

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK
BEN YAHIA - JIJEL

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET
INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en Chimie

Option : Chimie des matériaux

Par :

M^{elle} Kabouche Rima

Intitulé

*Préparation et caractérisation d'oxydes mixtes à base de
lanthane et métaux de transition dopé et doublement
dopés*

Soutenu le : 28/06/2016 devant le jury :



Président M. FERKHI

MCA

Université de Jijel

Examineur F. AKIKA

MCB

Université de Jijel

Encadreur A. KHALED

MCB

Université de Jijel

لا يعار.
Exclus du Prêt.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET
INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



جامعة جيجل
بناية العلوم الدقيقة والإعداد الآلي
المكتبة
00217
الجزء:

Mc. chi. Not. 05/16

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en Chimie

Option : Chimie des matériaux

Par :

M^{elle} Kabouche Rima

Intitulé

*Préparation et caractérisation d'oxydes mixtes à base de
lanthane et métaux de transition dopé et doublement
dopés*

Soutenu le : 28/06/2016 devant le jury :

Président M. FERKHI

MCA

Université de Jijel

Examineur F. AKIKA

MCB

Université de Jijel

Encadreur A. KHALED

MCB

Université de Jijel

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Mon grand respect et ma sincère gratitude sont adressés à *Mr M. Ferkhi*, Docteur à l'Université de Jijel, je voulais le remercier non seulement de m'avoir honorée de sa présence dans le membre de jury mais aussi pour son aide, sa gentillesse et sa disponibilité durant ces deux années de formation en Master.

Je tiens à remercier *Mme F. Akika*, Docteur à l'Université de Jijel d'avoir accepté de jury ce modeste travail.

Je remercie mon encadreur *Mr A. Khaled*, Docteur à l'Université de Jijel pour son aide et ses précieuses remarques durant ce travail.

Je dois remercier *Mme S. Djemame*, Docteur à l'Université de Ferhat Abbas-Sétif, sans son aide ce travail n'aurait jamais été possible.

Je remercie mes camarades *Sabah, Amel* et *Karima* pour leur aide et leur gentillesse durant ces deux années de formation, je leur souhaite tous le succès dans leur parcours.

Je remercie les ingénieurs du laboratoire de chimie et tous les enseignants du département de chimie qui ont participé à ma formation.

Je remercie aussi *Mme F. Bouremmad* directrice du laboratoire d'étude sur les interactions matériaux-environnement L.I.M.E pour son aide.

Mes chaleureux remerciements sont adressés à *ma famille* pour leur affection, leur soutien et leur sacrifice et d'avoir été toujours à mes côtés dans mes périodes les plus difficiles avant les faciles, toutes les expressions de remerciements ne seront jamais suffisantes.

Je remercie toute personne qui m'a soutenue durant ce travail.

Dédicaces

*J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à mes parents
les deux chères du monde qui m'ont appris les grandes
valeurs et le sens de l'humanité.*

A mes deux chères frères "Houssam" et "Badis".

A ma chère "grand mère".

A toute la famille "Kabouche" et la famille "Rouidi".

A toute la promotion : chimie des matériaux "juin 2016".

A toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

RIMA

Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Cristalochimie des oxydes à structure pérovskite	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Les oxyde de structure pérovskite ABO_3	4
I.2.1. La structure cristalline.....	4
I.2.1.1- Pérovskite tétragonale.....	6
I.2.1.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	6
I.2.1.3. Pérovskite Orthorhombique.....	6
I.2.1.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	6
I.2.1.5. Polymorphisme.....	7
I.2.2. Défauts dans la structure pérovskite.....	7
I.2.2.1. Description des défauts dans les cristaux.....	7
I.2.2.1.1 Défauts ponctuels.....	7
• Lacune.....	7
• Interstitiel.....	7
• Substitution.....	7
• Défaut de charge électrique.....	7
• Défauts d'anti-site.....	8
I.2.2.1.2. Association des défauts ponctuels.....	8
• Défaut de schottky.....	8
• Défaut de Frenkel.....	8
I.2.3. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	8
• Mécanisme lacunaire.....	8
• Mécanisme interstitiel.....	8
I.3. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3).....	9
I.3.1. Pile Zinc-air.....	9
I.4. La réaction de réduction de l'oxygène (RRO).....	11
I.4.1. Généralités.....	11
I.4.2. RRO sur les surfaces de carbone non modifiées.....	12

Références.....	14
Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation	
II.1. Généralités sur les méthodes de synthèse.....	16
II.1.1. Synthèse par la méthode solide.....	16
II.1.2. Synthèse par voie liquide ou humide.....	16
II.1.2.1. La co-précipitation.....	17
II.1.2.2. Synthèse par voie sol-gel.....	17
II.1.2.2.1. La méthode de Pechini.....	18
II.1.2.2.2. La méthode citrate.....	18
II.2. Techniques de caractérisations.....	19
II.2.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	19
II.2.1.1. Appareillage et principe.....	19
II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	20
II.2.1.3. Détermination des paramètres des mailles.....	20
II.2.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	20
II.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	21
II.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	22
II.2.4. Analyse par XPS (X- ray Photoelectron Spectroscopy).....	23
II.2.4.a. Raies ESCA et multiplets de spin.....	24
II.2.4.b. Effet de charge.....	26
II.2.4.c. Intensité des pics.....	27
II.2.4.d. Largeur des pics.....	27
II.2.4.f. Analyse quantitative.....	29
II.2.5. Techniques électrochimiques utilisées.....	30
II.2.5.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	30
II.2.5.1.1. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	32
II.2.5.2. Etude par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel avec une électrode à disque tournante (étude potentiodynamique).....	33
II.2.5.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	33
II.2.5.3.1. Schéma électrique équivalent.....	33

II.2.5.3.2. Représentation de l'impédance.....	34
• Résistance de l'électrolyte R_e	34
• Résistance de transfert de charge R_{tc}	34
• Représentation de diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	34
Références.....	36
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$	
III.1. Introduction.....	38
III.2. Préparation des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ par la méthode de Pichini.....	38
III.2.1. Les Réactifs utilisés.....	38
III.2.2. Méthode de synthèse.....	38
III.3. Caractérisations des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$	41
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons x.....	41
III.3.1.1. Détermination des paramètres de maille.....	41
III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	41
III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	42
III.3.4. Analyse de surface par XPS.....	42
III.3.5. Techniques électrochimiques utilisées.....	42
III.3.5.1. Matériel électrochimique.....	42
III.3.5.2. Préparation de l'encre.....	44
III.3.5.3 Préparation de l'électrode et dépôt de la goutte.....	44
III.3.5.4 Les mesures électrochimiques.....	44
Références.....	46
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1. Caractérisation par DRX.....	47
IV.2. Analyse par spectroscopie IR.....	50
IV.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	51
IV.4. Analyse par XPS.....	51
IV.4.1. Régions de l'oxygène O 1s.....	54
IV.5. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	56
IV.6. Etude potentiodynamique.....	60
IV.7. Etude par voltampérométrie cyclique.....	66

Références.....	70
Conclusion générale.....	71
Références.....	73

Tableau I.1 :	Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO.....	12
Tableau II.1 :	Les différents critères des sept systèmes cristallins.....	20
Tableau III.1 :	Différents matériaux préparés et leurs abréviations.....	38
Tableau III.2 :	Matériels utilisés dans l'étude électrochimique.....	43
Tableau IV.1 :	Paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux élaborés	49
Tableau IV.2 :	Énergie de liaison (eV) des éléments à la surface des matériaux.....	53
Tableau IV.3	Rapport atomique entre les éléments de la surface des matériaux. Dans la troisième colonne le Ca se met entre parenthèse pour dire qui n'appartient pas au matériau LCMO.....	53
Tableau IV.4 :	Pics O 1s décomposé de tous les matériaux élaborés.....	55
Tableau IV.5 :	pourcentage des hydroxyles adsorbés à la surface, son rapport avec l'oxygène du réseau et le rapport entre ce dernier et la somme des cations des matériaux.....	55

Figure I.1 :	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	5
Figure I.2 :	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	8
Figure I.3 :	Schéma de fonctionnement d'une batterie zinc-air.....	10
Figure II.1 :	Diffractomètre de type X'Pert-PRO.....	19
Figure II.2 :	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIS-Shimadzu...	21
Figure II.3 :	Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.....	22
Figure II.4 :	Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6010LV.....	23
Figure II.5 :	Energies de liaison relative et section efficace d'ionisation pour l'élément de l'Or.....	25
Figure II.6 :	Spectre XPS Mn 2p de l'oxyde mixte $LaCo_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ préparé (dans ce travail) par la méthode de Pichini et calciné à $700^\circ C$	26
Figure II.7 :	Utilisation de flood gun dans l'XPS.....	27
Figure II.8 :	(a) Schéma représentatif du processus photoélectronique, (b) désexcitation par fluorescence X et (c) désexcitation par transition Auger.....	28
Figure II.9 :	Apareil de l'XPS type Thermo-Scientific K-Alpha a) Appareil b) Porte échantillon.....	30
Figure II.10 :	Allure générale d'un voltampérogramme.....	31
Figure II.11 :	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec vecteur d'impédance.....	35
Figure II.12 :	Diagramme d'impédance d'un système sous contrôle mixte : transfert de charge + diffusion.....	35
Figure III.1 :	Schéma représentant les étapes de synthèse du matériau LCCO.....	40
Figure III.2 :	Les différentes étapes de calcination des oxydes pérovskites.....	40
Figure III.3 :	Différentes étapes d'analyse par IR.....	41
Figure III.4 :	Montage à trois électrodes utilisé équipé d'un potentiostat avec un PC.....	45
Figure IV.1 :	Diffractogrammes des rayons X des matériaux élaborés.....	47
Figure IV.2 :	Décalage de la réflexion (024) des matériaux LCCO, LaCCM02 et LaCCM03.....	48

Figure IV.3 :	Le résultat d'affinement du matériau LCO par le programme Jana 2006.....	48
Figure IV.4 :	Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition des matériaux.....	49
Figure IV.5 :	Le spectre IR du matériau LCCM03.....	50
Figure IV.6 :	Images MEB des matériaux LCO (a) et LCCM02 (b) calciné à 700 °C pendant 4h.....	51
Figure IV.7 :	Un exemple des spectres généraux enregistrés par XPS.....	52
Figure IV.8 :	Quelques pics des régions La 3d, Co 2p, Ca 2p et Mn 2p en montrant l'effet de l'interaction spin-orbite.....	52
Figure IV.9 :	Un exemple typique des pics déconvolus de région de l'oxygène O 1s.....	54
Figure IV.10 :	L'évolution du diagramme de Nyquist du matériau LCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	56
Figure IV.11 :	L'évolution du diagramme de Nyquist du matériau LCCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	57
Figure IV.12 :	L'évolution du diagramme de Nyquist pour le matériau LCMO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	57
Figure IV.13 :	L'évolution du diagramme de Nyquist pour le matériau LCCM02 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	57
Figure IV.14 :	L'évolution du diagramme de Nyquist pour le matériau LCCM03 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	58
Figure IV.15 :	L'évolution du diagramme de Nyquist pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 à 2500 rpm dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	58
Figure IV.16 :	Voltampérogrammes $i = f(E)$ pour les oxydes LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 pour différentes vitesses de rotation	60
Figure IV.17 :	Voltampérogrammes $i = f(E)$ pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 à 2500 rpm.....	62

Figure IV.18 :	Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	63
Figure IV.19 :	Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	63
Figure IV.20 :	Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCMO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	64
Figure IV.21 :	Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCM02 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	64
Figure IV.22 :	Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCM03 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.....	65
Figure IV.23 :	Voltampérogrammes enregistrés pour le matériau LCCO dans NaOH(0.5M) à $V = 25$ mV/s.....	66
Figure IV.24 :	Voltampérogrammes enregistrés pour le matériau LCCO dans NaOH (0.5M) pour différentes vitesse de balayage.....	66
Figure IV.25 :	Variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03.....	67
Figure IV.26 :	Variation du potentiel du pic en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03.....	68



Introduction générale



Les oxydes de type pérovskite ont attiré beaucoup d'attention au cours des dernières années en raison de leur application potentiel comme matériaux d'électrode dans des piles à combustible à oxyde solide, comme capteurs de gaz, dans diverses réactions intéressantes, par exemple : dans la reformation de la vapeur et dans le reformage à sec de hydrocarbures, dans la combustion catalytique et les membranes perméables à l'oxygène.

Ces matériaux présentent divers avantages comme: la grande variété de composition, les éléments constitutifs maintient la structure de base inchangée, la structure peut être bien caractérisée, leur surface peut être assez bien estimée en profitant de la détermination exacte de la composition de leur structure.

Un matériau pérovskite, d'oxyde mixte peut être décrit par la formule stoechiométrique générale ABO_3 , où A représente un lanthanide ou un ion alcalino-terreux et B, en général, un ion de métal de transition trivalent. Dans cette structure, les propriétés sont déterminées principalement par le taux d'occupation des sites B, qui sont en général partiellement substitués.

Parmi ces pérovskites, le cobaltite de lanthane $LaCoO_3$ [1] est d'un intérêt particulier en raison des propriétés fascinantes du matériau dans différents domaines. Comme conducteurs ioniques électronique mixtes, et en raison de sa bonne activité catalytique ainsi que sa conductivité électronique et ionique élevée, les cobaltite de lanthane sont des candidats attractifs pour les matériaux de cathode à température intermédiaire (600-800 °C), les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les piles Zinc-air et membranes pour la séparation de l'oxygène à haute température.

Pour les différents oxydes de pérovskite, les propriétés étudiées sont potentiellement influencées par la méthode de synthèse, les conditions de calcination (température, temps et de l'atmosphère) et les substitutions de sites A et / ou B. Cependant, l'activité catalytique de la pérovskite est principalement déterminée par la nature du métal qui occupe les sites B et la substitution partielle de ces sites. Des substitutions dans les sites A et / ou B peuvent provoquer la formation de défauts qui modifient les propriétés catalytiques.

Plusieurs méthodes ont été utilisées jusqu'à présent pour la préparation de ces matériaux, tels que la lyophilisation (freeze-drying), le séchage par atomisation (spray-drying), la co-précipitation, sol-gel, synthèse hydrothermale et la combustion des précurseurs organiques métalloplastiques.

La méthode de chimie douce, semble être une bonne voie pour la préparation de ces matériaux. Dans ces dernières années, différentes techniques de cette méthode ont été

développées pour la synthèse des poudres à l'échelle nanométrique avec des bonnes caractéristiques physicochimiques. La méthode sol-gel peut répondre aux caractéristiques souhaitées pour les matériaux inorganiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse, par la méthode de Pichini, des cobaltites de lanthane en faisant une substitution partielle dans le site A par le calcium et dans le site B par le manganèse.

Pour la caractérisation, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour prendre une idée sur l'évolution thermique des échantillons, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases en présence, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour voir la morphologie, la spectroscopie de photoémission induit par rayons X (XPS) pour étudier l'état de surface des matériaux élaborés et en fin, une étude électrochimique par spectroscopie d'impédance, par voltampérométrie linéaire et par voltampérométrie cyclique est menée pour déterminer quelques propriétés électrochimiques.

Notre travail se divise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux compositions des oxydes mixtes de type pérovskite, leur application potentiel et d'autre part des concepts sur la réaction de réduction de l'oxygène.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de synthèse, techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisées.
- Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$.
- Le chapitre quatre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique et l'étude du comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ dans un milieu alcalin (une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.5M)) vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène en utilisant les techniques de caractérisation électrochimiques mentionnées dans le chapitre II.

Références

- [1] G. Rafaela, O. Silva, J. C. Santos, D. M. H. Martinelli, A. M. G. Pedrosa, M. J. Barros de Souza, D. M. A. Melo, Mater. Sci. Appl. 1 (2010) 39-45.



Chapitre I :

Etude bibliographique

I. Cristallochimie des oxydes à structure pérovskite

I.1. Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité (BaTiO_3), l'antiferroélectricité (PbZrO_3), le magnétisme (LaMnO_3 , $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), le ferromagnétisme (YTiO_3), l'antiferromagnétisme (LaTiO_3), la supraconductivité...etc [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées leur donnent un champ d'applications plus vaste que celui des semi conducteurs classiques.

I.2. Les oxyde de structure pérovskite ABO_3

I.2.1. La structure cristalline

La structure pérovskite générale ABO_3 est décrite par une maille cubique, de paramètre ($\sim 4\text{\AA}$) et de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (coordination 12) et de cations B (coordination 6) plus petits, respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes (**figure I.1**). La séquence d'empilement est de type cubique à faces centrées (ABCABC...) et les cations B occupent de façon ordonnée un quart des cavités octaédriques ainsi formées. La majorité des éléments du tableau périodique peuvent prendre place au sein de cette structure.

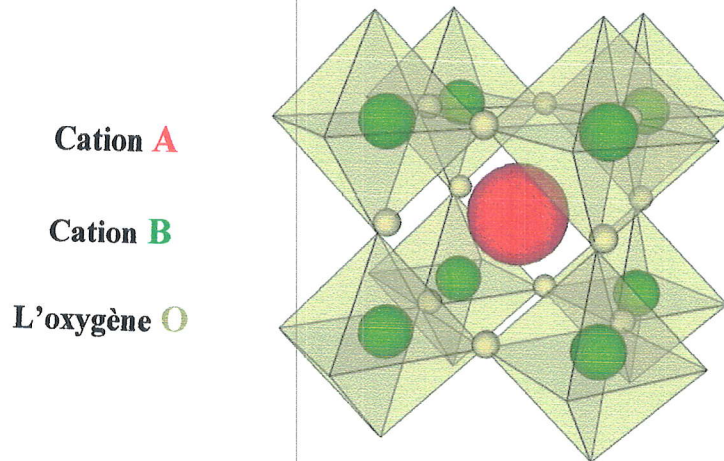


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

L'existence et la stabilité de cette structure est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. En outre, la stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique).

V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité [3], dit **facteur de tolérance t**, qui permet de relier les rayons des cations A et B par la relation suivante:

$$t = \frac{r_A/r_O}{\sqrt{2} (r_B/r_O)} \quad \dots\dots (I.1)$$

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

Dans le cas des pérovskites dopés t est calculé selon la relation [4]:

$$r_A = (1-x).r_A + x.r_C \quad \text{Avec : C dopant de A et D dopant de B}$$

$$r_B = (1-y).r_B + y.r_D$$

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

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

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

1.2.1.1- Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃. Dans cette structure, les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å.

1.2.1.2. Pérovskite Rhomboédrique

Dans la structure cristalline de plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation vers la symétrie rhomboédrique. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [5] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R-3c à R-3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R-3 est maintenu mais l'angle change de 60.4 à 60.0° [6].

1.2.1.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Dans cette structure les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue, citons comme exemple : LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃ [7].

1.2.1.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO₃, BiScO₃) monocliniques ou (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudomailles d'une vraie

maille multiple. Par exemple ; les phases de type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudomaille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

1.2.1.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétragonale ↔ Cubique

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

1.2.2. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance des cations dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Dans ce qui suit, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux [8].

1.2.2.1. Description des défauts dans les cristaux

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

1.2.2.1.1 Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la **figure I.2** :

- **Lacune** : une lacune c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. Par contre la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.

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

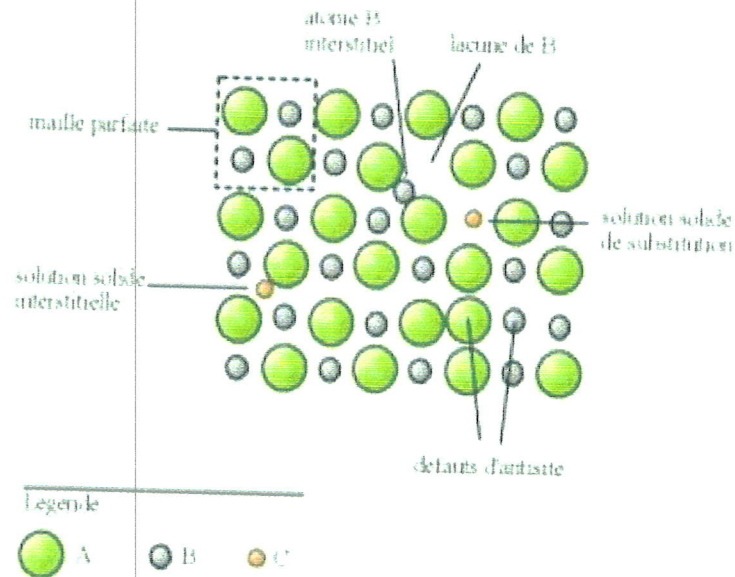


Figure I.2: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

1.2.2.1.2. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

1.2.3. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

- **Mécanisme lacunaire** : L'existence d'un site vide peut permettre au atome voisin de s'y loger, 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. 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 [9].

