

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :.....



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par:

Salmi Soumia

Benchaabane Souhila

Intitulé

**Synthèse et Caractérisation physicochimiques  
De la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ .**

Soutenu devant le jury composé de:

Nom et prénom Enseignant

Benyahia Azzedine

Université M'sila.

Président

Lebid Mahmoud

Université M'sila.

Rapporteur

Berarma Khadidja

Université M'sila.

Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

## ***DEDICACES***

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,  
qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,  
à ma sœur «Salima»*

*À ma sœur : Hanane*

*À mes frères : Mouhamade, Ali*

*À mes amies : K. Rahma, Kh. Siham et mes chère amies A. Zayneb, M. Wahiba*

*À toute promotion « Master 2 » Chimie de matériau 2019*

*Somia salmi*

## *DÉDICACE*

*Je dédie mon travail à :*

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs ..... pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers frères, ..., pour leur appui et leur encouragement,*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*Souhila Ben chaabane*

# Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr : Mahmoud Lebid , son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs proposition.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous et à toutes*

## Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction .....	1
Référence.....	3

## Chapitre I

I.1.Introduction : .....	4
I.2. Structure pérovskite idéale : .....	4
I.3.Distorsions de la structure idéale : .....	5
I.4.Stabilité de la structure : .....	6
I.5.Types des pérovskites : .....	7
I.5.1. Pérovskite tétragonale : .....	7
I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique : .....	7
I.5.3. Pérovskite Orthorhombique : .....	7
I.6. Description des défauts dans les cristaux : .....	8
I.6.1. Défauts ponctuels : .....	8
I.6.2 Mécanisme de la diffusion des défauts : .....	9
II. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications : .....	10
II.1.Propriétés électriques : .....	10
II.2.Propriétés catalytiques : .....	10
II.3. Les conducteurs : .....	11
II.4.Propriétés électrochimiques : .....	14
Référence.....	15

## Chapitre II

I. Généralités sur les méthodes de synthèse : .....	16
I.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique) : .....	16
I.2. La méthode de Co-précipitation : .....	17
I.3. Méthode Sol-Gel : .....	18
I.4. La comparaison entre ces méthodes : .....	21
II. Méthodes de caractérisations : .....	21
II.1. Analyses Thermique (ATD) et (ATG) : .....	21
II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres : .....	23
II.2.1. Principe de la méthode : .....	23
II.2.2. Principe d'obtention des spectres : .....	23
II.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) : .....	26
II.4. Analyse Granulométrique laser : .....	27
II.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	29
II.5.1. Principe : .....	29
II.5.2. Appareillage : .....	29
III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées : .....	30
III.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage : .....	30
III.1.2. Système réversible : .....	33
III.2. Etude par Chronoampérométrie : .....	34
Référence .....	36

## Chapitre III

I. Introduction : .....	37
II. Préparation de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ par voie sol-gel : .....	37
III. Caractérisations structurales des poudres d'oxyde $\text{LaFeO}_3$ : .....	41
III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur : .....	41
III.2. Analyse radio-cristallographique : .....	43
III.2.1. Taille moyenne des cristallites : .....	43
III.2.2. Evolution des paramètres de maille : .....	46
III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge : .....	48
III.4. Analyse granulométrique : .....	50
III.5. Caractérisation microstructurale des poudres : .....	52
IV. Etude électrochimique : .....	54
IV. 1. Introduction : .....	54
IV.2. Dispositif expérimental : .....	54
IV.3. Etude par voltammétrie cyclique : .....	55
IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels : .....	55
IV.3.2. Effet de la température de calcination : .....	63
IV.4. Etude par chronoampérométrie : .....	67
Référence .....	69
Conclusion .....	70
Résumé	

<b>I.1 :</b>	Deux façons de représenter la structure pérovskite.....	5
<b>I.2 :</b>	Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre. ....	6
<b>I.3 :</b>	Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal .....	9
<b>I.4 :</b>	principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC. ....	11
<b>I.5 :</b>	Point triple (TPB). ....	12
<b>I.6 :</b>	Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte. ....	13
<b>II.1:</b>	Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.....	20
<b>II.2 :</b>	Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS 1600.....	22
<b>II.3:</b>	principe de la loi de Bragg .....	24
<b>II.4:</b>	Le diffractomètre des rayons X.....	26
<b>II.5:</b>	FTIR-8400s.....	27
<b>II.6:</b>	Principe de fonctionnement du granulométrie Laser. ....	28
<b>II.7:</b>	Granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000.....	28
<b>II.8.:</b>	MEB JEOL JSM.6390L.....	29
<b>II.9:</b>	Voltalab 40 PGZ 301.....	30
<b>II.10 :</b>	Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique .....	31
<b>II.11 :</b>	Voltammogrammes cycliques pour des systèmes :réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D) .....	32
<b>II.12.:</b>	Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant. ....	35
<b>III.1 :</b>	Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates. ....	38
<b>III.2 :</b>	Les mélanges de synthèse.....	39
<b>III.3 :</b>	procédure de la formation du Gel. ....	40
<b>III.4:</b>	le précurseur après le séchage .....	40
<b>III.5:</b>	le broyage de précurseur et l'obtention de pérovskite après calcination.....	41
<b>III.6 :</b>	Diagramme ATD-ATG du précurseur de LaFeO <sub>3</sub> .....	42
<b>III.7 :</b>	Diagrammes de diffraction des rayons X. ....	44
<b>III.8 :</b>	Evolution de la taille des cristallites. ....	46
<b>III.9 :</b>	Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaFeO <sub>3</sub> . ....	49

---

<b>III.10 :</b> Distribution de la taille des particules du $\text{LaFeO}_3$ .....	50
<b>III.11 :</b> Morphologie par MEB des oxydes $\text{LaFeO}_3$ . .....	53
<b>III.12 :</b> Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ , à différentes vitesses de balayage calcinée à : $650^\circ\text{C}$ ; $750^\circ\text{C}$ ; $850^\circ\text{C}$ ; $950^\circ\text{C}$ . .....	57
<b>III.13 :</b> Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ , à différentes vitesses de balayage, calcinée à : $650^\circ\text{C}$ ; $750^\circ\text{C}$ ; $850^\circ\text{C}$ ; $950^\circ\text{C}$ . .....	59
<b>III.14 :</b> Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des dans $\text{KOH}$ ( $1\text{M}$ ) . .....	62
<b>III.15 :</b> Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [ $\text{KOH}$ ( $1\text{M}$ ) et $\text{CH}_3\text{OH}$ ( $1\text{M}$ )]. .....	63
<b>III.16:</b> Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	64
<b>III.17 :</b> Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	65
<b>III.18:</b> Chronoampérogrammes de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ dans [ $\text{KOH}$ ( $1\text{M}$ ) + $\text{CH}_3\text{OH}$ ( $1\text{M}$ ) ], ( $E_{\text{imposé}} = 0.5\text{ V} / \text{ECS}$ ) .....	67

---

<b>I.1</b>	: Evolution des structures cristallines en fonction de <b>t</b> .....	6
<b>I.2</b>	: Fichier de référence JCPDS (070-7777) de la phase pur de LaFeO <sub>3</sub> .....	8
<b>II.1</b>	: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.....	21
<b>III.1</b>	: Taille moyenne des cristallites.....	45
<b>III.2</b>	: Valeurs des paramètres et volume de maille.....	47
<b>III.3</b>	: Evolution du diamètre des grains de LaFeO <sub>3</sub> , en fonction de la température de calcination.....	51
<b>III.4</b>	: Diamètre des grains, et des cristallites obtenus par analyse granulométrique et DRX, pour l'oxyde LaFeO <sub>3</sub> , calcinée à différentes températures pendant une durée fixée de 6 heures.....	51
<b>III.5</b>	: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.....	60
<b>III.6</b>	: Effet de la température de calcination sur la vitesse de balayage des potentiels .....	66



# ***Introduction générale***

## *Introduction générale*

---

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme  $\text{KNbO}_3$ , II-IV comme  $\text{SrCoO}_3$  ou bien III-III comme  $\text{LaCoO}_3$ . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F. Bon nombre de ces phases  $\text{ABO}_3$  acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationique mais aussi sur le site atomique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confère aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables. Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite,  $\text{ABO}_3$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [2].

Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.)[3-4].

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel. [4]

Les pérovskites à base de lanthane  $\text{LaMO}_3$  présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée tout en montrant des température de fusion élevée , un excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphère , grande conductivité électrique sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium.

De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (**SOFC**), aussi bien que pour d'autres


## *Introduction générale*


---


applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.) [5-6]. A partir de ces références, les études intenses de base de Lanthane et fer ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Dans ce cadre, la préparation et l'étude des caractérisations d'oxydes **LaFeO<sub>3</sub>** nous a semblé très intéressantes.

Notre travail consiste alors à synthétiser et étudier l'influence de températures des calcinations sur les propriétés physicochimiques et le comportement électro catalytique de l'oxyde pérovskite **LaFeO<sub>3</sub>** comme un nouveau matériau d'électrode vis à vis des réactions de réductions et de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres principaux dans lesquels nous présentons la démarche scientifique suivie et les résultats obtenus :

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

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

 **Le troisième chapitre** est consacré à la synthèse des oxydes **LaFeO<sub>3</sub>** par voie sol-gel et à la caractérisation essentielle menée par analyse thermique (ATG / ATD), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, la technique granulométrie laser, microscopie électronique à balayage (MEB) et puis par le comportement électrochimique.

### **Références**

- [1] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.
- [2] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [3] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [4] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [5] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.,
- [6] S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 36.



***Chapitre I :***  
***Etude bibliographique***

## **I.1.Introduction :**

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

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers **1830** par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich von Pérovski**, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $CaTiO_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $ABX_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iode, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $ABX_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

## **I.2. Structure pérovskite idéale :**

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes **X** les faces. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A avec un nombre de coordination 12 (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations B de métaux de transitions plus petits avec un nombre de coordination 6, respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres de **X** et au centre de chaque octaèdre de **X**.

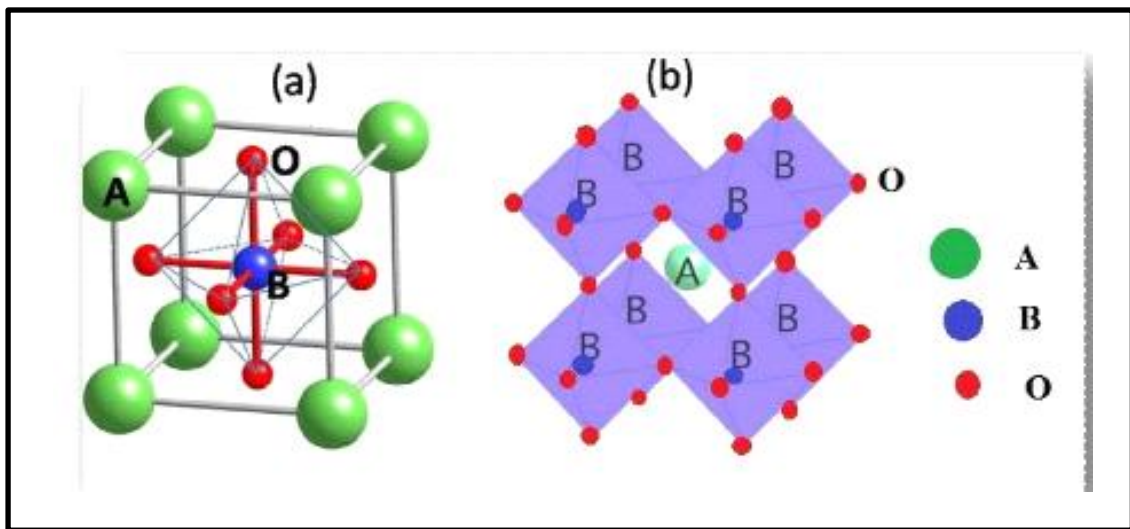


Figure I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite

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

- ☉ Les structures  $ABO_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent **les pérovskites simples** :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,...
- ☉ Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent **les pérovskites complexes** :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ .

### 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  $BO_6$ .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie **Pm3m** sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est-à-dire :

- Les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

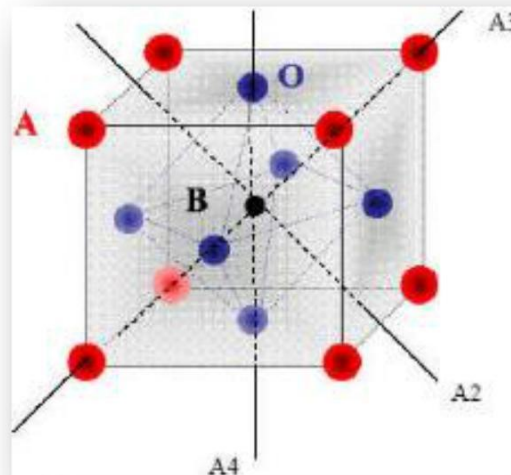


Figure I.2 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

#### I.4. Stabilité de la structure :

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le **facteur de tolérance** « t » défini par Goldschmidt [2]:

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

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques A, B, O respectivement.

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

Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction de t.

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 pérovskite			t > 1.06 hexagonal
	0.75 < t < 0.9 Distorsion Orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'**ionicté de la liaison anions – cation**. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'**échelle de Pauling** à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\Delta E = \frac{(X A - O) + (X B - O)}{2}$$

X A-O : la différence d'électronégativité entre A et O.

X B-O : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO<sub>3</sub> ou SrTiO<sub>3</sub> [3].

## 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<sub>3</sub> 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<sub>6</sub> sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$  [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<sub>3</sub>, PrAlO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub> [5].

### I.5.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO<sub>3</sub> 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  $c \sim 2a'$  [6].

Dans cette structure les octaèdres de FeO<sub>6</sub> sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO<sub>12</sub> est sévèrement distordu [7].

La phase LaFeO<sub>3</sub> d'après la base de données (fichier JCPDS-070-7777) est donné par le tableau suivant :

**Tableau I.2** : Fichier de référence JCPDS (070-7777) de la phase pur de LaFeO<sub>3</sub>

LaFeO <sub>3</sub> Iron Lanthanum Oxide	Pos.[2θ]	d( Å )	Int(%)	h	k	l
	22.582	3.9342	14.6	0	0	2
<b>Rad : CuK<sub>α</sub> λ = 1.5406 Å<sup>0</sup> Filter dsp :</b>	32.380	2.76	100	1	1	2
<b>Cut off: Int: Estimation</b>	39.779	2.2642	11.4	0	2	2
<b>Ref: Geller. Wood. Acta Crystallogr.9.563 ( 1956)</b>	46.268	1.96063	18.2	0	0	4
<b>Sys : Orthorhombic S.G : Pbnm</b>	52.173	1.75176	3.3	1	1	4
<b>a : 5.552 Å<sup>0</sup> b: 5.563 Å<sup>0</sup> C: 7.843 Å<sup>0</sup></b>	57.429	1.60329	21.8	2	0	4
<b>a/ b: 0.9981 c / b : 1.4098</b>	67.358	1.38908	9.0	2	2	4
<b>α: 90° β: 90° γ: 90° Z = 4</b>	76.702	1.24146	3.9	4	2	0
<b>Mwt: 242.75. Volume [CD]: 242.24.</b>						

## I.6. Description des défauts dans les cristaux :

### I.6.1. Défauts ponctuels :

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [8].

Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts. Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

#### a) Les défauts intrinsèques

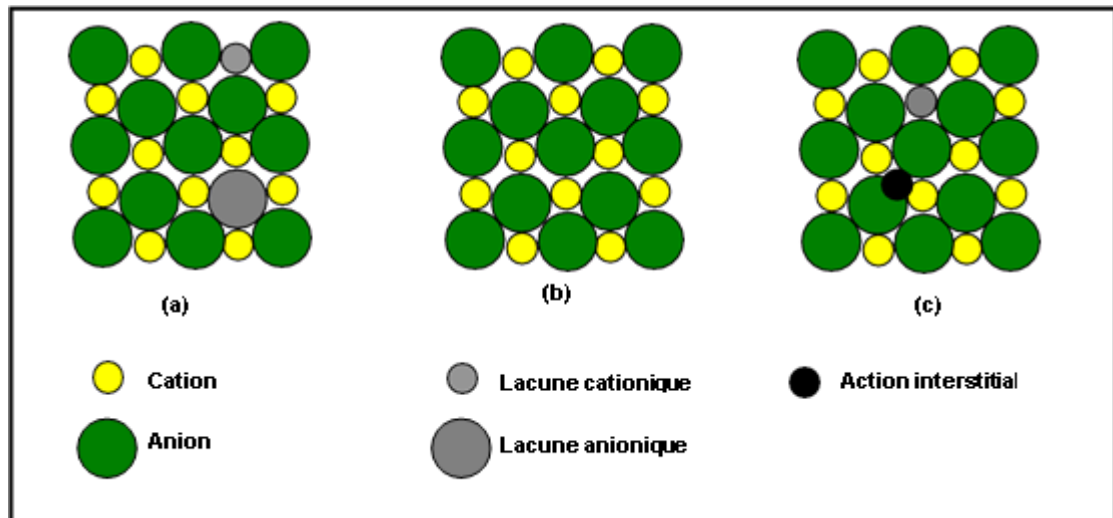
Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue. On peut avoir deux types de défauts intrinsèques associés :

- *Défauts de Schottky*

C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune.

