. Pour ces raisons nous avons opté pour une méthode de synthèse qui est souvent utilisée dite méthode de chimie douce, (méthode aux-citrates).

Introduction

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

Notre travail consiste alors à étudier l'influence des conditions de synthèses telle que (solvants, températures de calcinations, et la substitution du fer par le magnésium) sur les propriétés physicochimiques et le comportement électro catalytique de l'oxyde pérovskite comme un nouveau matériau d'électrode vis à vis des réactions de réductions et de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre I présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, et électrochimiques, ainsi un rappel sur les électrodes à oxygène.
- Le deuxième chapitre II décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixte à savoir : Analyse radio cristallographique, thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie structurale, granulométrie laser, électrochimiques...
- Le chapitre III s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation des oxydes mixte $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$). Par la méthode de préparation par voie sol-gel élaborées dans le solvant Ethanol, et calcinée à 750°C Pendant 6 heures afin d'obtenir la phase et la pureté du matériau. La caractérisation essentielle est menée par analyse thermique (ATG/ ATD), puis par absorption infrarouge. La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (XRD), puis par la technique granulométrie laser on a mesuré la taille des particules et leurs distributions. Ainsi on a étudié le comportement électrochimique des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ à la température 750°C dans les milieux suivants :
 - ✚ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).

Introduction

✚ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M) et la solution de méthanol CH₃OH (1M)
Par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie.

Références:

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

Chapitre I
Etude bibliographique

Ce chapitre présente un rappel bibliographique sur la structure pérovskite et les structures dérivées, ainsi que les propriétés physico-chimique, et électrochimiques, ainsi un rappel sur les électrodes à oxygène.

I.1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. [1].

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 Pérovskite, 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 le système ternaire 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 [2].

I.2. Structure idéale

D'un point de vue structural, la pérovskite idéale ABO_3 est cubique et cristallise dans le système $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les cations A se situent au centre du cube et sont en coordinence 12. Les cations B se situent sur chaque sommet du cube et les anions O se situent au centre des arêtes du cube. Les cations B forment avec les anions O un réseau tridimensionnel d'octaèdres reliés entre eux par leurs sommets. La Figure I.1 montre un exemple de structure pérovskite dite idéale.

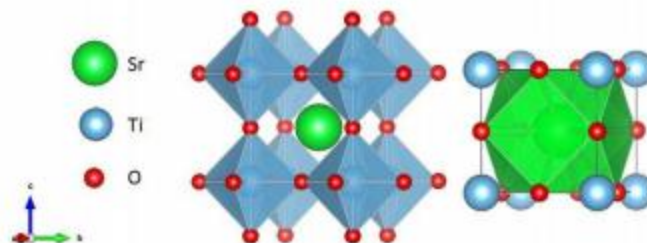


Figure I.1 : Représentation de la structure de SrTiO_3 montrant l'environnement octaédrique des atomes de titane et cubo-octaédrique des atomes de strontium. [3]

Dans le cas idéal, les trois types d'atomes sont en contact les uns avec les autres et la relation suivante est observée :

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad \text{(Equation I.1)}$$

Avec r_A , r_B et r_O les rayons ioniques des atomes A, B et O. En revanche, il existe de nombreux cas pour lesquels ces conditions ne sont pas respectées. En 1926, Goldschmidt a établi un paramètre appelé facteur de tolérance qui mesure la déviation par rapport à la situation idéale. Ce paramètre est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad \text{(Equation I.2)}$$

La structure est idéale lorsque ce facteur vaut 1. [3]

I.3. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO₆. Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou 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) : [4]

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

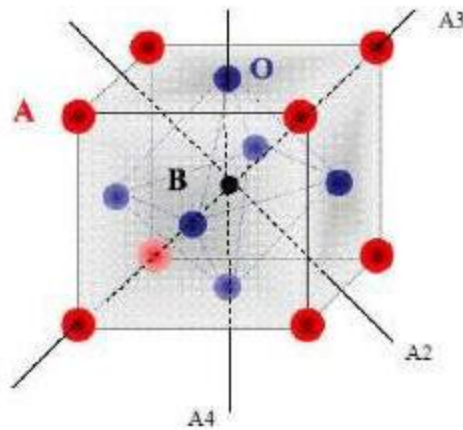


Figure I.2 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre. [4]

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'octaèdre 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. Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications structurales de la température ou une substitution des cations du site A ou B, ou encore une contrainte appliquée au cristal. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. [4]

I.4. Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes,

V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (\text{Equation I.3})$$

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$. Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons et au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. Si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique R3C peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO₆ autour de la direction. Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pbnm). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition B est alors en coordination plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît. [5]

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t . [5]

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0.85 < t < 0.9$	orthorhombique
$0.9 < t < 1$	rhomboédrique
$t = 1$	cubique
$1 < t < 1.06$	hexagonale

➤ **L'ionicté des liaisons anions-cations**

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicté de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling : [6]

$$\bar{\chi} = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad \text{(Equation I.4)}$$

Où : X_{A-O} et X_{B-O} sont représentent les variations d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes connexes, respectivement. Lorsque les connexions impliquées ont une forte nature ionique, la structure pérovskite devient encore plus stable. Des valeurs de $\bar{\chi}$ élevées favorisent donc la stabilité thermique de la structure pérovskite. [7]

I. 5. Types des pérovskites

I.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre à $2.00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2.17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2.80 \text{ \AA}$, quatre à $2.83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2.88 \text{ \AA}$. [4]

I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$. $LaCoO_3$ à la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3C à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions

Co (III). 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°. [8]

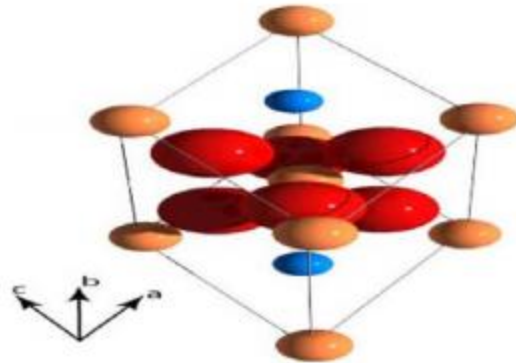
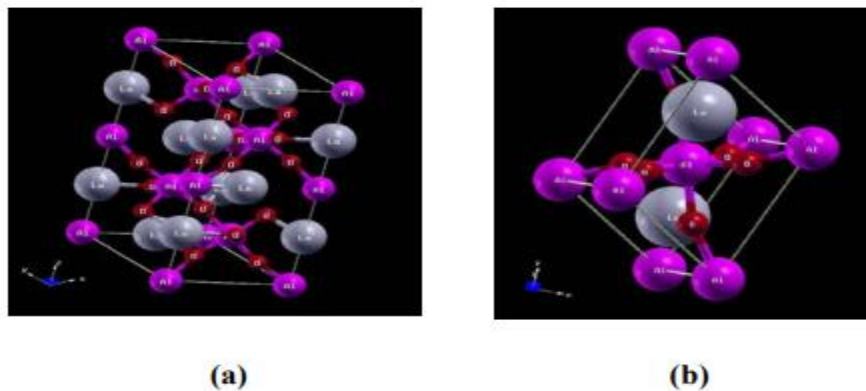


Figure. I.3: La structure rhomboédrique.

Aluminate de lanthane se présente, à température ambiante, sous forme rhomboédrique ($a = b = 5,365 \text{ \AA}$ et $c = 13,11 \text{ \AA}$) de groupe d'espace R3C (Figure. I.4). Sa structure subit une transition de phase au-dessus de 544 °C en devenant cubique de type pérovskite Pm3m. L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de 5° suivant la direction (111). A température ambiante, sa maille peut être considérée comme pseudo-cubique de paramètre $a = 3,792 \text{ \AA}$ avec un angle $\alpha = 90,096^\circ$. Le composé massif présente une alternance de plans polaires $(\text{LaO})^+$ et (AlO_2) .

– . Les substrats de LaAlO_3 ont la particularité de présenter des domaines de macles de grandes dimensions provenant de la structure rhomboédrique. Au-dessus de 544°C, ces macles disparaissent lors de la transition vers la phase cubique, puis d'autres réapparaissent lors du refroidissement. [4]



FigureI.4. Structure rhomboédrique hexagonal (à maille conventionnelle et b mailles primitives). [4]

I.5.3. Pérovskite Orthorhombique

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

I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCO_3 , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$. [8]

I.5.5. Polymorphisme

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 :

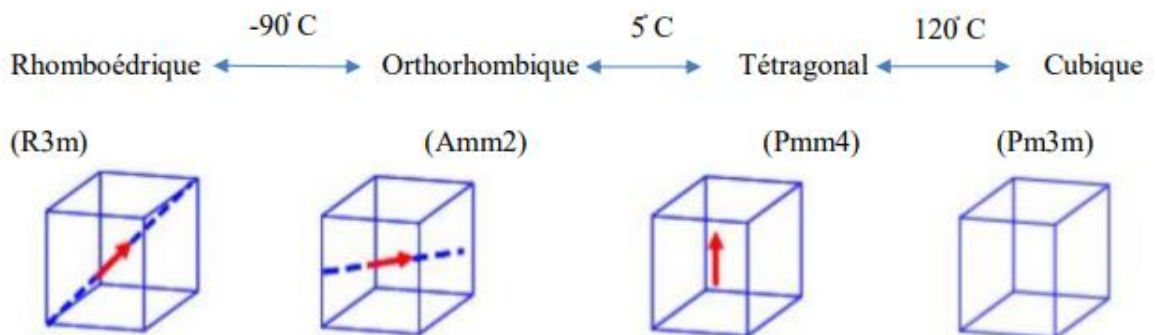


Figure I.5 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 .

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. [9]

I.6. La valence des cations A et B

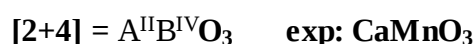
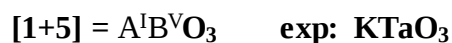
Les cations A et B dans une structure ABO_3 , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$, $A^{IIV} B^{II} O_3$. La présence d'un faible déséquilibre de charge peut être compensée soit par changement de valence de cations soit par des lacunes d'oxygène. En revanche, le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitiel. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B $A_{1-x} A_x B O_3$; $A B_{1-x} B_x O_3$.

Tableau I.2. Classification de quelques pérovskites de type ABO_3 en 4 groupes selon l'état de valence des cations A et B. [10]

Classe	Pérovskite
$A^{+1} B^{+5} O_3$	$KNbO_3$, $KTaO_3$, $LiNbO_3$, $NaNbO_3$,...
$A^{+2} B^{+4} O_3$	$BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaSiO_3$, $CaTiO_3$
$A^{+2} B^{+5} O_3$	$BaNbO_3$, $CaNbO_3$, $SrNbO_3$, $SrVO_3$
$A^{+3} B^{+3} O_3$	$BiAlO_3$, $BiGaO_3$, $BiInO_3$, $BiScO_3$, $LaCoO_3$, $GdFeO_3$, $LaFeO_3$

I.7 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 : $A_{1-x}A'_xB O_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$... etc. D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés. [4]

I.8. Défauts

I.8.1. Définition

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tout en respectant l'électro neutralité de façon absolue. [11]

I.8.2. Défauts ponctuels

Ce sont des défauts qui concernent un atome ; ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro. Les défauts ponctuels (Figure I.6) sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel). [11]

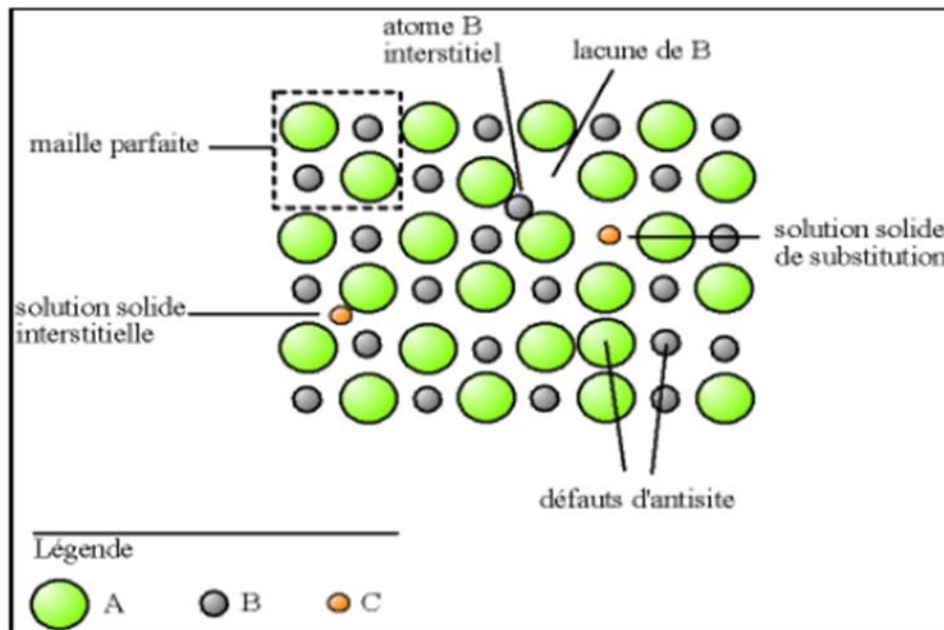


Figure I.6 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB. [12]

Plastiques sont en général contrôlées aussi par les défauts.

I.8.3 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. [12]

I.8 .4. Types de défauts ponctuels

Les défauts ponctuels, résultent de la présence d'un atome étranger sur un site particulier ou d'une lacune, là où devrait normalement se trouver un atome. Il existe deux catégories principales de défauts ponctuels qui sont :

I.8 .4. a. Défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques font partie intégrante de la structure du cristal. Ils ne changent pas la composition globale et de ce fait sont aussi qualifiés de défauts stœchiométriques. Ils sont repartis en deux groupes, Sont :

- **Défauts de Schottky**

Ils sont constitués par des lacunes dans le réseau. Dans un solide MX (1/1), un défaut de Schottky est formé par une paire de sites vacants, une lacune cationique et une lacune anionique. La figure (I.7), présente ce type de défaut, le nombre de lacunes cationiques et de lacunes anioniques doit être le même pour conserver la neutralité électrique. Dans une structure de type MX₂, un défaut de Schottky est formé par une lacune d'ion M²⁺ et deux lacunes d'anions X pour équilibrer les charges électriques.

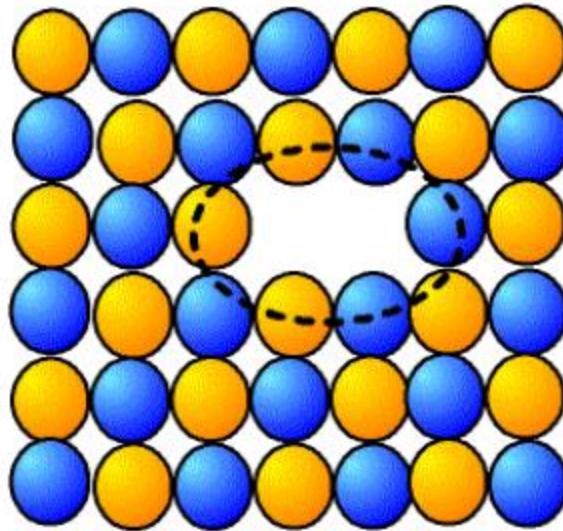


Figure I.7 : Défaut de Schottky dans un cristal ionique

- **Défauts de Frenkel**

Un défaut de Frenkel se produit en général sur un sous-réseau d'un cristal, lorsqu'un atome ou un ion se place dans un site interstitiel, créant aussi une lacune. La figure (I.8) présente un cation déplacé du réseau et logé dans un site interstitiel dans une structure de type NaCl. Les défauts de Frenkel anioniques, où un anion se place en site interstitiel, sont moins courants. Les anions sont en général plus gros que les cations et ils sont plus difficilement comprimés dans un site interstitiel de faible coordinence.

I.8 .4. b. Défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques signifient, l'introduction de lacunes dans un cristal par dopage avec une impureté choisie. Les lacunes ainsi créées sont des lacunes extrinsèques. Ce dopage provoque, d'une part le désordre d'atomes propres du sous-réseau cristallin (défauts de Schottky et défauts de Frenkel), et d'autre part il modifie la neutralité électrique du système. L'obtention de la neutralité électrique résulte de la mobilité des

différents porteurs de charge, tel que anions, cations et électrons. [13]

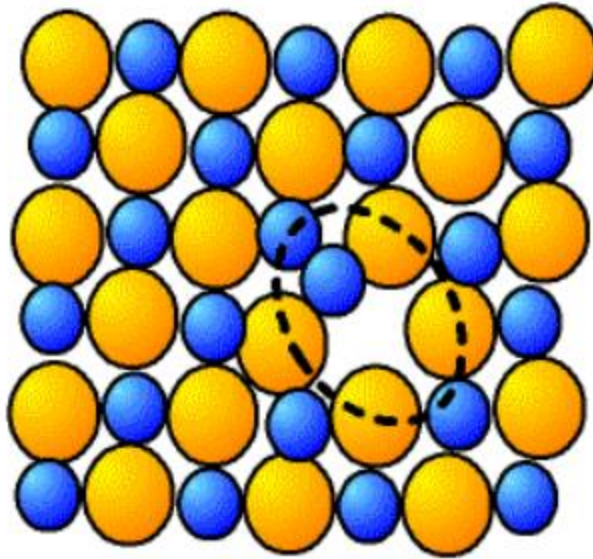


Figure I.8 : Défaut de Frenkel dans un cristal ionique

I. 9 Défauts électrique

Comment les électrons peuvent, ils être considérés comme des défauts ? La bande de valence était totalement pleine et la bande de conduction totalement vide, mais ceci n'est valable qu'à zéro absolu, comme dans le cas des atomes, l'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques, plus élevés situés dans la B, C. Là, un grand nombre d'états vides peuvent accueillir ces électrons qui, soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la B.V vides de leurs électrons participent à la conduction. Entant que trous (représentés par « h » = hole). [11]

I.10. 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.