1.3. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3)

Les pérovskites ont un champ d'application très varié, ils peuvent être utilisés comme des catalyseurs aussi comme matériaux de cathodes dans les piles à combustibles car ils sont des oxydes intéressants pour la réaction de réduction de l'oxygène. Récemment, les pérovskites à base de lanthane ont attiré énormément d'intérêts à cause de leur utilisation comme catalyseurs dans les applications telles que la combustion de la suie pour le traitement d'échappement automobile [10,11], la reformation du métal pour les réactions de réduction de l'hydrogène [12], l'oxydation des composés organiques volatils (COV) pour but de contrôler la pollution atmosphérique [13,14]. Le faible coût, la grande diversité, la stabilité thermique élevée et la résistance mécanique rendent ces pérovskites des matériaux très prometteurs pour les applications de la catalyse. Cependant, jusqu'à présent, les catalyseurs performants des pérovskites à base de lanthane ne sont toujours pas satisfaisants pour les applications industrielles à cause de leur faible surface spécifique et leur vieillissement sous l'effet de hautes températures.

1.3.1. Pile Zinc-air

Les batteries Zn-air sont un exemple des batteries métal-air, elles sont utilisées pour alimenter les ordinateurs, les téléphones portables ainsi que d'autres appareils [15-16]. L'intérêt de ces batteries est qu'elles possèdent une énergie massique élevée, de l'ordre de 1048 Wh.kg^{-1} [17], et qu'elles ne posent aucun problème de toxicité ou d'inflammabilité.

Dans les batteries actuellement commercialisées, le fonctionnement est le suivant : les molécules d' O_2 , issues de l'air ambiant, entrent dans la batterie par des orifices placés au sommet de la cellule et arrivent ensuite en contact avec la cathode en carbone. Les molécules sont réduites sous forme d'hydroxyles qui migrent vers l'anode formée d'un gel de zinc. Le zinc s'oxyde en ZnO [18].

La réaction globale se produisant à la batterie est la suivante :



La figure I.3 présente un schéma de fonctionnement d'une batterie Zinc-Air.

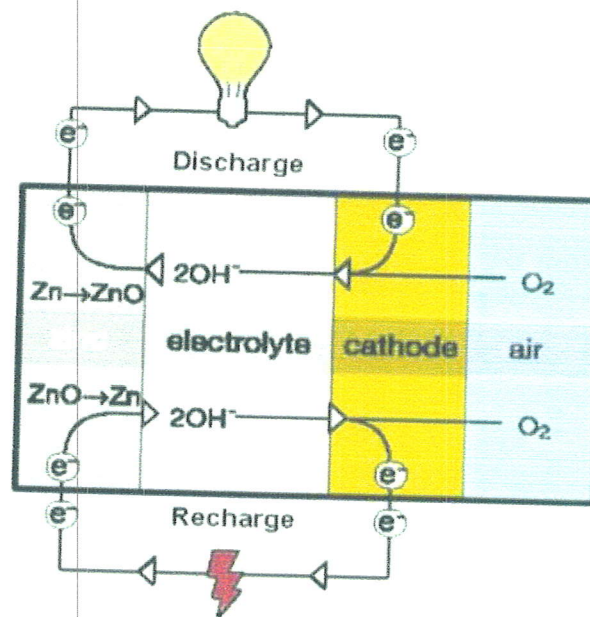


Figure I.3 : Schéma de fonctionnement d'une batterie zinc-air [19]

Le problème clé des batteries Zn-air est la cathode. Le qualificatif de diffusion provient de la nature gazeuse du réactif. Habituellement, une électrode poreuse de carbone est utilisée, composée d'un mélange de carbone et d'un catalyseur. Des catalyseurs tels que Pt ou un alliage Pt-Ru ont été étudiés mais ils sont coûteux. Des progrès ont toutefois été réalisés dans les années 2000 dans le développement de nouveaux catalyseurs tels que [20] :

- ❖ perovskites telles que $La_{1-x}Ca_xCoO_3$
- ❖ spinels, par exemple Co_3O_4 ou $NiCo_2O_4$
- ❖ pyrochlores ($Pb_2Ru_2Pb_{1-x}O_{1-y}$, $Pb_2Ru_2O_{6,5}$),
- ❖ autres oxydes métalliques tels que $Na_{0,8}Pt_3O_4$,
- ❖ macrocycles pyrolysés avec des additifs à base de Co (tel que : la tétraphénylporphyrine de cobalt (CoTPP)) [21].

Une seconde difficulté réside dans le nécessaire contrôle de l'humidité de l'air en entrée. Si l'humidité est inférieure à 45%, la batterie risque de s'assécher alors que si l'humidité est largement supérieure à 45%, elle risque de se gorger d'eau. Une solution utilisant des technologies de batteries n'est pas directement transposable par exemple au cas des cultures d'algues. En effet, la quantité d'oxygène dans le courant gazeux est faible et l'utilisation des batteries nécessite donc des adaptations. De plus, cette technique repose dans tous les cas sur un fonctionnement discontinu.

1.4. La réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

1.4.1. Généralités

La RRO est l'une des réactions les plus étudiée en électrochimie notamment en raison de sa complexité et de son importance dans de nombreux domaines. Il existe plusieurs revues de littérature sur le sujet [22,23]. Cependant le(s) mécanisme(s) de la réaction sont toujours controversés. La cinétique et le mécanisme de la réaction dépendent de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolytique, le pH et le type de support. La RRO a été fortement étudiée dans les années 1960-1970 surtout pour le développement des piles à combustible à basse température.

La molécule d'oxygène est relativement stable et donc la liaison entre les deux oxygènes est difficile à rompre. La molécule peut accepter 1, 2 ou 4 électrons dans ses orbitales antiliantes vacantes et ainsi former respectivement l'ion superoxyde (O_2^-), l'ion peroxyde (O_2^{2-}) et l'ion oxyde (O^{2-}). La formation de ses intermédiaires affaiblit la liaison O-O et permet la réduction de l'oxygène. Principalement, deux mécanismes sont proposés pour la RRO, ces mécanismes diffèrent selon le support et le type de milieu [24].

En milieu acide

Passage direct à 4 électrons:



Passage par un peroxyde en 2 étapes:



En milieu basique

Passage direct à 4 électrons:



Passage par un peroxyde en 2 étapes:



Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager [22], le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde. Ainsi, si la vitesse de désorption est élevée la réduction se ferait en deux étapes avec un intermédiaire peroxydé présent en solution alors que si la vitesse est faible l'oxygène serait réduit en eau. Il existe deux grandes classes de catalyseurs.

Le **Tableau I.1**, ci-dessous, donne un aperçu des récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO [22].

Tableau I.1 : Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO

Passage direct par 4 e ⁻	Passage par un peroxyde (par 2e ⁻)
Platine, alliage de platine et dérivé du platine Autres métaux: argent, palladium Oxydes: pérovskites, pyrochlores Macrocycles avec des métaux de transition	Graphite, plupart des carbones Or, mercure Oxydes : oxydes de métaux de transition Macrocycles avec des métaux de transition (macrocydes difaciales)

Le passage direct de la réduction de l'oxygène implique des espèces OH⁻ ou H₂O (selon le pH) mais les espèces peroxydées formées demeurent adsorbées sur la surface alors que lors du passage par un peroxyde, celles-ci désorbent de la surface pour se retrouver en solution; cette étape peut être critique pour l'électrode. Jusqu'à présent la plupart des catalyseurs employés pour la réduction de l'oxygène en eau par un passage direct sont à base de platine ou d'alliages de platine. Il a été rapporté dans la littérature notamment dans la revue de 1984 par E. Yeager [22] que le platine réduisait l'oxygène en eau par un passage direct par 4 électrons en milieu acide et basique. Bien que très efficace pour la RRO le platine est très dispendieux ce qui retarde le développement et la commercialisation à large échelle de la pile à combustible.

1.4.2. RRO sur les surfaces de carbone non modifiées

Le carbone est très souvent utilisé dans les électrodes comme électrocatalyseur directement ou comme électrode support: Il a été rapporté en littérature que le plus généralement la RRO sur les supports de carbone et de graphite se fait par un passage par un peroxyde et une cinétique de réaction beaucoup **plus lente** que sur les métaux actifs tels que le platine ou l'or [23, 24]. Dans notre travail, nous avons déposé nos échantillons sur le carbone vitreux. Un survol de la littérature précise qu'aucun consensus n'a été établi pour le détail du mécanisme et pour l'identité des espèces intermédiaires, le prétraitement de la surface impliquant de nombreux changements sur la surface du carbone.

Le carbone vitreux et les poudres de carbone sont les types de carbone les plus souvent utilisés comme matériaux d'électrode. Leurs structures sous forme de feuillets

de graphène leurs confèrent des propriétés avantageuses. Le carbone vitreux présente surtout d'excellentes propriétés mécaniques et électriques. Sa structure est formée d'un enchevêtrement de feuillets de graphène comme le montre la **figure I.4** ci-dessous [26].

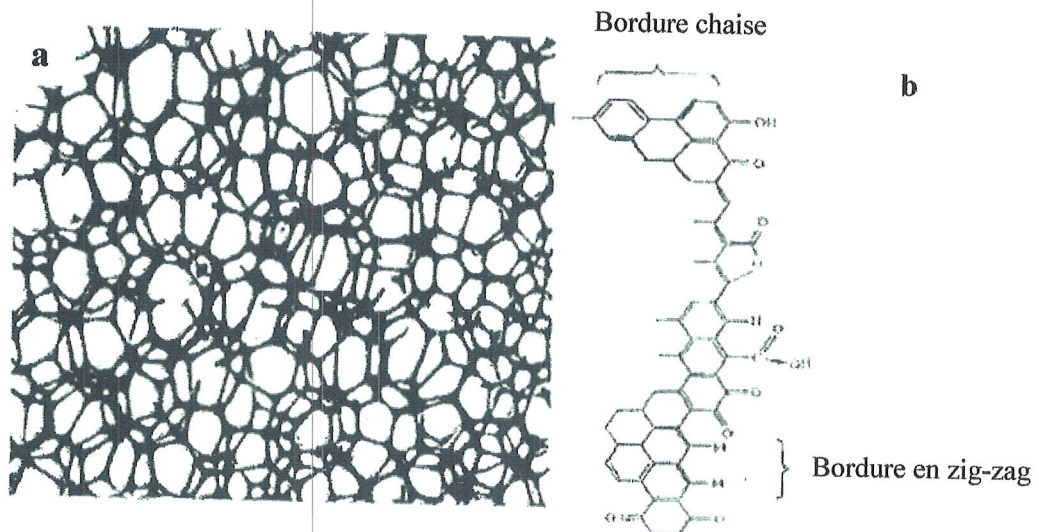


Figure I.4: a) Structure du carbone vitreux et b) représentation du carbone vitreux «plan de bordure» après oxydation de la surface [25].

Les feuillets (**figure I.4 (a)**) sont constitués de cycles aromatiques fusionnés ce qui apporte une forte densité d'électrons pouvant être fortement délocalisés. Sa structure est faite de pore de petite taille. Dans le même feuillet de graphène on distingue deux types de carbone le «plan de base »et le «plan de bordure ». Le premier est assez inactif alors que le second situé aux extrémités réagit avec de nombreuses espèces et peut s'oxyder facilement. La **figure I.4 (b)** représente la structure en feuillet « plan de bordure» du carbone avec les groupements oxydés présents en surface aux extrémités.



Références

- [1] D.M. Smyth. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 15 (1985) 329.
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic conduction in oxides* Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. V (1928) 7 – 8.
- [4] K. TRAINA, Thèse de doctorat, Université DE LIEGE, 2008.
- [5] R. Zhang, B. Jiang, W. CAO, *J. appl. Phys.* 90(7) (2001) 3471-3475.
- [6] P. M. Raccach, J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 (1967) 932.
- [7] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [8] O. Mdlle, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [9] M. Diafi, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [10] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science* 327 (2010) 1624–1627.
- [11] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 229 (2005) 459–469.
- [12] D.A. Slade, A.M. Duncan, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, *Green Chem.* 9 (2007) 577–581.
- [13] M. Alifanti, M. Florea, V.I. Pârvulescu, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 400–405.
- [14] M. Zawadzki, J. Trawczynski, *Catal. Today* 176 (2011) 449–452.
- [15] X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, S. A. Gamboa, *J. Power Sources* 124 (2003) pp.278-284.
- [16] Z. Wei, W. Huang, S. Zhang, J. Tan, *J. Power Sources* 91 (2000) pp. 83–85.
- [17] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energ. Mater.* 1 (2011) 34-50.
- [18] M. Hildera, B. W. Jensenb, N. B. Clarkc, *Electroch. Acta*, 69 (2012) 308–314.
- [19] <http://www.futura-sciences.com/magazines/high-tech/infos/actu/d/technologie-batterie-metal-air-800-km-autonomie-voitures-electriques-21308/>
- [20] X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, S. A. Gamboa, *J. Power Sources* 124 (2003) 278-284.
- [21] M. J. Montenegro, T. Lippert, S. Müller, A. Weidenkaff, P. R. Willmott, A. Wokaun 197-198 (2002) 505-511.
- [22] Yeager, E., *Electroch. Acta* 29 (1984) 1527-1537.
- [23] Yang, H. H. et McCreery, R. L. 2000. *J. Electroch. Soci.* 147 (2000) 8.

- [24] Kinoshita, K. 1992. *Electrochemical Oxygen Technology*. Wiley-Interscience: New York. p 19-35.
- [25] Wang. J. 2000. *Practicals consideration*. In *Analytical Electrochemistry*, VCH, W. Ed. New York



*Chapitre II : Méthodes de synthèse et
techniques de caractérisation*

II.1. Généralités sur les méthodes de synthèse

Durant la crise de l'énergie de 1974 la chimie douce a été apparue afin de diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

Les propriétés des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites...) dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Les différentes techniques d'élaboration des oxydes mixtes peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide.
- La synthèse par la méthode humide (liquide).

II.1.1. Synthèse par la méthode solide

C'est la méthode de préparation la plus classique, très utilisée dans l'industrie. Elle consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante (la plus lente). En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1,2] :

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

II.1.2. Synthèse par voie liquide ou humide

La synthèse par voie liquide ou humide est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer.
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la co-précipitation et la synthèse sol-gel.

II.1.2.1. La co-précipitation

La co-précipitation est parmi l'une des nombreuses méthodes de chimie douce possibles, elle peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [3].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires :

- ✚ **La première** consiste à réaliser la précipitation de la poudre. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu.
- ✚ **La deuxième** étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu. Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :
 - La génération d'un précurseur apte à se condenser.
 - La naissance de germes par condensation.
 - La croissance de germes par condensation également.
 - Le vieillissement des particules.

Les paramètres qui influent sur la cinétique de ces étapes sont : le pH, la concentration et la température.

II.1.2.2. Synthèse par voie sol-gel

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

nitrate), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques. La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux.

En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe, ce dernier est traité à plus haute température.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [4]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃.
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

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

En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible.

II.1.2.2.1. La méthode de Pechini

La méthode de Pechini [5] est très célèbre comme une méthode simple de préparation des poudres d'oxydes des métaux, cette méthode est basée à la polymérisation des citrates des métaux en utilisant l'éthylène glycol, ce processus permet aux ions métalliques d'être mixer à l'échelle moléculaire, et la composition stoechiométrique est atteinte par la chélation des ions métalliques en solution par l'acide citrique [6].

II.1.2.2.2. La méthode citrate

La synthèse citrate est similaire à celle de Pechini excepte que l'éthylène glycol n'est pas utilisé, si les sels des métaux sont dissous dans l'eau ou dans un solvant organique ils sont recristallisés lorsque le solvant est évaporé, c'est important d'utiliser un ligand organique qui joue le rôle d'un agent chélate, en général le procédé sol-gel introduit deux mécanismes réactionnels le premier est l'hydrolyse et le second est la condensation, si on prend les précurseurs sous forme des alkoxydes des métaux, durant

l'hydrolyse le groupe alkoxy (-OR) sera remplacé via une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau qui induit la formation d'un alcool R-OH et un hydroxyde métallique M-OH ce dernier se condense par une réaction d'oxolation et conduit à la formation de M-O-M et la libération de H₂O [7].

II.2. Techniques de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques et électrochimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, on a utilisé les techniques suivantes :

II.2.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

II.2.1.1. Appareillage et principe

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n:

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots (II.1)$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$ [8].



Figure II.1 : Diffractomètre de type X'Pert-PRO

II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

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

- ✚ **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.
- ✚ **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [9].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [10].

II.2.1.3. Détermination des paramètres des mailles

Tableau II.1 : Les différents critères des sept systèmes cristallins

Système cristallin	Paramètres de maille
Cubique	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique	$a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonale	$a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Rhomboédrique	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
Triclinique	$a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

II.2.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites

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

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

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

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{H_K \cos \theta} \quad \dots\dots (II.2)$$

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

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

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

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

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



Figure II.2: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIS-Shimadzu

II.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

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

La figure II.3 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

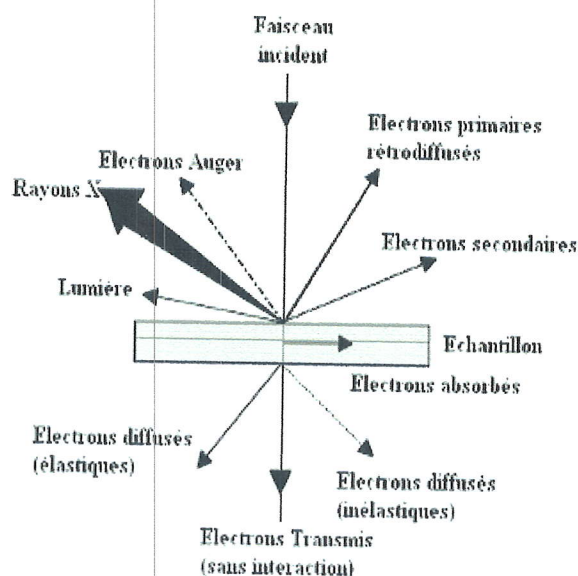


Figure II.3 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [12]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant

donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. [13,14]



Figure II.4: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6010LV

II.2.4. Analyse par XPS (X- ray Photoelectron Spectroscopy)

L'XPS (X- ray Photoelectron Spectroscopy) ou également ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surfaces se fait par irradiation d'un échantillon dans le vide avec un rayonnement de photons X monochromatique ou polychromatique et par mesure de l'énergie des électrons émis. Les sources de rayon X telles que: Al K_{α} (1486,6 eV) ou Mg K_{α} (1253,6 eV) sont généralement utilisées. Les photons possèdent une longueur de pénétration limitée dans un solide, de l'ordre de 1 à 10 micromètres. Ils interagissent avec les atomes de surfaces du matériau, et des électrons sont émis par effet photo électronique. Les électrons émis possèdent une énergie cinétique mesurable qui est donnée par la relation :

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad \dots\dots\dots(II.3)$$

Où **KE** est l'énergie cinétique de l'électron émis (Kinetic Energy), $h\nu$ est l'énergie du photon incident, **BE** est l'énergie de liaison de l'orbital atomique dont provient l'électron émis (Binding Energy) et ϕ_s est le travail d'extraction des électrons de l'échantillon.

Pour les solides, les énergies de liaisons sont rapportées au niveau de Fermi qui correspond à une énergie de liaison nulle (par définition).

L'énergie de liaison peut être considérée comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final après que l'électron est quitté l'atome. Il existe une variété

d'état final possible pour les ions d'un atome donné, donc il existe une variété possible d'énergie cinétique des électrons émis. De plus il existe différentes probabilités et sections efficaces pour chaque état final.

La technique de l'XPS est applicable à tous les solides sous toutes leurs formes massiques, films, poudres et notamment aux isolants, elle peut analyser éventuellement les gaz [15, 16] et les liquide [17]. Elle permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène; parce que ces éléments ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques.

Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon. La mesure de position et de l'aire de ces pics permet d'effectuer l'analyse élémentaire et chimique quantitative de la surface des solides.

II.2.4.a. Raies ESCA et multiplets de spin

Les pics ESCA sont caractérisés par les trois nombres quantiques :

- Le nombre quantique principale n .
- Le nombre quantique de moment angulaire ℓ .
- Le nombre quantique de moment angulaire total ou de spin-orbite j .

Quand les photoélectrons sont émis des niveaux dont le nombre quantique angulaire ℓ supérieur à zéro, un doublet dans le spectre peut être observé à cause de couplage spin-orbite. Ce couplage spin-orbite se produit lorsque l'orbitale possède plus d'un état possible avec les différents valeurs de nombre quantique du moment angulaire total ($j = \ell \pm s$) [18]. Aussi ce couplage peut se considérer comme dégénérescence (splitting) des niveaux p, d et f. La levée par ionisation de cette dégénérescence faisant apparaître les niveaux $np_{1/2}$, $np_{3/2}$, $nd_{3/2}$, $nd_{5/2}$, $nf_{5/2}$, et $nf_{7/2}$. Par exemple, le niveau 4f ($\ell = 3$) donne deux pics de photoémission, $4f_{7/2}$ ($j = 3 + (1/2)$) et $4f_{5/2}$ ($j = 3 - (1/2)$). La **figure II.5** montre les énergies de liaisons relatives et les sections efficaces d'ionisation pour un atome d'Or.