- *Défauts de Frenkel*

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [9]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire (figure I.3).



**Figure I.3 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.**

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

#### b) Les défauts extrinsèques :

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placés dans le cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle.

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de **Kröger et Vink**.

### I.6.2 Mécanisme de la diffusion des défauts :

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de

lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

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

## **II. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications :**

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc. en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, Piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz,...etc. [10,11]. Comme un important matériau fonctionnel,  $\text{LaFeO}_3$  avec une structure de pérovskite type  $\text{ABO}_3$  typique a de nombreux champs d'application, tels que oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [12-13] de structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ .

### **II.1. Propriétés électriques :**

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). De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [14]. Elles ont révélé un rôle électro-catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

### **II.2. Propriétés catalytiques :**

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible ; qui sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement.

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel

Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée.

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté Figure (1.4).

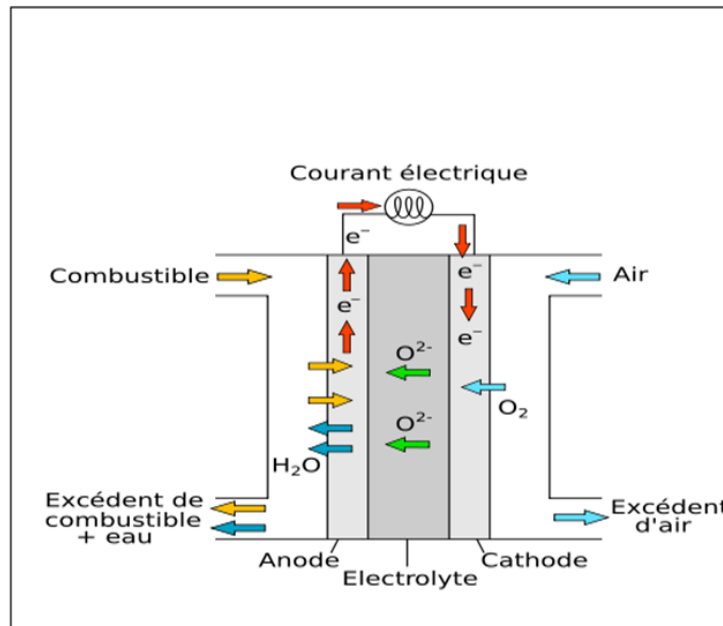


Figure I.4 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC

### II.3. Les conducteurs :

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées  $ABO_3$  où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion.. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

- Par des électrons
- Par des atomes chargés.
- Par des électrons et des atomes chargés.

### II.3.1. La réduction de l'oxygène :

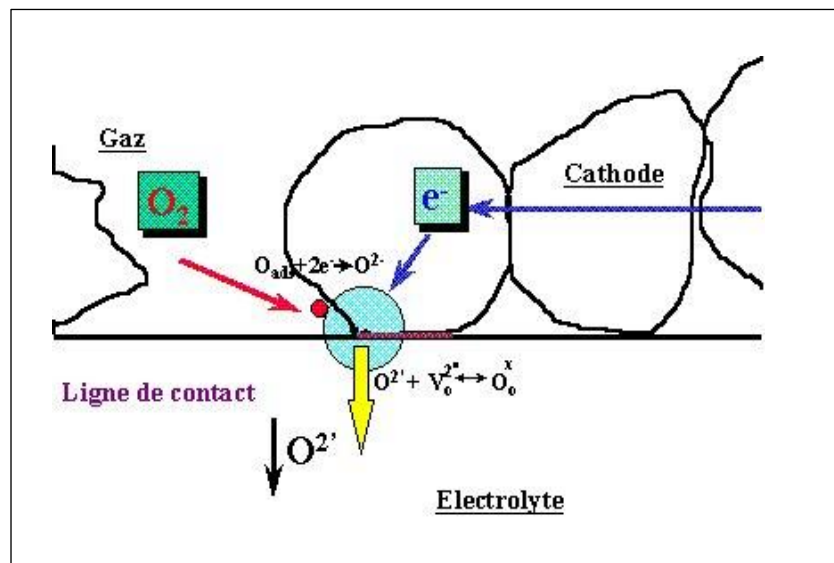
La cathode de pile à combustible (SOFC) ; est le siège de la réduction de l'oxygène ; selon la réaction suivante :



Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions  $\text{O}^{2-}$  grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure I-15 et peut-être résumé par la réaction (2) selon la notation de Kröger et Vink [15].



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



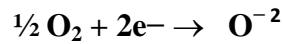
. Figure I.5: Point triple (TPB)

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [16-17].

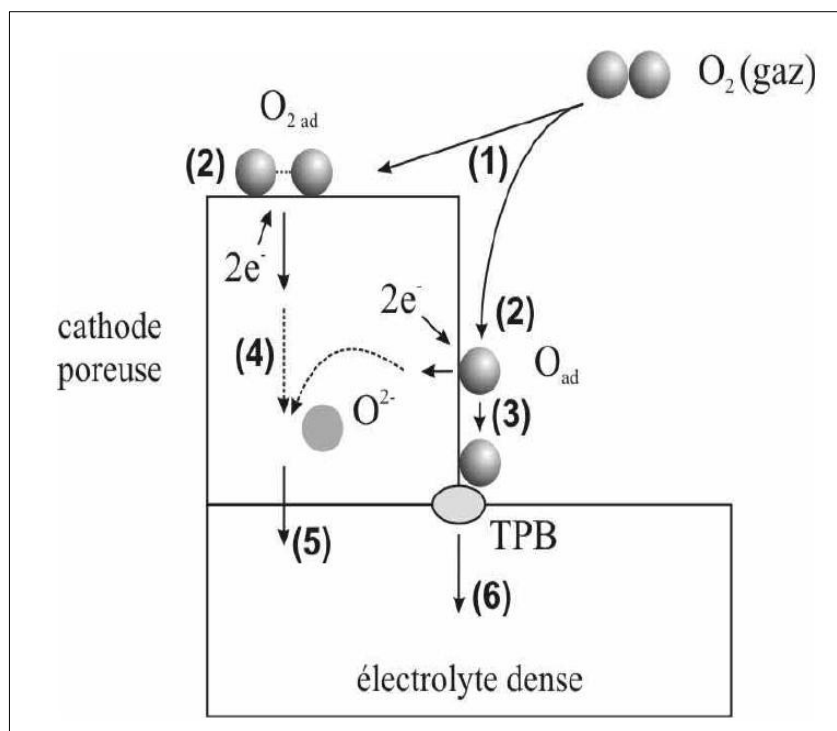
### II.3.2. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène :

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stœchiométrie en oxygène [18].

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène :



Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.5. [19]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.



**Figure I.6: Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte**

1. diffusion de molécules gazeuses  $\text{O}_2$  ;
2. Adsorption, dissociation, réduction d' $\text{O}_2$  et insertion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la cathode;
3. diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
4. diffusion à cœur des ions  $\text{O}^{2-}$  ;
5. transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  de la cathode vers l'électrolyte;

6. incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB.

#### **II.4. 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 révèlés un rôle électro-catalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l'O<sub>2</sub> 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.

## Référence

- [1] R.Kamel « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine. (2008).
- [2] V.M. Goldschmidt, *matemotNaturuid, Klass*, N°2 (1926).
- [3] Smyth, D. M., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to Superconductors*, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 1989, 18, 1-3, 355-375
- [4] E.J Baran, P J Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [5] P.M.Racah, J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
- [6] S.Geller, E.A.Wood, *ActaCrystallogr.* 9 (1956) 563.
- [7] O.MDller, R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [8] Christain et Héléne Ngô, *Introduction à la physique des semi-conducteurs*, édition Dunod, Paris (1998) 65.
- [9] F.A.Kröger, et H.J.Vink, Ed.F.Seitz et D.Turndull, *Solid State Physics*, Academic Press New-York 3 (1966) 307.
- [10] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 88.
- [11] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc* 125 (2003) 15718.
- [12] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 239.
- [13] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 269.
- [14] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain.  $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$  singlecrystals. *journal of applid Physic*, 2001.90(7):p3471-3475.
- [15] F.A. Kröger, H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press, (1956).
- [16] J.E.H.Sansom, L.Hildebrandt et P.R.Slater, *Ionics*, 8, p.155, (2002).
- [17] J.E.H.Sansom, J.R.Tolchard, P.R.Slater et M.S.Islam, *Solid state Ionics*, 167, P.17, (2004).
- [18] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37, p.136, (2000).
- [19] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbstritt, D, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21 (2001) p. 1805-1811.

## ***Chapitre II :***

***Méthode de synthèse et caractérisation de***

***LaFeO<sub>3</sub>***

Dans ce chapitre, nous abordâmes les principales méthodes de préparation et parmi elles, celles que nous eûmes utilisé dans ce travail. Ensuite nous écrivîmes un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations.

## **I. Généralités sur les méthodes de synthèse :**

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes. Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. , le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, etc.

### **I.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique) :**

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans la chimie solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la **cinétique** de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. En dépit d'une utilisation très répandue, L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs mais elle présente cependant plusieurs inconvénients [1]. Voici les étapes de préparation de pérovskite, par cette voie:

#### **a) Matières premières :**

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudre, est la

difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue un rôle très important.

**b) Mélange, broyage :**

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs les poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesée et mélangées en quantités stœchiométriques ce mélange peut se faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans le flacon. Cette opération est en générale associée à un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

**c) Calcination :**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

**d) Rebroyage :**

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases rechercher [2].

## **I.2. La méthode de Co-précipitation :**

La méthode de synthèse par co-précipitation, propose par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m<sup>2</sup>/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes.

Les paramètres suivants ont une grande importance :

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

### **I.3. Méthode Sol-Gel :**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite << aux citrates >>, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique,

l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

**1<sup>er</sup> état** : Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.

**2<sup>ème</sup> état** : Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide.

**3<sup>ème</sup> état** : Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).

**4<sup>ème</sup> état** : Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures [3].

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 [4].
  
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [5].

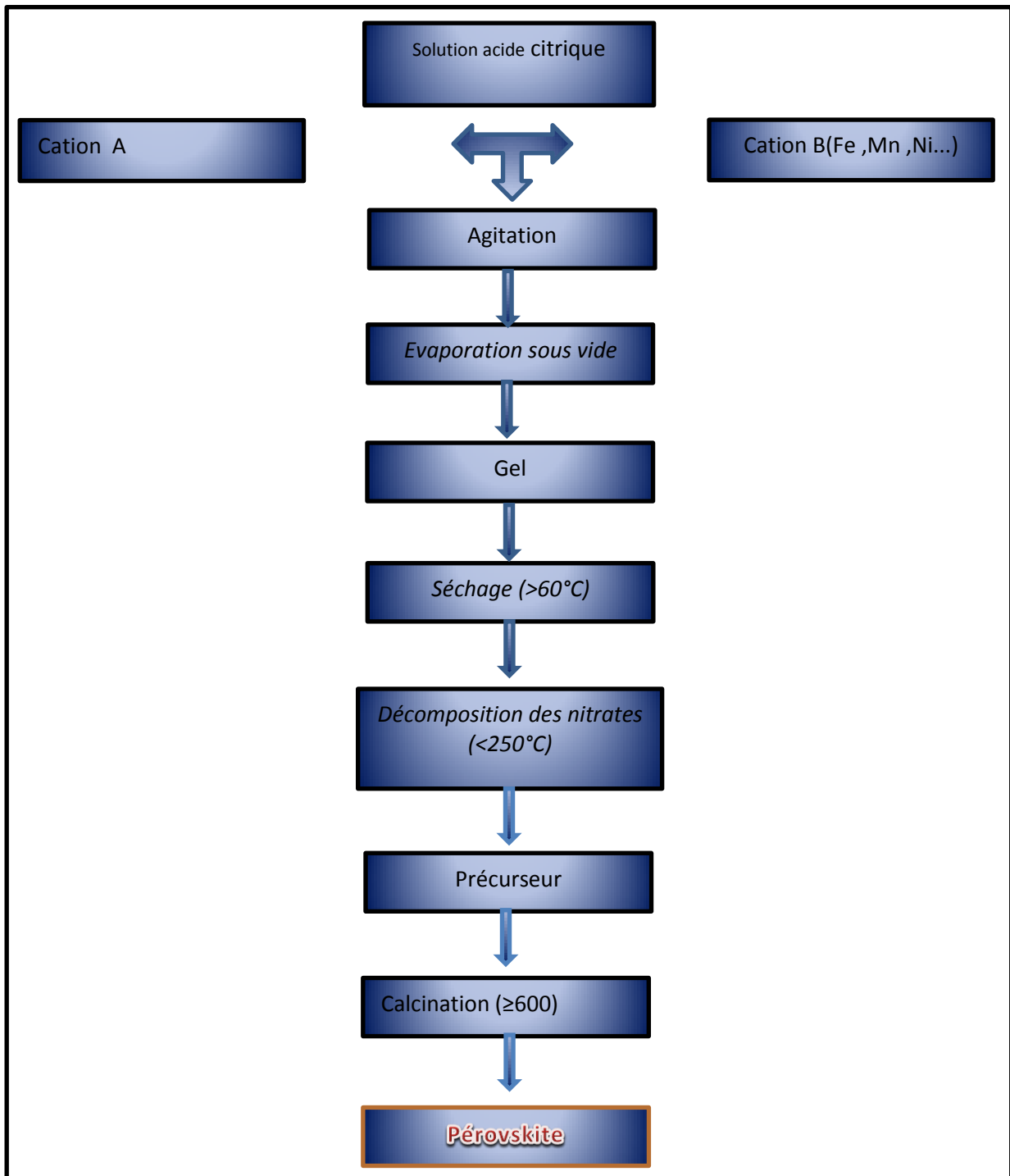


Figure II.1 : Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.

#### **I.4. La comparaison entre ces méthodes :**

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 4 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [6].

**Tableau II.1: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse**

<b>Méthode</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Voie solide</b>	Surface élevées. Structure à basse T	Contamination. Stabilité thermique.
<b>Sol-Gel</b>	Flexible, dispersion homogène technologie mature	Solvant. Résidus carbonés
<b>Co précipitation</b>	Forte surfaces. Faible contamination C. Stabilité thermique.	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

## **II. Méthodes de caractérisations :**

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

### **II.1. Analyses Thermique (ATD) et (ATG) :**

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

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

D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est sensible à la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux et les transformations allotropique [7]. Elle est généralement associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple.

L'appareil utilisé est de type **LINSEIS 1600** (Figure II.2)



**Figure II.2 : Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS 1600**

## **II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :**

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

### **II.2.1. Principe de la méthode :**

La diffraction sur poudres est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins.

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [8].

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

### **II.2.2. Principe d'obtention des spectres :**

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur une porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (**hkl**). Les particules étant orientées au

hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de **BRAGG** est vérifiée.

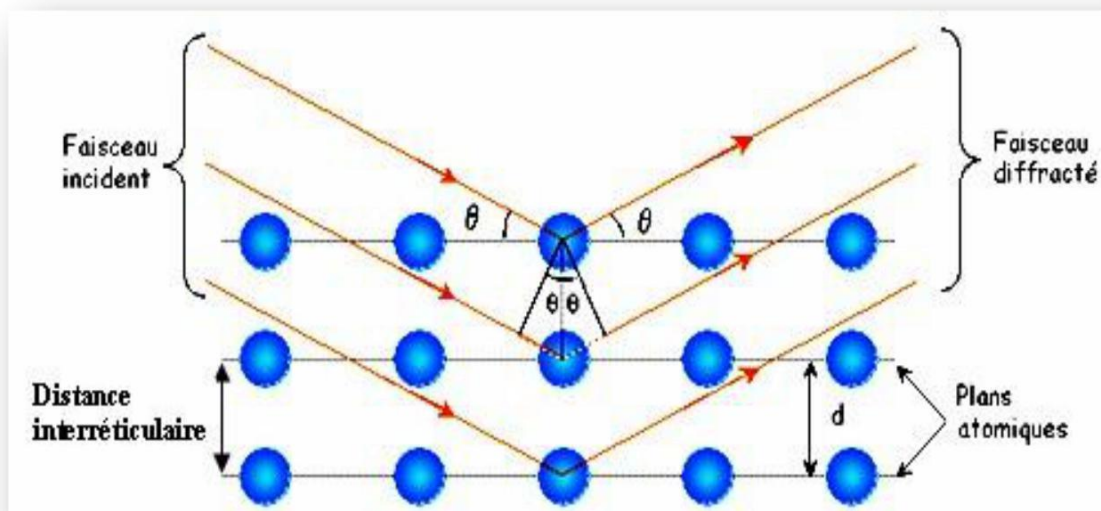
$$2d_{hkl} \sin\theta = n.\lambda \quad (1)$$

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

$n$  : Nombre entier les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, "BRUKER – AXE type D8".



**Figure II.3 : principe de la loi de Bragg**

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches *ASTM* (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires ( $d$ ) aux angles ( $2\theta$ ) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes de l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

La pureté et la bonne cristallinité de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante.