I.10.a. 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.

I.10.b. Mécanisme interstitiel

Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect. [12]

II. Propriétés

II.1. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme :

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

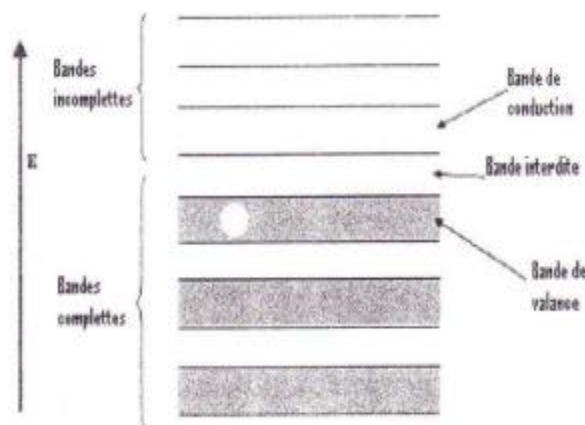


Figure I.9: Schéma des bandes d'un semi-conducteur Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés Semi- conductrices soit de type p, soit de type n.

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux. Elles ont révélé un rôle électrocatalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante. [4]

II.2. Propriétés catalytiques des oxydes mixtes

II.2.1. Notion de catalyse hétérogène

On appelle catalyseur : Toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux (ostwald, 1902). La recherche en catalyse hétérogène s'intéresse à trouver des substances, essentiellement solides, capables de faciliter une réaction chimique entre réactifs (solides et/ou gazeux). Cependant, le catalyseur ne peut affecter que sur la vitesse ou le rendement de la réaction, et ne peut permettre une réaction chimique thermodynamiquement impossible, il modifie seulement la cinétique d'une réaction réalisable thermodynamiquement. Dans cette étude, nous intéressons seulement par les catalyseurs solides en présence de réactifs gazeux, dont les principales étapes de la transformation chimique des réactifs sur la surface du catalyseur sont : l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur, la transformation chimique des réactifs, et la désorption, puis l'évacuation des produits. Par suite de différentes réactions lentes sur la surface du catalyseur, ce dernier soit chimiquement modifié, et il perd son activité catalytique et sa sélectivité. Alors, chaque catalyseur possède une durée de vie limitée. [13]

II.2.2. Propriétés catalytiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensibilisés au choix des structures cristallographiques (pérovskite comme structure de base ou structures étudiées). Notre choix de la pérovskite est en partie justifié par le fait qu'un nombre croissant de composés adoptant cette structure présentent des applications industrielles. La matrice ou la couche de catalyseur est généralement constituée d'une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeille ou une autre structure céramique matricielle conçue pour offrir une surface maximum de support pour le catalyseur. Le matériel actif est déposé sur ce support d'une façon qui permet de garder une grande surface active. Dans le phénomène d'oxydation catalytique l'oxygène fixe dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués. Le mécanisme de phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimiosorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimio sorbe ou en phase gazeuse. Si on parle d'un réactant qui existe dans la phase gazeuse, il peut être en interagissant directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien le réactant peut aussi être adsorbé avant de réagir avec l'oxygène (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Arai et ses collaborateurs ont étudié les pérovskites de type LaBO_3 et des systèmes partiellement substitués $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$. Ils ont trouvé que LaCoO_3 a une activité comparable à celle du catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ si on considère une conversion de 50%. Une température de 518- 525°C est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur (condition conversion 50% vitesse spatiale 45000-50000h⁻¹), LaMnO_3 (579°C) et LaFeO_3 (571°C) ont aussi des bonnes activités. [4]

II.2.3. Activité catalytique et réductibilité des oxydes pérovskites

Les oxydes métalliques mixtes avec la structure pérovskite ont été largement étudiés dans ces dernières années. Les pérovskites lanthanides premières (en particulier $\text{A} = \text{La}$, $\text{B} =$ premier rangée métal de transition) ont reçu beaucoup d'attention dans l'oxydation de CO. Pendant trois décennies du siècle dernier, de profondes inquiétudes ont été émergent sur les gaz d'échappement d'automobile qui provoquent la pollution de l'environnement grave. Plusieurs recherches ont tenté d'utiliser les pérovskites comme

catalyseurs de dépollution au lieu des métaux nobles. En outre, les pérovskites contenant Co et Mn sont les plus actifs pour la combustion de méthane. Les propriétés de réduction et d'adsorption d'oxygène des pérovskites sont directement liées à leur activité catalytique pour les réactions d'oxydation. Il a été observé sur une série LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaCoO_3 et LaMnO_3 , sont aussi les plus actives pour les réactions d'oxydation, contrairement à la moins réductible d'entre elles, LaCrO_3 .

Le mécanisme de réduction conduisant à la réduction du métal de transition au sein de la pérovskite s'effectue en deux étapes. Des essais menés sur un solide de formule PrCoO_3 en réduction en température programmée (TPR) montre que le cobalt n'est pas immédiatement réduit à son état métallique. La première étape est une réduction du Co(III) en Co(II) pour une température avoisinant 660K :

D'autres paramètres comme la température de calcination ont un effet sur la réductibilité. Irusta et al. ont montré que les pics de réduction sont déplacés vers les hautes températures lorsque la température de calcination augmente, attribuant ce phénomène au grossissement des particules et à une augmentation de la résistance diffusionnelle. Cette même équipe a mesuré l'effet de la substitution partielle du lanthane (La (III)) par du strontium (Sr(II)). La différence de valence semble induire un déséquilibre de la distribution de charges au sein du réseau de la pérovskite en provoquant d'après les auteurs l'apparition de Co(IV) et de lacunes cationiques. Cette diminution de la cristallinité a pour effet de faciliter la mobilité de l'oxygène dans le réseau ce qui améliore la réductibilité. Dans la littérature, les oxydes LaCrO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ et $\text{LaCr}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ont été étudiés en tant que catalyseurs de combustion dont (2% de CH_4 dans l'air) et se sont révélés d'être des oxydes les moins actifs parmi les pérovskites de lanthane de métaux de transition. Cependant, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ est le plus actif parmi les $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_3$ ($M = \text{Fe, Co, Mn et Y}$) pour l'oxydation du CO (2% de monoxyde de carbone dans l'air). La faible activité pour l'oxydation du CH_4 est liée à la faible conductivité ionique, une faible adsorption d'oxygène, et l'inactivité d'oxygène de réseau pour l'activation et l'oxydation de CH_4 . La substitution du catalyseur LaCrO_3 de faible activité catalytique par un alcalino-terreux et une série des premiers éléments de métaux de transition, peut améliorer considérablement l'activité vers la conversion du méthane. Il a été observé que, parmi les éléments alcalino-terreux, le Mg a un effet inhibiteur, alors que la substitution de Ca et Sr a amélioré l'activité catalytique pour l'oxydation de CH_4 . Aussi, les expériences de substitution du métal de transition sur le

site B indiquent que Co a un effet inhibiteur, alors que Mn et Fe ont montré une amélioration de l'activité catalytique, par comparaison à l'activité du matériau de base LaCrO_3 . [13]

II.3. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins. Elles ont révélés un rôle électro-catalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l' O_2 à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrodes constituent le site d'adsorption et celle de l'atome d'oxygène et de la substance électro active doit être élevé d'autre part. [10]

II.3.1. Historique

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène dans laquelle des lames poreuses de platine étaient utilisées comme électrodes et une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua cette découverte en 1845. Grove sera également le concepteur d'une batterie composée de cinquante cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène depuis l'électrolyse de l'eau.

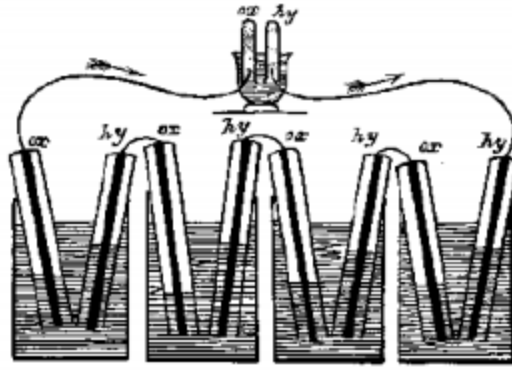


Figure. I.10: Piles à combustible de Sir William Grove

II.3.2. Le principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la Figure I.11.

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 oxydent 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).

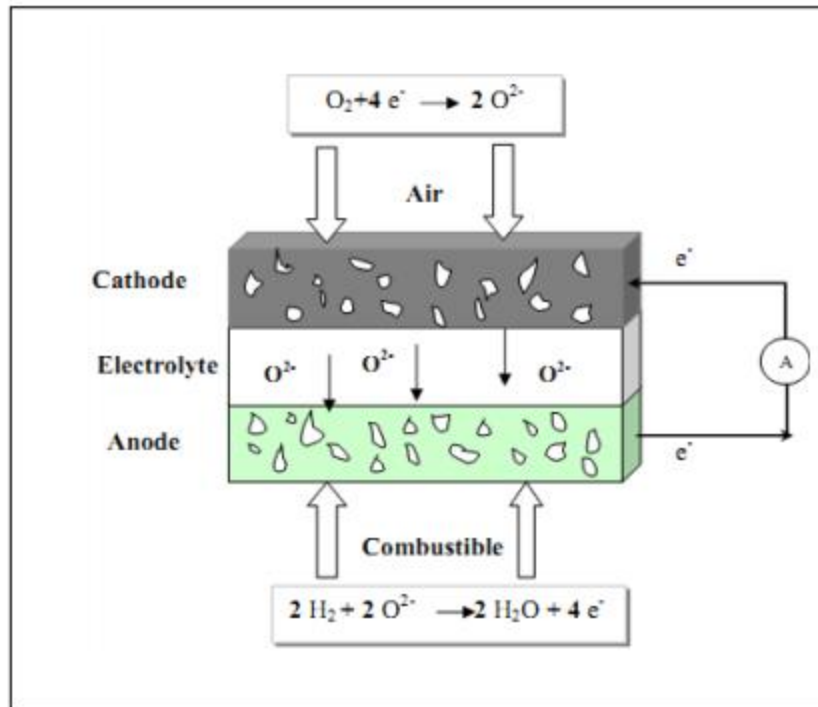


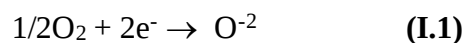
Figure I.11: Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC [14]

II.3.3. Electrolyte

Il doit être dense afin de séparer les compartiments de l'oxygène et du combustible et donc chimiquement stable vis-à-vis de ces deux atmosphères, c'est-à-dire dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($0,21 < PO_2 < 10^{-21} \text{atm}$). Son rôle est d'acheminer les ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit. Le matériau d'électrolyte doit donc être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. De plus, de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont indispensables pour résister aux chocs thermiques et au fluage. [14]

II.3.4. La cathode

La réduction de l'oxygène a lieu à la cathode sous atmosphère oxydante :



La cathode d'une pile SOFC doit satisfaire de ceci :

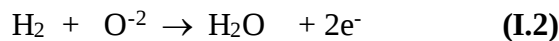
- Une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$).
- stabilité chimique en milieu oxydant (sous air).

- coefficient d'expansion thermique en accord avec celui des autres composants de la pile,
- compatibilité chimique (minimum de réactivité) avec les matériaux en contact,
- bonne activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (réaction (I.5)).
- porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux jusqu'à l'interface cathode/électrolyte.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation d'oxydes de structure pérovskite qui posséderait la double propriété de conducteur électronique et ionique. De plus, ce sont des catalyseurs de la réduction de l'oxygène qui permettent de diminuer la résistance totale. Ces conducteurs mixtes sont des pérovskites de type LaCoO_3 , BaCoO_3 ou LaFeO_3 . [15]

II.3.5. L'anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte.



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 10-20 atm,
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (I. 2).
- 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 ou Ru. Setoguchi et al. 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. [16]

I.3.6. Les différents types des piles à combustible

Les piles à combustibles (hydrogène/oxygène) sont classées selon la nature de l'électrolyte utilisé, la puissance et la température de fonctionnement.

Il existe deux types de piles à combustibles :

Les piles à basse température et les piles à haute température.

- Les piles à basse température comprennent :
 - piles à combustible alcalines (AFC).
 - piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC).
 - piles à acide phosphorique (PAFC).
 - micro-piles à flux laminaires (Laminar-Flow Fuel Cells : LFFC) ou à réactifs mélangés (Mixed Reactant Fuel Cells : MRFC).
- Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C, deux types ont été développés :
 - piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).
 - piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell). [17]

II.4. Dopage

II.4. 1. Définition de dopage

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou des trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [17]

II.4. 2. Technologies de dopage

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau. Dans la partie suivante on va présenter ces types de dopage :

II.4.2. a. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

- Source solide : l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.
- Source liquide : le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide. [19]

- Source gazeuse : Le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four.

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper). [17]

II.4.2. b. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimer induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de 10-8s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques. [20]

Bibliographie

Références

- [1] A. Guemache, « Synthèse et propriétés électrochimique du système $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ M : (Sr, Ca) ». Thèse Doctorat. Université de Biskra.(2017)
- [2] DJ. Chaima, S. Hassina, « Étude de pérovskites semi-conductrices et leur application dans le domaine de capteurs de gaz : le composé $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ dopé ». Mémoire master. Université de Biskra. .(2021)
- [3] J. Goethals, « Evolution structurale de pérovskites calciques substituées par des terres rares ». Thèse Doctorat.20190 Université de Paris-Est.()
- [4] L. Djoudi, « Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel ». Thèse Doctorat-2016. Université de Biskra. .(2016).
- [5] O. Elies, « Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co) ». Thèse Doctorat. Université de Biskra.(2021).
- [6] A. Labdelli, « Etude ab-initio des propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ ». Thèse Doctorat. Université de Mostaganem.(2019)
- [7] S. Foudi, « Contribution à l'Etude Structurale et Physico-Chimique des Oxydes Mixtes type Pérovskite et Ruddlesden-Popper sur les Applications Photo-Catalytiques ». Thèse Doctorat. Université de SETIF-1.(2025)
- [8] B. Wissam, B. Gihad, « Elaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite ». Mémoire master, Université de Biskra.(2022)
- [9] I. Koriba, « Investigation des propriétés physique de quelques matériaux pérovskites ». Thèse Doctorat. Université de Laghouat
- [10] I. Amieur, « Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) ». Mémoire master. Université de JIJEL. (2021)
- [11] F. Hanane, « Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ». Thèse Doctorat, Université de Biskra. .(2016)
- [12] D. Sahouane, « Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelle ». Thèse Doctorat, Université de Biskra. .(2022)
- [13] I. Chadli, « Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel ». Thèse Doctorat, Université de Biskra.(2017)
- [14] K. Adaika, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ». Thèse Doctorat, Université de Biskra. .(2022)

- $x\text{Cu}_x\text{O}_3$ ». thèse Doctorat, Université de Biskra.(2015)
- [15] A. SAOUDEL, « Etude de l'effet du dopage sur quelques propriétés d'un électrolyte solide de structure apatite ». Thèse Doctorat, Université de JIJEL.(2021)
- [16] O. Ben Mya, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ » Thèse Doctorat, Université de Biskra. .(2015)
- [17] KH. Nouredine, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène ». Thèse Doctorat, Université de SETIF-1.(2018)
- [18] B. Rachid, « Synthèse et étude physicochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ ». Thèse Doctorat, Université de Biskra.(2017)
- [19] E. Amara, « Elaboration et caractérisation morphologique de titanate de Baryum dopé ». Mémoire master, Université de Biskra.(2020)
- [20] M. Walid, « L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ». Mémoire master, Université de Biskra. .(2019)

Chapitre II

Techniques expérimentales

Méthodes de synthèse et

caractérisation de $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Ce chapitre présente les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixte à savoir : Analyse radio cristallographique, thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie structurale, granulométrie laser, électrochimiques...