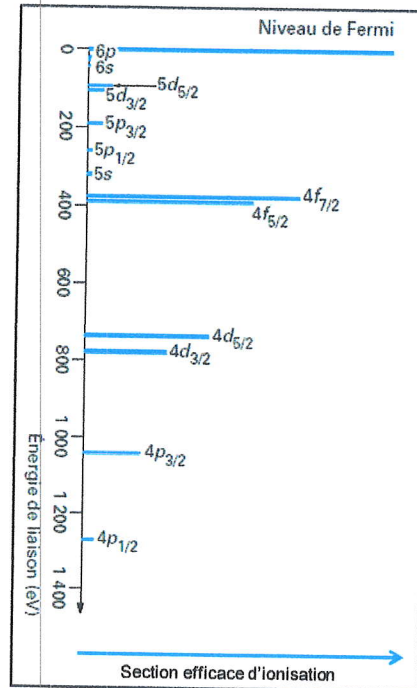


Figure II.5: Energies de liaison relative et section efficace d'ionisation pour l'élément de l'Or [19].

En mesurant le rapport des longueurs horizontales entre deux niveaux dégénérés, c'est-à-dire, en formant le rapport des probabilités pour différents processus d'ionisation conduisant à différents états dégénérés. Ce rapport est déterminé sur la base de la multiplicité des niveaux correspondants ($2j + 1$), qui est de 1:2 pour les niveaux p, 2:3 pour les niveaux d, et 3:4 pour les niveaux f [18]. La profondeur en dessous du niveau de Fermi sur la **figure II.5** indique l'énergie relative de l'ion après l'émission de l'électron, ou bien l'énergie de liaison de l'électron.

Sur la **figure II.6** nous donnons un exemple de levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite dans le cas du Manganèse Mn 2p en deux sous niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$.

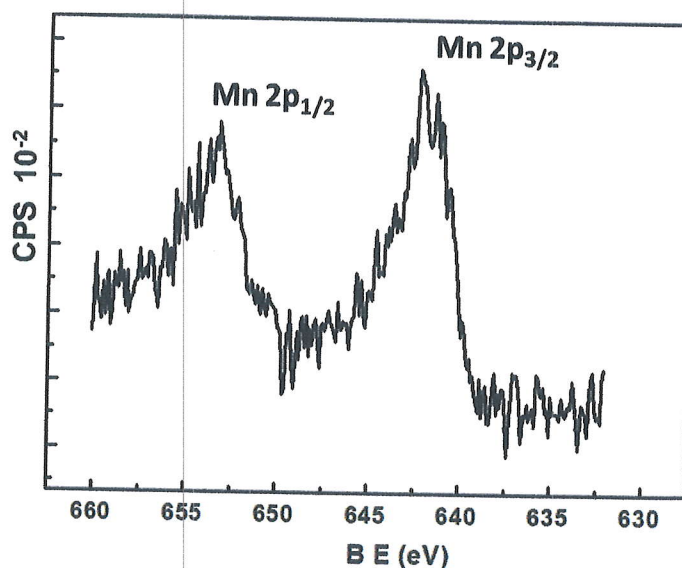


Figure II.6: Spectre XPS Mn 2p de l'oxyde mixte $\text{LaCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ préparé (dans ce travail) par la méthode de Pichini et calciné à 700°C

En générale, les spectres ESCA sont étalonnés en énergies de liaison, ce qui permet d'identifier directement la nature et l'origine des pics recherchés par l'utilisation des tables des énergies de liaison des éléments [19]. Notons également qu'en général un élément représente plusieurs raies ESCA s'ajoutant aux raies principales les plus intenses, ce qui peut faciliter l'identification des éléments en levant les interférence ou ambiguïtés spectrales éventuelles.

Un phénomène peut se produire pour des atomes, molécules ou solides avec des configuration de valence à couche ouvertes possédant des électrons non appariés c'est-à-dire des composés paramagnétiques, on observe un éclatement des raies ESCA en raies multiples due à la multiplicité des états finaux [20]. Ces multiplets, appelés multiplets de spin, sont particulièrement importants dans les composés d et f pour lesquels les bandes de valence sont partiellement vides, c'est notamment le cas des métaux de transition et des terres rares. Ces multiplets de spin s'expliquent par les interactions d'échange de spin entre la vacance laissée par l'éjection d'un photoélectron et les électrons désappariés de la bande de valence d ou f.

II.2.4.b. Effet de charge

Il concerne essentiellement les matériaux isolants comme les oxydes, polymères, verres ou céramiques [21]. Lors de l'utilisation d'un faisceau X monochromatique,

l'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce potentiel de surface ralentit les photoélectrons et déplace donc les énergies de liaison mesurées vers les valeurs les plus élevées. Pour surmonter ce problème, les spectromètres actuels sont équipés de neutralisateurs du potentiel de charge (flood gun) par lesquels, l'irradiation de l'échantillon pendant la mesure ESCA par un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieur à 10 eV) neutralisent les charges positives et ramènent les pics ESCA à leur position en énergie correcte.

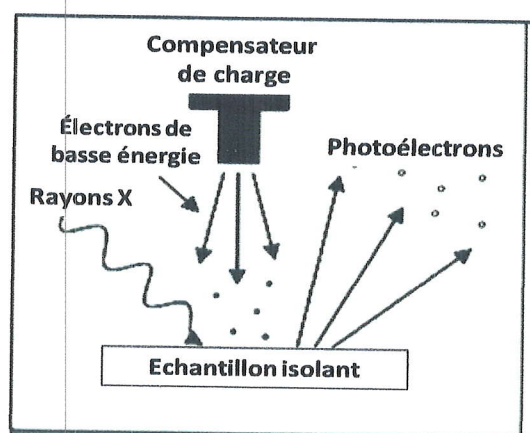


Figure II.7: Utilisation de flood gun dans l'XPS [15].

II.2.4.c. Intensité des pics

L'intensité d'un pic photoélectrique provenant d'un niveau de cœur peut être reliée à la concentration atomique N et le nombre d'atomes par unité de volume dans l'échantillon [12,18]. Elle dépend principalement de section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante avec une modulation par le facteur de transmission du spectromètre et l'efficacité de détection instrumentale qui sont des fonctions de l'énergie cinétique. Le spectre de l'Or de la figure II.5 donne une indication des intensités relatives des différents pics d'un élément lourd.

II.2.4.d. Largeur des pics

La largeur des raies ESCA exprimée par la largeur à mi-hauteur ΔE , est la convolution essentiellement de deux termes: ΔE_{nat} la largeur naturelle de la raie liée à la durée de vie de l'état finale ionisée, et ΔE_{inst} , la largeur instrumentale dont la

contribution prédominante est la largeur de la source X, celle de l'analyseur (ΔE_{anal}) est moindre [16]:

$$\Delta E = (\Delta E_{nat} + \Delta E_{inst} + \Delta E_{anal})^{1/2} \dots \dots \dots (II.4)$$

La largeur naturelle s'exprime en fonction de la durée de vie τ (s) de l'état final ionisé d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, selon la relation :

$$\Delta E_{nat} = \frac{h}{\tau} = \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} \text{ (eV)} \dots \dots \dots (II.5)$$

La durée de vie τ dépend de ces modes de désexcitation, celle-ci s'effectuant par émission de X et Auger. Elle décroît lorsque la probabilité de ces transitions augmente et en ce cas la largeur des raies ESCA augmentent. La largeur ESCA dépend ainsi fortement des nombres quantiques de l'orbitale car ces ceux-ci gouvernent les désexcitations Auger, notamment les transitions géantes Coster-Kronig dont les probabilités sont importantes et qui se produisent entre les niveaux de même nombre quantique $n > 2$, et peuvent alors élargir de façon importante les pics ESCA correspondants.

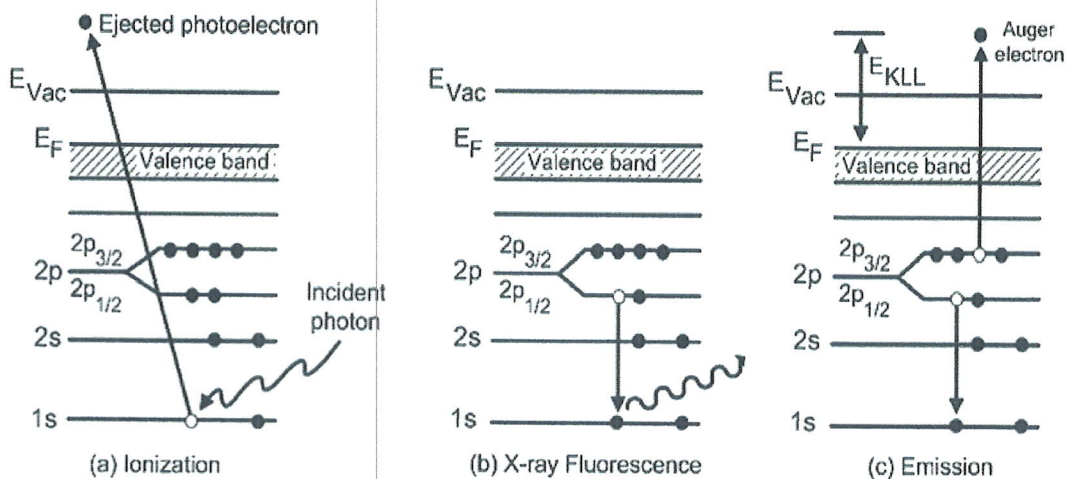


Figure II.8: (a) Schéma représentatif du processus photoélectronique, (b) désexcitation par fluorescence X et (c) désexcitation par transition Auger [16].

II.2.4.f. Analyse quantitative

Des méthodes sont développées afin de quantifier les mesures XPS, en utilisant l'aire des pics et la hauteur des pics. Pour un échantillon homogène, dans le volume d'analyse, le nombre de photoélectrons par seconde dans un pic spécifique du spectre est donné par [22] :

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T \dots \dots \dots \quad (\text{II.6})$$

Où n est le nombre d'atomes de l'élément par cm^3 de l'échantillon, f est le flux de rayon X en $\text{photon}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$, σ est la section efficace photo-électrique pour l'orbitale d'intérêt en cm^2 , θ est le facteur efficace angulaire pour l'arrangement du matériel XPS, basé sur l'angle entre le chemin suivi par le photon et le chemin suivi par l'électron détecté. y est l'efficacité dans le processus photoélectronique, pour la formation de photoélectron ayant l'énergie photoélectronique normale. λ est le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon. A est l'aire de l'échantillon duquel les photoélectrons sont détectés, et T est l'efficacité de détection des électrons émis de l'échantillon. De l'équation précédente nous avons:

$$n = \frac{I}{f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T} \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

Le dénominateur dans cette équation peut être défini comme le facteur de sensibilité atomique S :

$$S = f \cdot \theta \cdot \sigma \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T \dots \dots \dots \quad (\text{II.8})$$

Pour deux pics de deux éléments différents :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/I_2}{S_1/S_2} \dots \dots \dots \quad (\text{II.9})$$

σ et λ varient souvent d'un matériau à l'autre (surtout), mais le rapport de chacune de ces quantités σ_1/σ_2 et $\lambda I_1/I_2$ restent pratiquement constants.

Donc, pour n'importe quel spectromètre, il est possible de développer un ensemble de valeurs relatives de S pour tous les éléments.

Une expression générale pour déterminer la fraction d'atomes de n'importe quel type de constituant dans un échantillon, C_x , peut être écrite comme une extension de l'équation précédente.

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \dots\dots\dots (II.10)$$

Les valeurs de S qui est le facteur de sensibilité atomique, sont basées sur les mesures d'aires de pics, et sont répertoriées dans des bases de données.

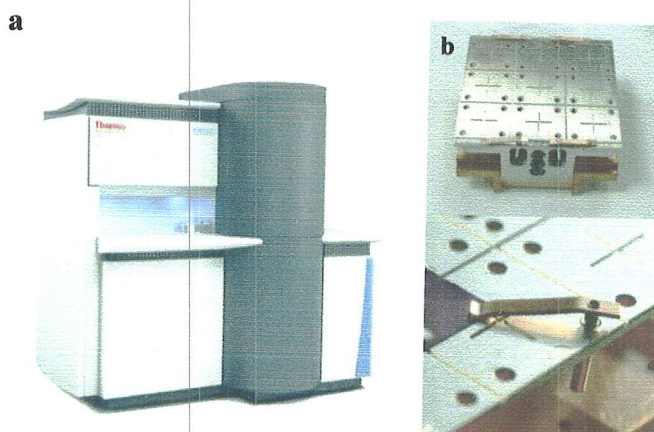


Figure II.9: Appareil de l'XPS type Thermo-Scientific K-Alpha

a) Appareil b) Porte échantillon

II.2.5. Techniques électrochimiques utilisées

Les techniques électrochimiques font intervenir essentiellement trois grandeurs indépendantes l'une des autres. Il s'agit du courant, du potentiel et du temps, dans cette partie nous donne un aperçu sur quelques techniques électrochimiques utilisées pour caractériser les phénomènes ou les réactions qui résultent de la variation d'une ou de plusieurs de ces grandeurs.

II.2.5.1. Etude par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire, dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + Vt \dots\dots\dots (II.11) \quad \text{avec: } V = dE/dt$$

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i : Potentiel d'initial à l'électrode (volt)

V : Vitesse de balayage

t : Temps (s)

Ce type de voltampérométrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode. Les tracés obtenus sont appelés voltampérogramme $I = f(E)$, Le courant I est usuellement normalisé avec l'air de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité du courant : $i = I/S$ où : S est la surface de l'électrode en cm^2 .

Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électro-actives.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel [23].

La **figure II.10** donne l'allure générale de la courbe voltampérogramme et ses grandeurs caractéristiques.

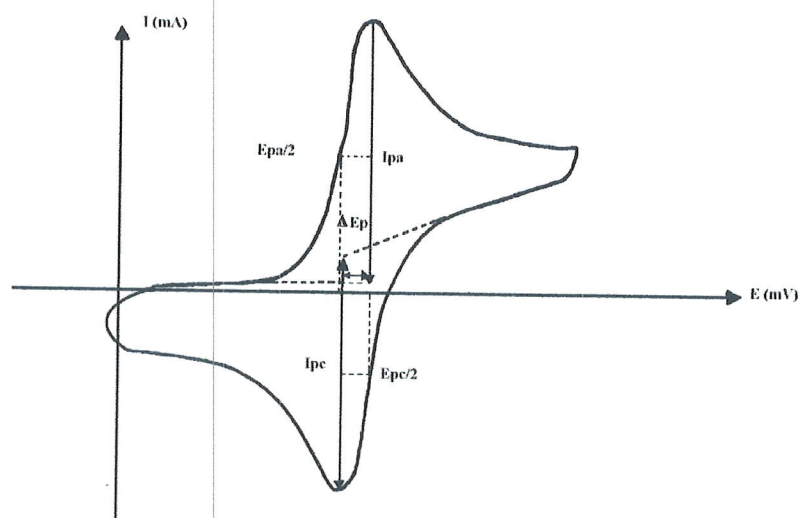


Figure II.10: L'allure générale de la courbe voltampérogramme et ses grandeurs caractéristiques

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

II.2.5.1.1. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

Le courant mesuré sur l'électrode tournante « courant de Levich », Il s'exprime par la relation suivante :

$$I_l = 0.62 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \dots\dots\dots (II.12)$$

Où :

n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique

F : la constante de Farady qui égale à 96500 C

A : la surface électroactive de l'électrode tournante au contact de l'électrolyte

C : la concentration de l'espèce considérée en solution

D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans la solution

ν : la viscosité cinématique du solvant

ω : la vitesse angulaire de l'électrode

L'épaisseur de la couche de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode [24]:

$$\delta d = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \dots\dots\dots (II.13)$$

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

- Si $I_p = f(\nu^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est **un transfert de charge contrôlé par la diffusion**.
- Si $I_p = f(\nu^{1/2})$ est une droite de pente nulle **la réaction à l'électrode est rapide**.
- Si $I_p = f(\nu^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte **un transfert de charge accompagné d'une adsorption** dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une **réaction chimique est associée au Transfert de charge**.
- Si $E_p = f(\text{log } \nu)$ est une droite de pente nulle, **la réaction à l'électrode est rapide** ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mV), il s'agit d'un **transfert de charge lent**.

- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe ceci implique que le processus est **semi-rapide**. Le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

II.2.5.2. Etude par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel avec une électrode à disque tournante (étude potentiodynamique)

La voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel réalisée avec une électrode à disque tournant fait partie des méthodes hydrodynamiques, pour lesquelles la convection de la solution est forcée et contrôlée. Ces conditions d'agitation entraînent un couplage entre la diffusion au voisinage de l'électrode et la convection au coeur de la solution (on parle de diffusion convective) et permettent de maîtriser au mieux le transport de matière. Ici, la rotation de l'électrode induit dans la couche de diffusion un renouvellement perpétuel en espèce électroactive. Relativement simple d'utilisation, la voltampérométrie réalisée avec une électrode tournante a de nombreuses applications : analytiques (détermination de la concentration d'une espèce), ou physico-chimiques (détermination du coefficient de diffusion, du courant d'échange, des coefficients de transfert électronique hétérogène...) [25].

II.2.5.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globales. La mesure d'impédance d'un système électrochimique s'effectue en appliquant à ce dernier une contrainte sous la forme d'une variation sinusoïdale de différence de potentiel électrique de fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$:

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = \Delta E_0 \sin(\omega t) \dots \dots (II.14)$$

E_0 est la tension normale en volt et E est la tension relative en volt.

E_0 est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique (potentiel d'abandon)

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, avec une composante continue I_0 ($I_0=0$ si le potentiel choisi est le potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$ [26].

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = \Delta I_0 \sin(\omega t + \varphi) \dots \dots (II.15)$$

Où φ est le déphasage :

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_r} \dots \dots (II.16)$$

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui s'écrit de la façon suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_{im}(\omega) \dots\dots\dots (\text{II.18}) \text{ avec } j = \sqrt{-1}$$

où : Z_r est la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire.

Le module de l'impédance $|Z(\omega)|^2$ s'écrit de la façon suivante :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

II.2.5.3.1. Schéma électrique équivalent

Les données des mesures d'impédances électrochimiques sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système.

- **Résistance de l'électrolyte R_e**

Cette résistance modélise le passage du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, cette résistance dépend de la résistivité de la solution et l'air et la géométrie de l'électrode indicatrice.

$$R_e (\Omega) = \frac{\rho\sqrt{\pi}}{4\sqrt{A}} \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

où ρ est la résistivité de la solution et A l'air de l'électrode en cm^2

- **Résistance de transfert de charge R_{tc}**

La résistance de transfert de charge est défini par :

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{\delta I_F}{\delta E} \dots\dots\dots (\text{II.21})$$

Où : I_F est le courant faradique

Au potentiel d'équilibre, La résistance de transfert de charge s'écrit :

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFI_0} \dots\dots\dots (\text{II.22})$$

Où : I_0 est le courant d'échange

II.2.5.3.2. Représentation de l'impédance

La représentation d'une impédance $Z = Z_r + j Z_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée **diagramme de Nyquist**.

• *Représentation de diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist*

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de l'électrolyte R_e et la résistance de transfert de charge R_{tc} d'autre part. La capacité de la double couche électrochimique est calculée par la relation :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_0 R_{tc}} \dots \dots (II.23)$$

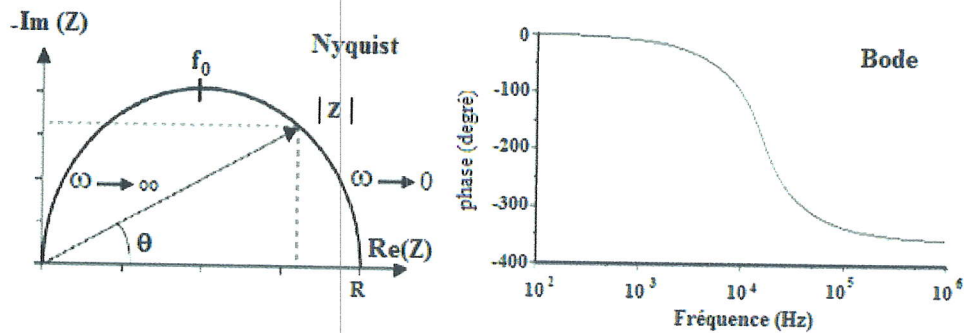


Figure II.11 : L'allure générale de diagramme d'impédance de Nyquist et Bode [27].