### II.2.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

➤ **La méthode de Scherrer :**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction .Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* :

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{K} \cdot \lambda}{\mathbf{B} \cos \theta} \quad (2)$$

Où :

**K** : Facteur de forme ( $\approx 0,9$  lorsque la largeur est à mi - hauteur),

**D** : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

**B** : est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.



**Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X**

### **II.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) :**

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

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance  $T_r$ , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon  $I$  et l'intensité du rayonnement de référence  $I_0$ , ainsi :

$$T_r = I / I_0$$

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 S (Figure II.5).

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr.

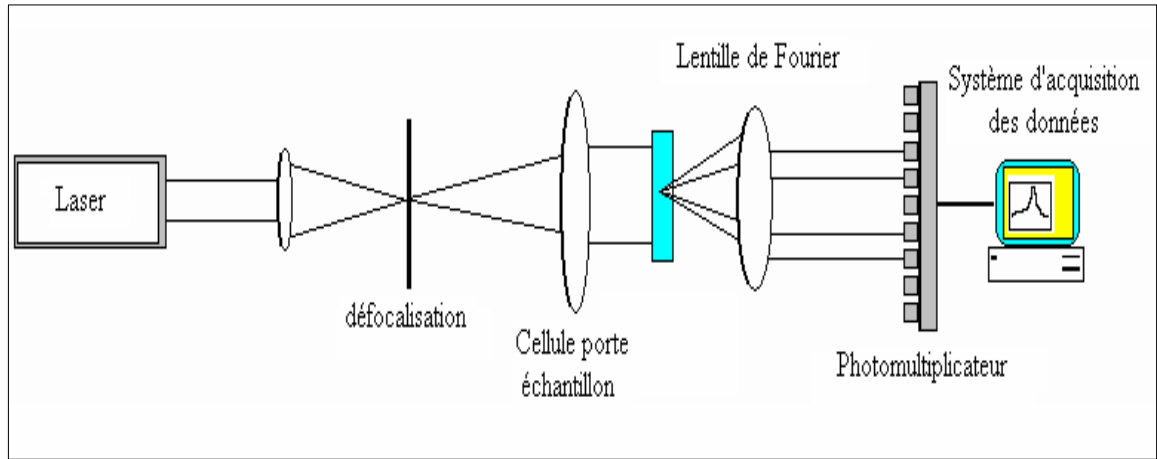
L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr). L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.



**Figure II.5: FTIR-8400s**

#### **II.4. Analyse Granulométrique laser :**

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 (Figure II.6).



**Figure II.6 : Principe de fonctionnement du granulométrie Laser.**

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'une granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (figure II.7). L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300  $\mu\text{m}$ .



**Figure II.7: Granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000.**

## **II.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

### **II.5.1. Principe :**

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

### **II.5.2. Appareillage :**

Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV**(Figure II.8).



**Figure II.8: MEB JEOL JSM.6390L**

### **III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées :**

La voltammétrie linéaire ou cyclique, une technique électrochimique parmi les plus couramment employées, est présentée 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.

#### **III.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage :**

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [9]. 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-4)** ci-dessous.



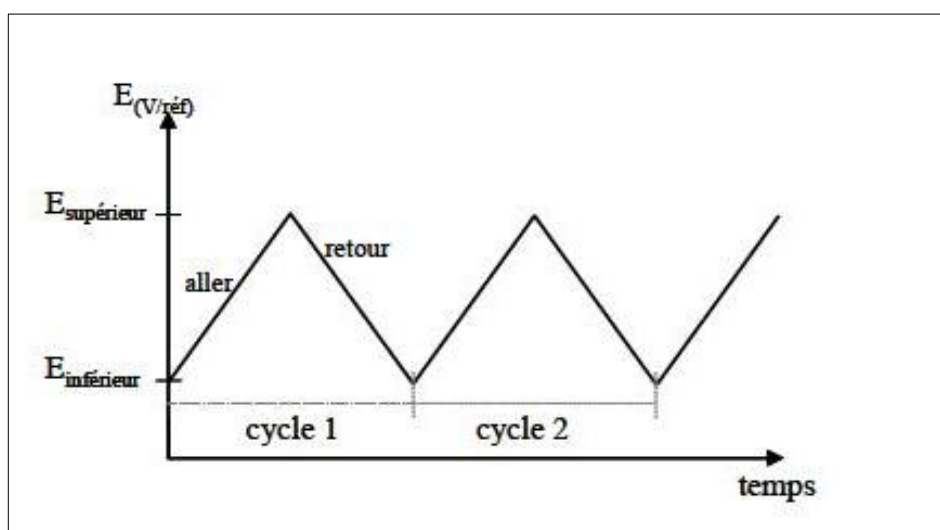
**Figure II.9: Voltalab 40 PGZ 301**

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. Elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes.

Comme illustré sur la Figure (II.10), 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 ( $t$ ) :

$$E = E_i \pm rt \quad (I-20)$$

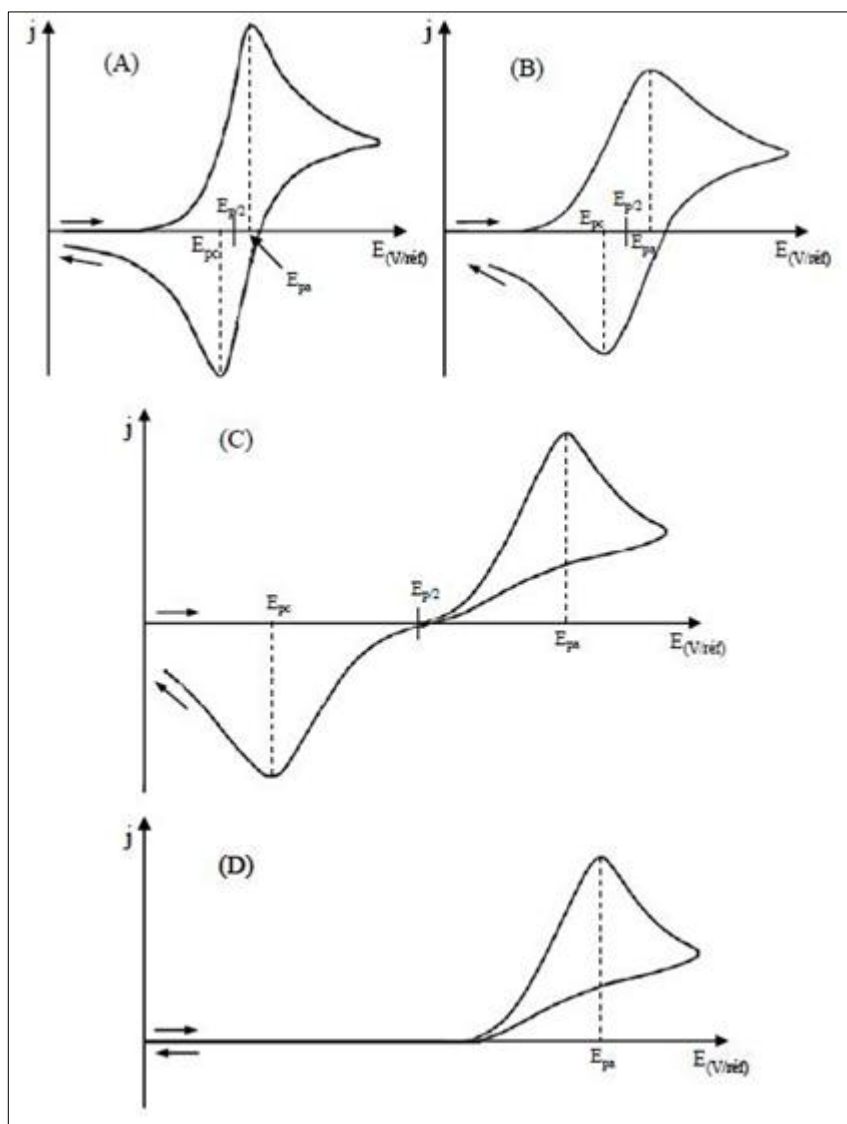
$E_i$  désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ( $E_i=0$ ) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel.



**Figure II.10 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique**

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 la **Figure (II.11)** Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.



**Figure II.11 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)**

Les conditions expérimentales de mise en œuvre de cette technique sont l'utilisation d'un 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 électro actives 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  $(\frac{k}{\nu \cdot t})^{1/2}$  (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.

### III.1.2. Système réversible :

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les Concentrations des espèces électro actives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst

(I-2) : qui, combinée aux équations de Butler-Vollmer (I-18 et I-19), permet d'obtenir l'expression de la densité de courant du pic ( $j_{pa}$ ) :

$$j_{pa} = 0.4463 \left[ \frac{F^3}{RT} \right] \eta^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad \text{(I-21)}$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_{pa} = (2.69 \cdot 10^5) \cdot \eta^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad \text{(I-22)}$$

Cette dernière équation, connue sous le nom de Randles-Sevcik, permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

A partir du potentiel de pic et du potentiel de demi-pic, noté  $E_{p/2}$ , correspondant au potentiel associé à la moitié de la valeur de l'intensité de pic, le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique peut être déterminé grâce à l'équation suivante :

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \cdot \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \cdot \text{mv} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad \text{(I-23)}$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés par la présence d'un pic anodique et du pic cathodique correspondant (Figure II -11, cas A). Les potentiels des deux pics,  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ , permettent de remonter à la valeur de potentiel standard apparent du couple considéré :

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{(I-24)}$$

Enfin, si le produit formé à l'électrode est stable et en considérant une vitesse de balayage suffisamment élevée pour négliger la rétrodiffusion de cette espèce de l'interface vers le cœur de la solution, alors le rapport en valeur absolue  $\frac{j_{pa}}{j_{pc}}$  est égal à 1.

Pour un système totalement irréversible, le transfert électronique hétérogène est lent et donc l'équation de Nernst n'est plus applicable. La réaction inverse peut être négligée. Il apparaît le coefficient de transfert  $\alpha$  dans l'expression de la densité de courant :

$$j_{P_a} = 0.4958 \cdot F \cdot C_{Red}^{sol} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot r^{1/2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T}\right)^{1/2} \quad (I-25)$$

$$\text{soit à } 25^\circ\text{C} : j_{P_a} = (2.99 \cdot 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{sol} \cdot r^{1/2} \quad (I-26)$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage  $d$  selon la relation de Nicholson et Shain :

$$E_{P_a} = E^{O'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0.780 + \ln\left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{K^0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha F r}{R T}\right)^{1/2} \right] \quad (I-27)$$

$$\text{Avec } |E_P - E_{P/2}| = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} \cdot m v \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (I-28)$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (Figure II.12, cas D), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (Figure II.12, cas C).

### III.2. Etude par Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macro électrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [10].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (I-29)$$

Où:

**F** = Faraday constante = 96500 C/ mole.

**n** = nombre d'électrons transférer / molécule.

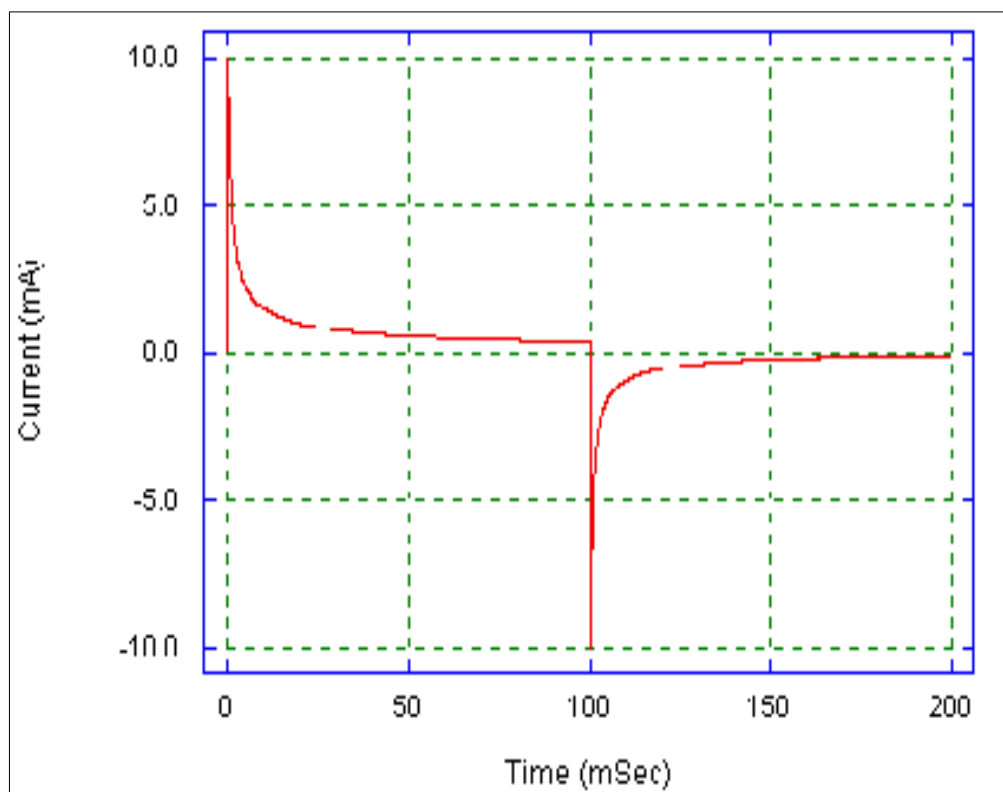
**A** = Surface d'électrode en (cm<sup>2</sup>).

**D** = coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>).

**C** = concentration (mol. cm<sup>-3</sup>).

**t** = temps (seconde).

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



**Figure II.12 : Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.**

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

$$Q = \int_0^t I(t) dt \tag{I-30}$$

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.

## Référence

- [1] Cristian PERCA << Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaM<sub>n</sub>O<sub>6- $\delta$</sub>  ( où  $\delta$  = 0 et 0,5) >> thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [2] Abdelhadi Aydi << Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> (M= Ba, Ca) >> thèse doctorat, Université Bordeaux 1 (2005).
- [3] Boukechira. D et Boufroua. N << Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite >> Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005).
- [4] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002).
- [5] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001).
- [6] P. Miquel «Réduction catalytique de NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [7] K. UCHINO, S. HIROSE, Loss mechanisms in piézolectrics: How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and feruency control, vol48, NO 1, (2001).
- [8] G.Beri, R Deihez, S. Norval, B.Peplinski, E. Tolle, J. Verollet, Standardisation of X- ray powder diffraction methods, Mater. Scie. Forn. Vol. 443-444.p 31-34(2004).
- [9] Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèse matériau.Institut national de science appliquée, 1992.240p
- [10] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

## ***Chapitre III :***

***Synthèse et caractérisation de  
l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$ , et discussion des  
résultats obtenus***

**I. Introduction :**

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation et le sol-gel [1]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [2].

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $LaFeO_3$  et de son activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthanol. À cet effet, les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinés à cinq températures différentes, à savoir 400, 550, 650, et 750,850 °C, ont été caractérisés par utilisation d'ATG/ATD, DRX, FT-IR, Granulométrie laser, MEB.

**II. Préparation de l'oxyde  $LaFeO_3$  par voie sol-gel :**

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde  $LaFeO_3$  comme le montre la Figure III.1. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, en respectant la condition  $n_{\text{acide citrique}} = n_{Fe^{+3}} + n_{La^{+3}}$ , et le volume du solvant correspondant à  $n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$ . Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé  $LaFeO_3$  sont généralement des nitrates (nitrates de Lanthane et nitrates de Fer) avec l'acide citrique comme agent de gélification sont dissoutes dans l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à

obtention, après quatre heures environ, d'un liquide visqueux (gel).

Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 80°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 400, 550, 650, 750, 850°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

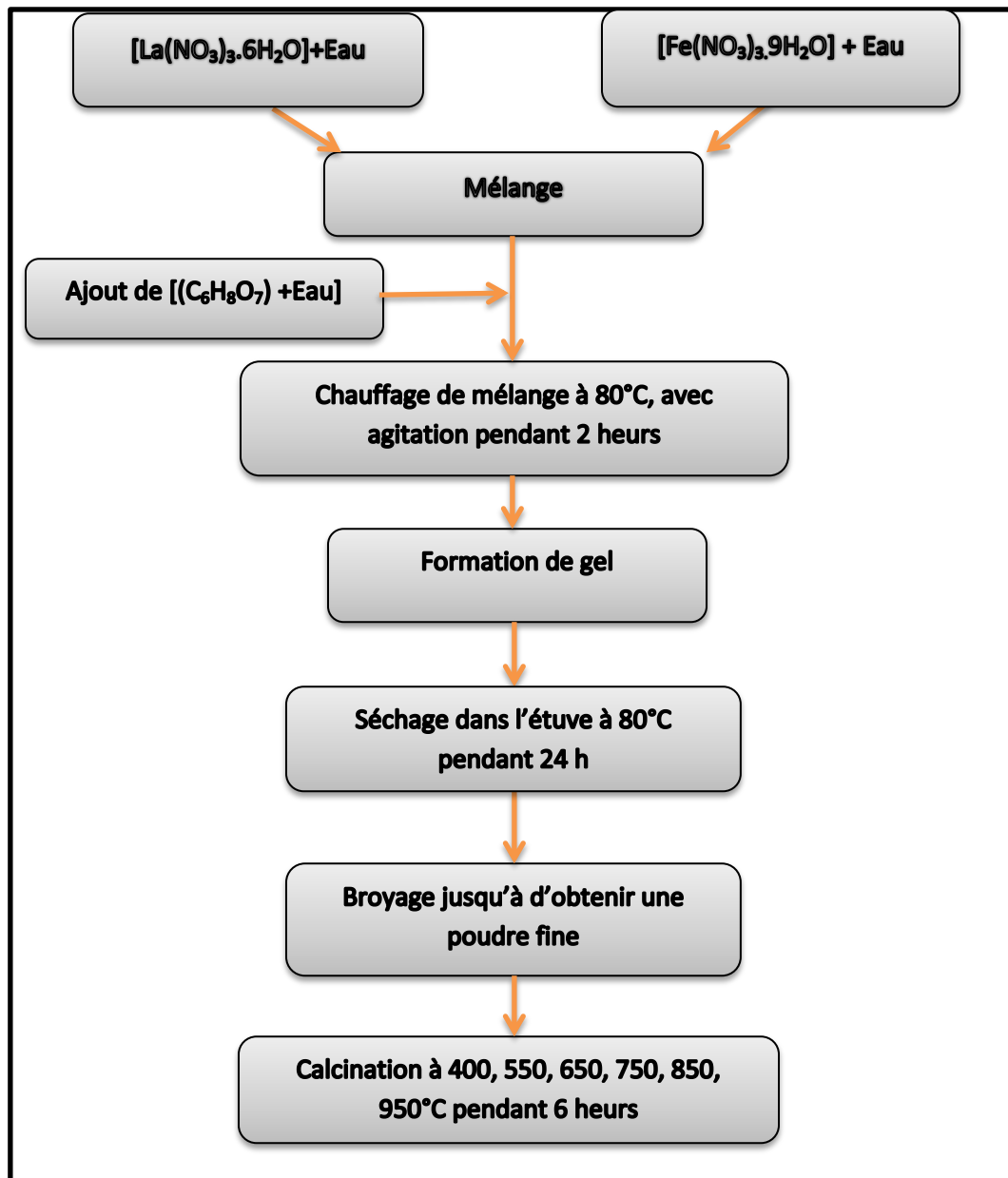


Figure III.1: Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.

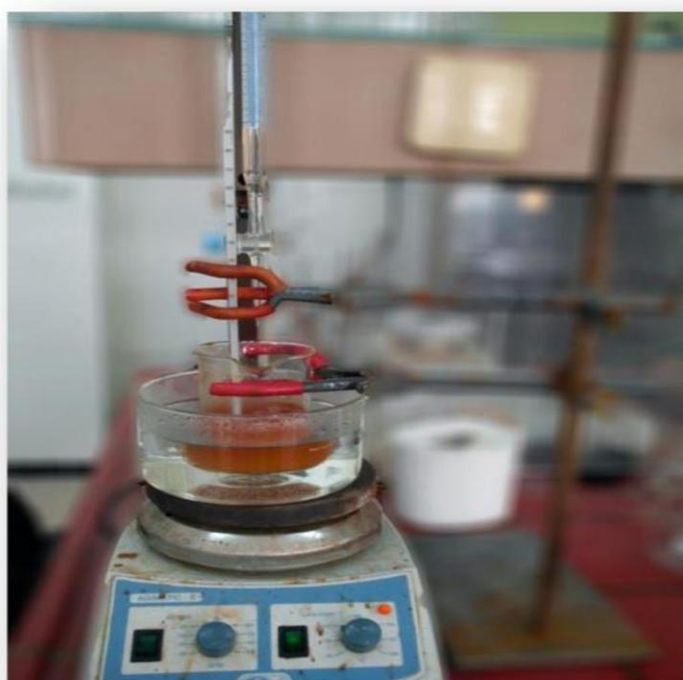
Comme l'indique la figure ci-dessous, La première étape est la dissolution des 3 composés dans l'eau afin d'obtenir 3 mélanges différents (**figure III.2**) :

- **Mélange 1** :  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + Eau distillée
- **Mélange 2** :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + Eau distillée
- **Mélange 3** : Acide citrique + Eau distillée



**Figure III.2 : Les mélanges de synthèse**

Nous mélangeons la solution qui contient l'ion de lanthane avec celle de fer et on ajoute goutte à goutte le mélange 3, la solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un Gel (**figure III.3**) Puis on le place dans une étuve pendant 24h à  $90^\circ\text{C}$  (**figure III.4**).



**Figure III.3 : procédure de la formation du Gel**



**Figure III.4 : le précurseur après le séchage**

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6 h à différentes températures indiquées, et ensuite rebroyé comme montre la figure III.5 suivant.

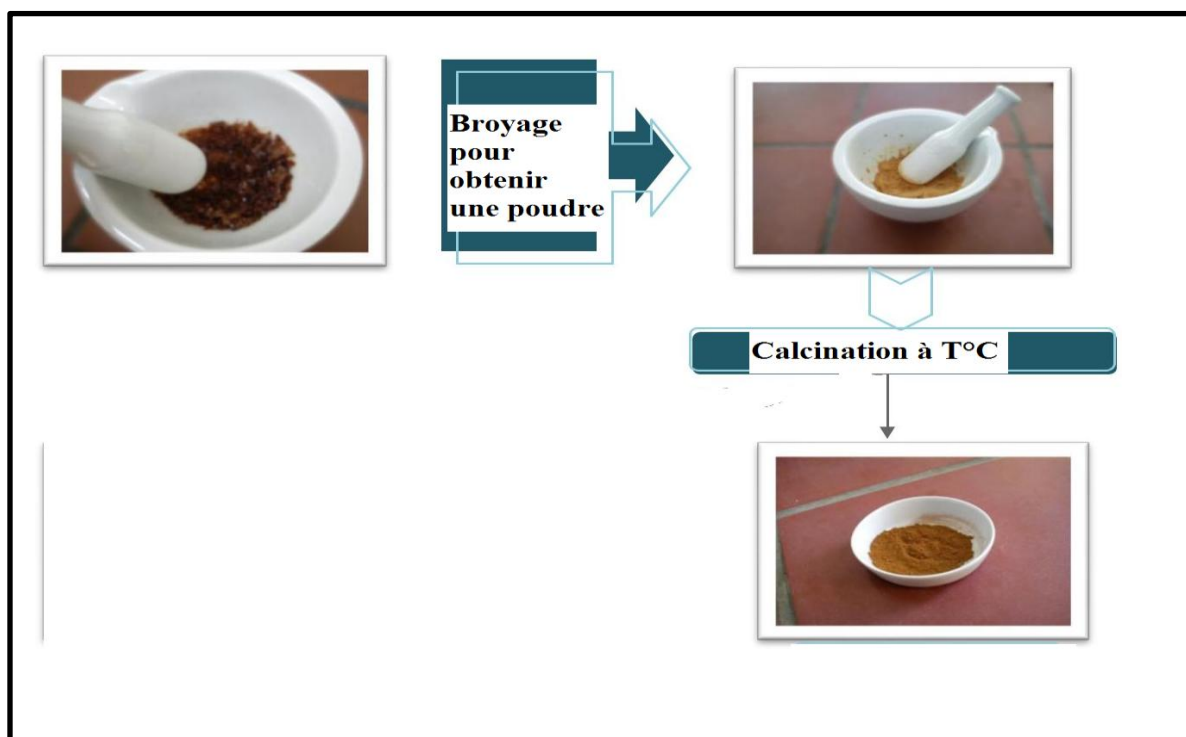


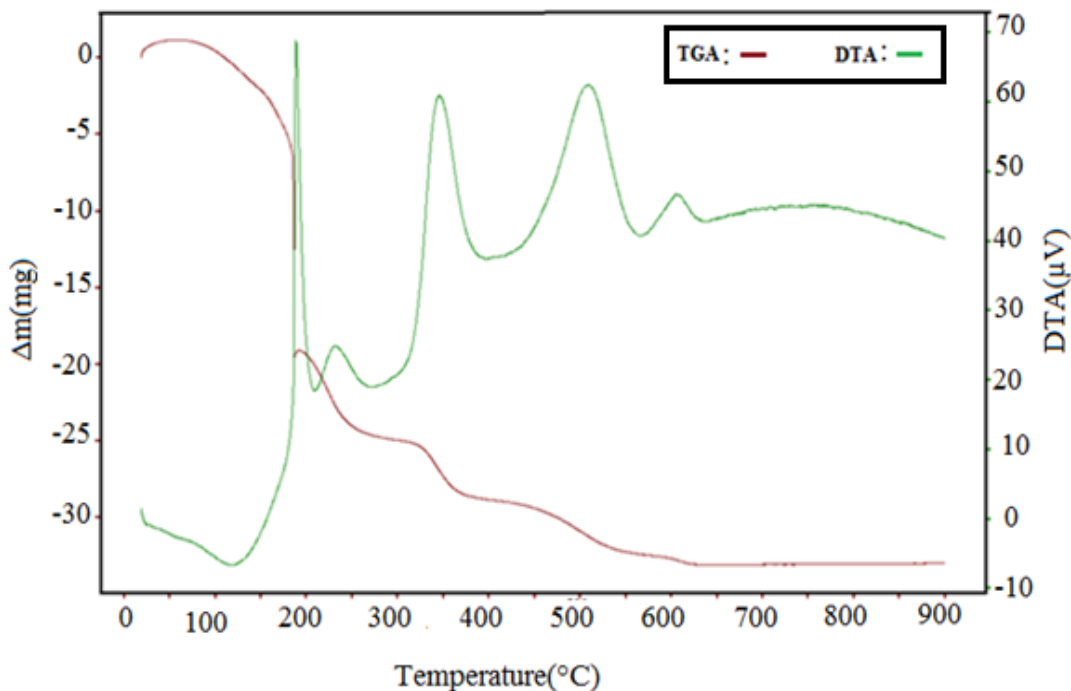
Figure III.5: le broyage de précurseur et l'obtention de pérovskite après calcination

### III. Caractérisations structurales des poudres d'oxyde $\text{LaFeO}_3$ :

#### III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur :

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de  $\text{LaFeO}_3$  a été analysé par thermogravimétrie (A.T.G) et par analyse de température différentielle (A.T.D) respectivement. Sur un appareil de type **TG : 70/217 Thyristor- Power Supplyline**, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de  $900^\circ\text{C}$ , en utilisant une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  on a analysé notre échantillon. Le résultat obtenu pour le composé précurseur élaboré dans le solvant **Eau** est représenté

sur la figure III.6.



**Figure III.6: Diagramme ATD-ATG à 10°C/min du précurseur lors de la synthèse de  $\text{LaFeO}_3$  par sol-gel dans le solvant eau.**

La courbe (ATG.ATD) de poudre de précurseur de gel  $\text{LaFeO}_3$  pendant le processus de perte de poids peut être partagée en différentes parties :

La première étape de perte progressive de poids de 25 à 180 ° C, représente une perte de masse assez importante de ( 36 % ) environ, accompagné d'un large pic endothermique et un pic fort exothermique peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [3] et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique.

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 180 et 270°C, représente une perte de masse de (11 %) environ, accompagné d'un pic exothermique faible correspond à la décomposition des citrates et certains des nitrates [4,5].

La troisième partie comprise entre 270 et 380°C, représente une perte de masse de ( 7% ) environ, associant avec un fort pic exothermique observée à 350°C environ, correspond probablement à la décomposition de la matière organique restante et la formation du  $\text{La}_2\text{O}_3$  désordonnée [6].

Une quatrième partie représente une perte de masse de (6%) environ est comprise entre 380 et 550°C, accompagné avec un pic exothermique fort correspond à la combustion du carbone résiduel et les nitrates.

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 550 et 630°C a été détecté représente une perte de masse relativement faible de (2%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal  $\text{LaFeO}_3$ . Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  [7]. En accord avec les résultats DRX et FTIR qui seront discutés après. Il n'ya pas de perte de poids au-delà de 630 ° C.

### **III.2. Analyse radio-cristallographique :**

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres la pureté de nos matériaux.

#### **III.2.1. Taille moyenne des cristallites :**

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse du système  $\text{LaFeO}_3$  sur la taille moyenne des cristallites, une étude par **DRX** a été réalisée avec un temps de comptage de 10 secondes, un pas de 0.030° (2théta) et dans un domaine de 10 à 90°. Les figures **III.7** représentent les diffractogrammes obtenus pour le système  $\text{LaFeO}_3$  synthétisée par sol-gel.

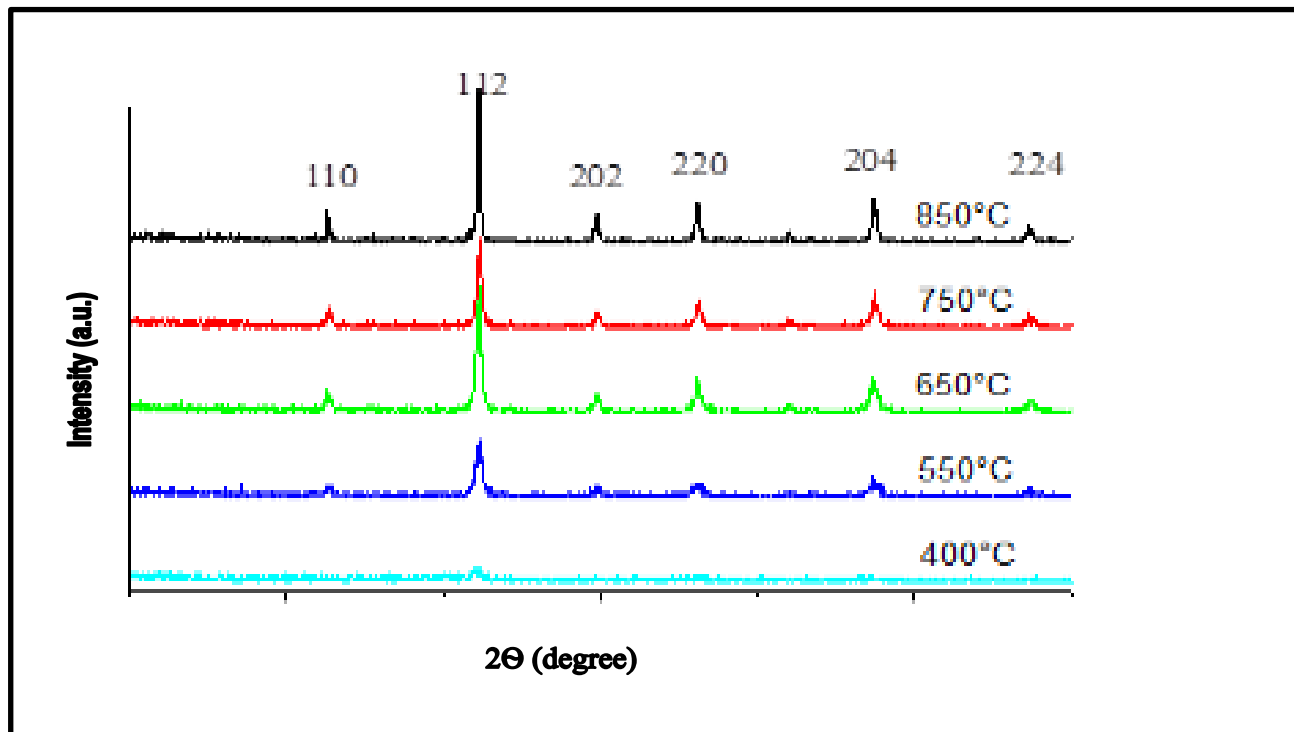


Figure III.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées dans la figure III.7 lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 400°C avec ceux des échantillons calcinés à 550 ; 650 ; 750 ; et 850°C. Tandis que les derniers indiquent la présence d'une seule phase pure pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ . L'état amorphe de l'échantillon clairement évident dans les diffractogrammes à 400°C. Le degré de cristallisation observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement très faible pour l'échantillon calciné à 400°C.

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. L'identification des quatre échantillons élaborée par la méthode sol-gel à différentes températures se fait en comparant les données expérimentales aux données de référence qui constituent le fichier JCPDS.

Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase du système  $\text{LaFeO}_3$  conformément au fichier standard JCPDS (070-7777) pour tous les échantillons. On constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les quatre 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. Le tableau **III.1** 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 (2). La détermination de la largeur à mi-hauteur des raies a été réalisée par le logiciel « X'pert High Scor ».

**Tableau III.1: Taille moyenne des cristallites.**

Echantillon	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	Largeur à mi-hauteur $B$ (rad)	Taille moyenne des cristallites $D$ (nm)
LF <sub>550</sub>	32.2536	0,0051522	28,003
LF <sub>650</sub>	32.1992	0,0041225	34,993
LF <sub>750</sub>	32.2839	0,0036059	40,015
LF <sub>850</sub>	32.1983	0,0025761	55.998

Les figure **III.8**, représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de LaFeO<sub>3</sub> pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. **D** représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer (2), et T représente la température de calcination en (°C).