II.1 Terminologie et définitions

II.1. a. Le sol

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvation de ces particules permet la formation un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals). L'aggrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. [1]

II.1.b. Le gel

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å). Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté. [1]

Il existe deux types de gel :

- **Les gels colloïdaux**, qui sont obtenus par déstabilisation de pH de sol.
- **Les gels polymériques** obtenus par gélification d'un sol. Ce dernier type de gel utilise des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ ou M est l'élément métallique et R est le groupement alkyle. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. [2]

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

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

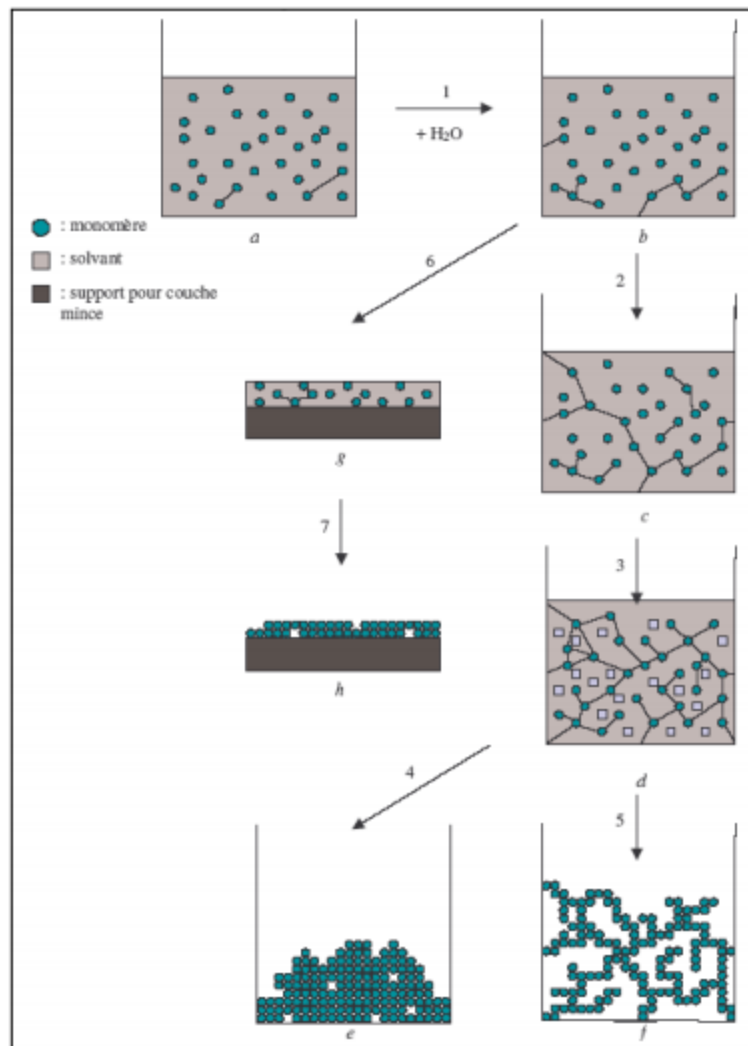


Figure.II.1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel. [3]

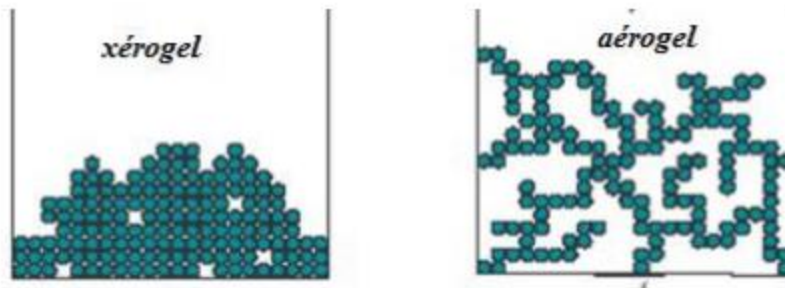


Figure II.2: Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel. [1]

II.1.1 Les avantages Le procédé sol gel

Présente plusieurs avantages dont nous citons :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins.
- Les pertes par évaporation sont minimisée, ainsi que la pollution de l'air.
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol. [2]

II.1.1.2. Les inconvénients

Les principaux inconvénients sont :

- Coût élevé de certains précurseurs.
- Les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes /eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau faisant apparaître une certaines complexités sous l'apparence simple de la mise en œuvre du procédé.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

- Maîtrise délicate du procédé en temps de réactions.
- La maîtrise des réactions chimiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires. [4]

II.1.3. Méthode par Co-précipitation

Ce procédé est le plus ancien dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La Co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. [5] Les précurseurs généralement utilisés avec cette méthode sont des hydroxydes, des carbonates, ou des nitrates. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Les surfaces obtenues ne sont cependant pas très élevées, atteignant au maximum 15 m² /g. Une variante de cette méthode consiste à précipiter un complexe, ainsi le précipité obtenu est plus homogène que si les deux précurseurs n'interagissaient pas ensemble. De cette manière, Gallagher et al. ont précipité le complexe cyanure La(Co(CN)₆).5H₂O pour former LaCoO₃. [6]

Tableau II. 2 : Caractéristiques de pérovskites préparées par co-précipitation à l'aide d'un agent de précipitation. [7]

Pérovskites	Calcination	Taille de grain (nm)	Surface BET (m ² /g)
LaAlO ₃	700-800°C	50	
La _{1-x} A _x MnO ₃ (A=Sr, Ca, Ba)	700-1200°C	18-200	0,1- 47
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	900°C		23

II.2-Techniques de caractérisation

II.2.1. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre une réaction de décomposition en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de la dégradation des composés et le taux de charge métallique de ces derniers. [8]

L'analyse thermique différentielle (ATD) qui en découle permet de suivre les phénomènes exo et/ou endothermique qui ont lieu lorsque le solide est chauffé. Les mesures ont été effectuées avec un appareil SDT-Q600 (TA INSTRUMENTS). Une faible quantité de l'échantillon (environ 5-10 mg) est placée dans un creuset de platine. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier. Les deux creusets sont disposés sur des microbalances, puis introduits dans le four, où deux thermocouples révèlent la température des creusets soumis à la même montée linéaire de température. L'expérience est réalisée sous atmosphère d'air avec un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, l'échantillon est chauffé jusqu'à 900°C avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. [8]

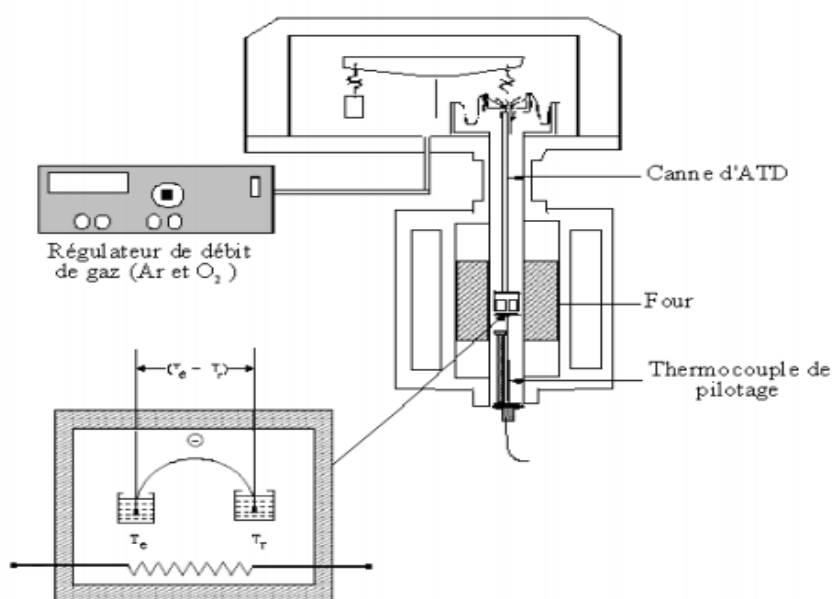


Figure II. 3 : Principe de fonctionnement du système ATD. [9]



Figure II. 4 : Appareil d'analyse thermique SDT-Q600 (TA INSTRUMENTS). [8]

II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la plus connue des méthodes cristallographiques et permet d'obtenir d'avantage d'informations sur la structure cristalline des métaux. Seules des raies bien définies dans un spectre correspondant à une substance pure comme une empreinte digitale.

La composition et l'identification d'un spectre avec celui d'un composé chimique pur connu consiste l'analyse chimique qualitative de la substance cristalline inconnue qui a produit ce spectre. Donc la DRX est basée sur les mesures des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin à savoir $a, b, c, d_{hkl}...$ et du rayonnement incident (λ) [10]

II.2.3.1. Le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg. Pour une série de plans réticulaires parallèles équidistants de distance inter-réticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est : $2d \sin\theta$ (figure II.5). D'après la loi de Bragg : « Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{(Equation II.1)}$$

Où :

d : distance interatomique

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence n : ordre de la réflexion (n étant entier)

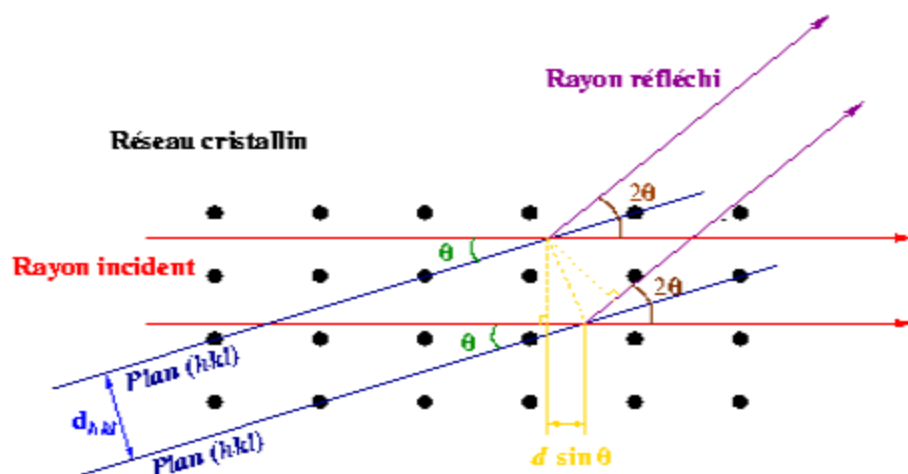


Figure II. 5 Diffraction des rayons X. [5]

II.2.3.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

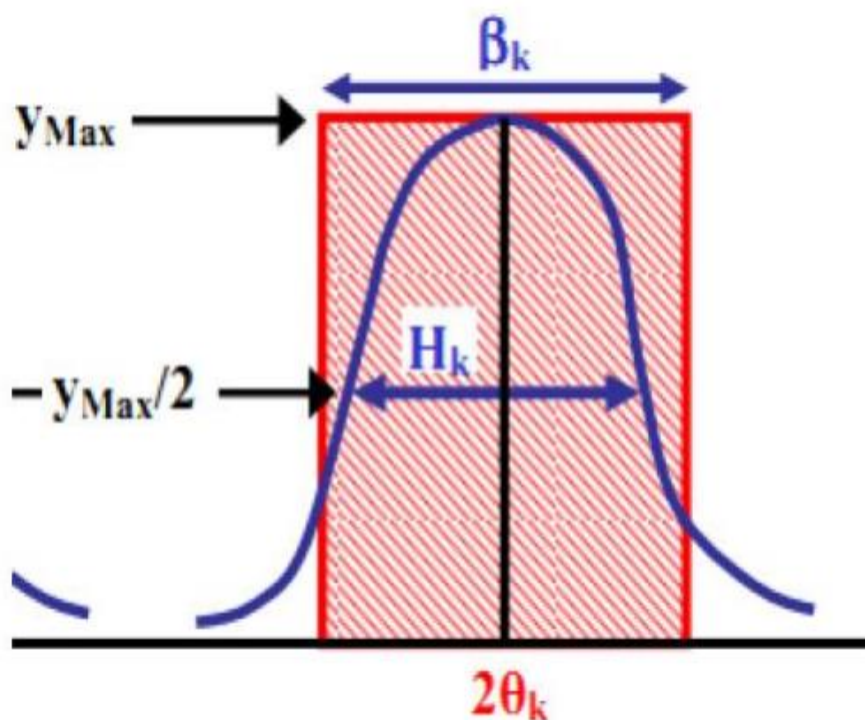


Figure. II. 6 : Schéma représente une raie de diffraction. [11]

La formule de Scherrer s'écrit :

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_k \cos \theta} \quad (\text{Equation II.2})$$

D_{hkl} : Taille des cristallites en (nm).

H_k : largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å° (1.54 Å°)

θ : Angle de Bragg en (°). [11]

II.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption, par un échantillon, de radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités de 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 : [12]

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

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadgu 8400s (Figure II .7), 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). [13]



Figure II.7: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier IRTF-Shimadzu 8400S. [13]

II.2.5. Analyse Granulométrique

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours des particules) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de diffraction (Figure II.5). L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'un granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000. L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm . Cet appareil est constitué d'une source laser He - Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde = 632,8 nm, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition. Quand la lumière monochromatique du laser rencontre des

particules, elle est diffractée. Les images de diffraction ainsi produites permettent à l'aide d'un logiciel de calculer la dimension des particules.

Les mesures sont effectuées avec une quantité de la poudre à analyser qu'on dissout dans un solvant (l'eau distillée par exemple) afin d'éviter la formation d'amas. Enfin la dispersion totale des particules est assurée par des vibrations ultrasonores au sein du liquide. [14]

II.3. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

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

II.3.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil volta lab 40 PGZ 301 (figure II. 10) ci-dessous.



Figure II.8: Voltalab 40 PGZ 301. [14]

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltammétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations.

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques.

L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes.

Comme illustré sur (Figure II.8), elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

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

$$E = E_i \pm rt \quad \text{(Equation II.3)}$$

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. [14]

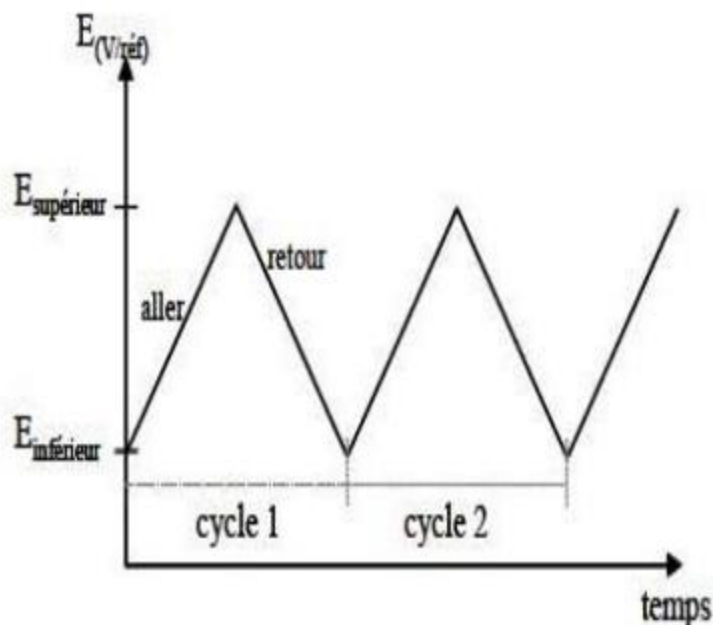


Figure II.9: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique. [14]
L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur (Figure. 9.12) sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations. [14]

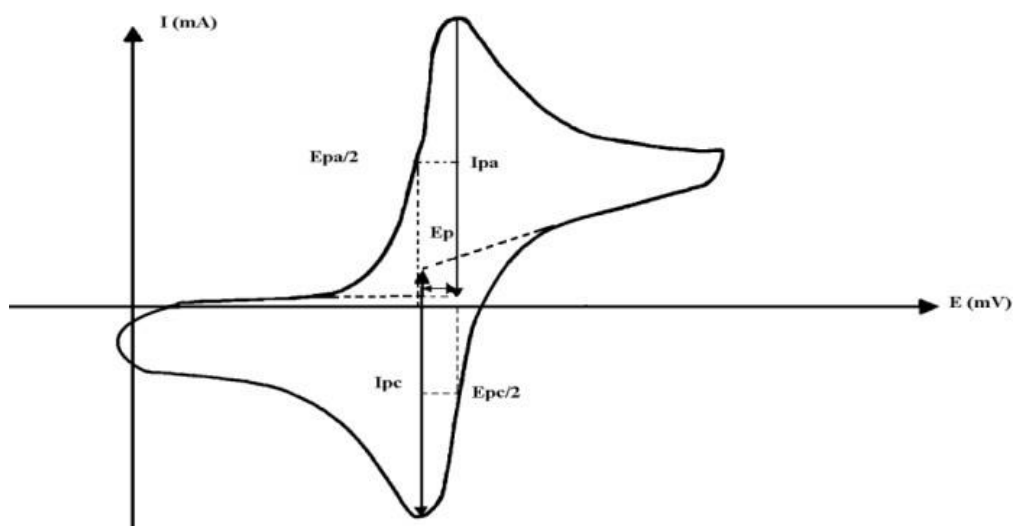


Figure II.10: Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques. [15]