Pour un système sous contrôle mixte : transfert de charge + diffusion, le diagramme d'impédance a l'allure suivante:

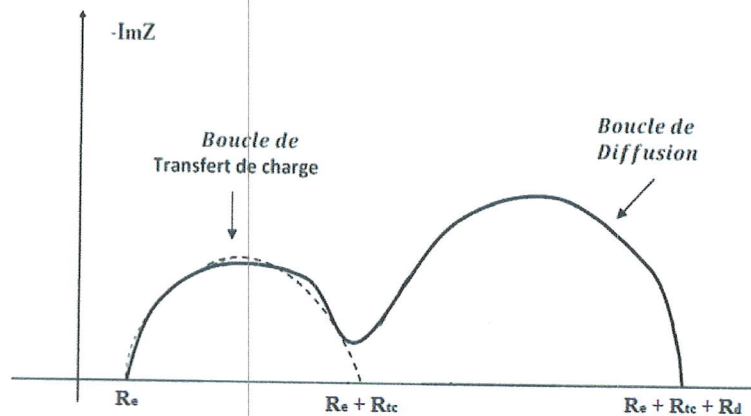


Figure II.12 : Diagramme d'impédance d'un système sous contrôle mixte : transfert de charge + diffusion

Avec :

R_e : La résistance de l'électrolyte.


R_{tc} : La résistance de transfert de charge.

R_d : La résistance de diffusion.

Références

- [1] L. Smart, E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [2] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [3] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, Appl. Cat. B: Envir. 6 (1995) 325-337.
- [4] B. V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, Comprehensive treatise of Electrochemistry, Ed Plenum press New York (1982).
- [5] Pechini, US Patent 3, 330,697, July 11 (1967).
- [6] H. Kozuka, Handbook of sol-gel science and technology¹, Kluwer Academic Publishers 2005.
- [7] M. Niederberger, N. Pinna, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents, Springer-Verlag London (2009).
- [8] R. Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
- [9] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [10] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [11] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd., 414 (2006) 169.
- [12] S. Saitzek, Thèse de doctorat de L'université de Toulon-Var (2003).
- [13] J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod. (1997)
- [14] J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
- [15] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1971.
- [16] J. J. Pireaux, S. Svensson, E. Basilier, P-A Malmqvist, U. Gelius, R. Caudano, K. Siegbahn, Phys. Rev., 14 (1976) 2133.
- [17] H. Siegbahn, J. Phys. Chem. 89 (1985) 897.
- [18] D. R. Vij, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer Science + Business Media, LLC (2006).
- [19] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992).

- [20] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd (2003).
- [21] C. S. Fadley, *Academic Press 2* (1981) 1- 156.
- [22] J. J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano, J. Verbist, *ACS Symposium* edited by D. W. Dwight, T. J. Fabist and H. R. Thomas, 162 (1981) 169.
- [23] R. Nicholson, I. Schain; *J. Anal. chem.* 36 (1964) 706.
- [24] S. Derbal, *Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif*.
- [25] G. Guillaume, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*.
- [26] S. Khireche, *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*.
- [27] N. Idiri, *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*.



*Chapitre III : Synthèse et caractérisation
des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$*

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse en plus de la préparation et la caractérisation de $LaCoO_3$, avec la substitution partielle du lanthane par le calcium et le cobalt par le manganèse pour avoir la forme stœchiométrique $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3$ et $y = 0, 0.2$). Le tableau suivant donne les abréviations des différents matériaux préparés

Tableau III.1 : Différents matériaux préparés et leurs abréviations

Oxyde	Abréviation
$LaCoO_3$	LCO
$La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$	LCCO
$LaCo_{0.8}Mn_{0.2}O_3$	LCMO
$La_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_3$	LCCM02
$La_{0.7}Ca_{0.3}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_3$	LCCM03

III.2. Préparation des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ par la méthode de Pichini

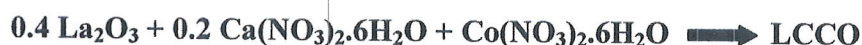
III.2.1. Les Réactifs utilisés

- L'oxyde de lanthane La_2O_3 (99.99 %) (Biochem Chemopharma).
- Les nitrates de cobalt 6 fois hydratés $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (99%) (Biochem Chemopharma).
- Les nitrates de calcium 6 fois hydratés $Ca(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (99%) (Biochem Chemopharma).
- Les nitrates de manganèse 4 fois hydratés $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ($\geq 98.5\%$) (Merck).
- L'acide nitrique HNO_3 (10 fois dilué).
- L'éthylène glycol $C_2H_6O_2$ (99.8%) (Riedel de Haen).
- L'acide citrique $C_6H_8O_7$, H_2O (99.5%) (Riedel de Haen).

III.2.2. Méthode de synthèse

Tous les échantillons sont préparés par la méthode de Pichini en utilisant des quantités appropriés des précurseurs. Donnant l'exemple de préparation du matériau LCCO

L'équation est donnée par :



L'oxyde de lanthane est dissous dans l'acide nitrique (10 fois dilué) avec agitation modérée, alors que les nitrates des métaux de Cobalt et du calcium sont dissous séparément dans un volume de 25 ml d'eau distillée. Avant de mélanger les deux solutions, le pH de

chaque solution est ajusté à 2 par l'acide nitrique et l'hydroxyde d'ammoniac afin d'éviter la précipitation éventuelle des précurseurs en. Ensuite l'acide citrique et l'éthylène glycol ont été ajoutés. Après cette étape, le mélange est laissé chauffer sur une plaque chauffante à 80 °C jusqu'à la formation d'un gel. Ce dernier est mis à une température relativement élevée suffisante pour bruler les précurseurs et avoir une poudre amorphe. Cette dernière est ensuite calcinée à différentes températures pour avoir le produit final.

A chaque température de calcination, le produit est tiré du four, broyé et des prélèvements sont pris pour une analyse préliminaire par IR. Le produit obtenu à 700 °C est caractérisé par DRX, MEB et XPS.

Les étapes de préparation de nos échantillons peuvent-être résumées dans la (figure III.1) et la (figure III.2).

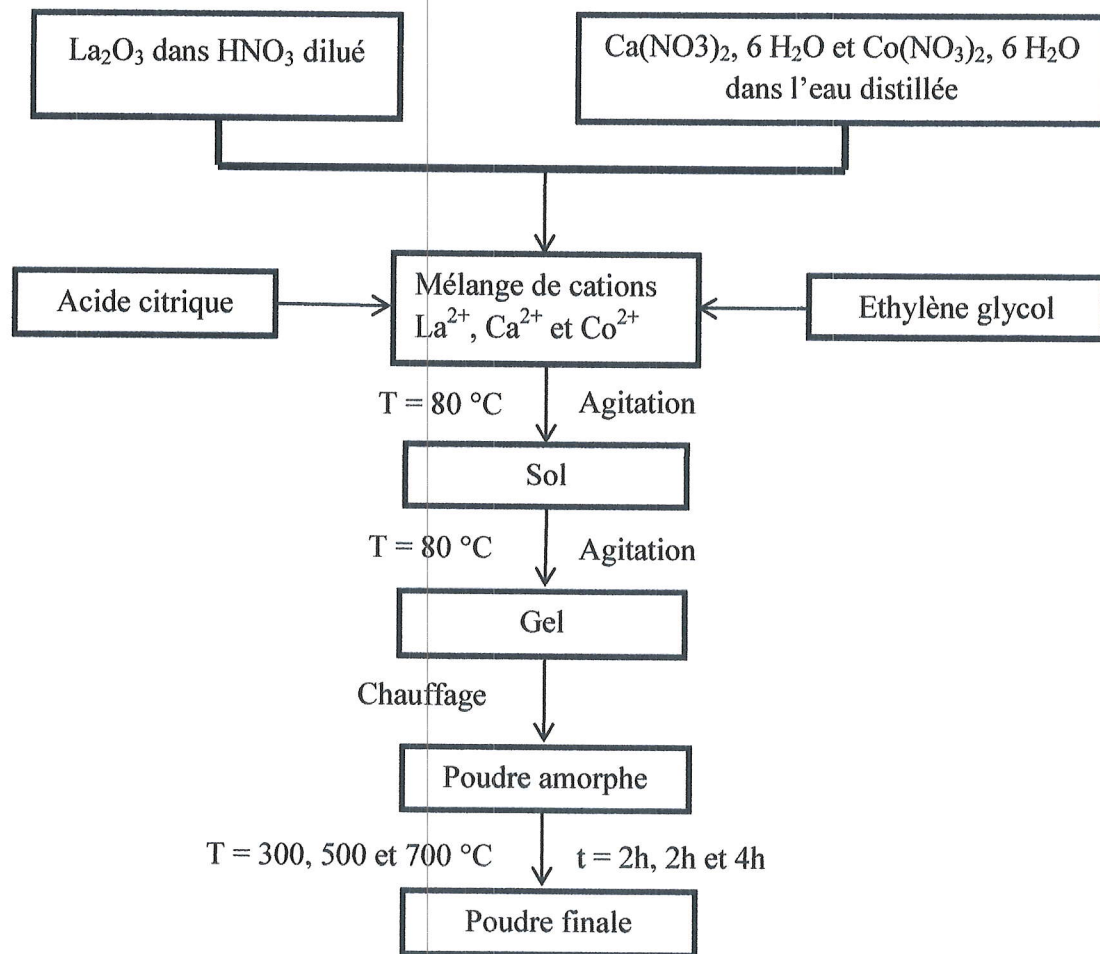


Figure III.1 : Schéma représentant les étapes de synthèse du matériau LCCO

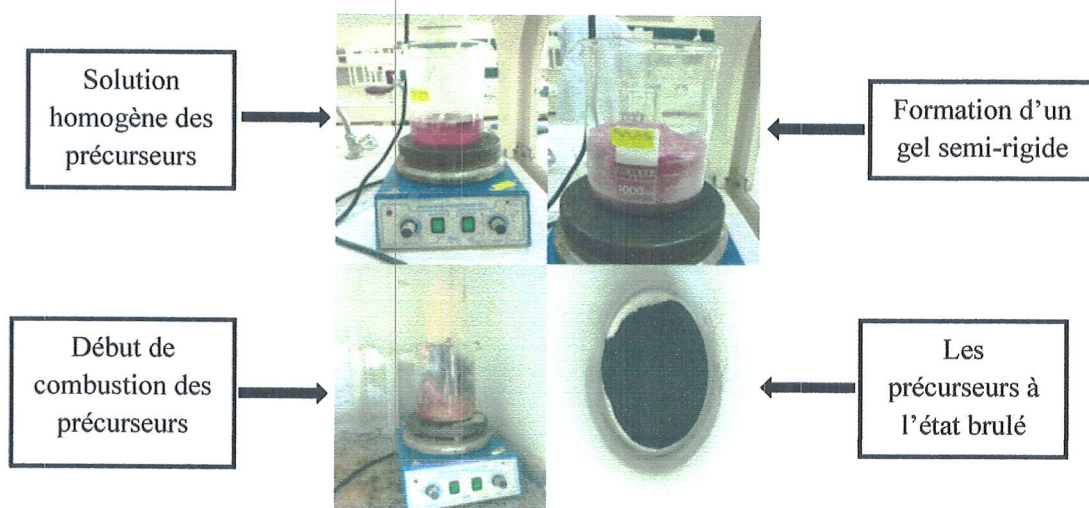


Figure III.2 : Les différentes étapes de calcination des oxydes pérovskites élaborés

III.3. Caractérisations des oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons x

III.3.1.1. Détermination des paramètres de maille

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre XPERT-PRO (figure II.1) en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $1,54060 \text{ \AA}$. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.0170° pendant un temps de 20.0286 seconde sur un domaine angulaire compris entre $10-85^\circ$ (2θ), dont les paramètres du générateur sont 40 mA et 40 kV . Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été affinés à l'aide du logiciel **Jana 2006** [1].

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de la raie (024) en employant l'équation de Scherrer. La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'Université de Namur en Belgique.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans le NaCl. Les pastilles ont été compactées sous une pression de $14 \text{ Tonnes par cm}^2$. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadzu (figure II.2), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'Université de Jijel.

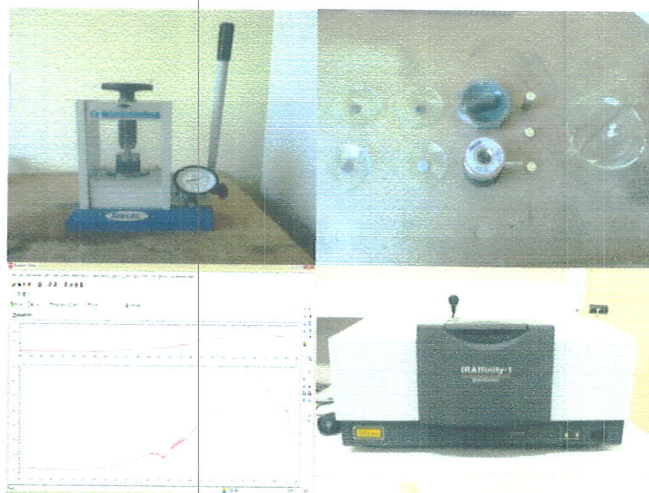


Figure III.3 : Différentes étapes d'analyse par IR

III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Le microscope utilisé est de marque JSM.6010 LV (figure II.4), il présente une résolution maximale de **15 nm**. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de **1 à 20 kV**), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur une adhésive double face en carbone qui est de son tour déposés sur des petites plaques en acier de 1 cm^2 . La morphologie par le MEB a été réalisée à l'Université de Namur en Belgique.

III.3.4. Analyse de surface par XPS



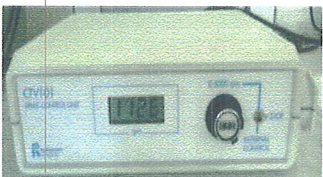
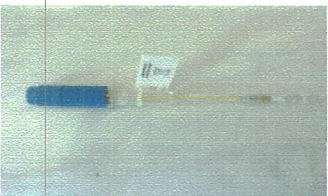



Pour la caractérisation par XPS, les échantillons ont été étalés sur un plateau métallique à l'aide des adhésives du carbone et du cuivre. L'appareil utilisé un Thermo Scientific K-Alpha (figure II.9) muni d'un condensateur de charge de l'ordre de 10^{-9} torrs. Nous avons enregistré les spectres généraux et les spectres particuliers de chaque échantillon et les calculs de quantification ont été faites à l'aide du programme Advantage fournit par le constructeur de l'appareil. L'analyse de surface par XPS a été effectuée au laboratoire LISE à Namur en Belgique.

III.3.5. Techniques électrochimiques utilisées

III.3.5.1. Matériel électrochimique

Le matériel utilisé pour les manipulations électrochimiques est indiqué dans le **tableau III.2**. Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes (figure III.4). Il comprend une électrode de travail, siège des réactions électrochimiques étudiées, une électrode auxiliaire qui ferme le circuit électrique et une électrode de référence, qui permet de contrôler et mesurer à chaque instant le potentiel de l'électrode de travail. La cellule électrochimique est une cellule étanche à double paroi, qui permet de maintenir la température de la solution électrolytique à la valeur désirée.

Tableau III.2 : Matériels utilisés dans l'étude électrochimique

Nom	Photo	Descriptif
Cellule à double paroi		Cellule électrochimique
Electrode tournante EDI 101 (Radiometer)		Corps d'électrode de travail
Asservisseur de vitesse CTV 101 (Radiometer)		Régulateur de vitesse de rotation de l'électrode tournante
Électrode Hg/HgO/OH ⁻ (Radiometer)		Electrode de référence (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
Contre électrode en platine (Radiometer)		Electrode auxiliaire (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail)
Embout Radiometer (CV)		Electrode de travail
Potentiostat Solartron SI1287 et SI1260		Potentiostat piloté par un ordinateur équipé par les logiciels CorrWare et Zplot

III.3.5.2 Préparation de l'encre

0.0034 g de la poudre est mises en suspension dans un solvant contenant 0.008 g du noir de carbone (**vulcan XC-72**) pour but d'améliorer les propriétés catalytiques du matériau étudié et 250 μ L de la solution **Nafion[®] 117** et 1250 μ L d'eau distillée. Le mélange formé est ensuite mis dans l'ultrason pendant 2h dans une température de 30 °C afin d'homogénéiser le mélange [2].

III.3.5.3 Préparation de l'électrode et dépôt de la goutte

- En utilisant l'acide nitrique (20 fois dilué), l'Alumine Al_2O_3 et l'eau distillée, on a fait un nettoyage de la surface de l'électrode de travail.
- Avec des pipettes pasteur, on dépose sur l'embout du carbone vitreux (électrode de travail) une goutte de l'encre préparé précédemment jusqu'au recouvrement totale de la surface de l'électrode et l'obtention d'une couche mince.
- La couche formée doit être bien séchée sous air avant d'effectuer les tests électrochimiques.

III.3.5.4 Les mesures électrochimiques

Dans la cellule électrochimique, on met 60 ml d'une solution de NaOH (0.5 M) utilisée comme électrolyte. Cette cellule est ensuite fermée par un couvercle en verre servant de support pour les trois électrodes à savoir l'électrode de travail, de référence et la contre électrode.

On place l'électrode de référence et la contre électrode dans la cellule et on fait barboter la solution par l'oxygène pendant **45 minutes** pour avoir un milieu saturé en oxygène.

L'électrode indicatrice est placée dans la cellule, en premier lieu on fait un nettoyage de la surface de l'électrode en effectuant une voltampérométrie cyclique (20 cycle) afin d'éliminer l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

On relie l'électrode de travail avec le moteur d'asservissement afin de pouvoir changer sa vitesse de rotation.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au **laboratoire de chimie de l'Université de Jijel**.

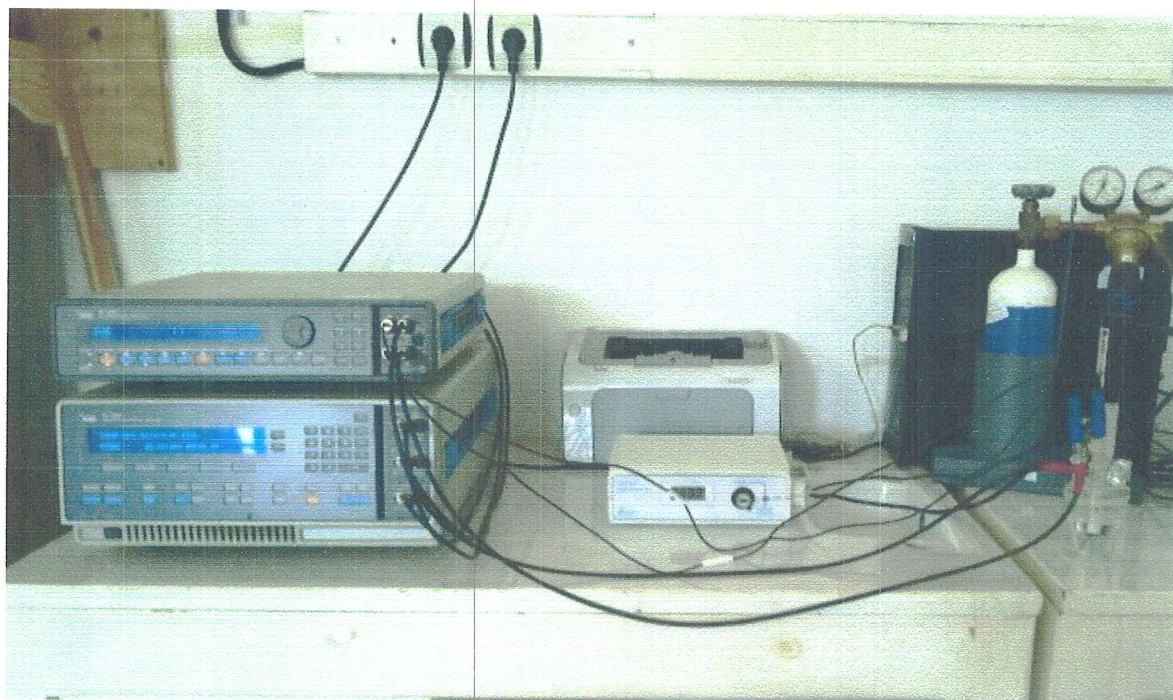


Figure III.4 : Montage à trois électrodes utilisé équipé d'un potentiostat avec un PC

Références

- [1] V. Petricek, M. Dusek. LPalatinus Jana. The cristallographic computing system, Institute of physics. Praha. Czech Republic.2006.
- [2] M. Cheriti, A. Kahoul. Double perovskite oxides Sr_2MMoO_6 (M = Fe and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium. Materials Research Bulletin 47 (2012).



Chapitre IV :

Résultats et discussion



IV.1. Caractérisation par DRX

Les différents spectres présentés sur la **figure IV.1** permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode de Pichini de formule $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$.