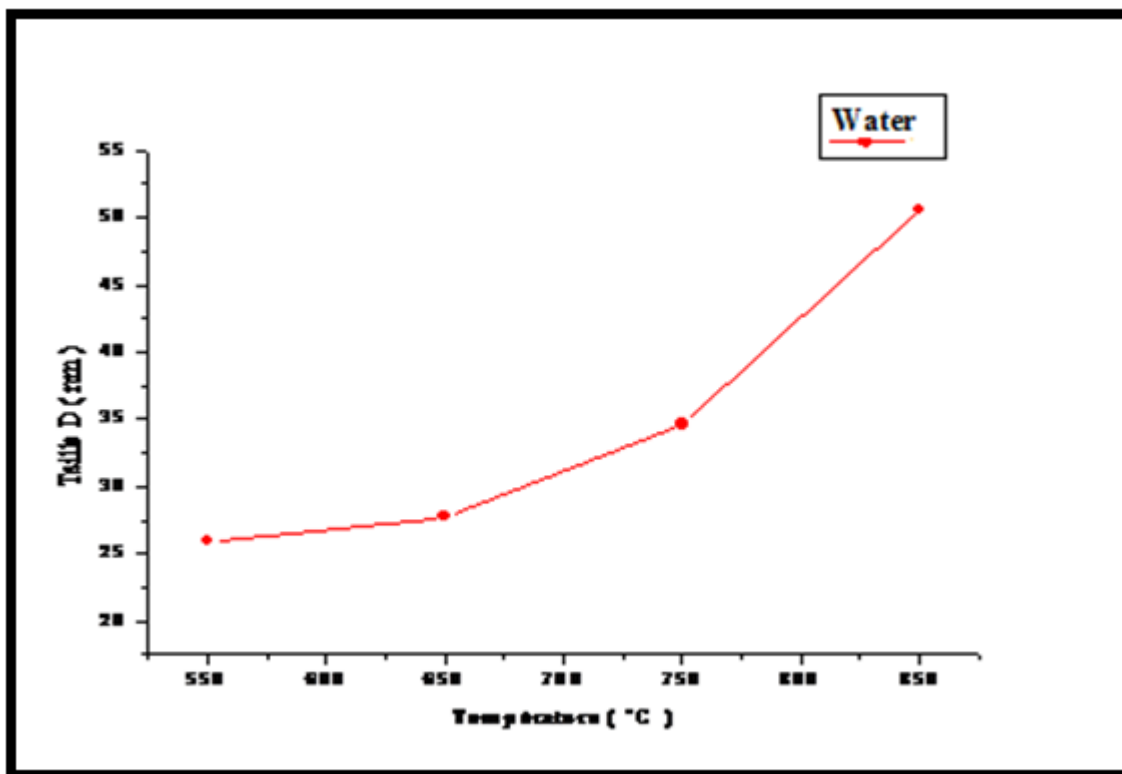


Figure III.8: Evolution de la taille des cristallites.

### III.2.2. Evolution des paramètres de maille :

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées (expérimentales) aux valeurs classées du fichier standard.J.C.P.D.S. (070-7777) en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondant aux intensités les plus élevées. L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans aux quels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités  $I(hkl)$ , qui nous a permis d'évaluer les paramètres et le volume de la maille. On constate que le composé cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe spatial **Pbnm**, avec les paramètres angulaires  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les paramètres linéaires **a**, **b**, **c** de maille du système orthorhombique peuvent être calculé à l'aide de la formule suivante :

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

Où :  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire

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

**h, k, l** : les indices de Miller.

Le calcul des paramètres linéaires **a, b, c** et le volume **V (a.b.c)** de la maille à différentes températures des deux séries donne :

**Tableau III.2: Valeurs des paramètres et volume de maille.**

<b>LF<sub>550</sub></b>	<b>Pos [2θ°]</b>	<b>d<sub>hkl</sub> [Å°]</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>a: 5,55Å° b: 5,624 Å° c: 7,85 Å°</b>	32,2536	2,77551	2	0	0
<b>α :90° β :90° γ :90° z = 4</b>	46,2581	1,96266	0	0	4
<b>volume : 245,05</b>	57,4537	1,604	3	1	2
<b>LF<sub>650</sub></b>	<b>Pos [2θ°]</b>	<b>d<sub>hkl</sub> [Å°]</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>a: 5,56Å° b: 5,597Å° c: 7,855Å°</b>	32,1992	2,78008	2	0	0
<b>α :90° β :90° γ :90° z = 4</b>	46,2286	1,96384	0	0	4
<b>volume : 244,47</b>	57,3871	1,6057	3	1	2
<b>LF<sub>750</sub></b>	<b>Pos [2θ°]</b>	<b>d<sub>hkl</sub> [Å°]</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>a: 5,545Å° b: 5,733Å° c: 7,841Å°</b>	32,2839	2,77298	2	0	0
<b>α :90° β :90° γ :90° z = 4</b>	57,4067	1,6052	3	1	2
<b>volume : 249,32</b>	22,6789	3,92092	0	0	2
<b>LF<sub>850</sub></b>	<b>Pos [2θ°]</b>	<b>d<sub>hkl</sub> [Å°]</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>a: 5,562Å° b: 5,582Å° c: 7,846Å°</b>	32,1983	2,78015	2	1	1
<b>α :90° β :90° γ :90° z = 4</b>	46,2844	1,9616	0	4	4
<b>volume : 243,64</b>	57,4924	1,60301	2	0	4

Pratiquement aucun changement remarquable de volume, n'est détecté lors des changements de la température de calcination :

Il est clair que les valeurs des paramètres de maille des différents échantillons dans l'eau comme solvant sont très proches de celle des paramètres de maille de LaFeO<sub>3</sub> pure (**a = 5.552 Å° ; b = 5.563 Å° ; C = 7.843 Å°**, [Volume] = **242.24** fichier JCPDS. 070-7777).

Ceci indique clairement que l'écart de température de calcination qui n'est pas assez important n'a pas eu un impact fort sur les paramètres de maille de l'oxyde.

**III.2.3. Conclusion :**

La taille des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination, en revanche les valeurs de surface spécifique diminuent d'une manière monotone, cette évolution est en accord avec celles obtenues par K.M. Parida\* ; K.H.Reddy [8]. Une température de calcination plus élevée entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une surface spécifique plus faible.

**III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge :**

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier. Pye-UMCAM FT.IR- 8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La Technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de KBr). Les températures de calcination à 400 ; 550 ; 650 ; 750 ; et 850°C pendant une durée fixée à 6heurs. Ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde. Les spectres infrarouge en transmission de ces échantillons sont représentés sur la figure **III.9**.

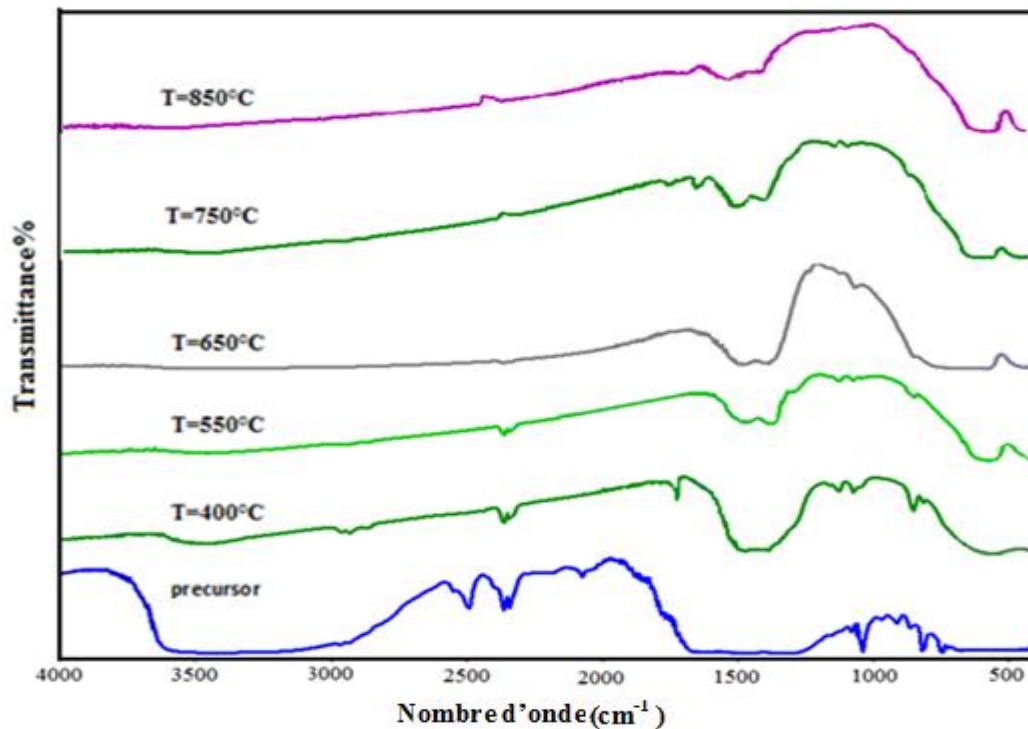


Figure III.9: Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$ .

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon précurseur présente deux larges bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont à :  $1500$  ; et  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . En accord avec les données A T G, la bande à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations asymétriques du carbonate de métal [9]. La large bande évidente apparaitre à environ  $3500 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde [OH] de l'eau absorbée par les molécules [10].

La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates pour les échantillons calcinés est en accord avec la perte en poids détectée sur ATG-ATD entre  $120$  et  $500^\circ\text{C}$  qui sont attribuées à la décomposition des carbonate (figure III.9). L'intensité des bandes à  $560$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$  n'a pas été changée à  $400^\circ\text{C}$ , ni à des hautes températures. Ces bandes doivent être reliées aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé à basses températures comme  $\text{LaFeO}_3$  (voir la partie DRX).

Le spectre infrarouge des échantillons calcinés à  $550$ ,  $650$ ,  $750$  et  $850^\circ\text{C}$  montre une bande d'absorption de valence à  $560 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de la liaison (Fe – O) dans la pérovskite

LaFeO<sub>3</sub> [11]. Par comparaison, on peut conclure que les échantillons par traitement thermique égale ou supérieure à 550°C ont la même structure cristalline.

#### III.4. Analyse granulométrique :

L'analyse de la distribution de la taille des grains du LaFeO<sub>3</sub>, calcinée à différentes températures : 650, 750, 850, et 950°C. Ont été choisies dans le but de montrer l'influence de la température de calcination sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser, montre l'existence de deux populations des tailles moyennes, représentée aux figures III.10, qui représente la distribution des tailles des grains dans une gamme de tailles comprises entre 0.02 et 2000µm.

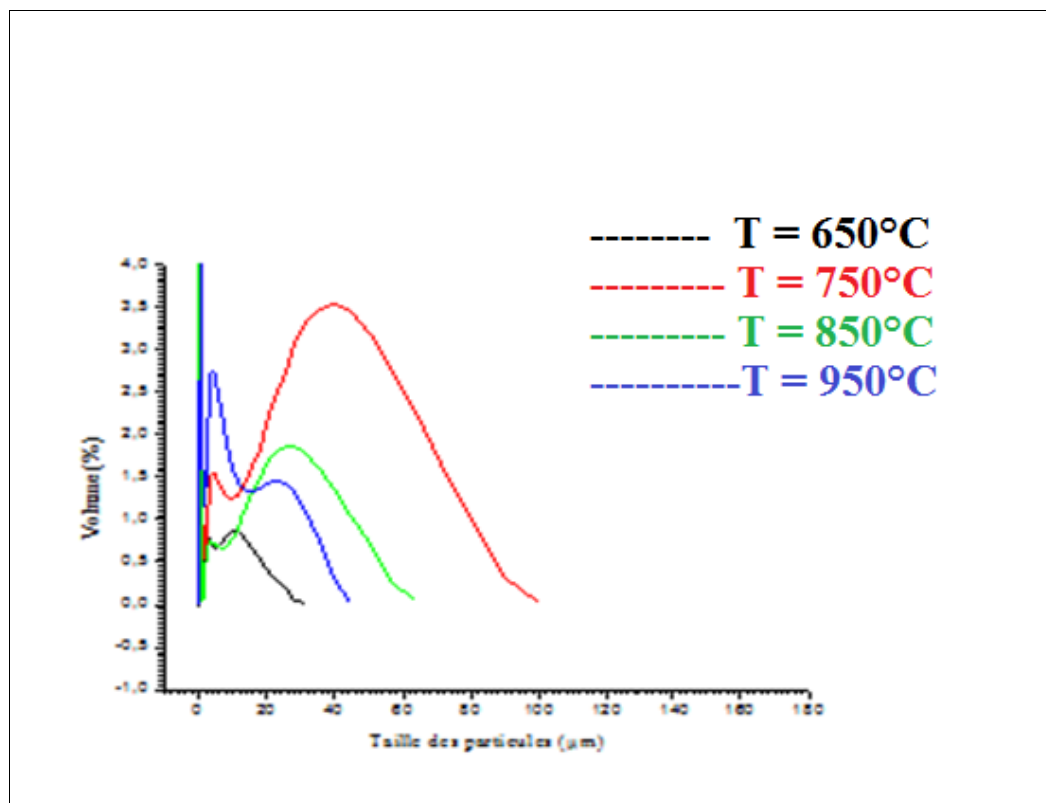


Figure III.10 : Distribution de la taille des particules du LaFeO<sub>3</sub>.

La représentation de la distribution granulométrique des particules en fonction du diamètre des grains, et la surface spécifique à chaque température dans le solvant eau.

**Tableau III.3 : Evolution du diamètre des grains de LaFeO<sub>3</sub>, en fonction de la température de calcination.**

Echantillon	d (0.1) (µm)	d (0.5) (µm)	d (0.9) (µm)
LF <sub>650</sub>	0.168	0.232	4.995
LF <sub>750</sub>	0.422	6.061	52.634
LF <sub>850</sub>	0.152	0.260	26.033
LF <sub>950</sub>	0.132	0.179	2.933

**Tableau III.4 : Diamètre des grains, et des cristallites obtenus par analyse granulométrique et DRX, pour l'oxyde LaFeO<sub>3</sub>, calcinée à différentes températures pendant une durée fixée de heurs.**

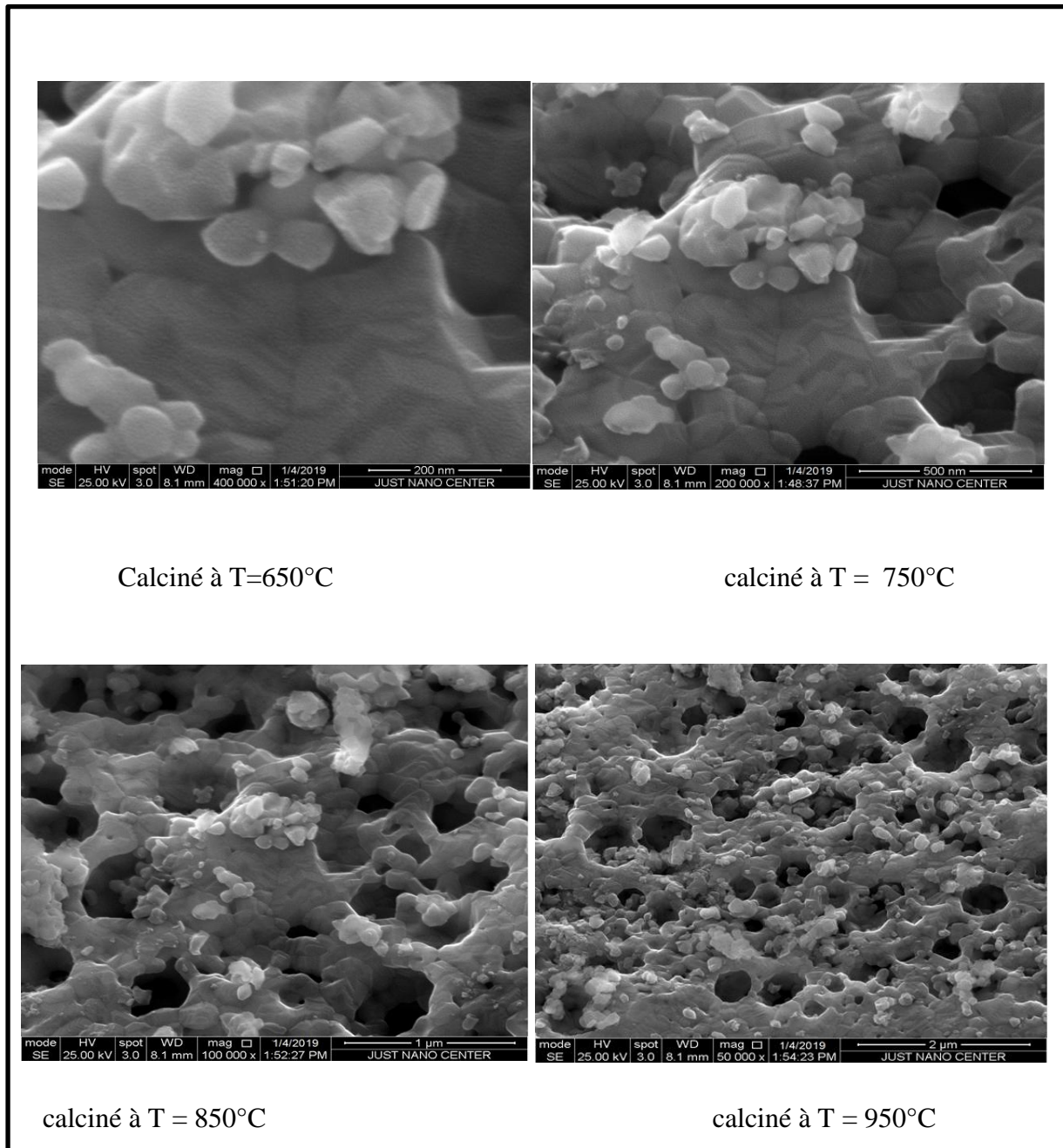
Echantillon	LF <sub>650</sub>	LF <sub>750</sub>	LF <sub>850</sub>	LF <sub>950</sub>
Granulométrie Laser (Grains ou agrégats (µm))	<b>Deux populations de taille moyennes</b>			
	1 et 10 µm	2 et 42 µm	4 et 26 µm	6 et 24 µm
DRX (cristallites) D (nm)	28,003	34.993	40.015	55.998

L'explication de ce résultat réside dans le fait que la poudre du LaFeO<sub>3</sub> synthétisée par sol-gel dans le solvant eau, est formée de deux populations d'agrégats de tailles moyennes. Celles-ci seraient composées de plusieurs cristallites agrégées de diamètre donné par DRX.