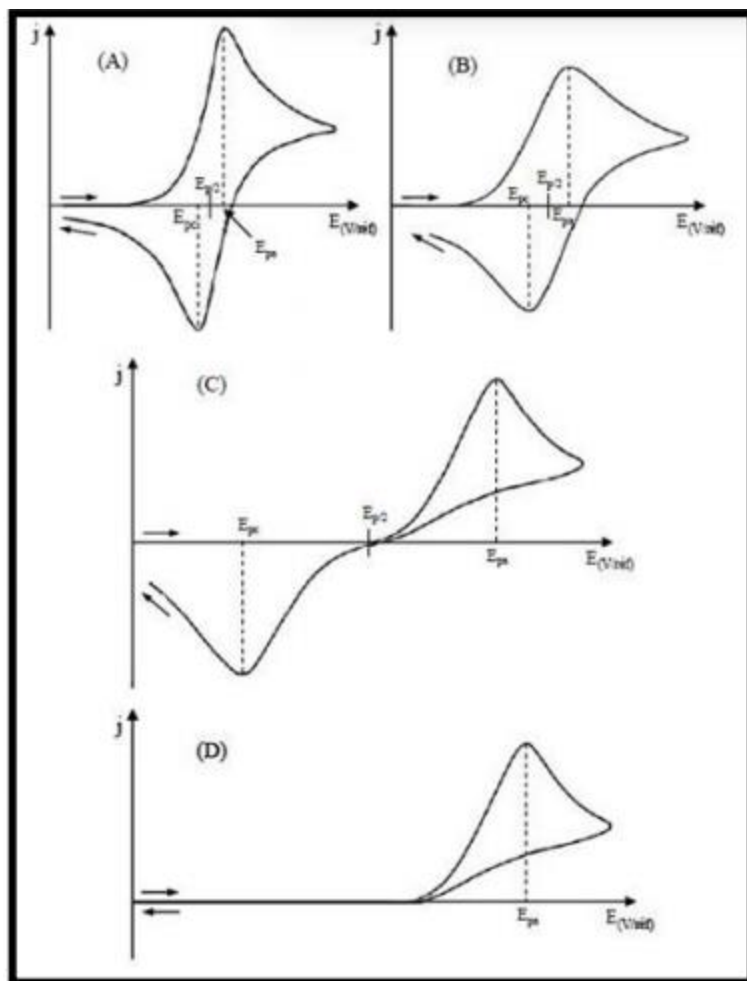


Figure II.11 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A). Quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D). [14]

Les conditions expérimentales de mise en dispositif à trois électrodes immobiles et d'un électrolyte suffisamment concentré et non agité. Seul le transport par diffusion semi-infinie est alors à considérer. La convection naturelle est négligeable pendant le temps relativement court de la mesure. Lors de l'application du potentiel, les espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode s'oxydent (ou se réduisent) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à atteindre un maximum. Les courbes $I = f(E)$ ont donc la forme de pics. En effet, la concentration des espèces consommées à l'interface électrode / solution électrolytique diminue et, dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie, le courant après le pic diminue alors comme $\left(\frac{K}{\pi \cdot t}\right)^{1/2}$ (loi de Cottrell).

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

Par la suite, une réaction d'oxydation de type :



Est considérée, avec uniquement l'espèce Red présente en solution au début de l'expérience. [6]

II.3.2. Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macroélectrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable. [13]

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n.F.AC\sqrt{\frac{D}{\pi.t}} \quad (\text{Equation II.5})$$

Où :

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molécule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

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

C = concentration (mol.cm⁻³).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la figure. II.12.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

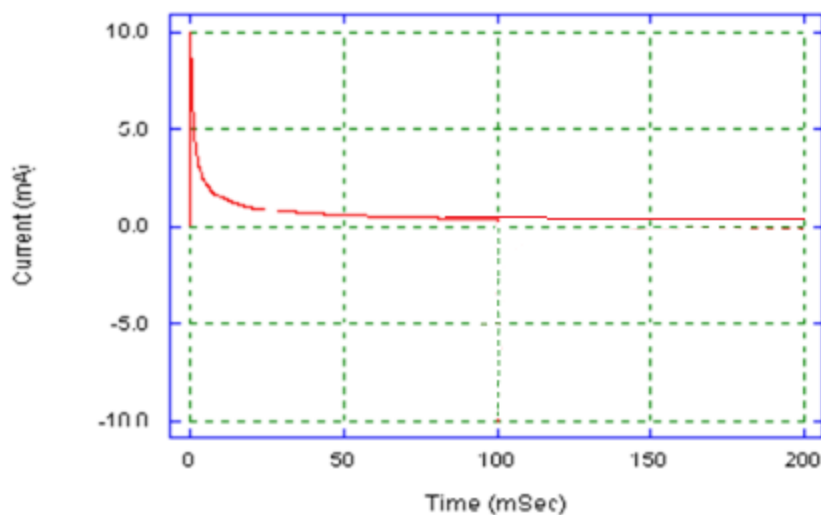


Figure II.12: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant. [15]
 L'aire sous la courbe $I = f(t)$ représente la quantité totale d'électricité (Q) passant à travers l'interface. Cette charge, exprimée en coulomb, est reliée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad \text{(Equation II.6)}$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites. La chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse. [13]

Bibliographie

Références

- [1] I. Chadli, « Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel », Thèse Doctorat, Université de Biskra. (Algérie) (2017).
- [2] B. Rachid, « Synthèse et étude physicochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ », Thèse Doctorat, Université de Biskra. (Algérie) (2017).
- [3] GH. Nahed, H. Hind, « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques d'un oxyde mixte LaFeO_3 », mémoire de master. Université de M'sila. (Algérie).(2022).
- [4] B. Wissam, B. Gihad, « Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite », mémoire de master. Université de Biskra. (Algérie) (2022).
- [5] L.DJoudi, « Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel », Thèse Doctorat. Université de Biskra. (Algérie) (2016).
- [6] B.Levasseur, «Effet des cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol»,Thèse Doctorat,UNIVERSITÉ Laval ,QUÉBEC(2009)
- [7] P. Miquel, « Réduction catalytique de NO_x par les hydrocarbures sur des catalyseurs à base de pérovskite : application à la dépollution de moteurs Diesel », thèse Doctorat. Université de lille1.(2009)
- [8] KH. Noureddine, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène », Thèse Doctorat. Université de SETIF-1 (Algérie)(2018)
- [9] D. SAHNOUNE, « Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelle », Thèse Doctorat. Université de Biskra. (Algérie).(2022).

- [10] A. Guemache, « Synthèse et propriétés électrochimique du système $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ M : (Sr, Ca) », Thèse Doctorat. Université de Biskra.(2017) (Algérie)
- [11] O. Ben Mya, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ », thèse Doctorat. Université de Biskra. (Algérie) (2015)
- [12] O. Elies, « Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co) », Thèse Doctorat, Université de Biskra. (Algérie) (2021).
- [13] M.Diafi, « Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium », Thèse Doctorat. Université de Biskra .(Algérie).(2013)
- [14] K. Adaïka, « Synthèse et Caractérisation physicochimique des oxydes $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », thèse Doctorat. (Algérie) .(2015)
- [15] M. Asmaa, B. Meriem, « Elaboration d'un film mince d'oxyde de nickel - application », mémoire de master. Blida1. (Algérie) (2024)

Chapitre III

Synthèse et caractérisations des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

I. Introduction

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode Cryo chimique (freeze-drying) et la méthode sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [2,3]. Dans le but d'avoir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique pour nos oxydes, la méthode sol-gel a été choisie. Dans ce chapitre, les objectifs sont d'analyser les propriétés électrochimiques pour la réaction d'oxydation du méthanol sur la série de matériaux $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ préparés par la méthode sol-gel et pour lesquels les résultats sur leurs propriétés électrochimiques sont relativement rares malgré leur potentiel technologique significatif. À cette fin, l'évolution du précurseur de catalyseur dérivé par sol-gel a été étudiée par TG-ATD afin de choisir les paramètres optimaux de préparation pour les divers catalyseurs. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX, IR, Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie afin de rationaliser le comportement électrochimique des matériaux.

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de LaFeO_3 , à la substitution partielle du fer par le magnésium dans le système $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (jusqu'à 60 % dans les oxydes). [1].

II. Préparation des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel :

Pour la préparation des oxydes précurseurs les nitrates des métaux de La, Fe, Mg sont dissous séparément dans un volume de V (ml) d'éthanol. Qui a conduit à l'obtention du précurseur amorphe Nitro-hydroxyde.

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $\text{La Fe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ en plusieurs étapes, comme le montre la figure. 1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$, et le volume du solvant correspondant à $n_{\text{Ethanol}} = 2.n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a 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%), et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.0%) et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.0%) ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.5%) sont dissoutes dans le solvant approprié l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-90°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 le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné pendant 6 heures dans un four électrique à une température de 750 °C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Le choix de cette gamme de température est justifié par les résultats de l'analyse ATG/ATD. L'organigramme de la synthèse par sol-gel est reproduit sur la figure.III.1.

Tableau.III.1 : Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans 267(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde.

Oxydes	m $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	m $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	m $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	m $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)
LaFeO_3	7.135	6.657	0	6.925
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	7.228	6.070	0.428	7.016
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	7.325	5.467	0.867	7.109
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	7.424	4.849	1.319	7.206
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	7.526	4.213	1.782	7.304
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	7.630	3.559	2.259	7.406
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	7.738	2.887	2.749	7.510

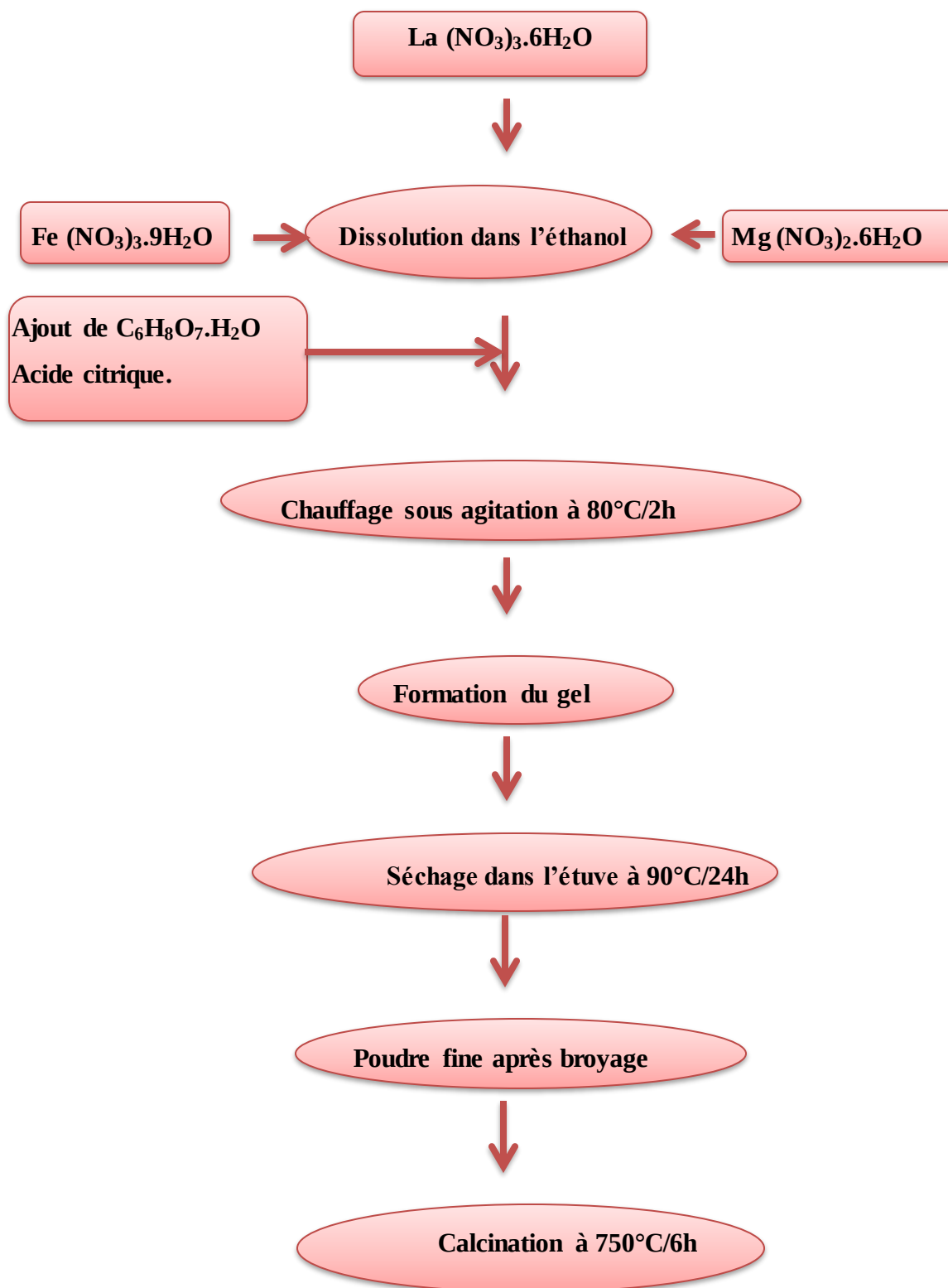


Figure.III.1 : Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

III. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$

III.1. Analyse thermique) (A.T.G – A.T.D)

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle des poudres $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, obtenu après séchage à l'étuve à 90°C , durant une nuit sont superposées sur la figure. III 2, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, La courbe TGA présente cinq étapes de perte de poids dans les gammes de température de $25\text{-}270$, $270\text{-}380$, $380\text{-}450$ et $450\text{-}630^\circ\text{C}$.

La courbe DTA montre un petit pic exothermique entre 630 et 660°C .

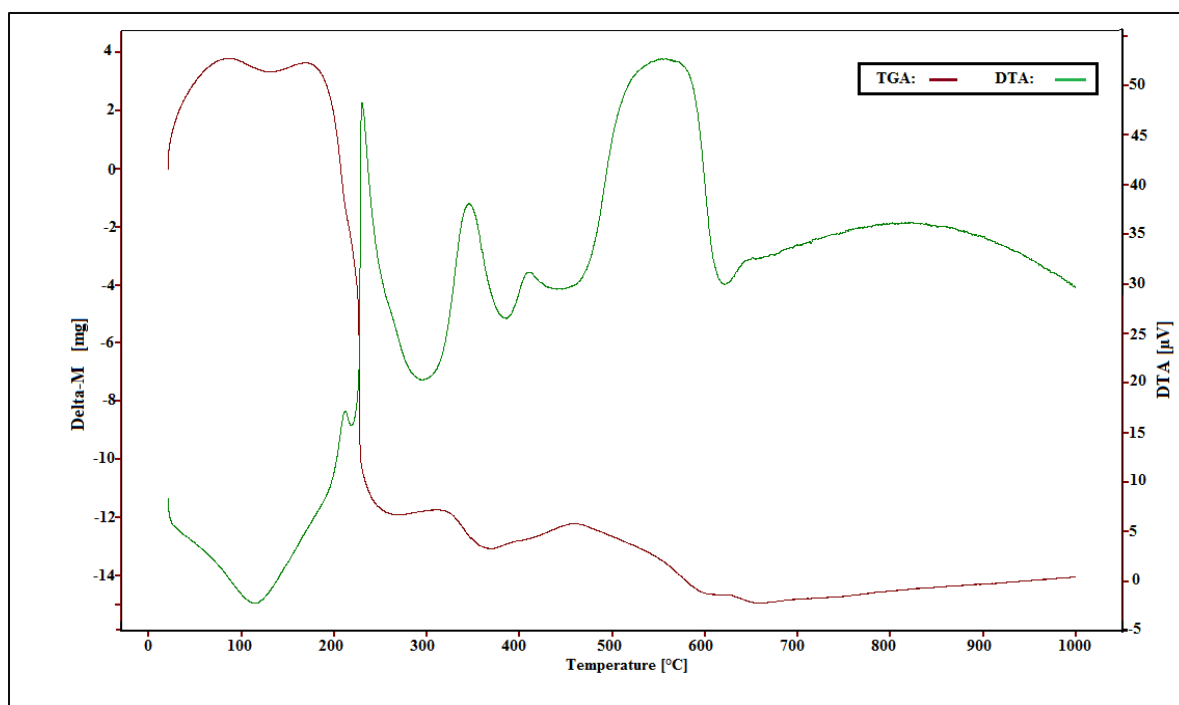


Figure III.2 : courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$.

La première perte de poids d'abord progressive durant l'étape de 25 à 270°C , avec un large pic endothermique et un petit pic exothermique peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [11].

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 270 et 380°C ,

représente une perte de masse, associant avec un fort pic exothermique correspond à la décomposition des citrates et certains des nitrates [8,9].

La troisième partie comprise entre 380 et 450°C, représente une perte de masse, associant avec un pic exothermique observée à 400°C environ, correspond probablement à la décomposition de la matière organique restante et la formation du La_2O_3 désordonnée [10].

Une quatrième partie représente une perte de masse assez importante est comprise entre 450 et 630°C, accompagné avec un large pic exothermique fort correspond à la combustion du carbone résiduel et les nitrates.

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 630 et 660°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$. Ce dernier petit pic exothermique est imputable. Au début de formation de l'oxyde a également été trouvé pour LaFeO_3 . Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [11].

En accord avec les résultats DRX et FTIR qui seront discutés après. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 660 ° C.