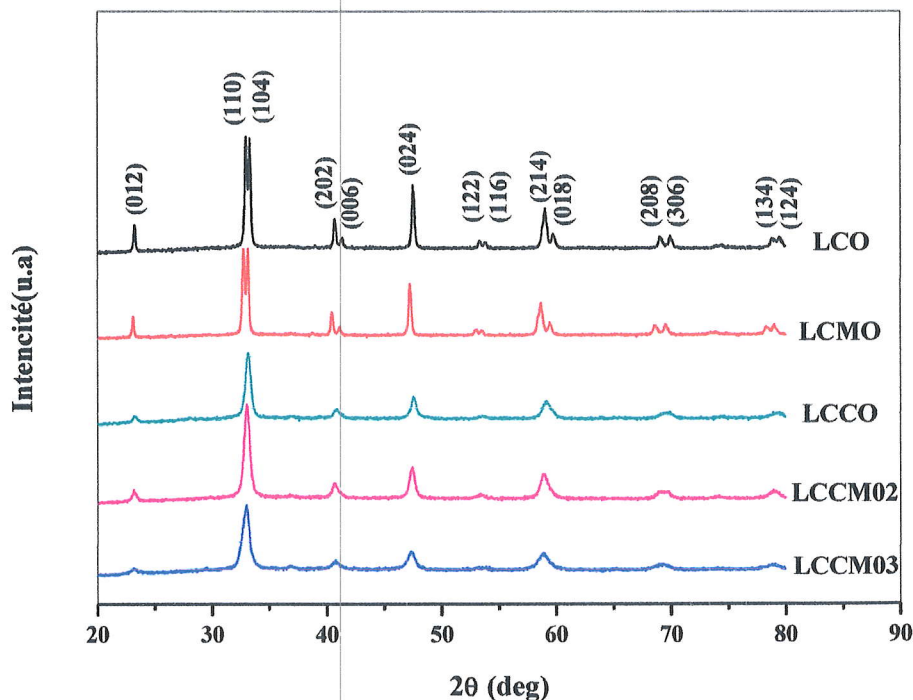


Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux élaborés

On voit bien que les diffractogrammes des oxydes LCCO, LaCCM02 et LaCCM03 sont similaires quel que soit le degré de la substitution du lanthane. En outre, celui de LCO et LCMO sont similaires et présentent une petite différence par rapport aux autres oxydes, différence est caractérisée par la disparition des dédoublements de toutes les réflexions. Cela est peut-être expliqué par la différence des rayons ioniques des cations A et B d'une part et ceux des cations dopants d'autre part. En outre, le déplacement progressif des raies est observé sur les diffractogrammes des poudres : LCCM02 et LCCM03 par rapport au matériau LCCO est due à l'incorporation d'ions Mn^{2+} (0.67Å) par rapport à l'ion Co^{3+} (0.545Å) [1], comme le montre la **figure IV.2**.

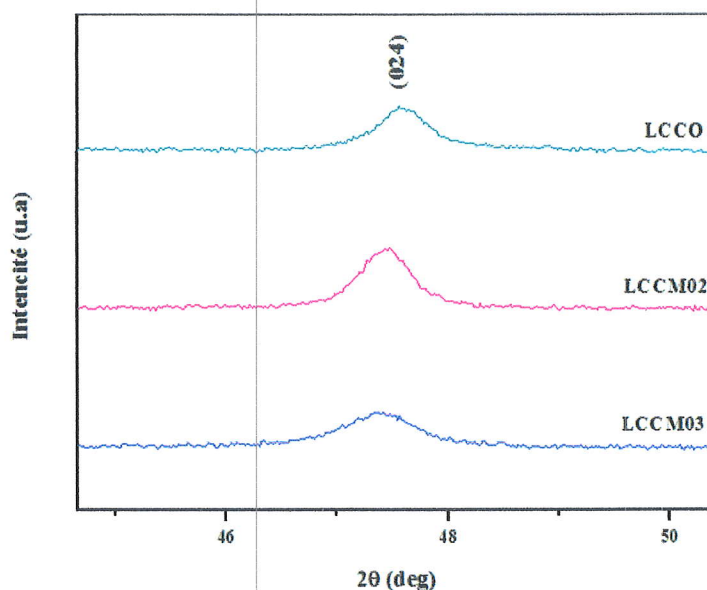


Figure IV.2 : Décalage de la réflexion (024) des matériaux LCCO, LaCCM02 et LaCCM03

Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure rhomboédrique sans phases secondaires détectables JCPDS 25-1060. Les paramètres de maille « a » et « c » estimées en supposant que : $a = b = 5.411 \text{ \AA} \neq c = 13.08 \text{ \AA}$ avec un groupe d'espace $R-3c$ (167) [2,3]. La figure IV.3 représente le résultat d'affinement du matériau LCO par le programme Jana 2006.

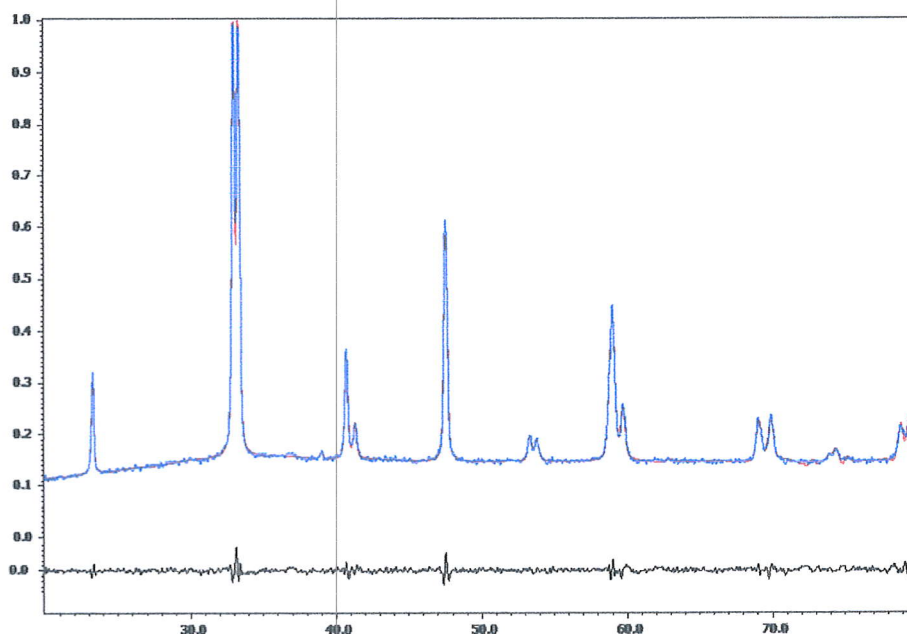


Figure IV.3 : Le résultat d'affinement du matériau LCO par le programme Jana 2006

Le **tableau IV.1** regroupe les paramètres de maille, les erreurs sur ces dernières et la taille des cristallites des matériaux élaborés.

Tableau IV.1 : Paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux élaborés

Matériau	$a = b$ (Å)	Erreur (Å)	c (Å)	Erreur (Å)	D (nm)
LCO	5.4347	0.0002	13.1083	0.0005	36
LCCO	5.4396	0.0008	13.1939	0.0024	35.2
LCMO	5.4706	0.0003	13.1299	0.0013	35
LCCM02	5.4344	0.0006	13.1626	0.0015	17.3
LCCM03	5.4381	0.0012	13.1834	0.0034	12

D'après le tracé des paramètres de maille en fonction du taux du dopage, on peut observer que le dopage du lanthane par le calcium dans les matériaux LCCO, LCCM02 et LCCM03 conduit à une faible augmentation dans le paramètre a par rapport à LCO, par contre, on constate une augmentation considérable dans le paramètre c , ceci peut être expliqué par la différence des rayons ioniques des cations et dopants (distorsion de la maille). On remarque que l'introduction des deux dopants à la fois conduit à une augmentation du paramètre a et une diminuer du paramètre c d'une part et la taille des cristallites d'autre part. Les résultats obtenus nous permettent de tracer les paramètres de la maille en fonction de la composition (**figure IV.4**).

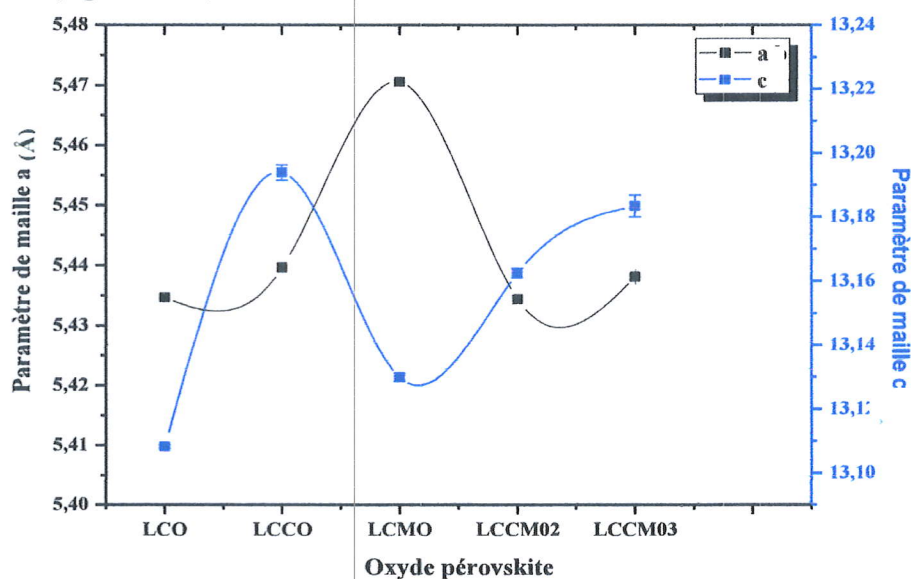


Figure IV.4 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition des matériaux élaborés

IV.2. Analyse par spectroscopie IR

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de fourier a donnée globalement des résultats identiques, nous donnant comme exemple, le matériau LCCM03 (figure IV.5).

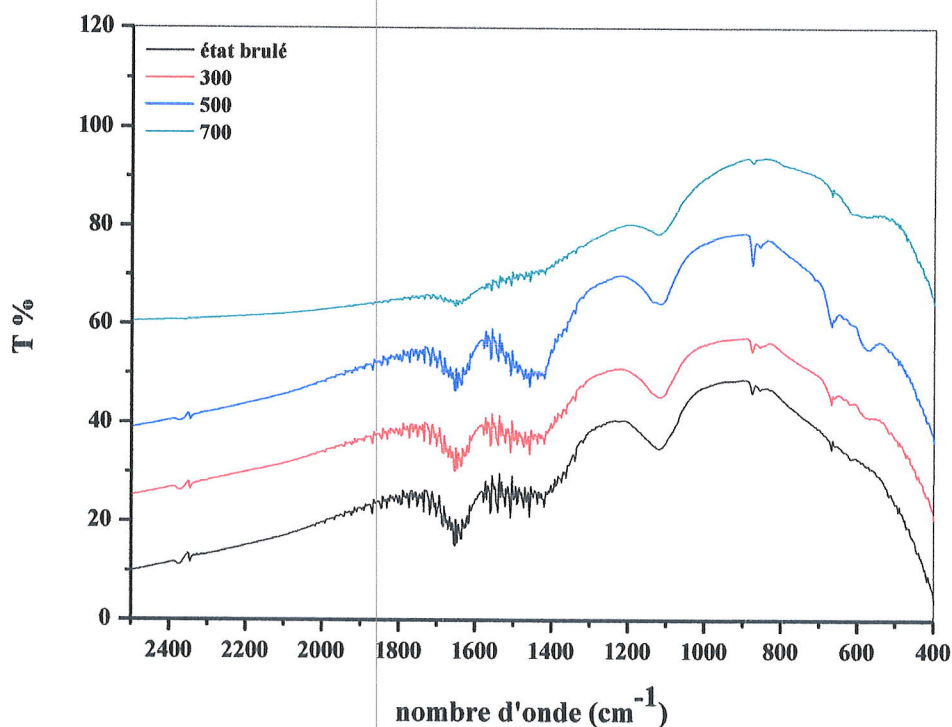


Figure VI.5 : Le spectre IR du matériau LCCM03

D'après les spectres obtenus, on voit que ceux du matériau brûlé, à 300 °C et 500 °C représentent deux bandes moyennement intenses, la première vers 1650 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation des groupements carbonyles C=O et la deuxième vers 1450 cm⁻¹, elle correspond à la vibration de déformation des groupements OH dans le plan de la phase organique [4], ces bandes disparaissent à haute température et restent uniquement les bandes qui caractérisent le matériau oxyde.

Les bandes de vibration qui caractérisent les oxydes apparaissent dans la plupart des cas dans la région inférieure à 1100 cm⁻¹, donc il est un peu difficile de faire une attribution de ces bandes. On remarque sur la figure VI.5 que les bandes des oxydes restent inchangés avec la température.

IV.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour la morphologie des poudres élaborées dans cette étude, on donne un exemple typique des micrographes obtenus des oxydes LCO et LCCM02, comme le montre la figure IV.6.

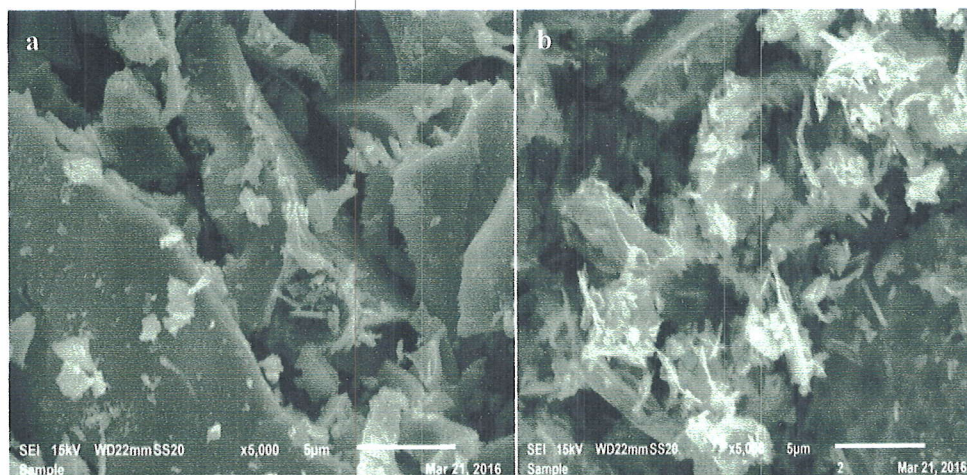


Figure IV.6 : Images MEB des matériaux LCO (a) et LCCM02 (b) calciné à 700 °C pendant 4h.

D'après ces images, on remarque une agglomération des grains nanométriques pour former de grosses particules denses, planes et de taille variable. Le matériau non dopé présente une morphologie plus dense avec une taille des particules plus grandes que celles du matériau dopé en calcium et en manganèse.

IV.4. Analyse par XPS

En premier lieu, une analyse qualitative peut se faire à partir des spectres généraux qui renferment les pics caractéristiques de tous les éléments présents dans la surface des matériaux. A basses énergies de liaisons, on peut voir les pics qui caractérisent les niveaux de valence et à hautes valeurs d'énergies de liaisons on peut voir les niveaux de cœur. La figure IV.7 donne un exemple de spectres généraux des matériaux élaborés dans ce travail. Dans cette figure, tous les pics caractéristiques des éléments des matériaux sont présents. Il manifeste un dédoublement des pics La 3d, Co 2p, Mn 2p et Ca 2p à cause du couplage spin-orbite (mentionné dans la partie théorique). Ce couplage peut être clairement visualisé dans les régions de haute résolution de la figure IV.8.

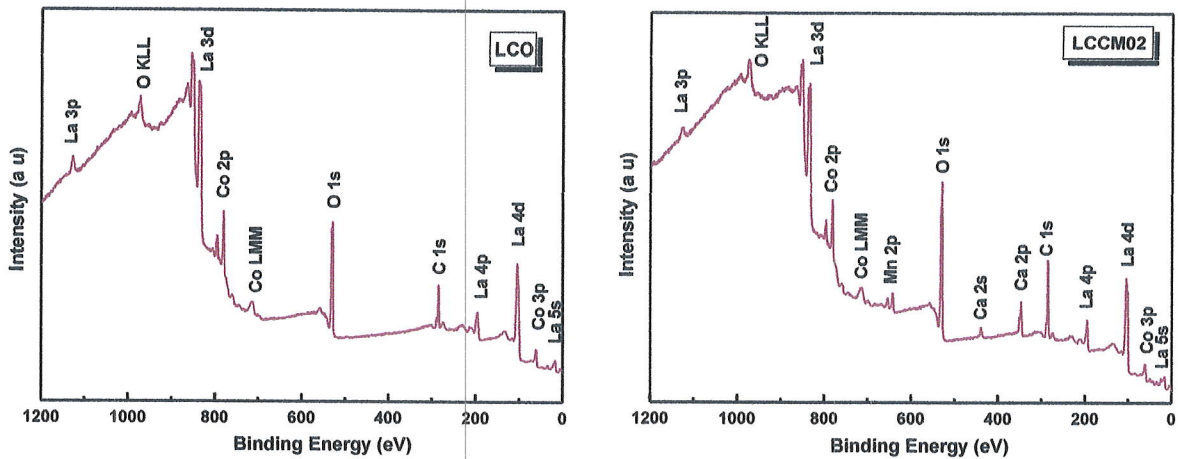


Figure IV.7 : un exemple des spectres généraux enregistrés par XPS.

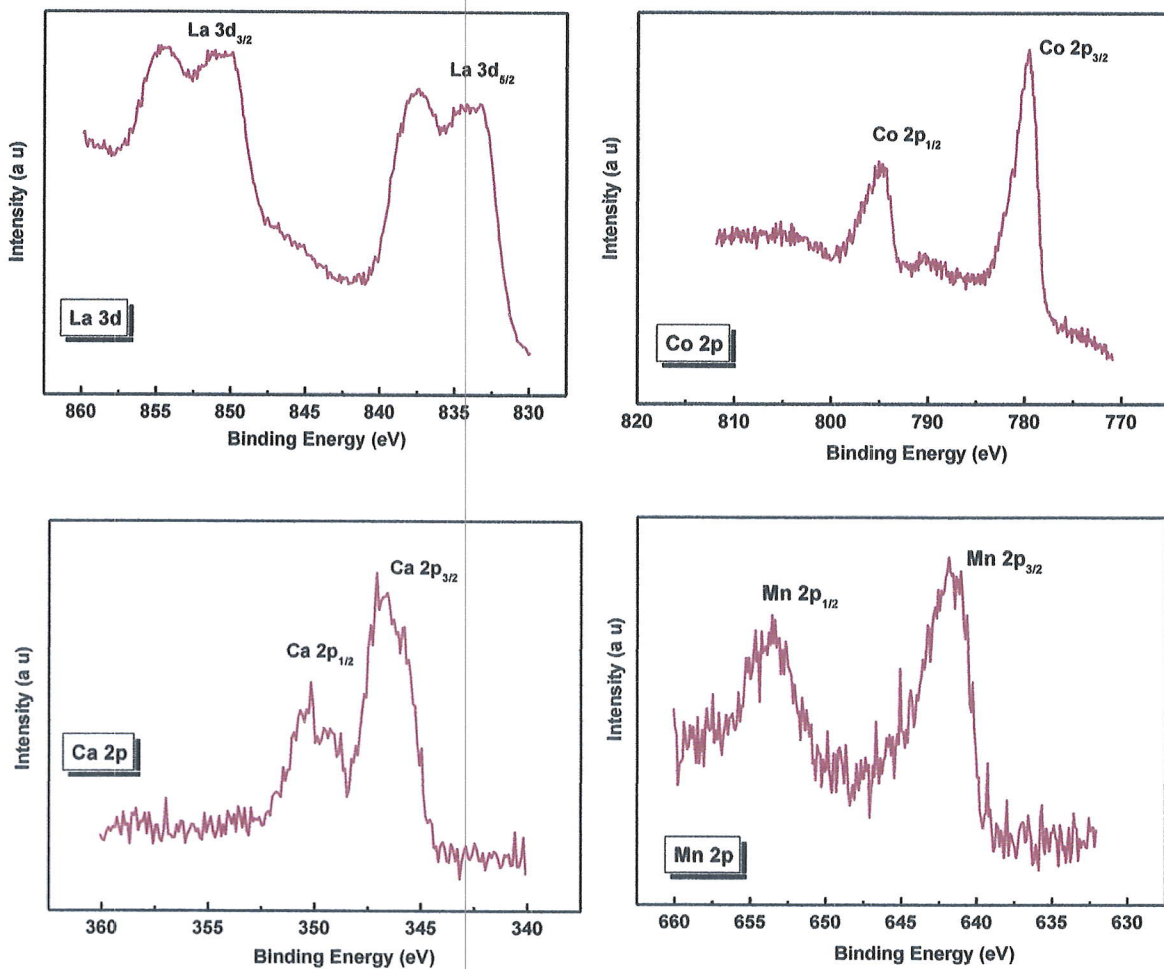


Figure IV.8 : Quelques pics des régions La 3d, Co 2p, Ca 2p et Mn 2p en montrant l'effet de l'interaction spin-orbite.