On observe une augmentation de la taille des cristallites en augmentant la température de calcination. En comparant la taille, on remarque également la variation de la taille moyenne des grains avec la température de calcination.

### **III.5. Caractérisation microstructurale des poudres :**

Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes et des électrodes composites nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. L'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ce rayonnement pour reconstruire un image de la surface et détermine la présence des éléments dans la zone analysée la microscopie électronique à balayage dans le cas des nanomatériaux , reste une technique d'analyse peu efficace en raison de la limite de sa résolution très supérieure à la taille des particules , dans notre cas le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats des poudres ou sur la qualité et aussi la morphologie des électrodes composites élaborées . Les images MEB pour différentes compositions sont présentées dans la figure **III.11**. À partir de cette figure, les oxydes présentent une taille moyenne de grains dans la gamme de 200 - 2000 nm. On observe que la taille moyenne évolue avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci est probablement dû aux échauffements des réseaux  $\text{LaFeO}_3$  qui conduisent à la croissance des cristallites. Un résultat similaire a été trouvé pour  $\text{BaTiO}_3$  [16]. Les micrographies MEB de  $\text{LaFeO}_3$  après calcination montrent respectivement la microstructure des échantillons de différentes dimensions et formes sont observées. Dans différentes températures de calcination, les particules de l'échantillon sont presque de forme sphérique et la poudre est partiellement agglomérée. Cependant, La formation d'agglomérat est probablement dû à la nature du solvant utilisé dans la préparation de la pérovskite. Le même résultat a également été trouvé pour les oxydes de samarium et cérium poudres [17]. Il a été montré que l'élaboration des oxydes avec des solvants portiques comme eaul permet des interactions entre les particules qui conduisent au cours de séchage à la formation de liaisons chimiques.



**Figure III.11 : Morphologie par MEB des oxydes La FeO<sub>3</sub> à différentes température de calcination**

La morphologie des électrodes et visualisée par la microscopie électronique à balayage nous avons remarqué que les oxydes présentent une taille moyenne de grains dans la gamme de 0.2\_2 µm et on observe que la taille moyenne augmente avec l'augmentation de la température de calcination. Qui

est en accord avec la taille moyenne des cristallites obtenus par RX.

## **IV. Etude électrochimique :**

### **IV. 1. Introduction :**

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. L'étude de l'influence de multiples paramètres physicochimiques a permis d'appréhender les caractéristiques de la réaction d'électrode (vitesse de transfert électronique, phénomène de diffusion, transport de matière,.....). Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde. Afin d'obtenir une détection électrochimique plus spécifique, plusieurs protocoles de modification de surface d'électrode ont été développés [12 ; 13]. Dans l'étude présentée ici, un matériau d'électrode du système  $\text{LaFeO}_3$  a été choisi afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH seul et KOH +  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

### **IV.2. Dispositif expérimental :**

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante  $298^\circ\text{K}$  dans une cellule Metro hm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque.PGZ.301. L'interface est pilotée par ordinateur, utilisant le logiciel voltaMaster4. Un système à trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences. Quatre échantillons à différentes températures de calcination à savoir :  $650$  ;  $750$  ;  $850$  et  $950^\circ\text{C}$  pour l'électrode de travail ont été testés. La surface d'électrode utilisée pour les expériences en voltammétrie cyclique, est de  $1.0\text{ Cm}^2$ . Une contre électrode en platine et une électrode de référence (Hg / HgO). Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M). Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre  $-1.5\text{ V}$  et  $+1.5\text{ V}$ . On trace la courbe intensité- potentiel du solvant contenant uniquement l'électrolyte support, et entre chaque expérience, un nettoyage systématique de l'électrode de travail est réalisé. Il consiste à polir la surface de l'électrode avec du papier abrasif. Après rinçage à l'eau

distillée. Enfin, des voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  entre  $-1.5 \text{ V}$  et  $+1.5 \text{ V}$ , jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potential reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

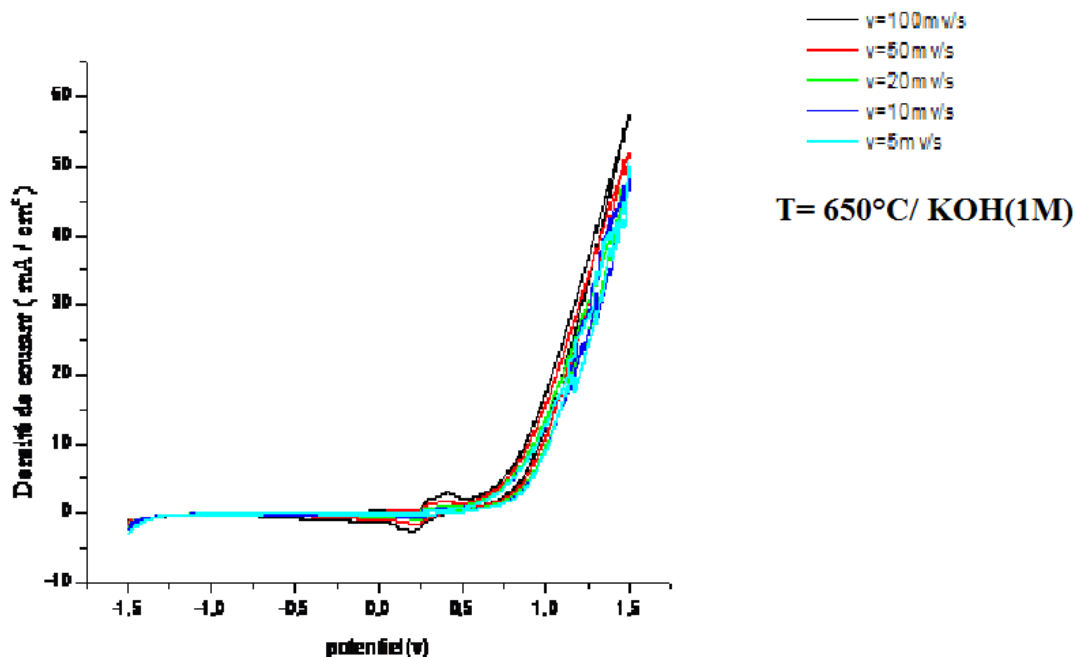
### IV.3. Etude par voltammétrie cyclique :

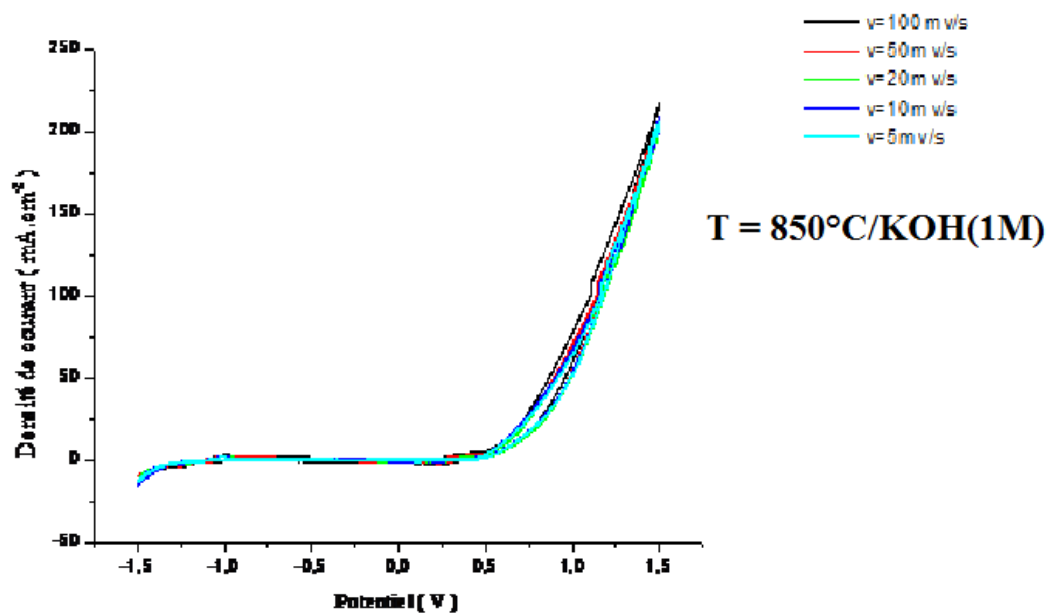
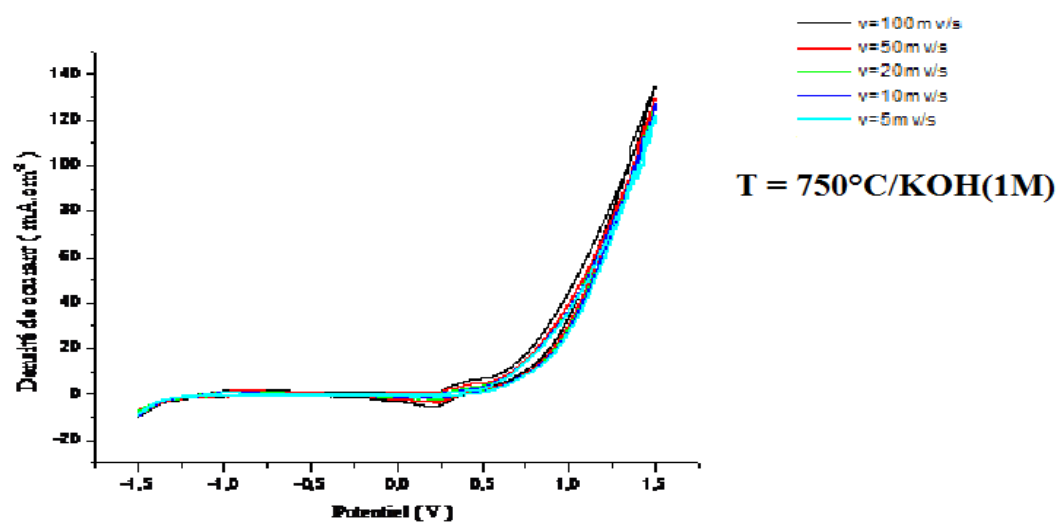
#### IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels :

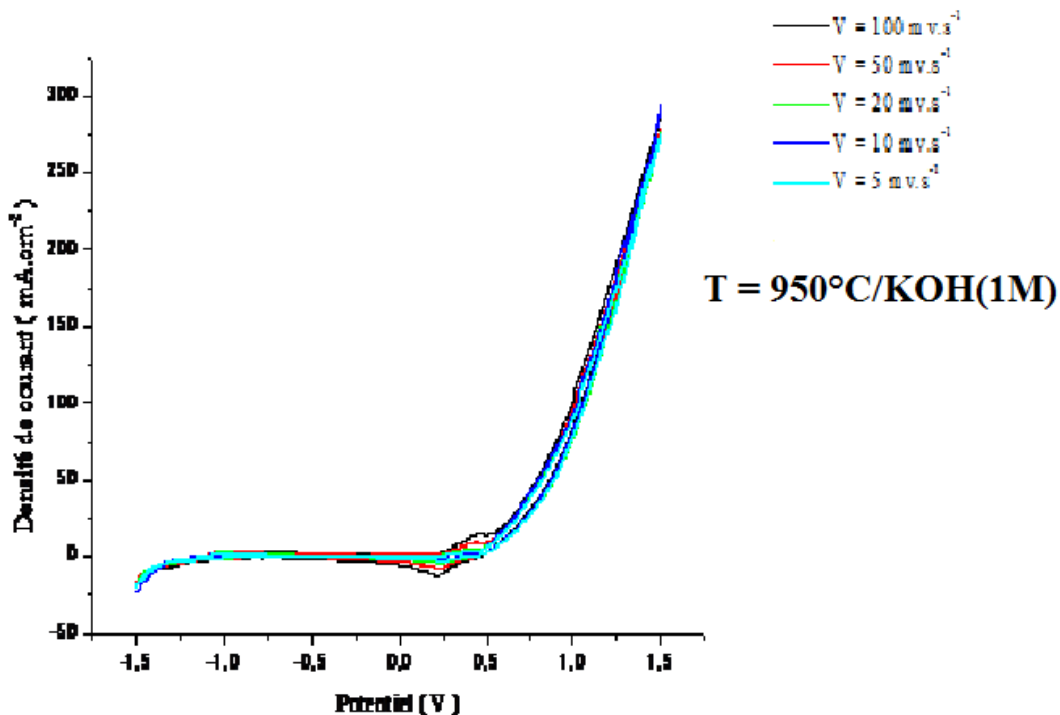
➤ **Sur la densité de courant :**

Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cycliques dans le milieu de KOH (1M) et dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M), pour diverses vitesses de balayage des potentiels.

❖ **Les Voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M).**



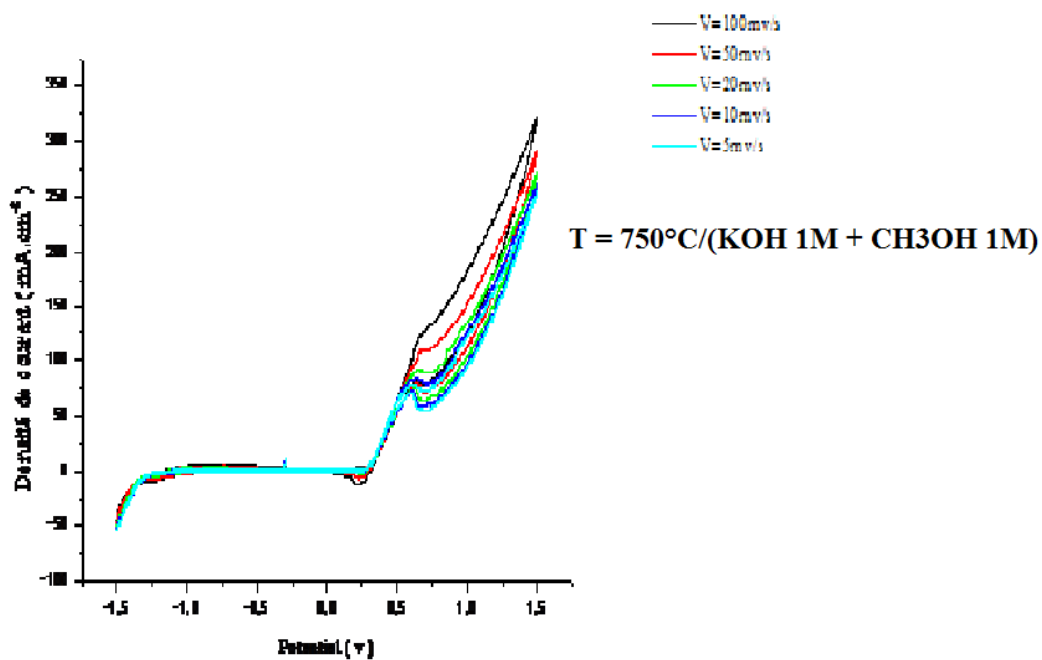
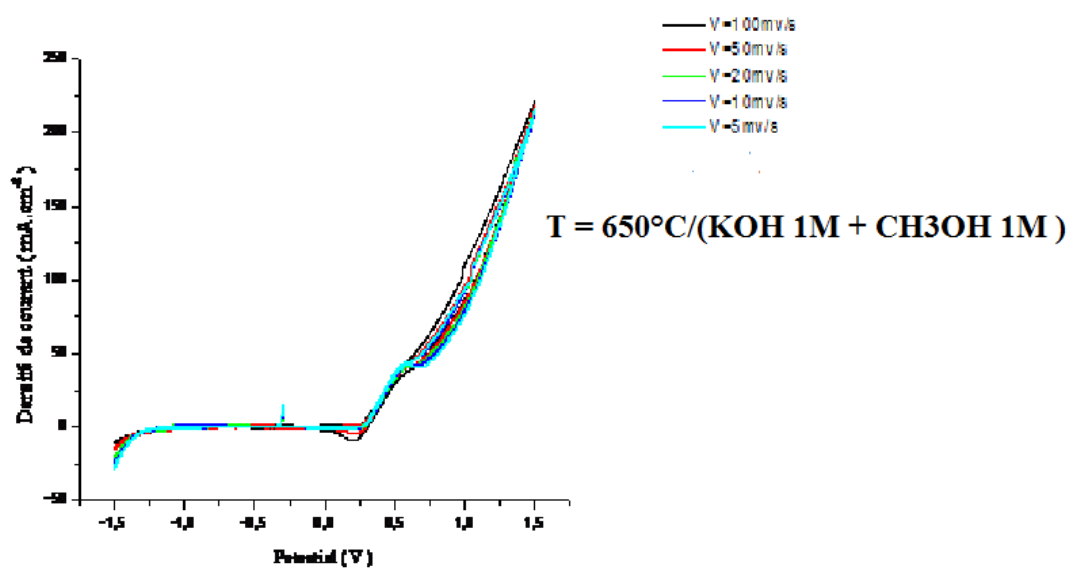