III.2. Analyse par diffraction des rayons X

III.2.1. Détermination des paramètres de maille

Selon les résultats d'analyse thermique nous avons défini le cycle de calcination suivant (figure.III.3). La poudre issue de ce traitement thermique a fait l'objet de plusieurs caractérisations.

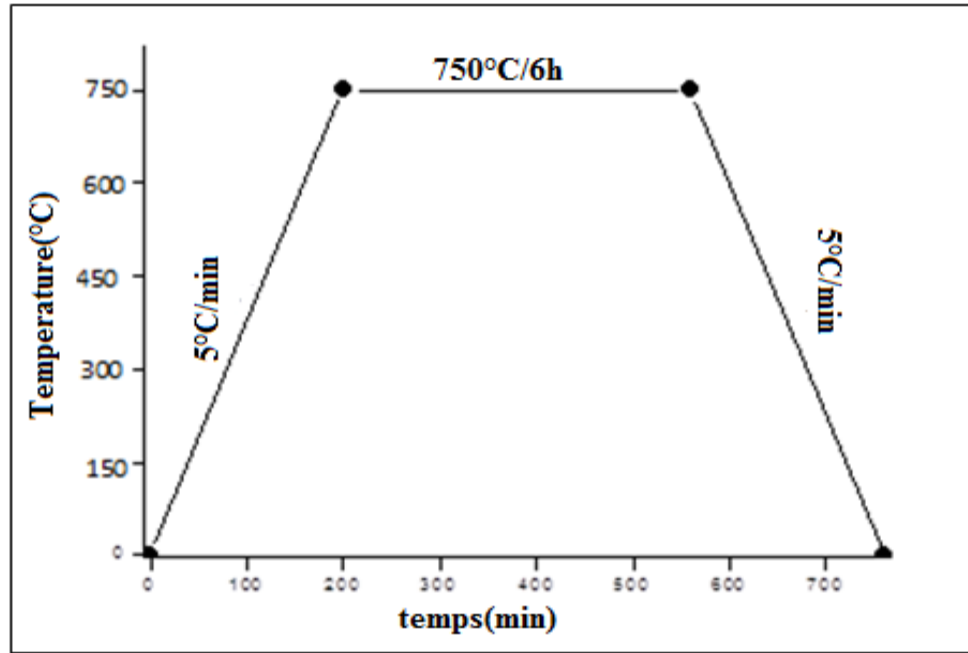


Figure III.3: Cycle thermique de recuit du précurseur.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 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 0.03° pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre 10 - 90° (2θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu à l'aide du logiciel celref.

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

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

Où :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

a, b, c : les paramètres linéaires de maille.

h, k, l : les indices de Miller.

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 [15].

Les différents spectres présentés sur la figure.III.4 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie sol-gel de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

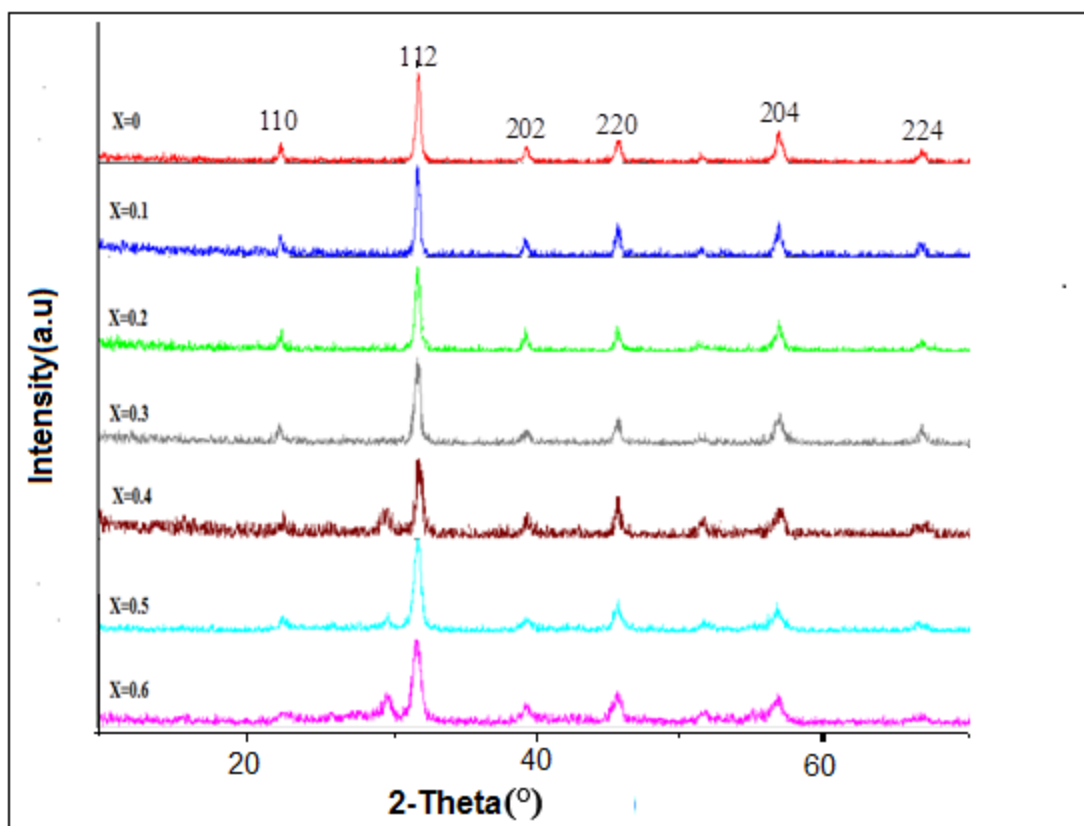


Figure.III.4 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.

On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le degré de la substitution du fer. Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure orthorhombique, N°PDF [01-070-7777]. On remarque qu'il existe des pics non identifiés détectable pour les spectres de diffractions des oxydes $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$, c'est-à-dire la présence d'une phase secondaire.

Les paramètres linéaires **a**, **b**, **c** de maille du système estimées en supposant que $a \neq b \neq c$, avec les paramètres angulaires $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Etaient très proches de ceux rapportés pour le LaFeO_3 ($a = 5,552 \text{ \AA}$; $b = 5,563 \text{ \AA}$ et $c = 7,843 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille des composés $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ sont calculés dans la plage 2θ correspondant à des pics de diffraction de $\{224\}$; $\{204\}$ et $\{220\}$.

En outre, le déplacement progressif du pic (112) observé sur les spectres des rayons X

de diffraction pour le magnésium dopé lanthane fer en poudre (figure.III.5), est due à l'incorporation d'ions Mg avec un rayon ionique (0,65 Å) un peu grand par comparaison avec le rayon de Fer (0,64Å) [14,15].

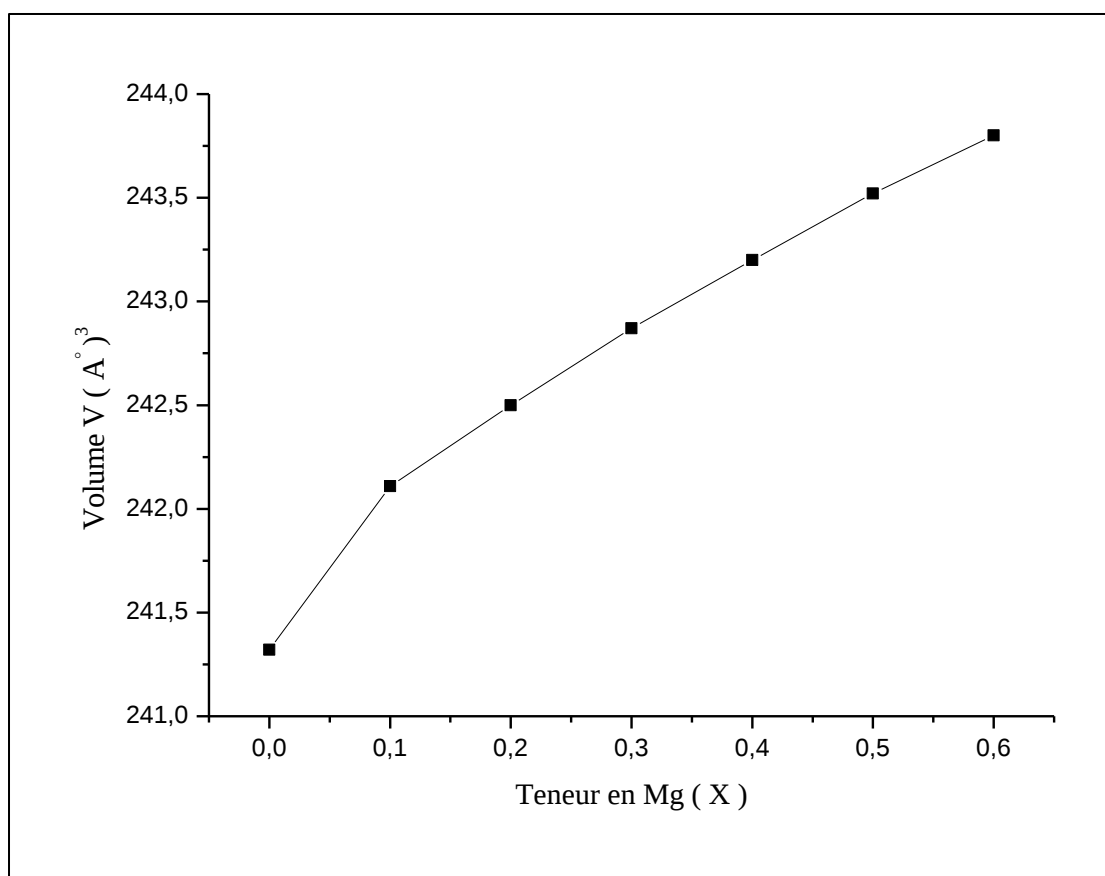


Figure. III 5 : Evolution du volume en fonction du taux en magnésium.

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

Tableau. III 2 : Les paramètres de la maille des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

oxydes	a (Å)	b (Å°)	c (Å)	V (Å) ³
LaFeO_3	5.5517	5.5376	7.8496	241.32
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	5.5560	5.5512	7.8499	242.11
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	5.5564	5.5543	7.8575	242.50
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	5.5577	5.5599	7.8598	242.87
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	5.5595	5.5632	7.8633	243.20
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	5.5610	5.5645	7.8696	243.52
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	5.5662	5.5656	7.8698	243.80

En effet, l'augmentation légère des paramètres de maille des poudres dopés au magnésium (tableau.III.2) par rapport à celle de LaFeO_3 pur, s'engage avec la déclaration suivante :

La variation de volume suit la loi de Vegard (figure.III.5). Ce léger désaccord suggère une structure plus complexe qu'une simple solution solide où une dépendance linéaire du volume en fonction de la teneur en magnésium est observée.

III.2.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau.4 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.

Tableau. III 3 : Taille moyenne des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

oxydes	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi- hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (Å)
LaFeO_3	32.2839	0.009418	165.933
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	32.2140	0.009099	171.780
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	32.2220	0.008697	179.773
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	32.3319	0.008239	189.770
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	32.3452	0.007928	197.230
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	32.2304	0.006238	250.610
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	32.1202	0.005284	295.960

On constate que la taille des cristallites augmente en fonction du taux de magnésium, elle passe de 16.593 nm pour LaFeO_3 à 29.596 nm pour $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ (figure.III.6).

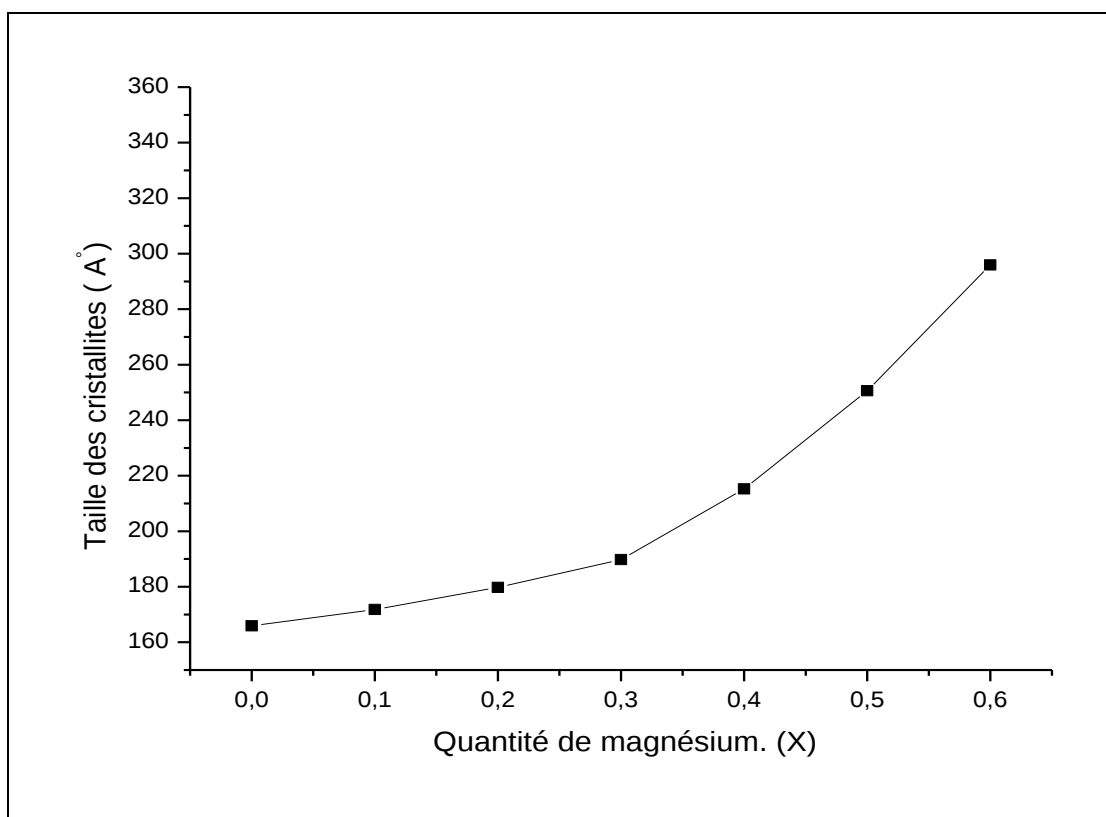


Figure.III.6 : Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de magnésium.

III.2.3. Conclusion

La taille des particules augmente avec l'élévation du taux de magnésium, en revanche les valeurs de surface spécifique diminuent d'une manière monotone, cette évolution est en accord avec celles obtenues dans les littératures. Est due à l'incorporation d'ions Mg avec un rayon ionique (0,65 Å) peu grand par comparaison avec le rayon de Fer (0,64Å), entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une surface spécifique plus faible. En particulier, l'accroissement de la taille de particule est relativement fort pour l'échantillon $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ voir tableau.4 (meilleures qualités de cristallisation), et par conséquent une surface spécifique moins grande.

III.3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400- 4000 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) obtenu après une calcination à $750^\circ\text{C}/6\text{h}$ sont représentés sur la figure. III.7.

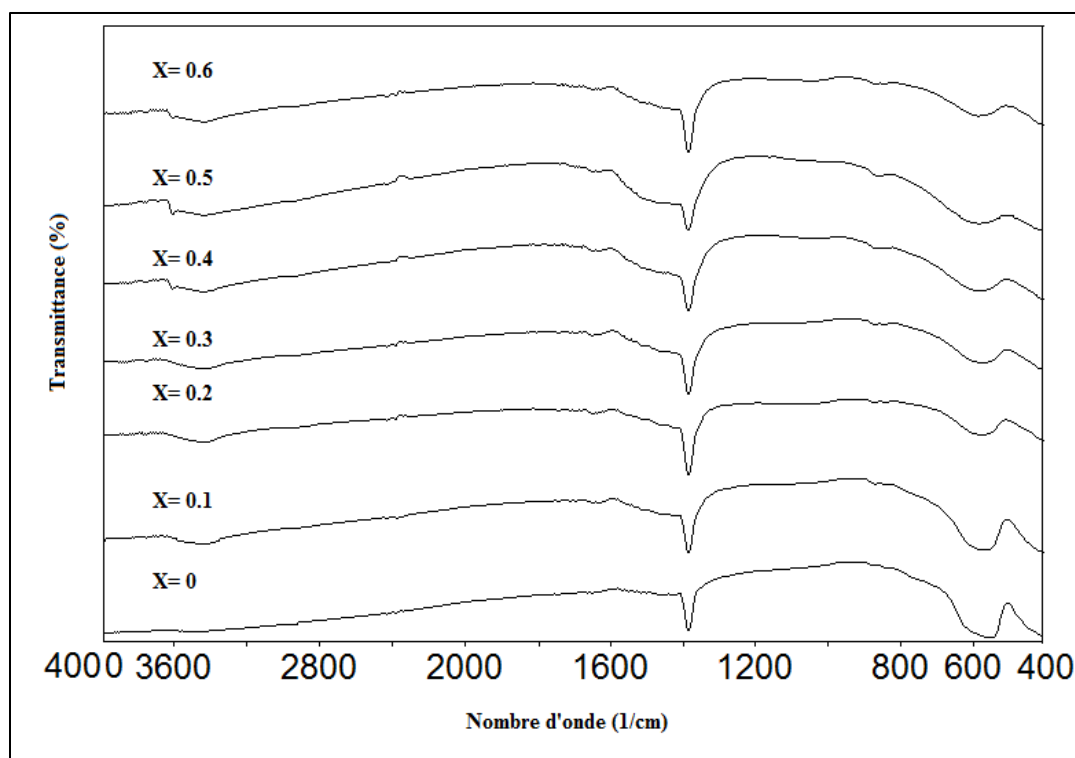


Figure.III.7 : Spectres d'absorption infrarouge des oxydes $\text{La Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$).