A partir des régions de haute résolution on peut faire la quantification à l'aide d'un logiciel, AVANTAGE, fourni par le constructeur de spectromètre. Les résultats de la

quantification sont récapitulé dans les tableaux IV.2 et IV.3. Dans le **tableau IV.2**, on donne les énergies des éléments à la surface des matériaux. En comparant ces valeurs avec la littérature [6,7] on peut dire que tous les éléments de la surface sont dans leurs états d'oxydation normale; La^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} et Co^{3+} .

Tableau IV.2 : Énergie de liaison (eV) des éléments à la surface des matériaux

Matériau	La 3d5	Ca 2p3	Mn 2p3	Co 2P3	O 1s
LCO	833.4			779.9	528.5
LCCO	833.9	345.4		779.6	528.6
LCMO	833.4		641.8	779.6	528.8
LCCM02	833.3	346.6	641.7	779.7	528.8
LCCM03	833.3	345.8	641.7	779.7	528.7

Dans le **tableau IV.3** nous avons pu calculer le rapport entre les différents éléments à la surface des matériaux. D'après les trois premiers rapports de ce tableau (toutes les valeurs >1), il est bien évident que le lanthane est prédominant à la surface par rapport au cobalt. Les valeurs du rapport $(\text{La}+\text{Ca})/(\text{Co}+\text{Mn})$ sont plus grandes que les valeurs de départ, ce que veut dire que la stœchiométrie de départ n'est pas respectée à la surface des matériaux. Les valeurs des rapports La/Ca et Co/Mn toujours **inférieurs** aux valeurs théoriques, à l'exception de la valeur trouvée dans le cas du matériau LCCO, cela montre aussi que le calcium et le manganèse se trouvent en quantité à la surface.

Tableau IV.3 : Rapport atomique entre les éléments de la surface des matériaux. Dans la troisième colonne le Ca se met entre parenthèse pour dire qui n'appartient pas au matériau LCMO

Matériau	$\frac{\text{La}}{\text{Co}}$	$\frac{\text{La} + \text{Ca}}{\text{Co}}$	$\frac{\text{La} + (\text{Ca})}{\text{Co} + \text{Mn}}$	$\frac{\text{La}}{\text{Ca}}$		$\frac{\text{Co}}{\text{Mn}}$	
				Exp	Théor	Exp	Théor
LCO	1.88	/	/	/	/	/	/
LCCO	1.47	1.80	/	4.40	4.00	/	/
LCMO	2.15	/	1.54	/	/	2.52	4.00
LCCM02	1.35	2.13	1.45	1.68	4	2.16	4.00
LCCM03	1.27	1.89	1.82	2.07	2.33	2.36	4.00

IV.4.1. Régions de l'oxygène O 1s

Les électrons du même niveau énergétique d'un élément particulier, situés dans des environnements différents sont observés à différentes énergies de liaison. Il a été remarqué, dans plusieurs études, que le pic d'oxygène O 1s dans les oxydes mixtes a une forme non singulier et compliquée. La situation devient plus compliqué en présence de molécules oxygénées, contaminants, comme l'humidité, le mono et dioxyde de carbone et dans certains cas des molécules organiques.

Le plus souvent et comme une approximation, l'ion oxygène est considéré comme une sphère de taille fixe [7,8], mais en réalité, quand l'ion d'oxygène est placé entre les cations de caractère covalent, la coquille d'électrons de valence se polarise et ne reste pas uniforme. La densité des électrons de valence est alors s'orienté vers l'atome le plus covalent. Étant donné que la liaison a un caractère covalent, les électrons seront partagés avec les cations. Si les cations sont ioniques, il résulte la situation inverse; autrement dit, les électrons seront maintenus plus près de l'ion oxygène (**liaison plus ionique**). Dans le premier cas, il sera un peu difficile d'arracher un électron de niveau 1s, donc l'énergie de liaison devient un plus élevé. Dans le deuxième cas, il sera facile d'arracher l'électron 1s et par conséquent **l'énergie de liaison devient faible**.

Dans notre cas, l'oxygène est placé dans un environnement de caractère ionique normal (Ca, Co et Mn) et de caractère plus ionique comme le lanthane [3]. Dans la **figure IV.9** on donne un exemple typique des pics déconvolus de la région de l'oxygène qui se décompose en cinq composantes; A, B, C, D et E. Les résultats de la déconvolution sont regroupés dans le **tableau IV.4**.

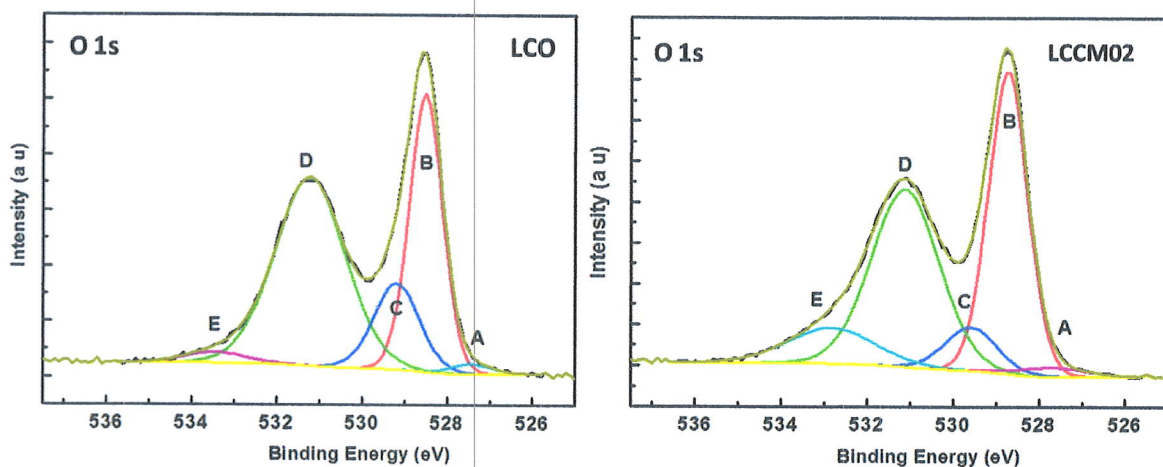


Figure IV.9 : Un exemple typique des pics déconvolus de la région de l'oxygène O 1s

Tableau IV.4 : Pics O 1s décomposé de tous les matériaux élaborés

Matériau	A	B	C	D	E
LCO	527.4 (1.5)	528.5 (33.5)	529.2 (14.3)	531.2 (48.2)	533.4 (2.4)
LCCO	527.7 (3.03)	528.5 (25.33)	529.1 (13.25)	531.1 (55.5)	533.4 (2.8)
LCMO	527.6 (1.4)	528.7 (47.0)	529.5 (8.6)	531.1 (37.4)	533.0 (5.5)
LCCM02	527.7 (2.0)	528.7 (39.8)	529.5 (7.5)	531.1 (40.3)	532.9 (10.3)
LCCM03	527.3 (1.6)	528.6 (40.7)	529.4 (9.8)	531.0 (40.5)	532.9 (7.4)

Etant donné que l'oxygène est placé dans un environnement des cations de caractère ionique, il est possible d'attribuer les pics de faible énergie de liaison (A, B et C) à l'oxygène du réseau cristallin. Les pics D peuvent être assignés aux groupements hydroxyles adsorbés à la surface [6,8] et les pics E peuvent être attribués aux molécules oxygénées de contamination comme l'eau et dioxyde de carbone.

L'analyse par XPS nous a permis de calculer le pourcentage des groupements hydroxyles adsorbés à la surface, le rapport entre l'oxygène de la composition et la somme des cations des matériaux et en fin le rapport entre l'oxygène, adsorbé à la surface, sous forme d'hydroxyles et l'oxygène de la structure. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : pourcentage des hydroxyles adsorbés à la surface, son rapport avec l'oxygène du réseau et le rapport entre ce dernier et la somme des cations des matériaux

Matériau	% [O-H]	$\frac{O_{rés}}{\sum cation}$	$\frac{O_{rés (M-OH)}}{O_{rés}}$
LCO	14.15	1.20	0.97
LCC	27.50	1.01	1.33
LCM	18.40	1.36	0.65
LCCM02	17.93	1.26	0.82
LCCM03	19.70	1.24	0.77

Il est bien évident que le matériau dopé uniquement en calcium, LCCO, possède un pourcentage des hydroxyles (27.50 %) et un rapport entre les hydroxyles et l'oxygène du réseau (1.33) supérieurs des autres matériaux. D'autre part, le rapport entre l'oxygène du réseau et la somme des cations permet aussi de prendre une idée sur le caractère ionique de la surface des matériaux. Les résultats ainsi obtenus (> 1) montrent que les surfaces des

matériaux possèdent un caractère assez anionique sauf, le matériau dopé uniquement en Ca dont sa surface est presque neutre (1.01).

IV.5. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'un des avantages de la spectroscopie d'impédance électrochimique est le fait que le phénomène de transfert de charge qui se déroule à l'interface électrode/solution et les phénomènes de transport de matière peuvent être traité comme un circuit électrique équivalent. Aussi elle permet l'étude des processus rapides qui donnent des réponses aux fréquences élevées et des processus lents qui donnent des réponses aux basses fréquences. Ainsi, il est possible de séparer les différents processus des plus rapides aux plus lents qui se passent dans un système électrochimique et de mieux comprendre ce dernier.

Dans ce qui suit nous allons présenter les résultats obtenues lors des mesures d'impédance effectuées pour tous les matériaux élaborés, les diagrammes obtenus sont enregistré pour un potentiel de polarisation de -0.5 V à différentes vitesse de rotation, le domaine des fréquences s'étend de 10^6 Hz à 10^{-1} Hz, avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude. Les figures : IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 représentent successivement l'évolution de diagramme de Nyquist des matériau LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène.

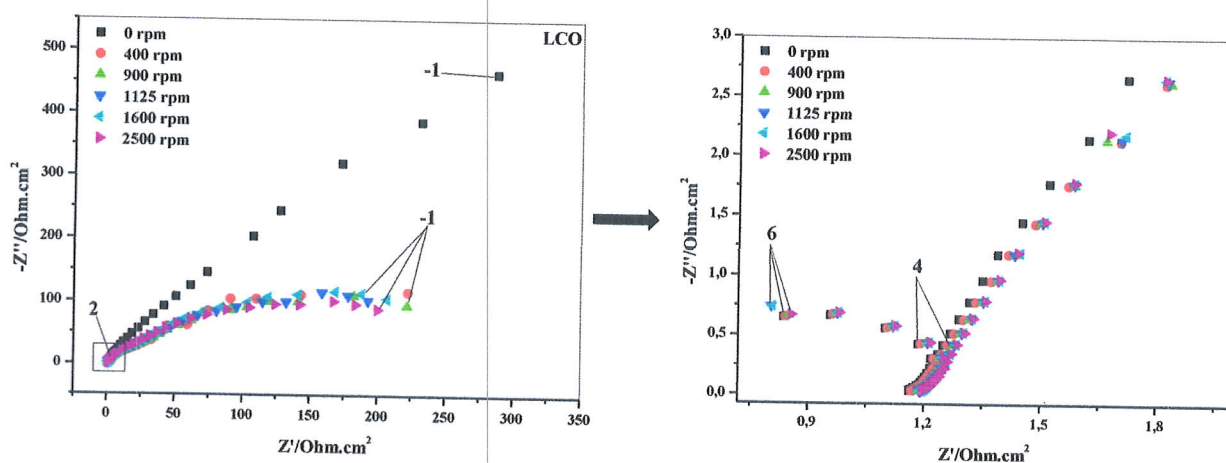


Figure IV.10 : L'évolution des diagrammes de Nyquist du matériau LCO en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

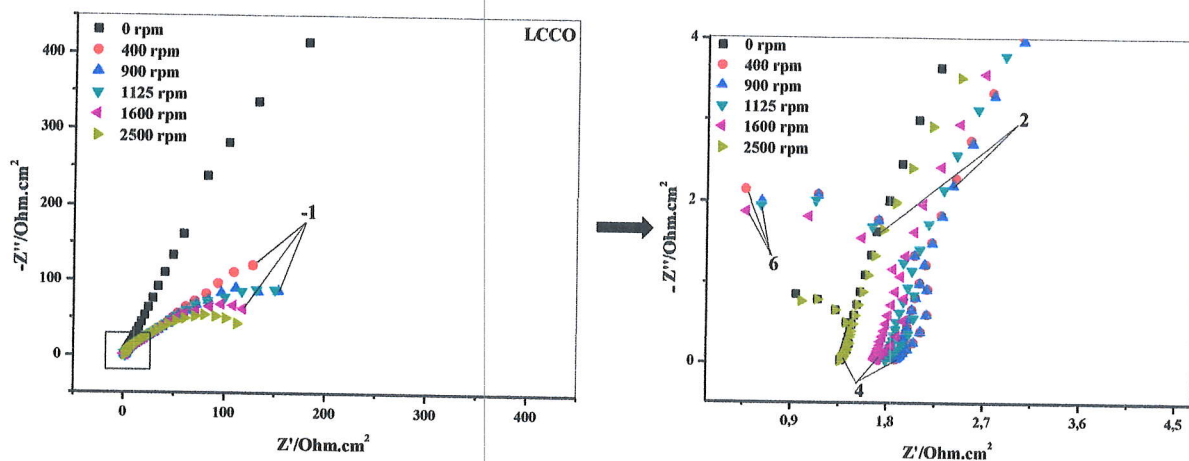


Figure IV.11: L'évolution des diagrammes de Nyquist du matériau LCCO en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

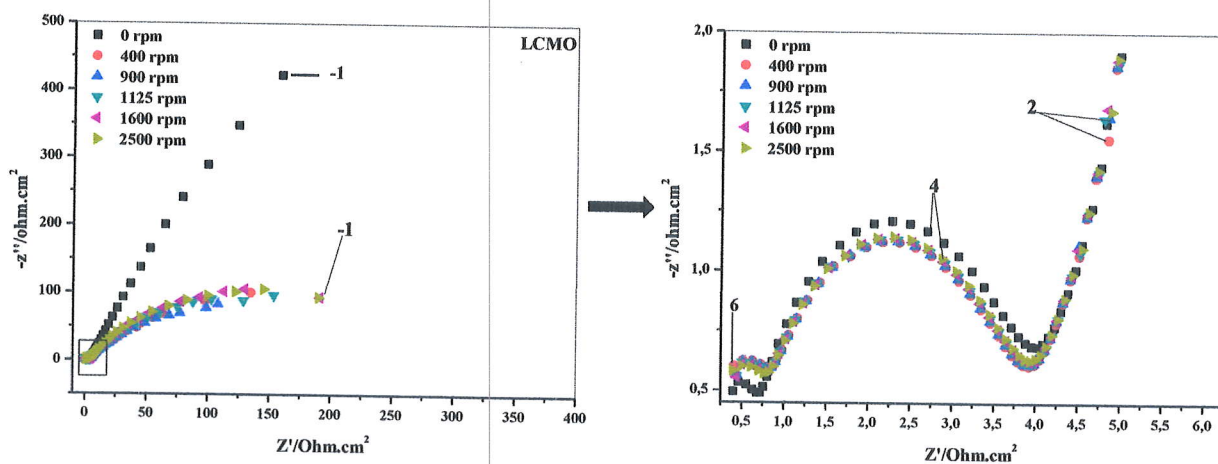


Figure IV.12: L'évolution des diagrammes de Nyquist du matériau LCMO en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

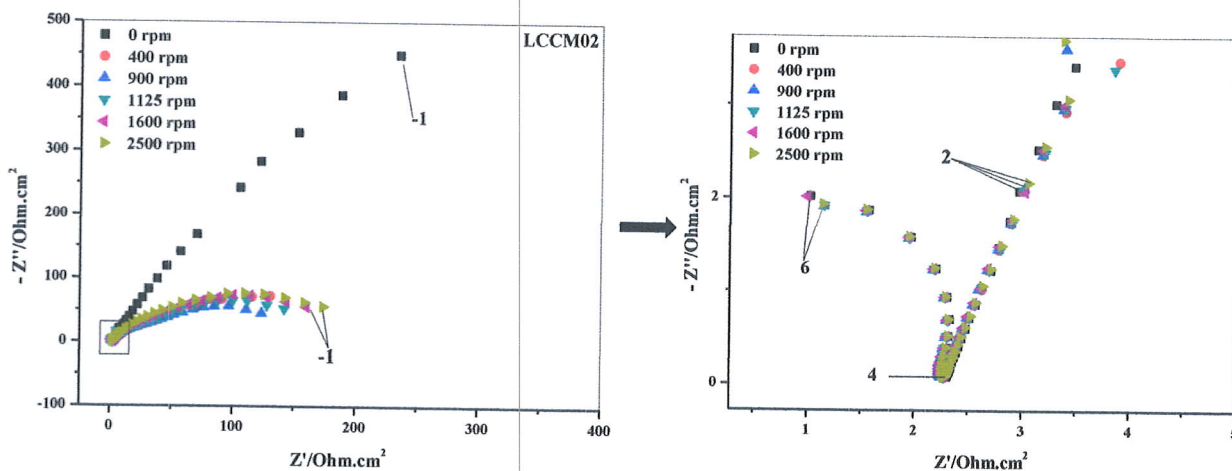


Figure IV.13: L'évolution des diagrammes de Nyquist du matériau LCCM02 en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

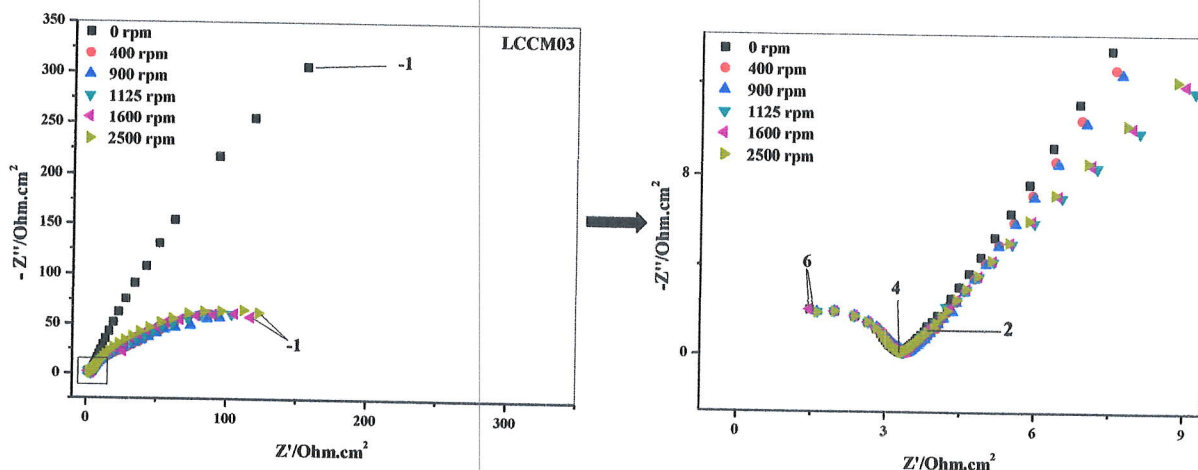


Figure IV.14: L'évolution des diagrammes de Nyquist du matériau LCCM03 en fonction de la vitesse de rotation dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

La figure IV.15 représente les diagrammes de Nyquist pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 à 2500 rpm dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée par oxygène.

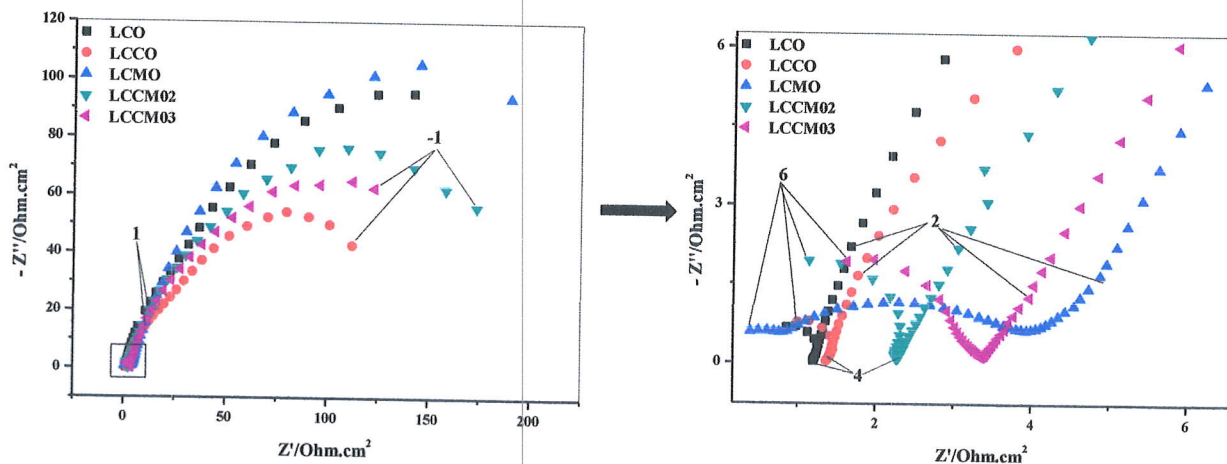


Figure IV.15: Diagrammes de Nyquist pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 à 2500 rpm dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

Les diagrammes enregistrés ont presque la même allure générale. On peut voir l'apparition de trois demi-cercles. Dans le domaine des hautes fréquences (10^{+6} - 10^{+4}) Hz, on observe un demi-cercle, ce dernier est la réponse de l'électrolyte. Par contre dans les domaines des moyennes fréquences (10^{+4} - 10^{+2}) Hz, un demi-cercle est observé, cette réponse est attribuée à l'électrode (la résistance de transfert de charge). Dans le domaine des basses fréquences entre (10^{+4} - 10^{-1}) Hz, on observe un demi-cercle caractérisant la diffusion des molécules d'oxygène vers la surface de l'électrode.