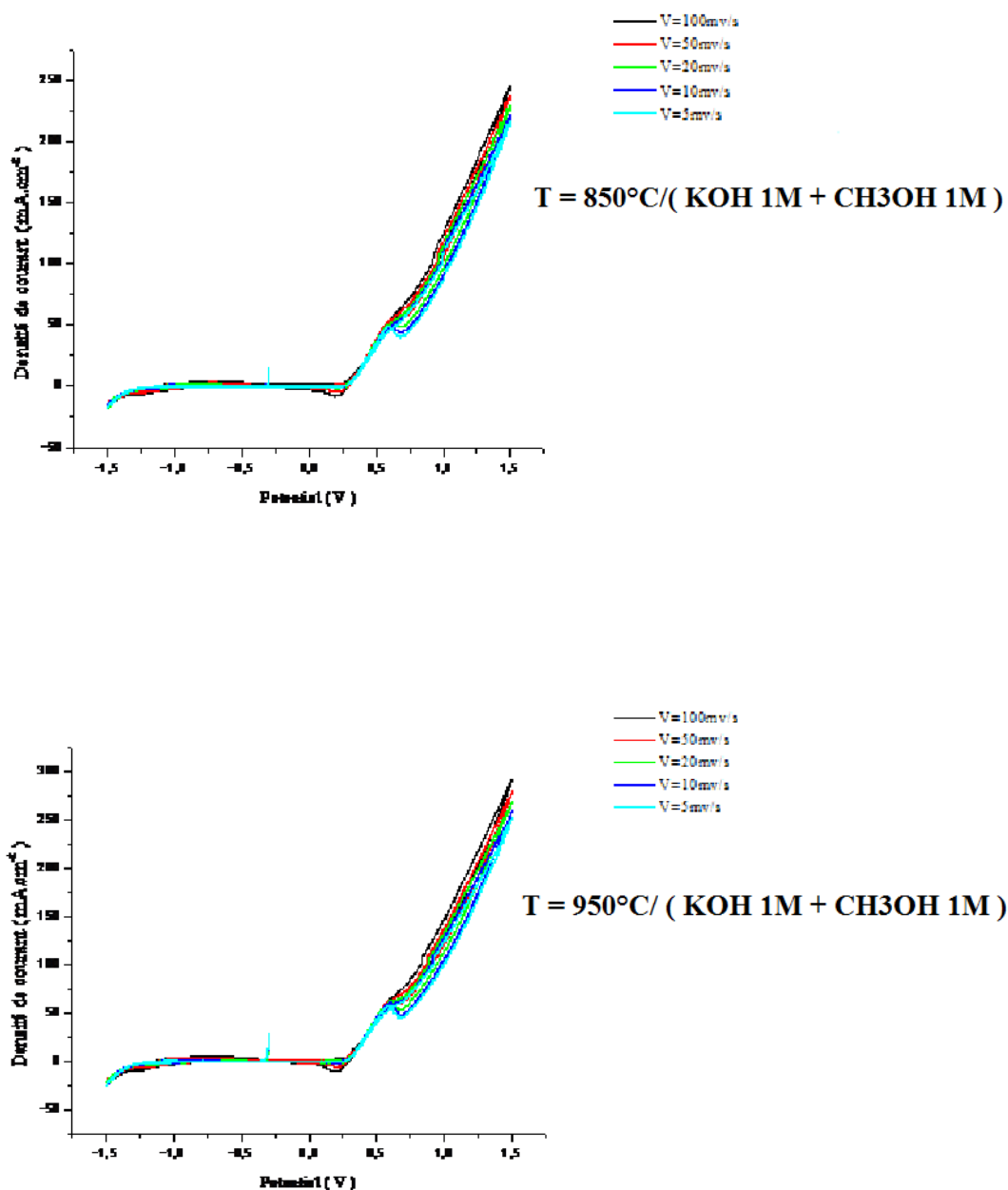


**Figures III.12: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$ , à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , calcinée à : 650°C ; 750°C ; 850°C ; 950°C.**

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à  $350 \leq E_{P_a} \leq 500$  mV et l'autre cathodique correspondant à  $20 \leq E_{P_c} \leq 250$  mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [14]. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel [15]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions  $\text{OH}^-$  sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

❖ **Les Voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M).**





Figures III.13 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub>, à différentes vitesses de balayage des potentiels : 5, 10, 20, 50, et 100 mV · s<sup>-1</sup>, calcinée à : 650°C ; 750°C ; 850°C ; 950°C.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire.

L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs de 0.5 — 0.7 V.

Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

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

La comparaison du pic de courant anodique et le pic de potentiel de l'oxydation des différents catalyseurs, est donné dans les tableaux.1 ci-dessous. Les données montrent que pour un catalyseur calciné à la même température que le pic de courant est élevé.

Il apparaît également des tableaux .1 que le catalyseur **LF<sub>950</sub>** donne le pic de courant le plus élevé dans la série. Ces résultats montrent l'effet du paramètre de la température de calcination sur le courant. En effet le solvant eau a un rôle important dans la préparation de poudre plus homogène avec des tailles de grains plus petites et donc de surface spécifique plus élevée. Ce qui influe sur l'activité catalytique de la poudre.

**Tableaux III.5 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel .**

<b>L F<sub>650</sub></b>	<b>KOH ( 1M )</b>		<b>KOH ( 1M ) + CH<sub>3</sub>OH ( 1M )</b>		
	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>app</sub> ( mA ) E = 0.8 V</b>	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>E<sub>P</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>P</sub> ( mA )</b>
<b>5</b>	0.239	7.368	0.311	0.521	9.375
<b>10</b>	0.250	7.446	0.312	0.524	10.089
<b>20</b>	0.255	7.899	0.381	0.531	10.420
<b>50</b>	0.256	8.993	0.420	0.534	10.452
<b>100</b>	0.259	10.155	0.443	0.536	10.604

<b>L F<sub>750</sub></b>	<b>KOH ( 1M )</b>		<b>KOH ( 1M ) + CH<sub>3</sub>OH ( 1M )</b>		
	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>app</sub> ( mA ) E = 0.8 V</b>	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>E<sub>P</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>P</sub> ( mA )</b>
<b>5</b>	0.250	26.423	0.300	0.575	15.575
<b>10</b>	0.250	26.878	0.350	0.580	16.021
<b>20</b>	0.450	26.967	0.351	0.587	16.510
<b>50</b>	0.500	28.476	0.355	0.590	16.990
<b>100</b>	0.656	32.892	0.359	0.592	17.645

<b>L F<sub>850</sub></b>	<b>KOH ( 1M )</b>		<b>KOH ( 1M ) + CH<sub>3</sub>OH ( 1M )</b>		
	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>app</sub> ( mA ) E = 0.8 V</b>	<b>E<sub>Initiation</sub> ( V )</b>	<b>E<sub>P</sub> ( V )</b>	<b>I<sub>P</sub> ( mA )</b>
<b>5</b>	0.479	47.812	0.301	0.555	20.595
<b>10</b>	0.492	48.689	0.310	0.568	22.905
<b>20</b>	0.514	50.901	0.313	0.573	24.630
<b>50</b>	0.523	51.614	0.315	0.584	27.315
<b>100</b>	0.530	56.887	0.334	0.593	30.420

L F <sub>950</sub>	KOH ( 1M )		KOH ( 1M ) + CH <sub>3</sub> OH ( 1M )		
	E <sub>Initiation</sub> ( V )	I <sub>app</sub> ( mA ) E = 0.8 V	E <sub>Initiation</sub> ( V )	E <sub>P</sub> ( V )	I <sub>P</sub> ( mA )
5	0.231	60.877	0.287	0.626	54.075
10	0.303	68.582	0.301	0.627	57.465
20	0.325	70.040	0.332	0.653	65.490
50	0.493	72.285	0.364	0.666	71.745
100	0.537	77.339	0.377	0.699	81.375

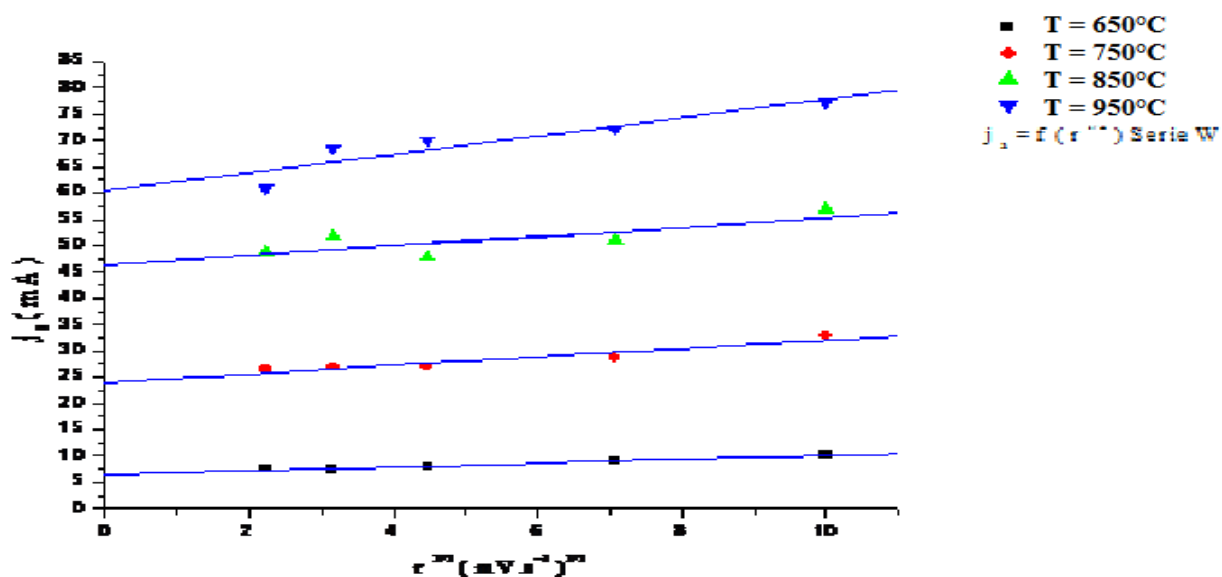


Figure III.14: Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, pour ( E = 0.8 V ) dans KOH ( 1M ) .

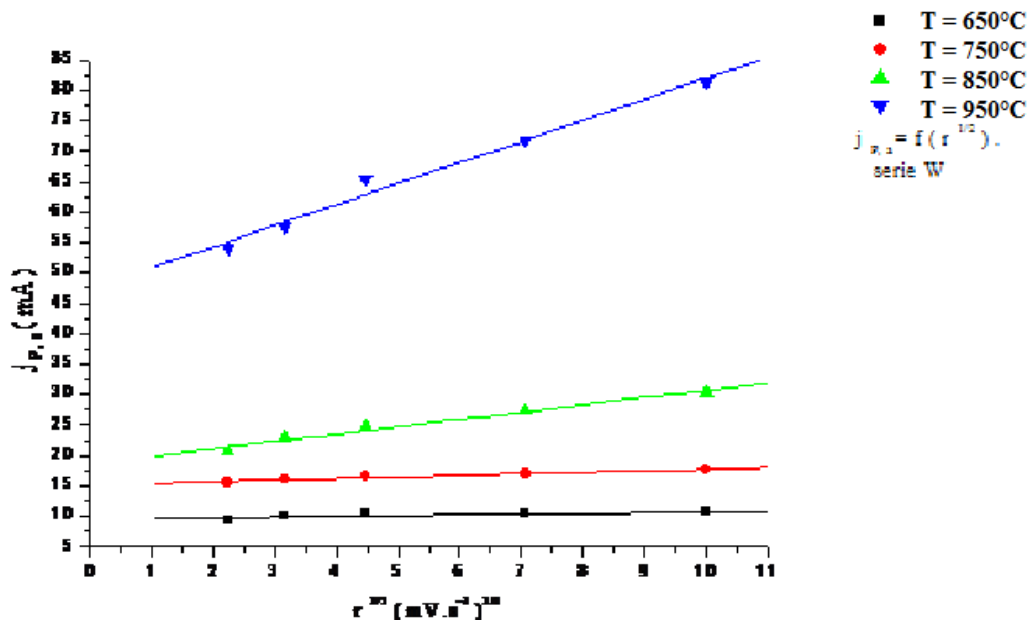


Figure III.15 : Evolution de la densité de courant ( pic anodique) avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [ KOH( 1M) et CH<sub>3</sub>OH( 1M) ].

Les résultats obtenus pour la série W sont similaires et montrent une corrélation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant est obtenue pour le pic ( aller ). Donc La densité de courant de pic ( $j_{p,a}$ ) est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage pour le pic anodique ( aller ) dans le série W. Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

**IV.3.2.Effet de la température de calcination :**

➤ **Sur la densité de courant :**

Les courbes montrent les voltammogrammes cycliques dans le milieu de KOH ( 1M ) et dans le mélange équimolaire de KOH ( 1M ) et CH<sub>3</sub>OH ( 1M ), pour les vitesses de balayage des potentiels constantes (  $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ , à différentes températures ).

❖ **Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans la solution KOH (1M).**

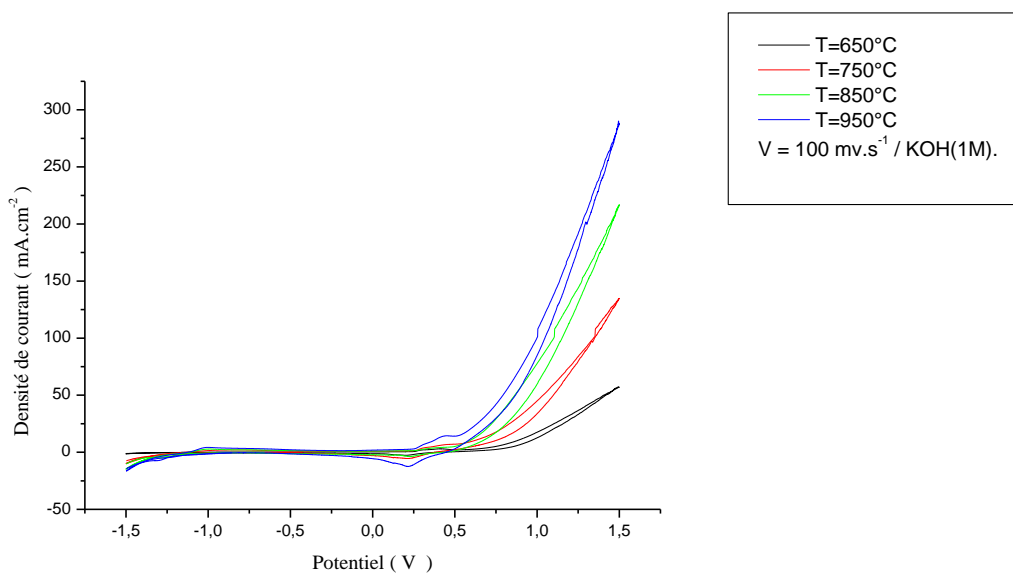
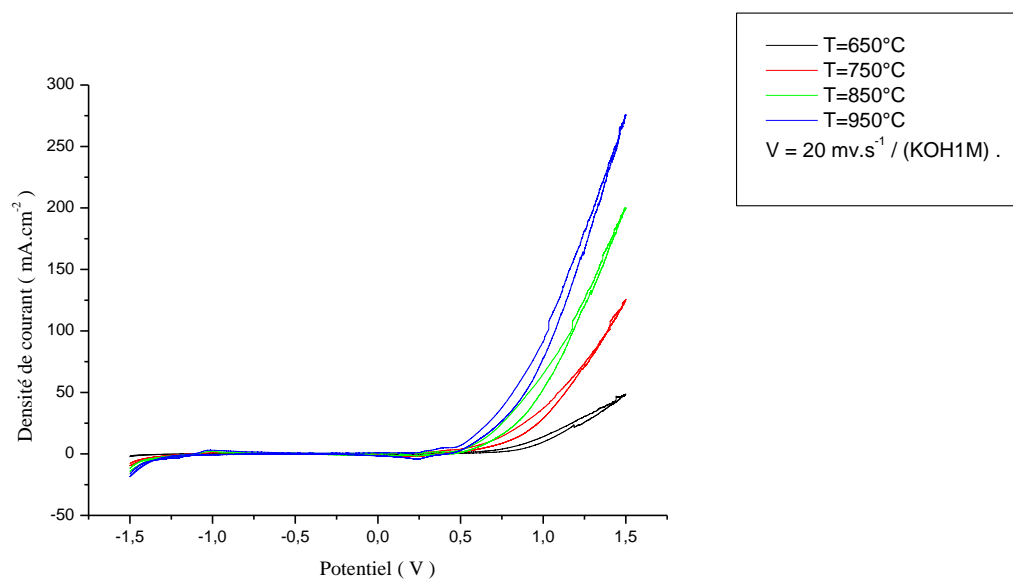


Figure III.16 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$ , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels :  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- ❖ Les Voltammogrammes cycliques de la série W dans le mélange des solutions KOH ( 1M ) et CH<sub>3</sub>OH (1M) .