Les spectres des pérovskites substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ sont similaires à celle de la structure de LaFeO_3 . A partir des spectres, une bande est observée autour de 560 cm^{-1} caractéristique d'une phase pérovskite pure [15].

En accord avec les données ATG, la bande à 1500 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques du carbonate de métal [12].

- Le spectre infrarouge des échantillons montre une bande d'absorption de valence à 560 cm^{-1} attribuée aux vibrations de la liaison (M – O) dans la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [14]. Par comparaison, on peut conclure que les échantillons par traitement thermique égale à 750°C ont la même structure cristalline.

Une faible bande apparaît à environ 3500 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde $[\text{OH}^-]$ de l'eau absorbée par les molécules [13]. L'intensité de la bande à 560 cm^{-1} n'a pas été changée pour tous les oxydes. Cette bande doit être reliée aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé (voir la partie DRX).

III.4. Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) a été choisie dans le but de montrer l'influence du dopant de magnésium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 750°C la poudre a été dispersée dans l'eau d'ionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure.8, donne la distribution des tailles de grains de LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre $0,02$ et $50\mu\text{m}$.

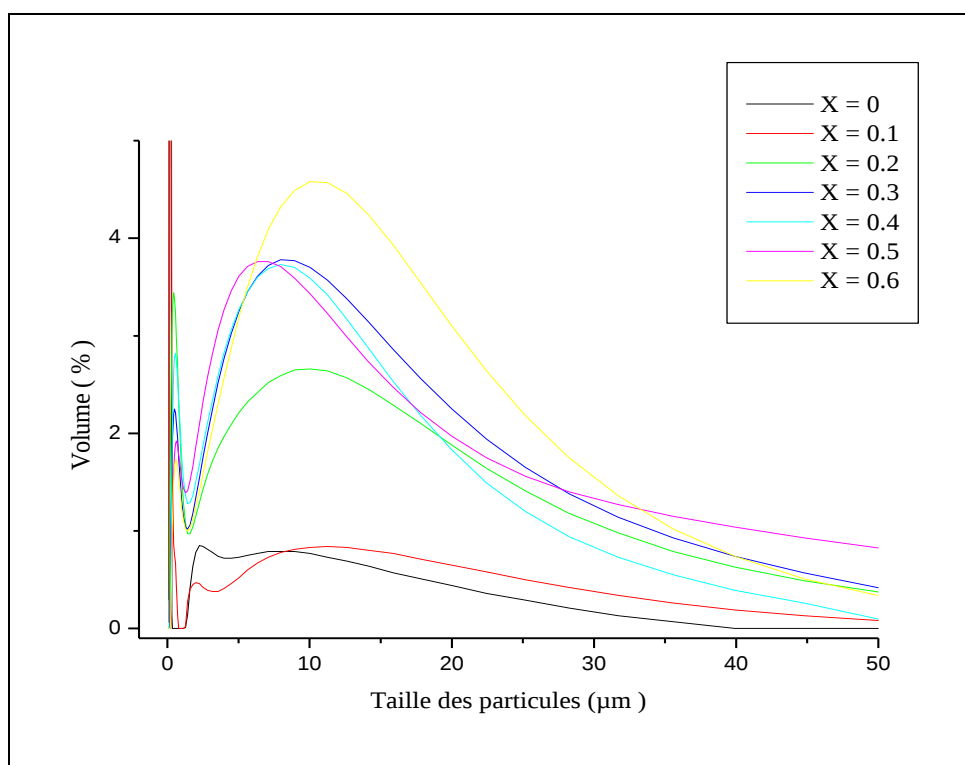


Figure.III.8 : Distribution granulométrique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0.6$).

Les résultats portés sur la figure.8 montrent une répartition granulométrique en trois modes, en nombres de particules. Le premier mode dont le pic est centré à $0.71\mu\text{m}$ de la distribution volumique est 1.65%, il suit le deuxième mode de 7.096% 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.4.

Les distributions des diamètres moyens des grains présentent trois populations pour les oxydes de LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ et deux populations pour les oxydes de $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.

Tableau. III 4 : Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.

Composition X(Mg)	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
X = 0	0.140	0.195	5.038	1.650
X = 0.1	0.146	0.216	7.465	4.270
X = 0.2	0.304	2.521	19.937	7.130
X = 0.3	0.452	5.446	21.517	8.726
X = 0.4	0.473	4.437	17.563	9.770
X = 0.5	0.675	5.609	26.159	10.540
X = 0.6	0.681	7.505	23.030	10.890

On constate que l'évolution de la variation du volume moyenne augmente en fonction du taux de magnésium selon la figure.III.9.

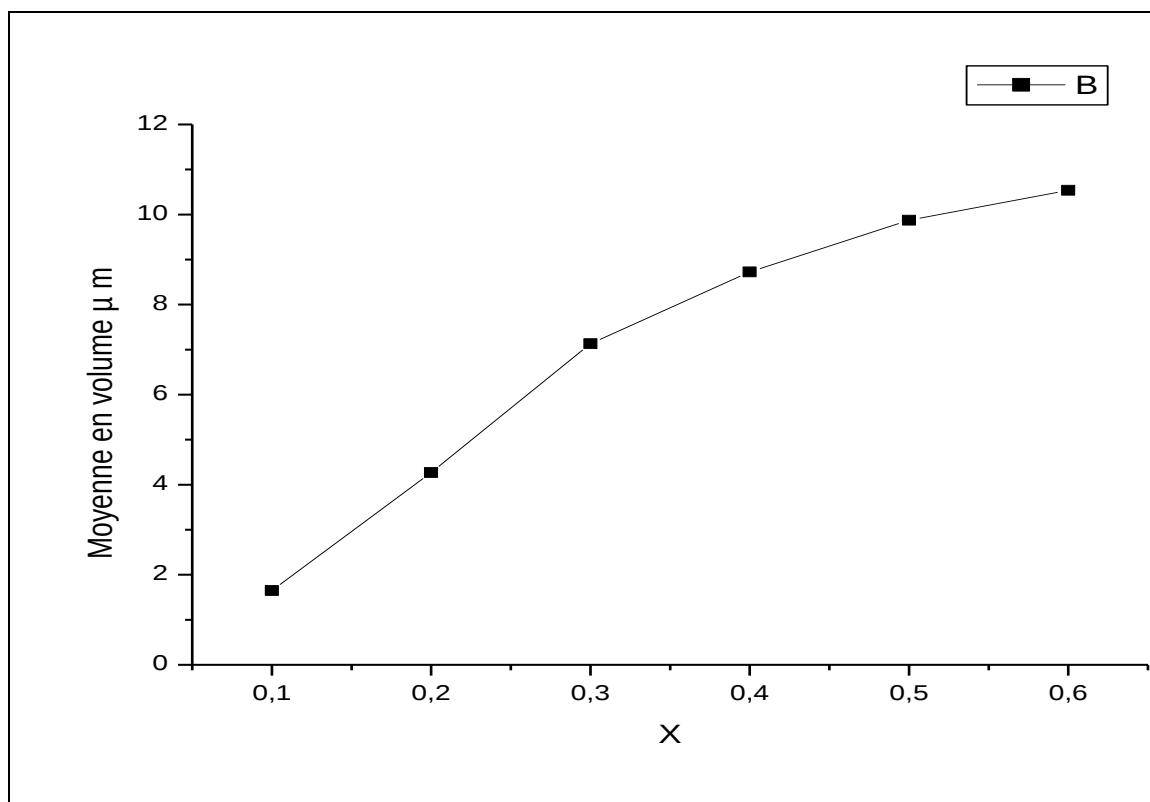


Figure.III.9 : Variation du volume moyenne en fonction de la composition x en magnésium.

IV. Etude du comportement électrochimique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

IV.1. Introduction

Les électrodes à oxygène bi fonctionnels 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 [3]. Les Pérovskites, ayant une formule générale d' ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [4, 5]. La Substitution de Fe^{+3} par Mg^{+2} augmente la vacante d'oxygène la concentration et,

ainsi, d'ions oxygène support de conductivité [6]. Pour cela nous avons étudié les performances électrochimiques selon le degré de dopage de magnésium des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

IV.2. Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxyde $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1 \times 2 \text{ cm}^2$.

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

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metrohm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301L l'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel voltaMaster4. 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 -1.5V et +1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique

IV.3.1. Effet de la substitution du Fer par le magnésium sur la densité de courant

L'activité d'un matériau ABO_3 type pérovskite peut être modifiée par dopage des positions A et B. Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cycliques pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 50 mV/s, 20 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V. Avec une électrode de référence (Hg/HgO).

IV.3.1.1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

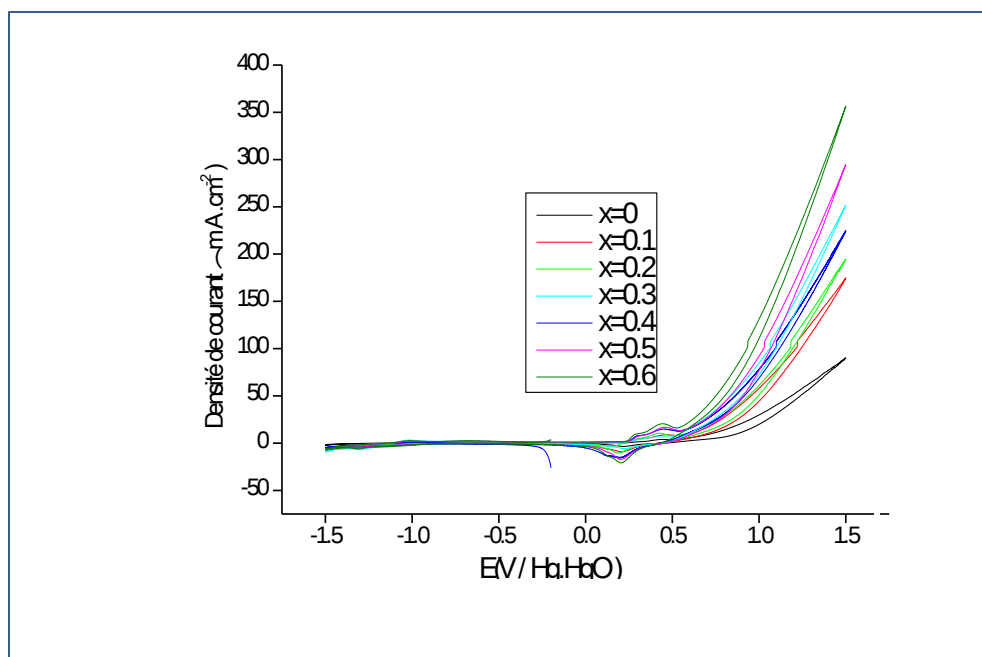


Figure.III.10 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=100\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

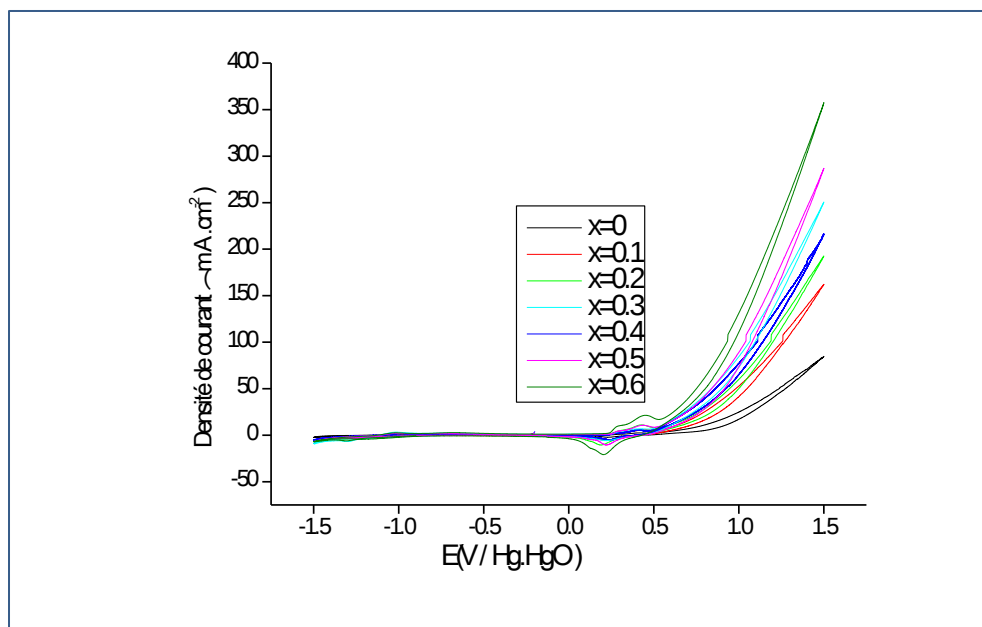


Figure.III.11 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=50\text{mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

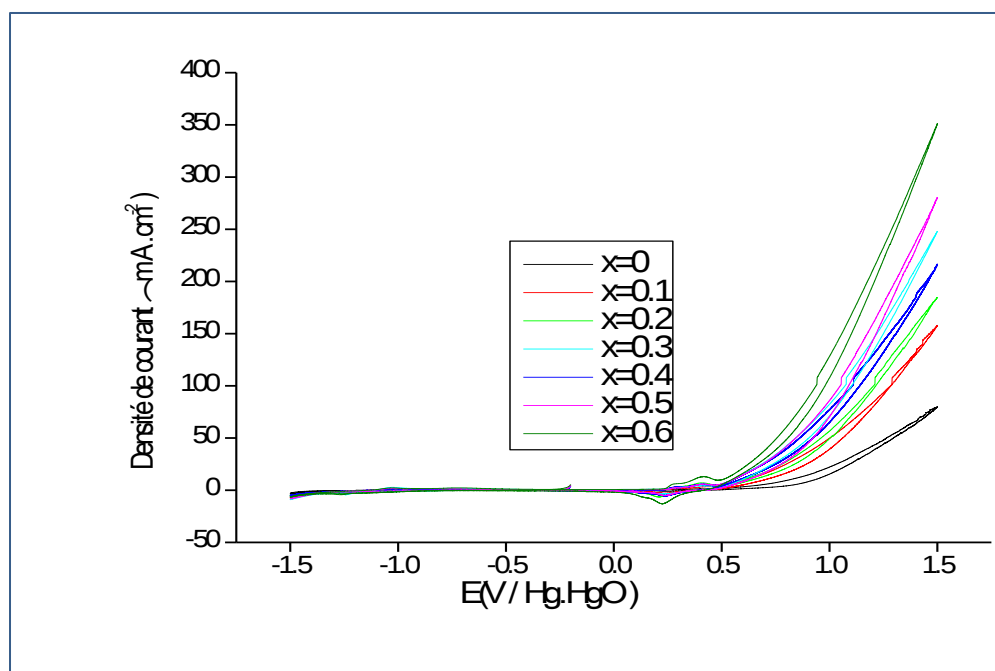


Figure.III.12 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=20\text{mV/s}$;
 $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

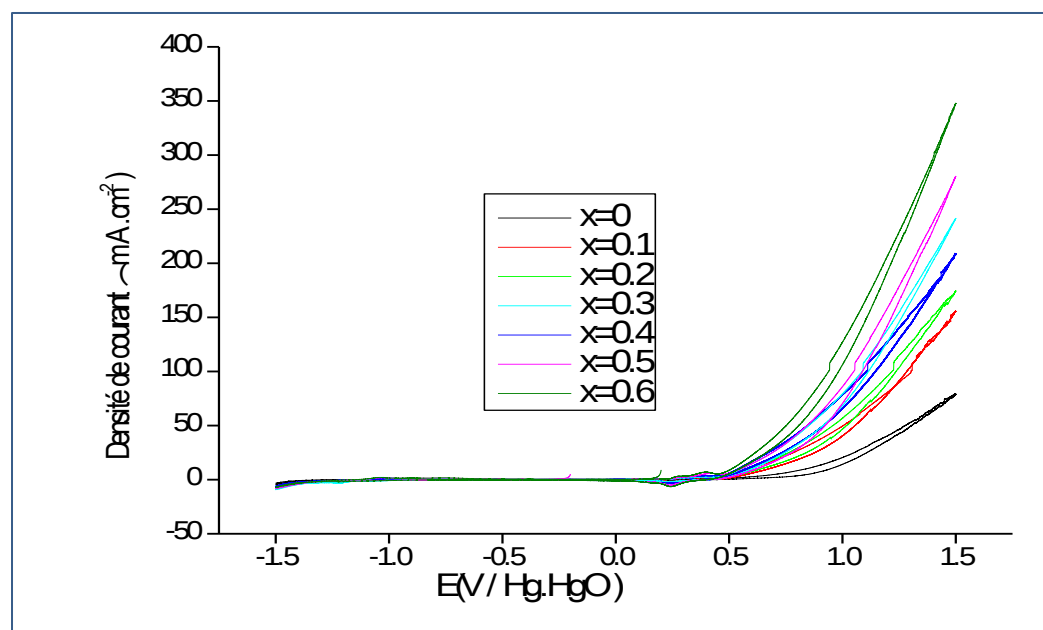


Figure.III.13 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=10\text{mV/s}$;
 $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