Pour les oxydes LCO, LCCM02 et LCCM03, on voit bien que la résistance de l'électrolyte et celle qui correspond au phénomène de transfert de charge ne varient pas avec l'augmentation de la vitesse de rotation, on peut conclure qu'il se produit un équilibre entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption des ions hydroxyles à la surface de l'électrode.

Pour le matériau LCCO, on voit que l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une diminution de la résistance de l'électrolyte et celle de l'électrode (la résistance de diffusion plus la résistance de transfert de charge), la diminution de la résistance correspondante au phénomène de diffusion des espèces électroactives (l'oxygène) à la surface de l'électrode, on peut expliquer cette constatation par l'amélioration de diffusion des molécules d'oxygène vers l'interface électrode/électrolyte. La grande affinité de ce matériau vers l'adsorption des ions hydroxyles (OH^-) peut-être l'origine de ce résultat. Cette constatation est supportée par les résultats de l'XPS dont le taux d'hydroxyles, $O_{\text{ads(M-OH)}}/O_{\text{rés}}$, et les cations sont plus importants dans ce matériau par rapport aux autres matériaux.

Concernant le matériau LCMO, la remarque **frappante** c'est l'apparition d'un demi-cercle après le demi-cercle caractéristique de l'électrolyte qui a une résistance très faible. C'est un **nouveau phénomène observé**.

IV.6. Etude par voltampérométrie à balayage linéaire (étude potentiodynamique)

Les courbes de polarisation ont été enregistrées par la technique de variation linéaire du potentiel (figure IV.16), avec une vitesse de balayage 5 mV.s^{-1} et dans une région de potentiel comprise entre 0.2 V et -0.9 V dans une solution de 0.5 M d'hydroxyde de sodium (NaOH). Différentes vitesses de rotations ($400, 900, 1125, 1600$ et 2500 rpm) ont été considérées pour chaque matériau déposé sur le carbone vitreux.

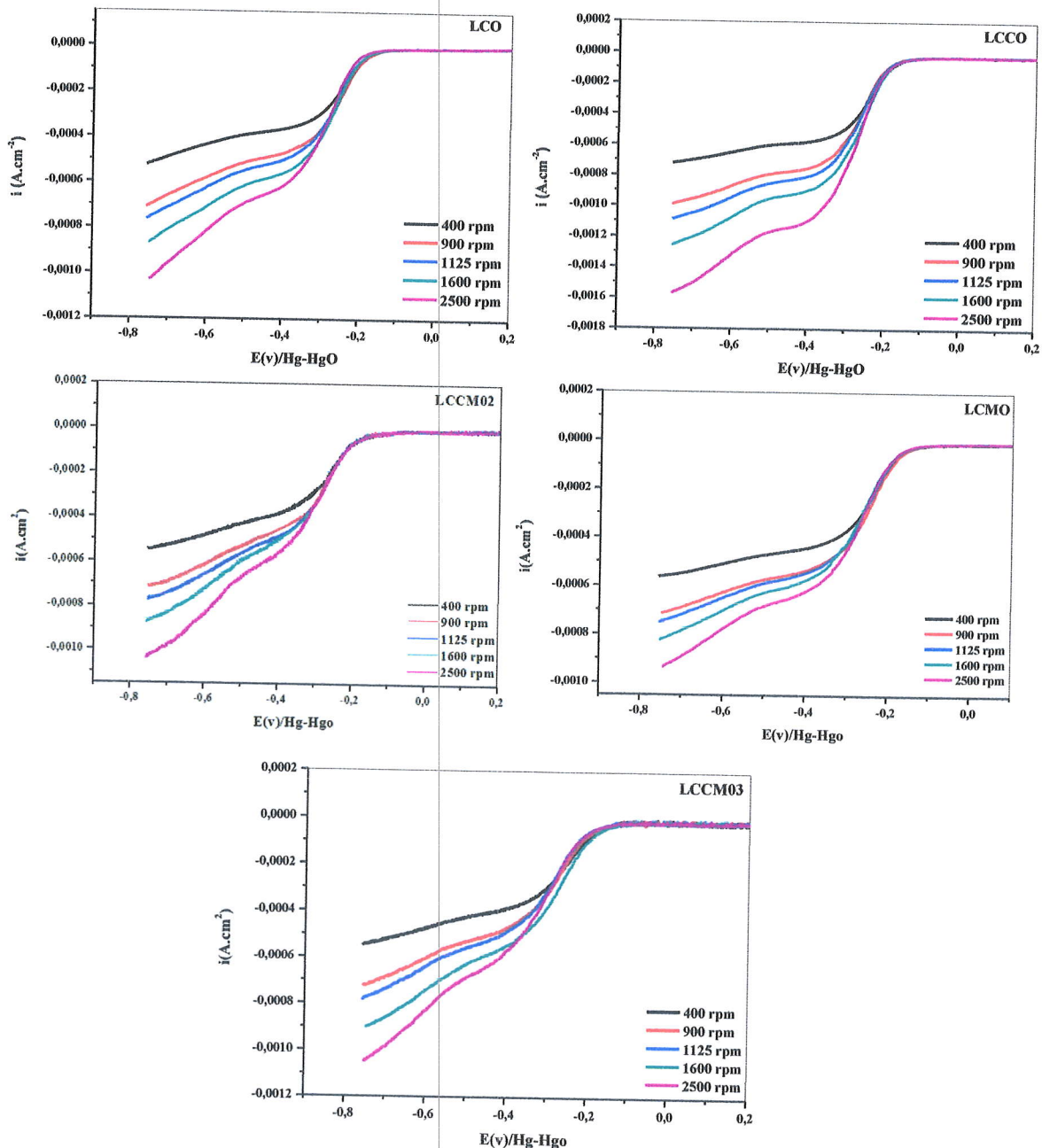


Figure IV.16: Voltampérogrammes $i = f(E)$ pour les oxydes LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 pour différentes vitesses de rotation

D'après les courbes de polarisations obtenues, on voit que deux vagues sont clairement visibles. Elles correspondent à la réaction de réduction de l'oxygène en 2 étapes (par $2 e^-$ dans chaque étape), avec formation d'ion hydroperoxyde HO_2^- comme intermédiaire réactionnel.

On voit bien que le courant mesuré varie linéairement avec l'augmentation de la vitesse de rotation, ce qui conduit à une augmentation de la diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode en favorisant ainsi la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, on constate que la plus grande valeur du courant limite est enregistrée dans le cas du matériau LCCO, donc on peut conclure que le courant limite augmente avec le nombre de groupement hydroxyles adsorbés à la surface du matériau.

On constate une variation du courant enregistré vers $E \text{ (V/Hg-HgO)} = -0.28$, Cette variation est correspondante à une réaction de transfert de charge (l'oxygène se réduit en peroxyde HO_2^- selon l'équation) :



En outre, on remarque que l'amplitude de cette vague varie aussi d'un catalyseur à l'autre selon la valeur du courant cela est peut être expliqué par le changement des propriétés catalytiques des matériaux étudiés vis-à-vis la réaction de transfert de charge.

Après la première vague, Le courant limite de diffusion prend sa place dans ce domaine de potentiel, ce courant s'établit lorsque la vitesse de diffusion devient très lente par rapport à la vitesse de transfert de charge.

Vers $E \text{ (V/Hg-HgO)} = -0.5$, on constate une deuxième variation du courant enregistré, cette variation est correspondante à une réaction de transfert de charge (l'ion hydroperoxyde HO_2^- se réduit en ions hydroxyles OH^-) selon l'équation :



Pour la vitesse de rotation 2500 rpm, nous allons faire une superposition des courbes de polarisations de tous les matériaux étudiés (figure IV.17).

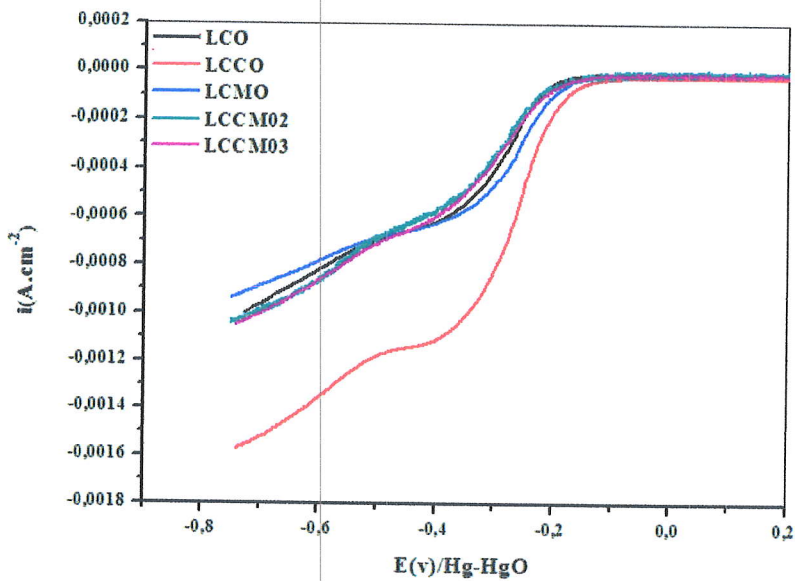


Figure IV.17 : Voltampéogrammes $i = f(E)$ pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03 à 2500 rpm

On remarque que l'efficacité des matériaux vis à vis la réaction de réduction de l'oxygène se fait comme suit selon la valeur de la densité de courant enregistré:

$$\text{LCCO} > \text{LCCM03} > \text{LCCM02} > \text{LCO} > \text{LCMO}$$

Le tracé des courbes Kouteckey-Levich correspondant aux voltampéogrammes précédents nous confirme le mécanisme de réduction de l'oxygène. Ce tracé se fait d'après la relation :

$$1/i = 1/i_k + 1/B\omega^{1/2} \dots\dots\dots(\text{IV.3})$$

La valeur théorique de la pente B est calculée selon la relation :

$$B = 0,62 n f C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \dots\dots\dots(\text{IV.4})$$

Tel que :

n : le nombre d'électron (transféré par molécule d'Oxygène)

F : la constante de faraday (96500 C.mol^{-1})

C_{O₂} : la concentration s'oxygène dans 0.5 M NaOH ($0.843.10^{-6} \text{ mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$)

D_{O₂} : le coefficient de diffusion de l'oxygène ($1.43.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)

ν: (viscosité cinématique) de la solution de 0.5 M NaOH ($9.784.10^{-3}$).

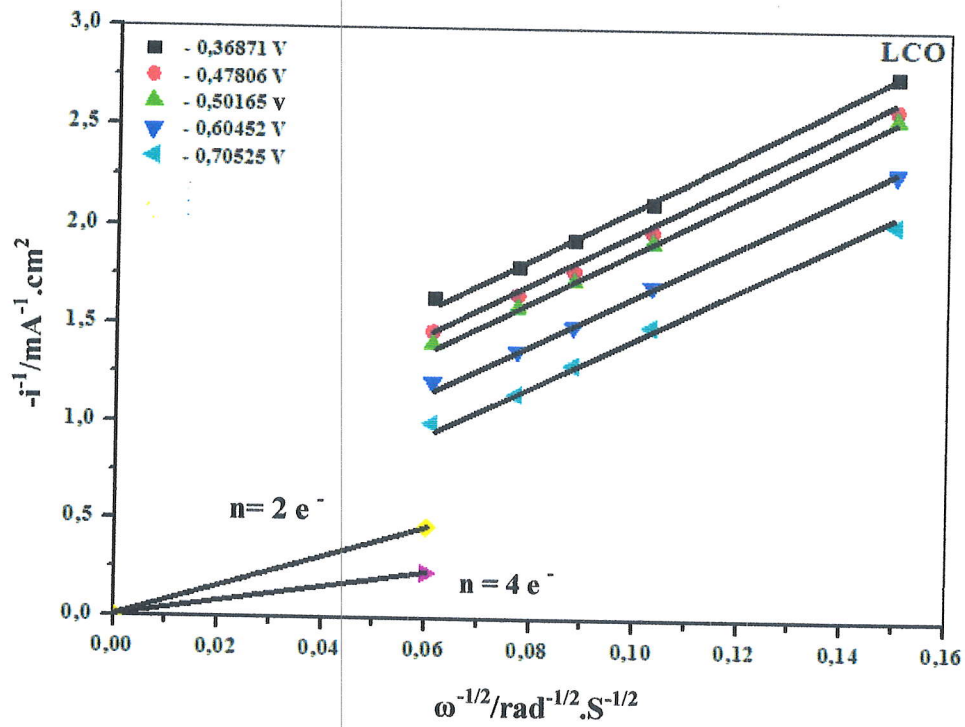


Figure IV.18 : Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

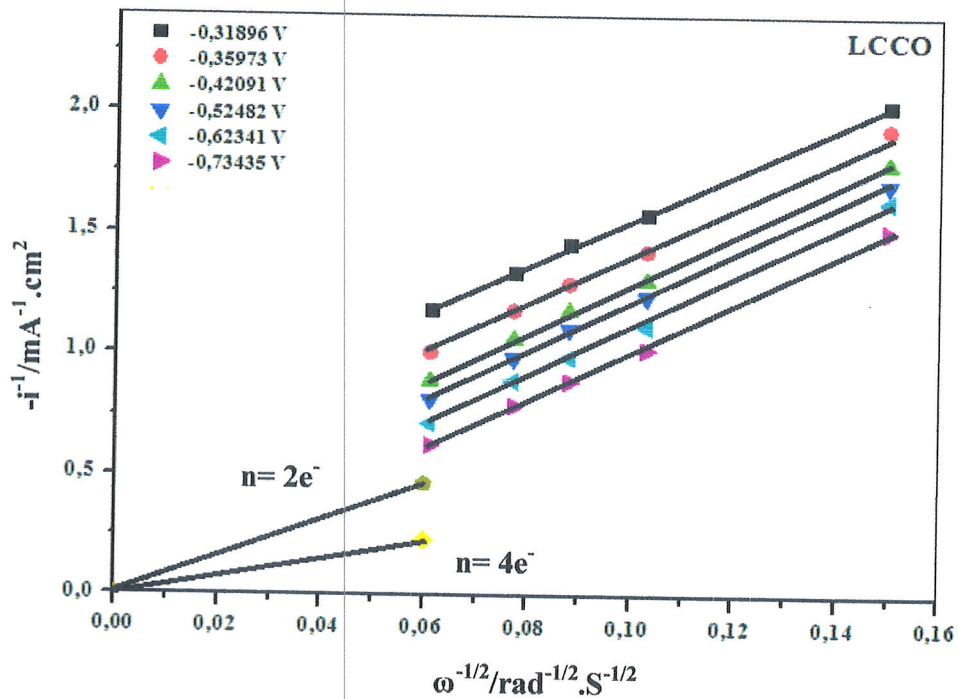


Figure IV.19 : Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

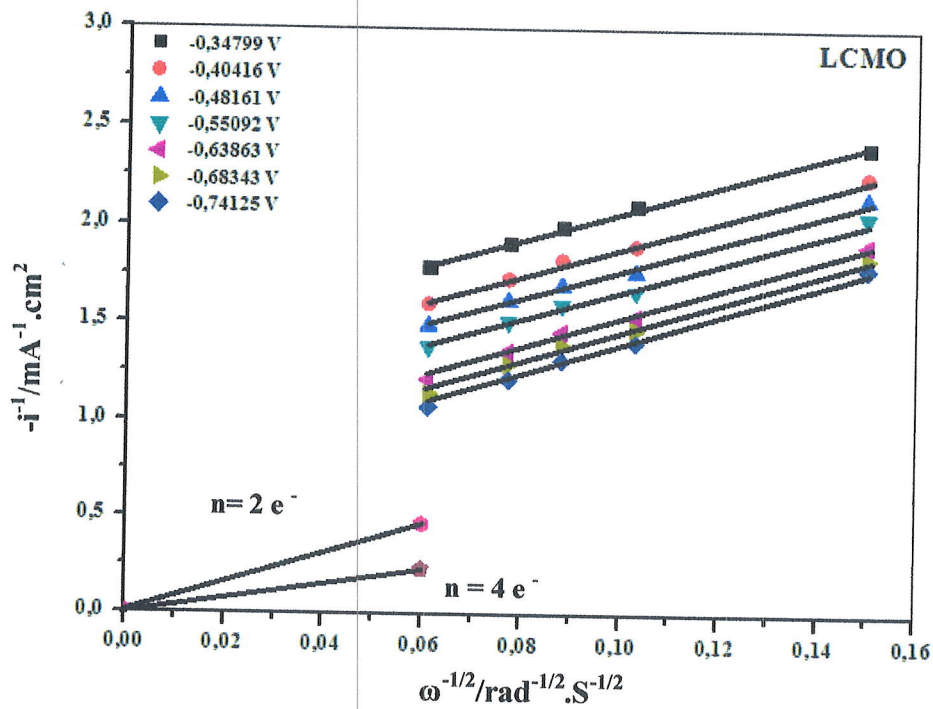


Figure IV.20 : Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCMO dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

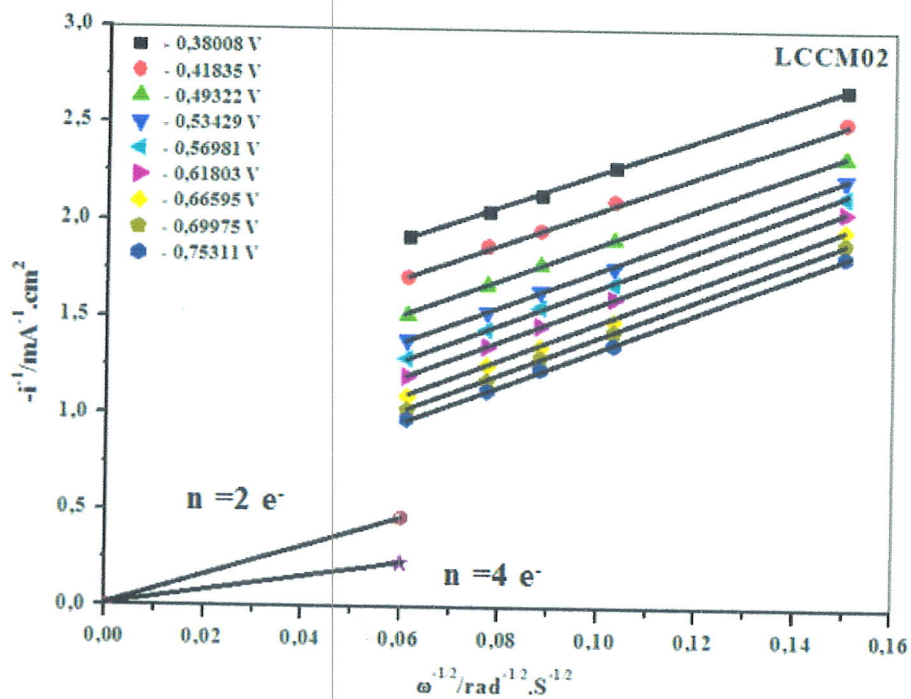


Figure IV.21 : Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCM02 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée par oxygène

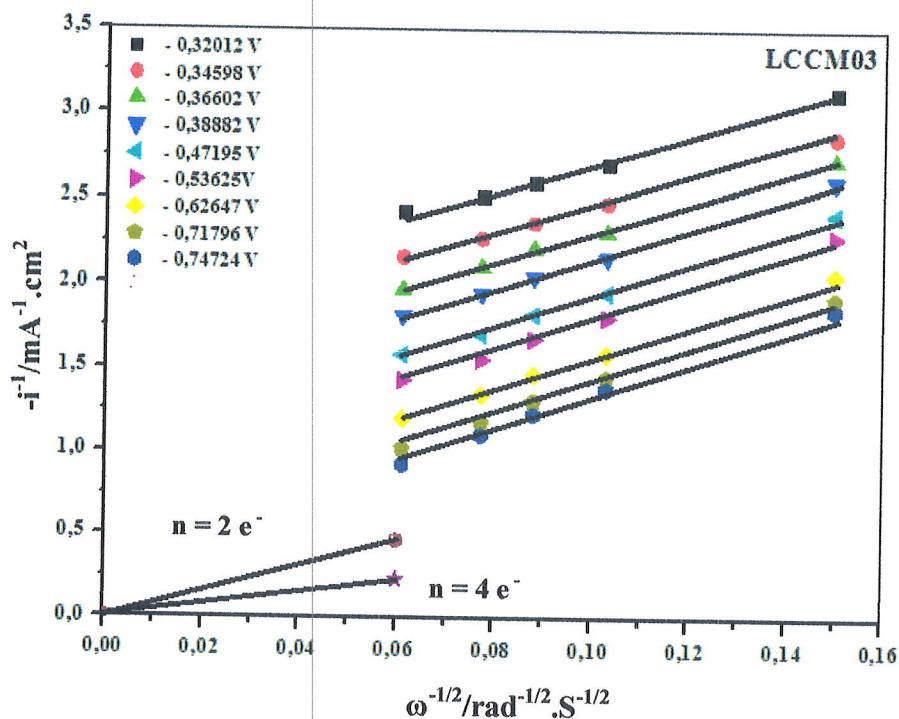


Figure IV.22 : Courbes de Koutecky- Levich pour le matériau LCCM03 dans une solution de NaOH (0.5 M) saturée en oxygène

Les points des courbes de Koutecky- Levich sont bien alignés ils montrent une relation linéaire et parallèle à différentes valeurs de potentiels indiquant une cinétique de premier ordre pour la réduction de l'oxygène moléculaire. Les lignes droites marquées de symboles représentent les données expérimentales, alors que les deux lignes en trait plein à l'origine, $n = 2 e^-$ et $n = 4 e^-$ indiquant le tracé théorique pour la réaction de réduction de l'oxygène par deux ou quatre électrons, sont tracées à partir des valeurs de B, le calcul est effectué à partir des données de la littérature indiqués précédemment.