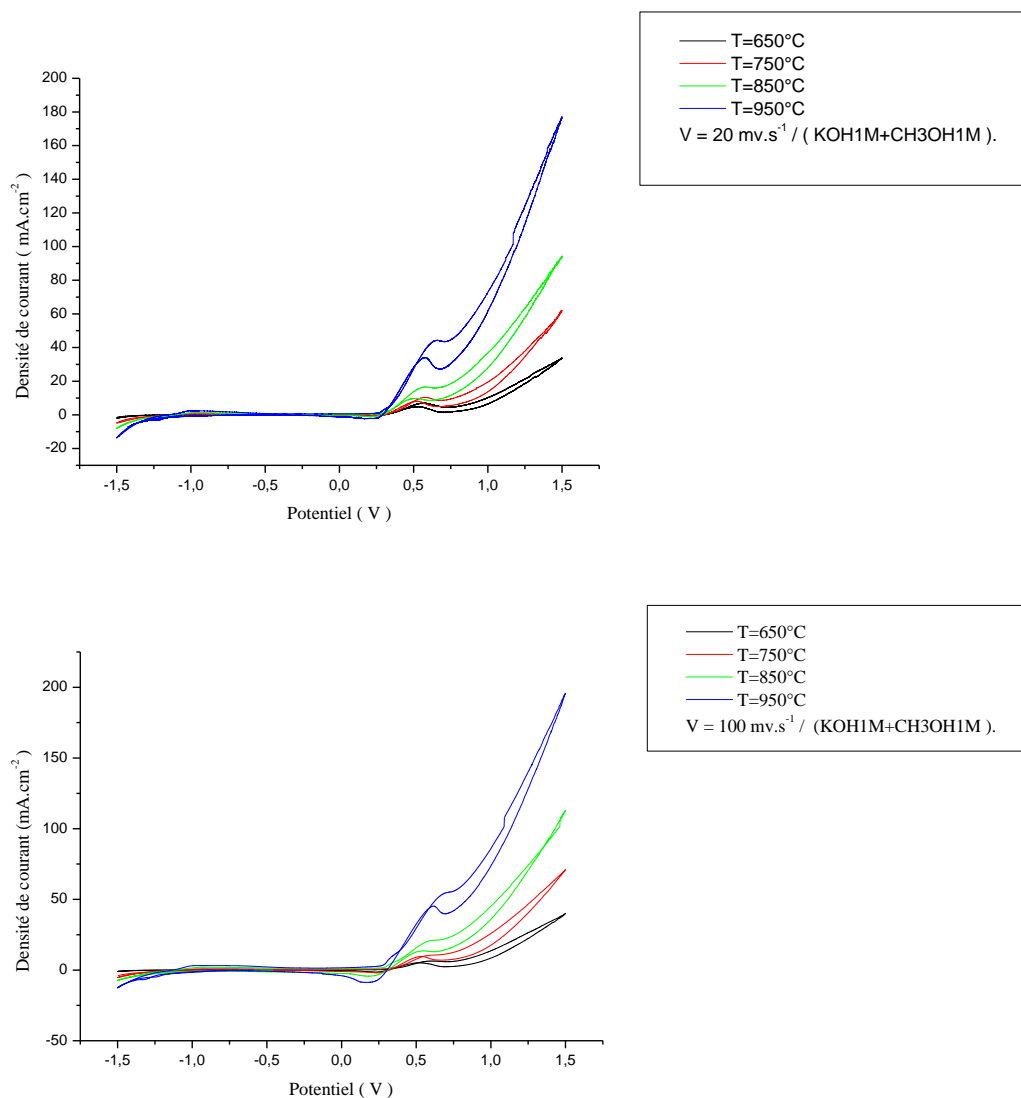


Figure III.17 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> , à différentes températures de calcination à vitesses de balayage des potentiels : 20 mV. s<sup>-1</sup> ;100 mV. s<sup>-1</sup>.

Tableaux III.6: Effet de la température de calcination sur la vitesse de balayage des potentiels.

Vitesse ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Echantillons Série W	KOH ( 1M )		KOH ( 1M ) + CH <sub>3</sub> OH ( 1M )		
		E <sub>Initiation</sub> ( V )	I <sub>app</sub> ( mA )	E <sub>Initiation</sub> ( V )	E <sub>P</sub> ( V )	I <sub>P</sub> ( mA )
20	LF <sub>750</sub>	0.255	7.899	0.380	0.569	10.420
	LF <sub>850</sub>	0.450	26.967	0.465	0.575	16.511
	LF <sub>950</sub>	0.514	57.812	0.513	0.577	65.490
	LF <sub>1050</sub>	0.563	70.041	0.592	0.666	81.375

Vitesse ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Echantillons Série W	KOH ( 1M )		KOH ( 1M ) + CH <sub>3</sub> OH ( 1M )		
		E <sub>Initiation</sub> ( V )	I <sub>app</sub> ( mA )	E <sub>Initiation</sub> ( V )	E <sub>P</sub> ( V )	I <sub>P</sub> ( mA )
100	LF <sub>750</sub>	0.259	10.155	0.443	0.604	10.604
	LF <sub>850</sub>	0.460	32.892	0.480	0.692	17.645
	LF <sub>950</sub>	0.530	66.887	0.541	0.703	30.420
	LF <sub>1050</sub>	0.631	77.339	0.627	0.719	54.075

Les voltammogrammes cycliques intensité-potential obtenus, pour la série W dans les deux milieux pour les vitesses de balayage des potentiels choisies ( 20 et 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ), montrent que la densité de courant  $j$  croit avec l'élévation de la température de calcination de l'oxyde. Il est clair que l'échantillon calciné à haute température a un meilleur comportement électrochimique. Concernant l'effet de la température de calcination ; une augmentation de cette dernière favorise la création de lacunes anioniques ; Ceci intensifie l'adsorption du méthanol sur ces sites et donc participe positivement dans le courant produit.

## IV.4. Etude par chronoampérométrie :

La chronoampérométrie à potentiel constant est préférée pour cette étude. Cette technique offre une fenêtre de temps de manipulation beaucoup plus grande que la voltammétrie cyclique, et permettrait d'observer l'oxydation de molécules diffusant très lentement. Les électrolytes sont effectuées durant 60 minutes au même potentiel 500 mV, pour l'ensemble de la série W, ce qui permet une comparaison des différents résultats obtenus. Ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électro active utilisée dans cette étude.

Avec les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au chapitre II, les chronoampérogrammes obtenus pour le système  $\text{LaFeO}_3$  de la série W, dans les milieux considérés en phase aqueuse sont présentés sur les figures ci-dessous respectivement. Le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique est de 0.6 V environ.

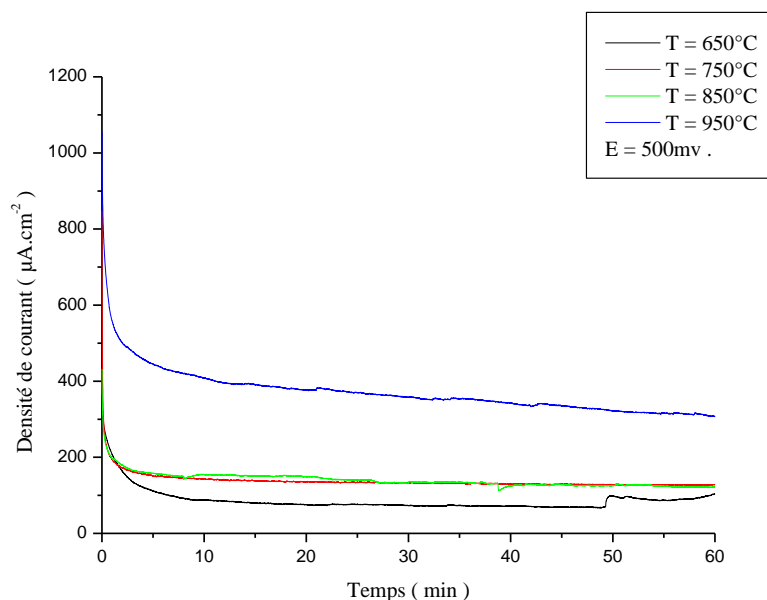


Figure III.18 : Chronoampérogrammes de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  immergée dans le milieu équimolaire  $[\text{KOH} (1\text{M}) + \text{CH}_3\text{OH} (1\text{M})]$ , ( $E_{\text{imposé}} = 0.5 \text{ V / ECS}$ ).

Sur les figures ci- dessus, les courbes sont obtenues pour le système composé uniquement d'électrolyte correspondant à l'oxydation du méthanol dans la phase aqueuse.

Dans tous les cas, on observe chute importante dans les cinq premières secondes 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 secondes on observe une stabilité relative surtout pour les électrodes LF<sub>650</sub> , LF<sub>750</sub> LF<sub>850</sub> alors que pour LF<sub>950</sub> met plus de temps pour se stabiliser. La densité de courant d'électrode calciné à haute température est plus élevée. l'activité de l'échantillon **LF<sub>950</sub>** est la plus performante de le série, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

**Références :**

- [1] H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, *J. Mater. Sci. Lett* 17 (1998) 785
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, *J. Mater. Sci. Lett* 7 (1988) 457
- [3] P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure, *J. Eur. ceram. soc.* 24(2004) 2619.
- [4] Z.Marcos, L.David. *chem.Mater.* 12(2000)2763.
- [5] P.Irena.M.Darko, D.Miha, *chem..Mater*, 17(2005)2953.
- [6] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [7] N.Yoshio.K.Mitsou.N.Junichi.J.Phys, *chem..B.* 102( 1998) 10279.
- [8] Colloids and Materials chemistry department, CSIR of minerals Materials technology, Bherbanes war 751013, Orissa, India
- [9] G.Busca, V.Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7(1982) 89.
- [10] T.Yosuke.S.Hiromi.N.Kazuya.S.Wataru.S.Yoshiyuki. *Mater.Res.Bull.* 41(2006)834.
- [11] K.Maths.M.Aleksander.B.Pedro.B.Lars. *Solid.State Ionics* 176(2005)2971.
- [12] H.Han,H.Tachikawa; Electrochemical of thiols at single-wall carbon nanotubes and PQQ modified electrodes. *Front.Biosci*, 10(2005)931.939.
- [13] W.T.Suarez,L.H.Marcolino Jr.,O.Fatibello-Filho, voltammetric determination of N-acetyl cystéine using a carbon poste electrode modified with copper(II) Hexacyano ferrate(III) *Microchem.J.* 82(2006)163-167.
- [14] M.A.Aberrahim,R.M.Abdelhameed,M.W.Khalil, *J.Power Sources*, 134(2004), 160.
- [15] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.*, 142(1995), 148.
- [16] H. I. Hsiang, F. S. Yen and Y. H. Chang, "Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO<sub>3</sub> powders", *J. MateSci.*, 31 2417-2424 (1996).
- [17] G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, "Preparation of samariado ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-method", *J. Mater. Sci.*, 36 5839-5844 (2001).



***Conclusion***

## *Conclusion générale*

---

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) dans le solvant (eau) à différentes températures de calcinations et la caractérisation physicochimique du système  $\text{LaFeO}_3$  ; nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✓ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis de d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de  $550^\circ\text{C}$ , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- ✓ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système  $\text{LaFeO}_3$  à différentes températures, et de calculer la taille des cristallites. Ainsi nous avons montré que les oxydes ont une structure de pérovskite. L'existence de la structure orthorhombique pour les échantillons de différentes températures de calcination T ( $550^\circ\text{C}$ -  $650^\circ\text{C}$  –  $750^\circ\text{C}$  –  $850^\circ\text{C}$ ) dans le solvant (eau). Les paramètres de maille **a**, **b**, **c** et le volume (V) ajusté par le programme X' Pert High Score pratiquement constante à différentes températures de calcination et sont proches de celles de la littérature.
- ✓ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  pour différentes températures ( $400^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$  –  $750^\circ\text{C}$  –  $850^\circ\text{C}$ ) réalisés montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande intense observée vers  $560\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Fe-O dans tous les échantillons de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  élaborée dans le solvant (eau) à différentes températures de calcination pour former la structure pérovskite.
- ✓ L'analyse chimique élémentaire par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  à différentes températures et de les confirmer avec la proche des celles de la littérature ; afin d'obtenir la composition de la structure des échantillons préparés initialement à partir des différents sels précurseurs utilisés, et d'optimiser leurs performances catalytiques.

## *Conclusion générale*

---

- D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes à base d'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  élaborée à différentes températures (  $650^\circ\text{C}$  –  $750^\circ\text{C}$  –  $850^\circ\text{C}$  –  $950^\circ\text{C}$  ) dans le solvant (eau ), caractérisés par deux techniques montrent que:
  - ✓ La voltammétrie cyclique, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées en deux milieux : dans la solution de KOH (1M) ; et dans le mélange équimolaire formée par KOH( 1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$ (1M). L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons de l'oxyde vis -à -vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands quand la température de calcination dans le matériau d'électrode est élevée.
  - ✓ La chronoampérométrie, confirme elle aussi que pour les températures de calcination élevée l'activité catalytique diminue est la meilleure électrode d'après les valeurs expérimentales à  $650^\circ\text{C}$ .

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

La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène dans les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, batteries Métal / O<sub>2</sub>) a été réalisées. Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet des conditions de synthèses telle que la température sur les propriétés physico chimiques de l'oxyde mixte LaFeO<sub>3</sub>. Les échantillons d'oxyde ont été préparés par voie sol-gel et calcinées à différentes températures. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par diffraction aux rayons X et par spectroscopie infrarouge. L'analyse par granulométrie laser a montré que le catalyseur préparé dans le solvant eau a une taille grande. Ainsi l'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode calciné à haute température présente la meilleure activité électro catalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène, et des réactions d'oxydation du méthanol.

**Mots clés :** LaFeO<sub>3</sub> ; Pérovskite ; synthèse sol-gel ; diffraction X ; Analyse thermique ; Propriétés électrochimiques.

### Abstract

The synthesis and study of properties of mixed oxides to form new oxygen electrode materials in electrochemical generators (fuel cells, batteries Metal / O<sub>2</sub>) from a technological point view. In this work we will study the effect of synthesis conditions (temperature) on physicochemical properties of the mixed oxide LaFeO<sub>3</sub>. . Oxide samples were prepared by sol-gel method. The perovskite structure of these compounds was confirmed by XRD and infrared spectroscopy (IR), analysis by laser granulometry showed that the catalyst in big size of the solvent H<sub>2</sub>O. Thus the study of electrochemical behavior shows that the hight\_temperature electrode has a better electrocatalytic activity vis-à-vis the reduction reaction and oxygen evolution, and methanol oxyde reactions.

**Keywords:** LaFeO<sub>3</sub>, perovskite, synthesis by sol-gel, X-ray diffraction , thermal analysis , electrochemical properties.

### ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير و دراسة خصائص مركبات الأكاسيد المختلطة من أجل استعمالها كمواد جديدة في بطارية. في هذا العمل المحروقات ذات المحلول القاعدي وبطارية معدن/ والمذيب المناسب على O<sub>2</sub> نتطرق إلى دراسة تأثير شروط التحضير من الحرارة خصائص الأكسيد LaFeO<sub>3</sub>. لقد تم تحضير عينات منه عن طريق (sol-gel) وكلسنتها في درجات حرارة مختلفة، لتحديد بنيتها و مميزاتها أجريت بعض التحاليل بواسطة أشعة تحت الحمراء و أشعة X كذلك التحليل بالليزر لتحديد حجم الجسيمات. و بينت الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات أن الإلكترود المحضر في مذيب الماء المقطر في درجة حرارة عالية لها فعالية جيدة (كمحفز كهربائي) إزاء تفاعلات الإرجاع و انطلاق غاز الأكسجين ، و تفاعلات أكسدة الميثانول.

الكلمات المفتاحية: LaFeO<sub>3</sub>، Pérovskite، تركيب sol-gel، أشعة X ، تحليل حراري ،

الخصائص الكهروكيميائية.