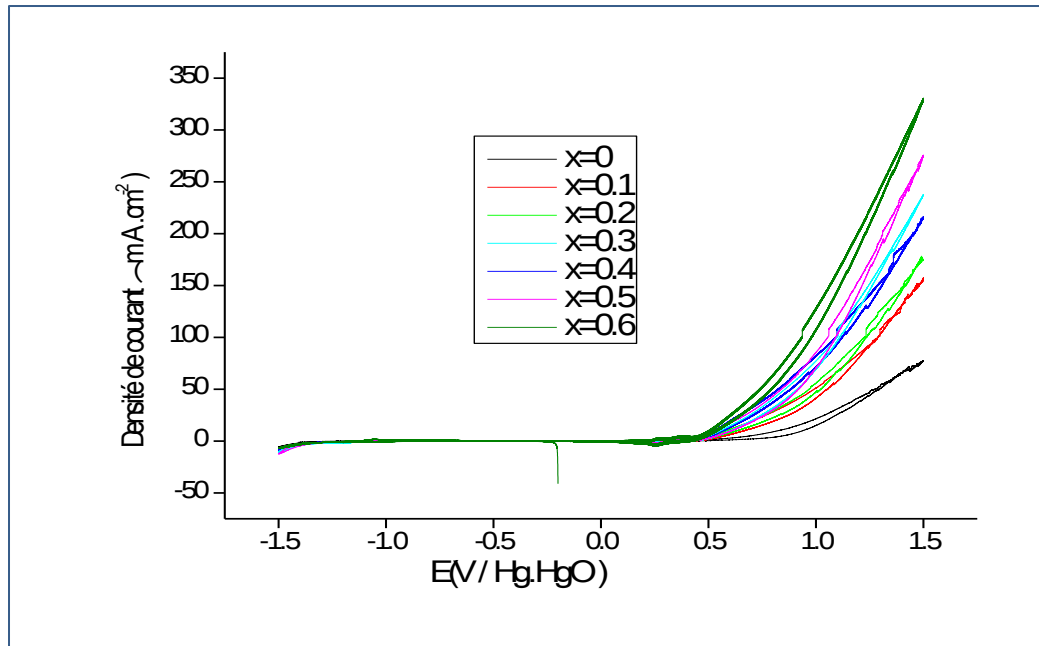
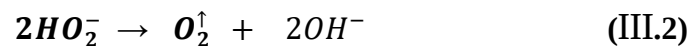


Figure.III.14 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dans $V=5\text{mV/s}$;
 $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec le taux de magnésium, ces résultats signifient que $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais LaFeO_3 a la plus basse.

Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est : $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaFeO}_3$. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. HO_2^- est produit intermédiaire et OH^- est le produit final [11]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [13,14].

IV.3.2.2. Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont représentés sur les figures. III. (15 – 19)

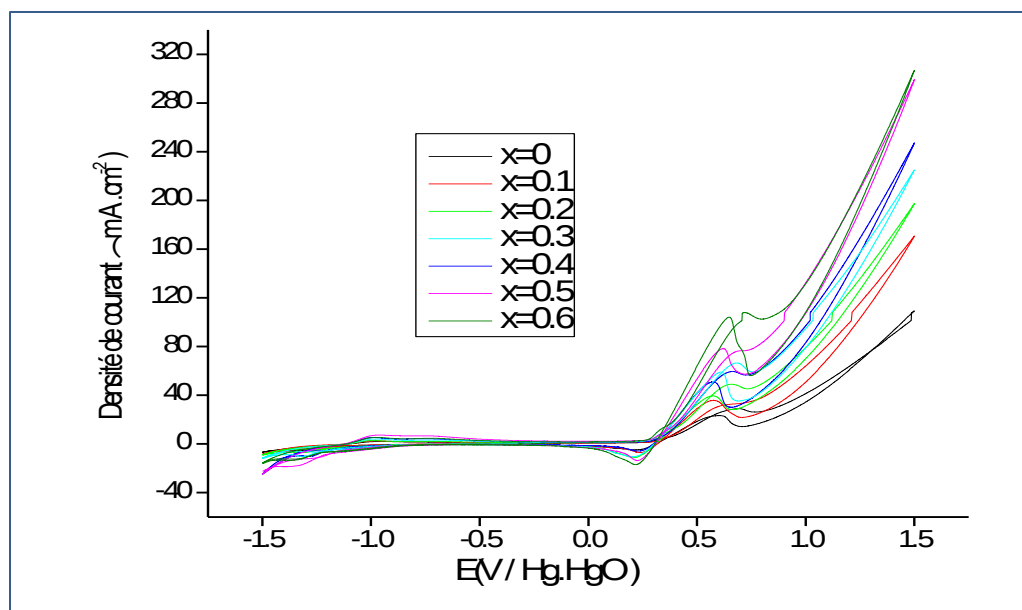


Figure.III.15 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=100 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

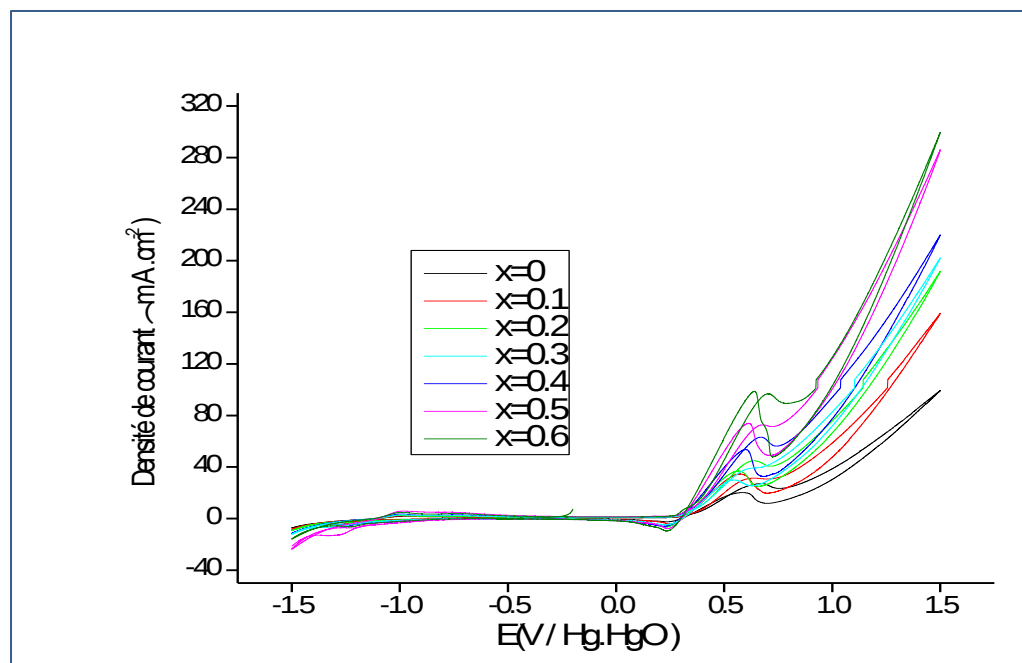


Figure.III.16 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=50 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

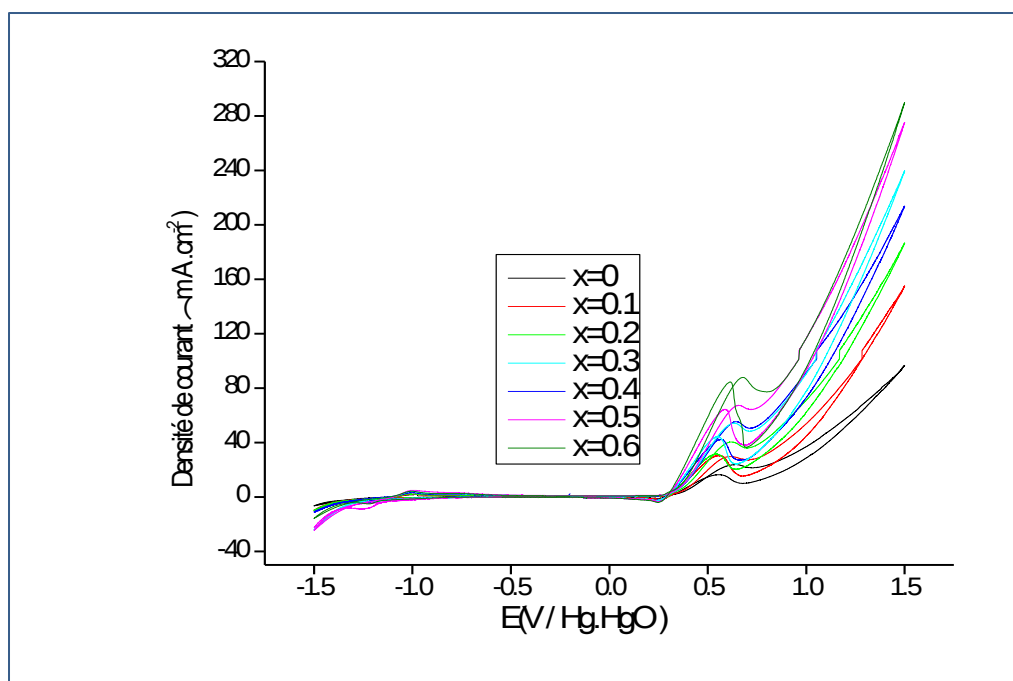


Figure.III.17 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=20 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

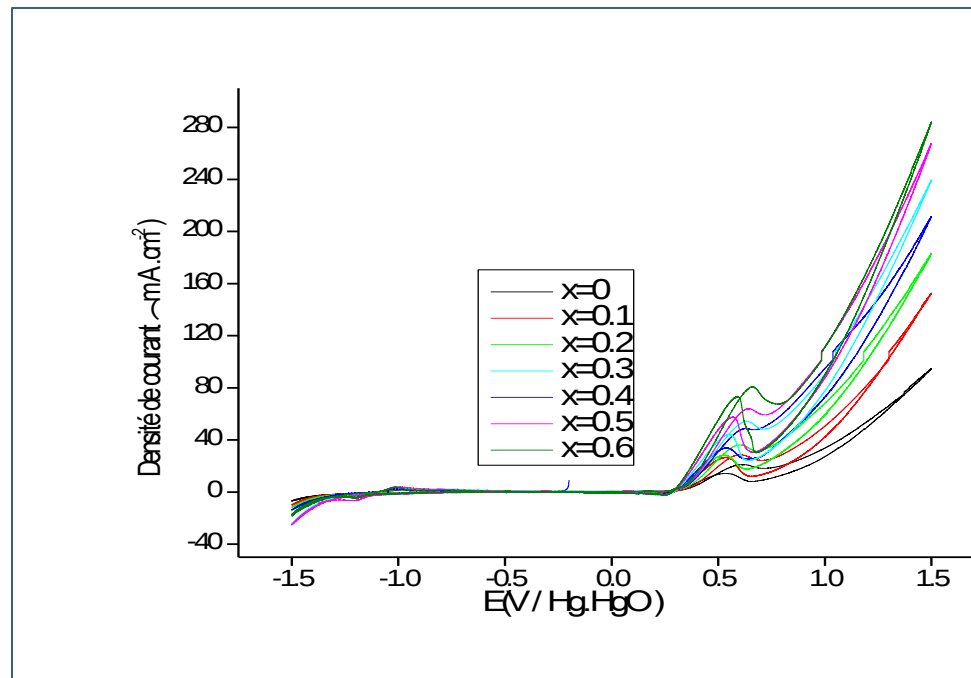


Figure.III.18 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=10 \text{ mV/s}$; $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

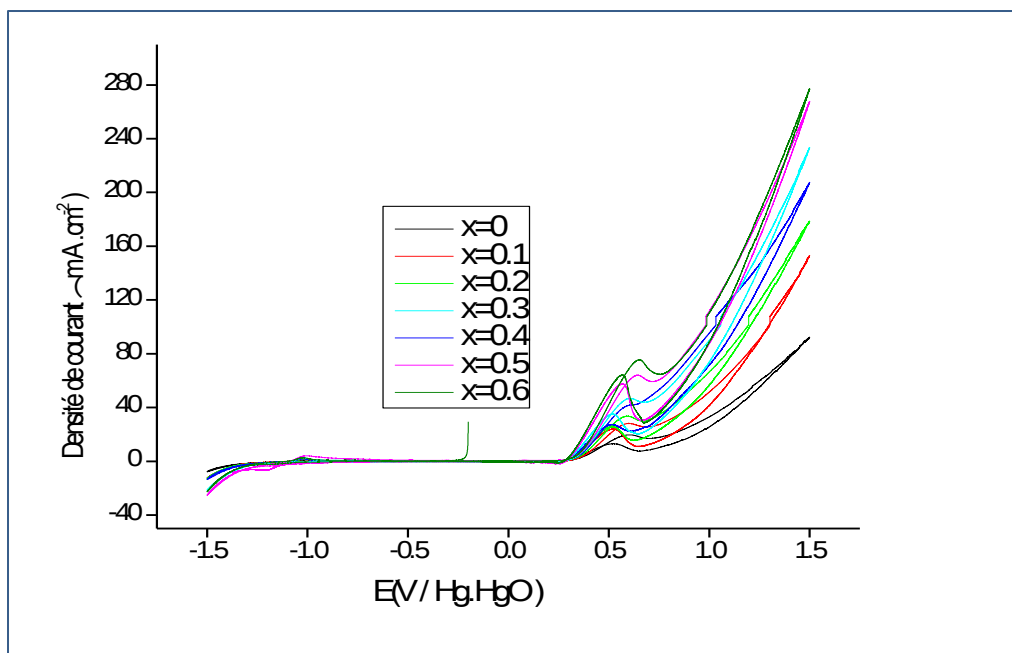


Figure.III.19 : Voltammogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $V=5$ mV/s ; $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}]=1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potentiel obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20, 10,5 mV/s) et les données du tableau.6 montrent que l'addition de magnésium 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 (magnésium) dans le sous réseau cationiques B du système favorise la création de lacunes anioniques. On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant le taux de magnésium, on observe un déplacement du pic vers les potentiels positifs et une augmentation de la densité de courant correspondant à l'oxydation du méthanol. Ceci montre bien que l'augmentation des lacunes a probablement un effet favorable sur le nombre de sites de surface qui servent comme sites d'adsorption des molécules du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

Tableaux. III 5 : Effet de la substitutions d'une quantité x de Fer par le Magnésium sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

V=100mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
	E initiation (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO_3	0.490	14.494	.0341	0.648	.29765
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	0.265	27.575	0.312	0.630	32.096
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	0.266	39.234	.0369	0.643	.48859
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	0.265	34.334	.0369	0.656	63.193
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	0.290	44.309	.0364	0.675	65.368
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	0.246	44.156	.0369	0.684	.76219
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	0.240	62.975	.0374	0.710	98.790

V=50mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
	E initiation (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO_3	0.485	13.544	.0336	0.636	56.535
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	0.244	25.462	0.287	0.625	.31384
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	0.254	28.512	0.286	0.635	43.33 8
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	0.263	38.646	0.299	0.656	58.403
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	0.271	43.746	0.277	0.661	6.9213
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	0.281	42.884	0.288	0.683	72.684
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	0.289	62.986	0.278	0.701	96.765

V=20mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E initiation (V)	I _a (mA)	E initiation (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO₃	0.479	13.280	0.316	0.619	6.181
LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
LaFe_{0.8}Mg_{0.2}O₃	0.224	27.337	0.285	0.617	40.325
LaFe_{0.7}Mg_{0.3}O₃	0.211	39.384	0.277	0.624	55.096
LaFe_{0.6}Mg_{0.4}O₃	0.211	42.431	0.288	0.635	54.153
LaFe_{0.5}Mg_{0.5}O₃	0.261	41.884	0.279	0.644	63.746
LaFe_{0.4}Mg_{0.6}O₃	0.230	60.496	0.271	0.684	87.731

V=10mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E initiation (V)	I _a (mA)	E initiation (V)	E _p (V)	I _p (mA)
LaFeO₃	0.477	13.101	0.291	0.614	6.409
LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	0.249	26.646	0.281	0.627	28.680
LaFe_{0.8}Mg_{0.2}O₃	0.269	29.040	0.271	0.619	35.965
LaFe_{0.7}Mg_{0.3}O₃	0.230	42.156	0.275	0.621	48.659
LaFe_{0.6}Mg_{0.4}O₃	0.224	41.178	0.282	0.617	50.778
LaFe_{0.5}Mg_{0.5}O₃	0.299	41.884	0.287	0.634	55.096
LaFe_{0.4}Mg_{0.6}O₃	0.255	61.215	0.293	0.648	80.100

V=5mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH_3OH (1M)		
	E	I _a	E _{initiation}	E _p (V)	I _p (mA)
	initiation (V)	(mA)	(V)		
LaFeO₃	0.475	13.012	0.283	0.604	6.498
LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	0.311	27.184	0.282	0.598	26.155
LaFe_{0.8}Mg_{0.2}O₃	0.369	28.034	0.264	0.585	32.414
LaFe_{0.7}Mg_{0.3}O₃	0.311	44.562	0.269	0.608	42.833
LaFe_{0.6}Mg_{0.4}O₃	0.315	41.625	0.269	0.603	45.744
LaFe_{0.5}Mg_{0.5}O₃	0.371	42.275	0.277	0.634	51.301
LaFe_{0.4}Mg_{0.6}O₃	0.387	60.403	0.264	0.648	75.461

Les données montrent que l'électrode $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ donne le pic de courant le plus élevé, et que la densité de courant j croît avec l'élévation de la vitesse de balayage. Il est clair que l'échantillon le plus substitué à un meilleur comportement électrochimique.