En accord avec les résultats des voltampérogrammes, on constate que la réaction de réduction d'oxygène se déroule en deux étapes dans tous les matériaux élaborés. En mettant en jeu **deux électrons** pour chaque étape cinétique, l'interaction entre le cobalt et l'oxygène se fait dans une position d'extrémité (axiale) entre l'orbital n interactif de l' O_2 et les orbitales d_z^2 du Cobalt (model de Pauling), par conséquent, **le cobalt favorise un mécanisme en deux étapes** [9].

Comme il a été mentionné dans le chapitre I, selon Yeager, la vitesse de désorption de l'ion peroxyde O_2^{2-} influe sur le mécanisme de la RRO, dans notre cas, la vitesse de désorption de l'ion peroxyde O_2^{2-} formé est élevée, donc la réaction de réduction de l'oxygène se fait **en deux étapes** [10].

Pour tous les matériaux élaborés, les molécules d'oxygène sont **faiblement liées** à leur surface, dans ce cas la molécule d'oxygène accepte un minimum des électrons ce qui conduit à la formation d'**ion peroxyde** O_2^{2-} qui ensuite réagit avec les molécules d'eau pour former l'**ion hydroperoxyde** HO_2^- en favorisant ainsi un mécanisme **en deux étapes** [11].

IV.7. Etude par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes obtenues à différentes vitesse de balayage (5mV, 25 mV, 50 mV, 75 mV et 100 mV) ont tous la même allure représentée dans la **figure IV.23**.

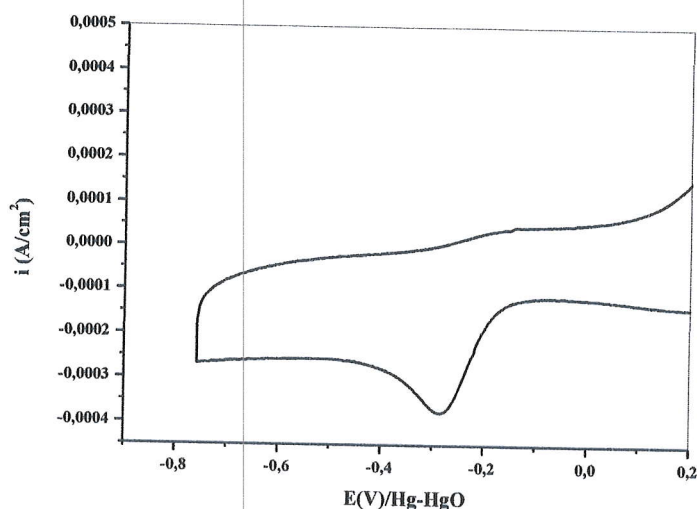


Figure IV.23 : Voltampérogramme enregistré pour le matériau LCCO dans NaOH (0.5M) à $V = 25 \text{ mV/s}$.

Pour une meilleure comparaison des résultats obtenus on a fait la superposition des voltampérogrammes pour différentes vitesses de balayage (**figure IV.24**):

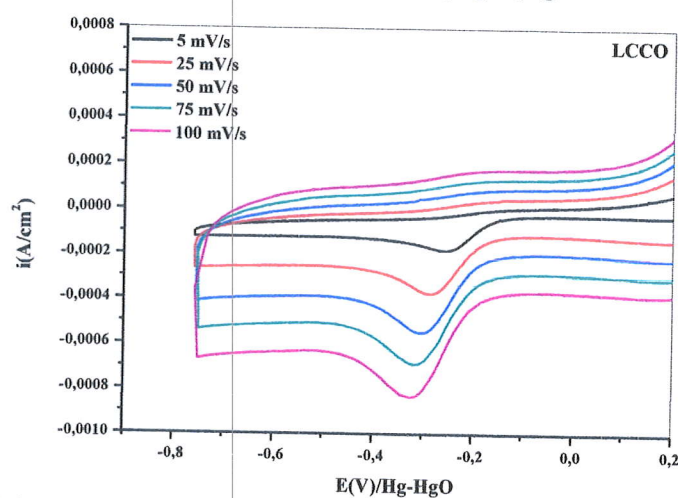


Figure IV.24 : Voltampérogrammes enregistrés pour le matériau LCCO dans NaOH(0.5M) pour différentes vitesses de balayage

D'après la figure, on voit que l'augmentation de la vitesse de balayage fait augmenter

le courant de pic cathodique.

Afin de déterminer l'étape limitante et le mécanisme réactionnel à l'interface électrode/électrolyte, on a étudié la variation de la densité de courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage d'une part (figure IV.25), et la variation du potentiel du pic en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage d'autre part (figure IV.26).

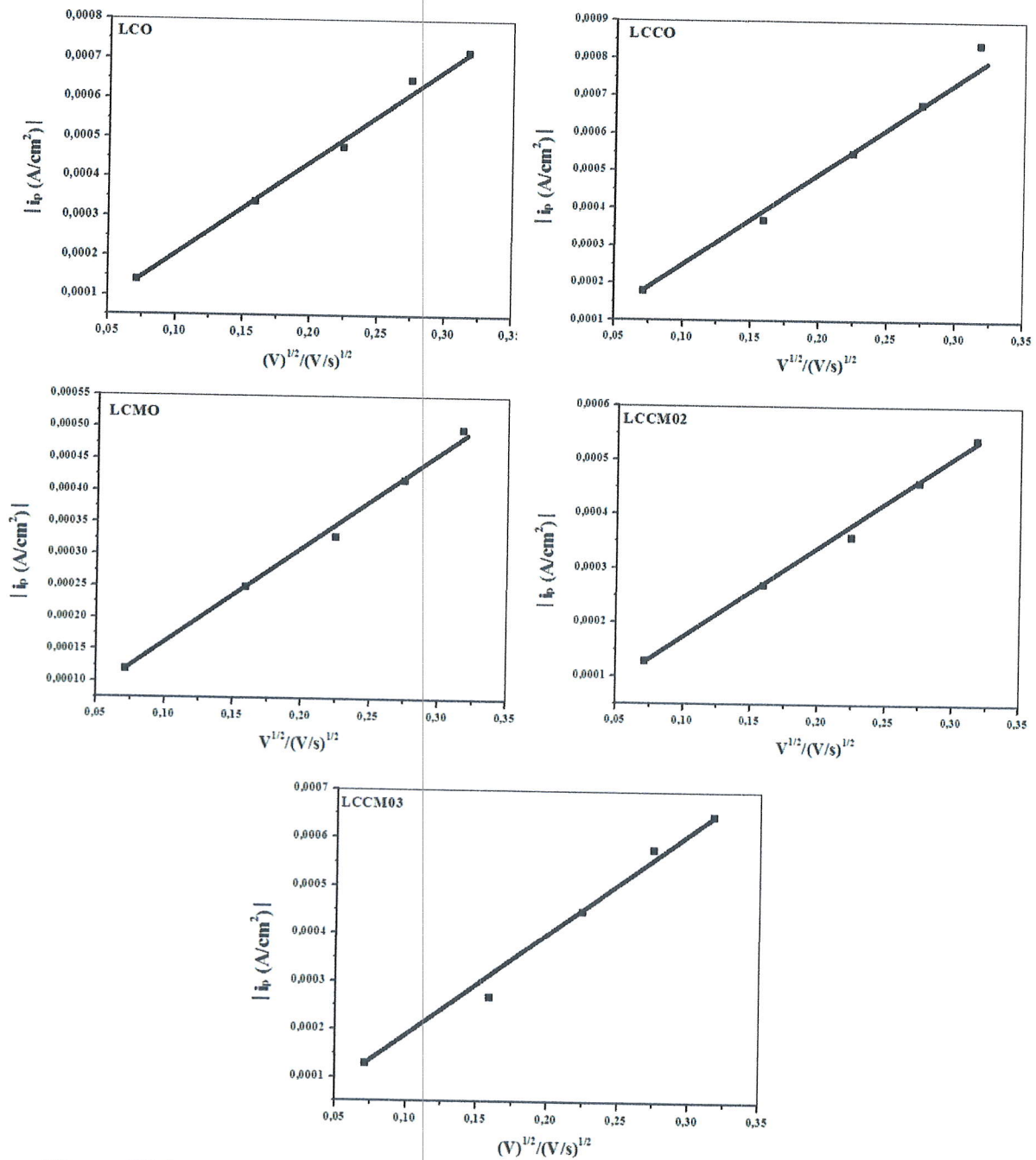


Figure IV.25 : Variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03

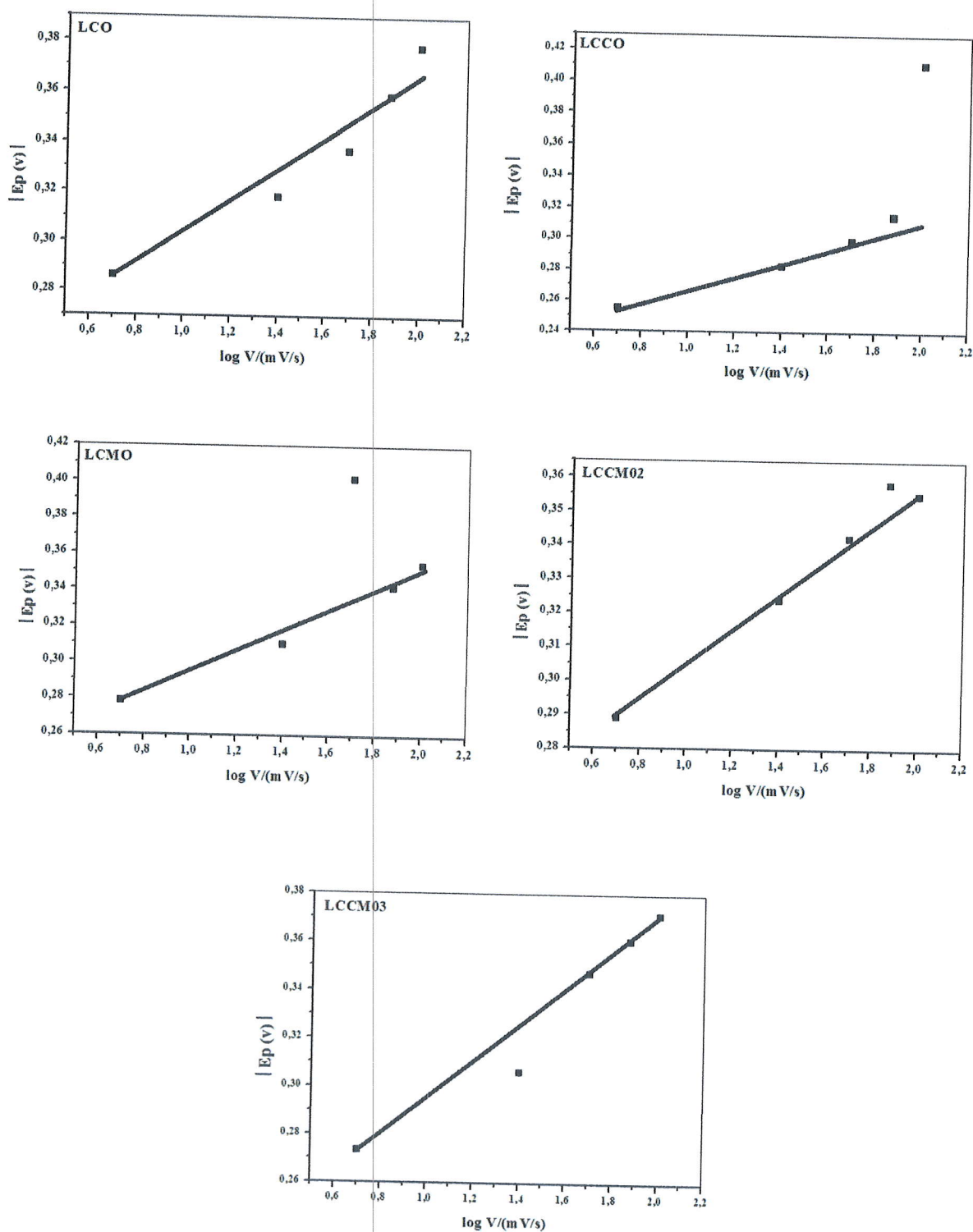


Figure IV.26 : Variation du potentiel de pic en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage pour les matériaux LCO, LCCO, LCMO, LCCM02 et LCCM03

Le tracé de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les différents matériaux élaborés conduit à l'obtention des droites ce qui montre que la réaction de réduction d'oxygène est **régie par un phénomène de diffusion**. En outre, le tracé du potentiel de pic en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage conduit aussi à des droites de pente différente de zéro, ce qui confirme qu'il s'agit d'un **transfert de charge lent**. Aussi, on peut voir que la réaction de réduction d'oxygène est beaucoup plus active dans le cas du matériau **LCCO**, ceci est confirmé par les valeurs de courant de pics comparées avec celles trouvées dans les autres matériaux.

Références

- [1] R.D.Shannon. *Acta Cryst. A*, 32 (1976) 751-130.
- [2] J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, Z. Wu, *Appl. Catalysis B: Envir.* 172–173 (2015) 18–26.
- [3] V. Kumar, R. Kumar, D. K. Shukla, Sanjeev Gautam, Keun Hwa Chae, R. Kumar, *Journal of Applied Physics* 114, 073704 (2013)
- [4] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentals modernes*. DUNOD (2004).
- [5] F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben (Ed.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992).
- [6] T.L. Barr, *Modern ESCA, The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Boca Raton: CRC Press (1994).
- [7] D. A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 504–507.
- [8] S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Šliužienė, B.A. Orlowski, V. Osinniy, W. Drube, *J. Alloy. Compound.* 423 (2006) 107–111.
- [9] M. Cheriti, A. Kahoul. Double perovskite oxides Sr_2MMoO_6 ($M = Fe$ and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium. *Materials Research Bulletin* 47 (2012).
- [10] Yeager, E., *Electroch. Acta* 29 (1984) 1527-1537.
- [11] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York (1992).



Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation physicochimique des oxydes pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, puis on a étudié l'efficacité de ces oxydes vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène.

Le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le calcium et le cobalt par le manganèse dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ sur les caractéristiques structurales de la pérovskite et par conséquent sur l'effet électro-catalytique de ces matériaux.

Les oxydes de formule $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ont été caractérisés par plusieurs techniques physicochimiques tel que DRX, MEB, IR et XPS, et des techniques électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique, la voltampérométrie linéaire et la spectroscopie d'impédance.

L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier les phases du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ à une température de calcination 700°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a , b , c obtenues ont été proche à ceux cités dans la littérature [1,2].

Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ont montré, à la température de 700°C , la disparition des bandes caractéristique à la phase organique.

La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB), Les micrographies MEB de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ après calcination a montré la microstructure des échantillons, les poudres sont partiellement agglomérées.

L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis -à -vis la réaction de réduction de l'oxygène dans un milieu alcalin a montré que la densité de courant cathodique est d'autant plus grande dans le matériau LCCO. Par contre, on constate que le dopage par le manganèse n'a pas amélioré les propriétés catalytiques du matériau LCO vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène.

D'après les résultats obtenus, on a constaté que l'utilisation du cobalt comme un métal de transition dans la structure étudiée a donné une réduction de l'oxygène en deux étapes avec formation d'un intermédiaire réactionnel, quel que soit le site du dopage.

On peut conclure que l'étude d'un système électrochimique est assez compliqué car plusieurs facteurs peuvent influencer sur le rendement des réactions électrochimique étudié, Les

recherches continuent toujours afin de trouver des électro-catalyseurs qui donnent un bon rendement vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène (réduction en une seule étape) afin d'éviter la formation des ions hydroperoxydes HO_2^- qui cause la dégradation de la pile et aussi pour but de pouvoir remplacer les matériaux précieux comme le platine et l'or, ceci a une grande importance surtout dans le domaine des piles à combustible.

Références

- [1] J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, Z. Wu, *Appl. Catalysis B: Envir.* 172–173 (2015) 18–26.
- [2] V. Kumar, R. Kumar, D. K. Shukla, Sanjeev Gautam, Keun Hwa Chae, R. Kumar, *Journal of Applied Physics* 114, 073704 (2013).

Résumé :

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) a été étudiée sur une famille de matériaux de type pérovskite dopés et non dopés de formule générales $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ (synthétisés par la méthode de Pichini) dans une solution de NaOH (0.5 M) à 25 °C avec une électrode à disque tournant. La caractérisation par DRX, MEB a été réalisée pour analyser la phase cristalline de ces matériaux et la morphologie des grains, l'XPS est utilisé pour évoluer l'état de surface de ces matériaux. Les techniques électrochimiques utilisées pour cette étude sont : la voltampérométrie linéaire, la spectroscopie d'impédance et la voltampérométrie cyclique. Les oxydes $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ et le carbone (Vulcan XC-72) ont été mélangés et déposés en une couche mince sur un substrat de carbone vitreux. A température ambiante, les résultats ont montrés que le matériau $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ avait une activité électrocatalytique relativement élevée pour la réduction d' O_2 , ce résultat était supporté par les mesures obtenues par spectroscopie d'impédance. La voltampérométrie cyclique a permis de déterminer que le système est régié par la diffusion.

Abstract :

The reaction of oxygen reduction (ORR) was studied on a family of doped and undoped perovskite materials type with general formula $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ (synthesized by Pichini method) in a solution of NaOH (0.5 M) at 25 °C with a rotating disk electrode. Characterization by XRD, SEM was performed to analyze the crystalline phase of these materials and the grain morphology, XPS is used to study the surface state of those materials. Electrochemical techniques used in this study are: the linear voltammetry, impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ oxides and carbon (Vulcan XC-72) was mixed and deposited in a thin layer on a glassy carbon substrate. At room temperature, the results showed that the material $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ had a relatively high electrocatalytic activity for the reduction of O_2 , this result was supported by the measurements obtained by impedance spectroscopy. Cyclic voltammetry was used to determine that the system is governed by diffusion.

ملخص:

لقد تمت دراسة تفاعل ارجاع الاكسجين على عائلة من المواد الملقمة و غير الملقمة ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ و المحضرة بطريقة بيكيني في محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي 0.5 مول/ل وفي درجة 25 م° و الكترود ذو قرص متحرك لقد تمت دراسة التركيب البلوري باستعمال تقنية الاشعة السينية (DRX) والمظهر باستعمال التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). الطرق الكهروكيميائية المستعملة في هذه الدراسة هي الكمون الحركي و الممانعة الطيفية و الكمون الحلقى. المحفزات الكهروكيميائية المصنعة بمواد الاكاسيد المحظرة و الكربون الناقل تم مزجهم و وضع طبقة رقيقة على سطح الكربون الزجاجي، بينت النتائج ان الاكسيد $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ أظهر فعالية عالية اتجاه تفاعل ارجاع الاكسجين و الذي يتوافق مع النتائج المتحصل عليها بواسطة الممانعة الطيفية في تيار متناوب، سمحت تقنية الكمون الحلقى بالتوصل الي ان النظام الكهروكيميائي تتحكم فيه ظاهرة الإنتشار.