La comparaison du pic de courant anodique et le potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau .6 ci-dessus.

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

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

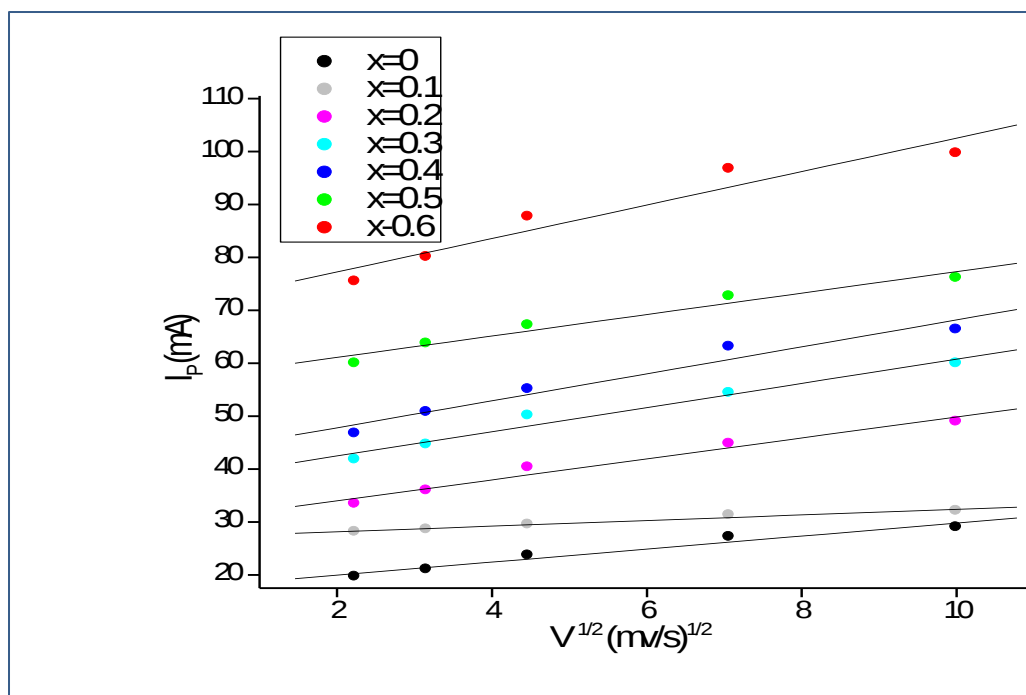


Figure.III.20: Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

La figure.III.20 ; $I_p = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

IV.4. Etude par Chronoampérométrie

La stabilité de l'électrode $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ a été étudiée par des mesures chronoampérométriques qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'application d'un potentiel constant dans le cas où le courant est contrôlé par la diffusion, l'allure des courbes renseigne sur la nature (d'oxydation ou de réduction) et le comportement électrochimique des échantillons (passivation, dissolution ...).

Les variations du courant de l'électrode avec le temps au cours de la polarisation anodique sont illustrées dans la figure.III.21 pour $E=500$ mV/s et figure.III.22 pour $E=600$ mV appliqués durant 30 min, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électro-active utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation

anodique).

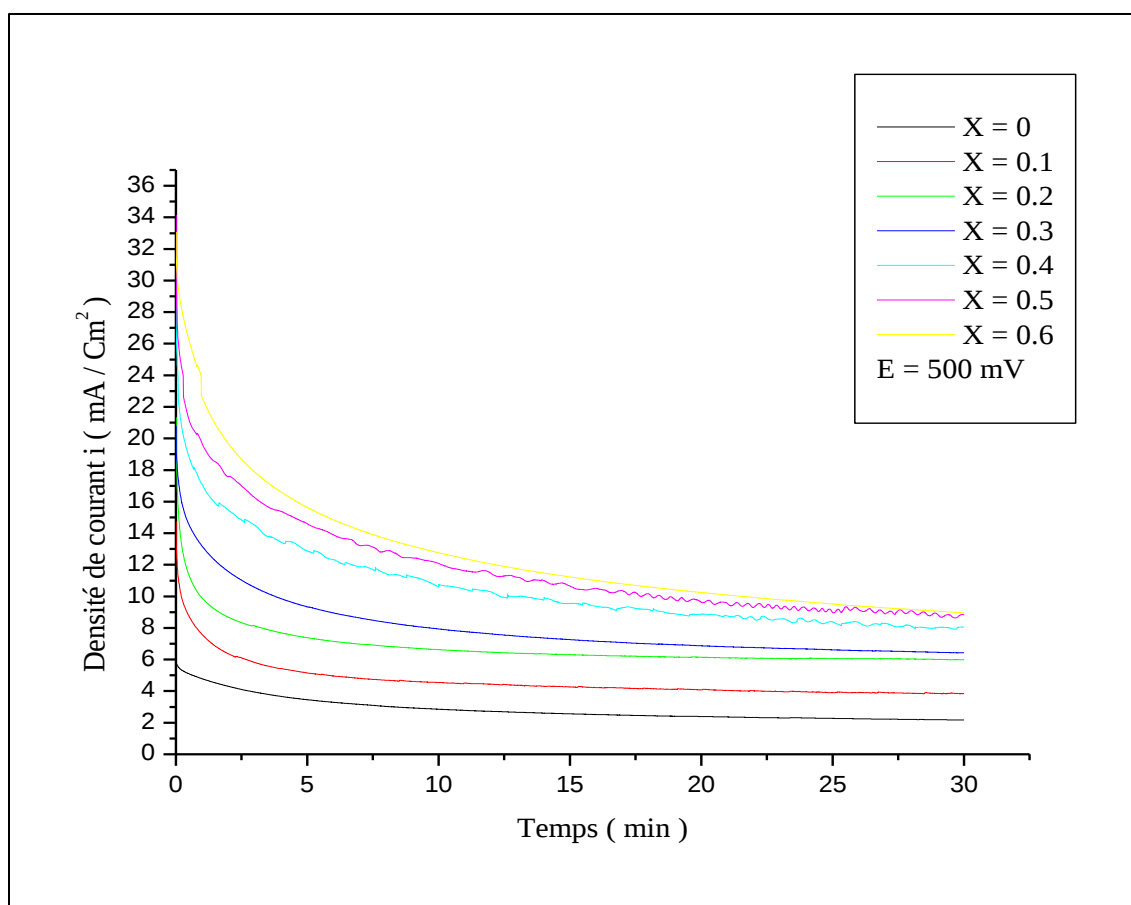


Figure.III.21 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergée dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1 \text{ M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 500 \text{ mV}$.

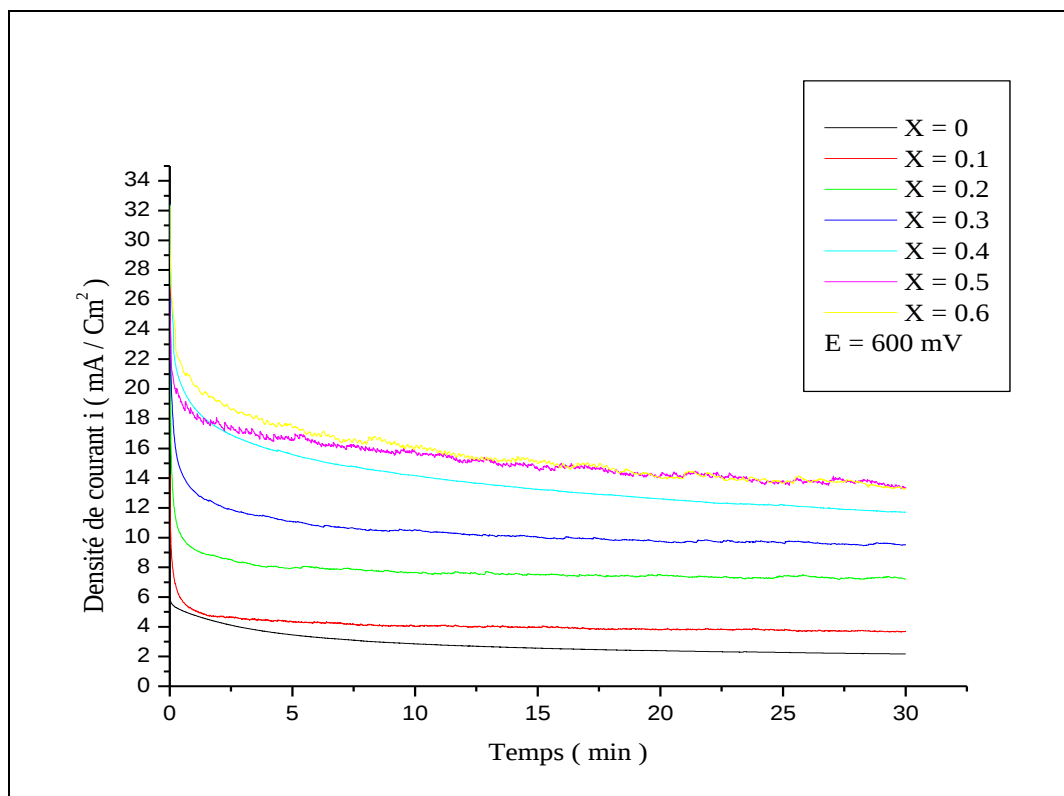


Figure.III.22 : Chronoampérogrammes des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pendant 30 min immergé dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600\text{ mV}$.

En milieu anodique un courant d'oxydation est relevé puis on observe une chute importante durant la première minute puis une diminution progressive de la densité de courant résultante, de la désactivation de l'électrode donc de la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. Au-delà de dix minutes on observe une stabilité relative surtout pour les électrodes LaFeO_3 ; $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$; $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, alors que pour $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ mettent plus de temps pour se stabiliser. La densité de courant des électrodes $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ est plus élevée que celle des électrodes $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, LaFeO_3 , l'activité d'électrode $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ est la plus performante qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique ; Donc l'augmentation de la stabilisation d'électrodes est obtenue avec l'augmentation des quantités de magnésium.

La densité de courant finale obtenue après 10 minutes est représentée dans le tableau suivant :

Tableau. III.6: La densité de courante finale obtenue après 10 minutes.

Les électrodes	I (mA / Cm^2)	
	E=500mV	E=600 mV
LaFeO_3	2.854	2.855
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	4.539	4.017
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	6.639	7.635
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	7.935	10.529
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$	10.604	14.162
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$	12.089	15.764
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$	12.765	16.045

Bibliographie

Références :

- [1] K. Kammer Hansen, E.M.Skou, H.Christensen and T.Turekz, J.Catal, 199(2001).132
- [2] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [3] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [4] N. Wu, W. Liu, S. Su, Electrochimica. Acta. 48, 1567 (2003).
- [5] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, (John Wiley and Sons, Ltd., England,2003)
- [6] L. Jorissen, J. Power Sources 155, 23 (2006).
- [7] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, Solid state Ionics 101– 103 (1997)
- [8] M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, J. Power Sources, 134(2004), 160.
- [9] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, J.Electrochem. 142(1995), 148.
- [10] Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H.Tamura, J.electro.chem.80, 155(1977).
- [11] M.Jafarian, M.G. Mahjani , H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedei Electrochim. Acta 48 (2003) 3423.
- [12] L.D. Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, J. of Power Sources, 2004, 130: 286–290.
- [13] H.M. Zhang, Shimizu Teraoka. Y. J. of Catal. 1990, 121: 432–440.
- [14] A. Kahoul, A. Hammouche, F. N^aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1955.
- [15] J.W. Yao, F. Wu, X.P. Qiu, N. Li, Y.F. Su, Electrochim. Acta 56 (2011) 5587. Y. Liu, C.H.Mi, C.Z.Yuan, X.G. Zhang, J. Electrochem. 628 (2009) 73

Conclusion :

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) dans le solvant méthanol à la température de calcination 750°C, et la caractérisation physicochimique les oxydes substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($0 \leq X \leq 0,6$) nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ❖ Dans le chapitre. III, le travail vise l'étude de l'effet des conditions de synthèse telle que le solvant et la température de calcination sur le système LaFeO_3 .
- ❖ Notre travail concerne l'étude de l'effet de la substitution du fer par le magnésium dans les oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($x= 0, 0.1, 0.2$ et $0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). Les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinée à la température 750°C. Ont été caractérisé par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX, et granulométrie laser, voltammétrie cyclique, chronoampérométrie).
 - L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase orthorhombique du système $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ à la température de calcination 750°C, et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume (V) varient avec la teneur en magnésium et sont proches de celles de la littérature.
 - La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant de magnésium augmente.
 - L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimique, montre qu'à 750°C les oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ monophasées ont la même phase que le système LaFeO_3 . Une telle phase coexiste avec la formation d'une phase secondaire dans les autres oxydes telle que $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$.
 - L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 630°C, de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans la température étudiée.

Conclusion générale

- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ montrent qu'une bande observée autour de 560 cm^{-1} . Elle est attribuée aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé. Par comparaison, on peut dire que les échantillons par traitement thermique égale ou supérieure à 630°C ont la même structure cristalline que LaFeO_3 .
 - 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 à trois populations pour les oxydes.
 - La limite de stabilité de la phase pure pérovskite des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ est de 30% de l'élément dopant en magnésium.
 - Nous avons caractérisé, dans la seconde partie, par voltammétrie cyclique, l'interface des électrodes dans deux milieux ; dans la solution de KOH 1M ; dans le mélange formé par KOH 1M et CH_3OH 1M.
 - L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grandes que le taux de dopant magnésium est élevé.
 - L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon le plus riche en magnésium présente la meilleure activité catalytique, les valeurs de l'intensité de courant pour l'évolution d'oxygène sont de l'ordre de 14.494 mA et 62.975 mA respectivement pour l'oxyde de base et à $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ pour la vitesse ($V= 100\text{ mv/s}$) et pour l'oxydation du méthanol LaFeO_3 ($I_a= 57.76\text{ mA}$) et $\text{LaFe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_3$ ($I_a=97.59\text{ mA}$) à la même vitesse de balayage
- ❖ Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro texture, l'activité photo catalytique, et éventuellement voir l'effet de la substitution du lanthane et du fer par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature du solvant.

Résumé :

Les oxydes de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) de type pérovskite ont été synthétisés par la méthode sol-gel. L'identification des phases obtenues a été réalisée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons x. L'analyse thermogravimétrique et différentielle a permis de caractériser les différentes transformations des précurseurs qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux a été réalisée par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Les résultats obtenus montrent que l'activité catalytique s'améliore en augmentant la concentration en magnésium. Les densités de courant anodiques varient de 4.12 à 58.49 mA /cm² à une vitesse de balayage de 20 mv.s⁻¹ et un potentiel de 0.7 V pour les différentes compositions étudiées.

Mots clés : oxydes, Synthèse sol-gel, analyse thermique, diffraction X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

The oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) perovskite-type was synthesized by the sol-gel method. The identification of the obtained phases was performed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The thermogravimetric analysis was used to characterize the different transformation of precursors that occur during a heating cycle. The study of electrochemical behavior of these materials was carried out by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that the catalytic activity improved by increasing the concentration of magnesium. The anodic current densities ranging from 4.12 to 58.49 mA/cm² at a scan rate of 20 mv.s⁻¹ and a potential of 0.7 V for the different compositions investigated.

Keywords: Oxide, synthesis by sol-gel, X-ray diffraction, thermal analysis, electrochemical properties.

ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير عينات من الأكاسيد $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ بطريقة sol-gel, وتم تحديد المراحل التي تحصلنا عليها بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية X. التحليل الحراري الوزني والتفاضلي مكنا من وصف تحولات السلانف المختلفة التي تحدث خلال دورة التدفئة، وتبين نتائج الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات باستخدام طرق السيكلوفولتاممري والكرونومبروميري ان النشاط التحفيزي يزداد تحسنا بازدياد تركيز المغنسيوم في العينة. وان الكثافة الكهربائية المصعدية تتراوح ما بين 4,12 و 58,49 ملي امبير/ سم² خلال سرعة المسح الضوئي 20 ملي فولط / ثا وامكانية الذروة 0,7 فولط لمختلف العينات المختبرة.

الكلمات المفتاحية: تركيب sol-gel، أشعة X، تحليل حراري، الخصائص الكهروكيميائية