

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie industrielle  
Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية  
المرجع: .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Chimie industrielle**

**Spécialité (Option) : Génie chimique**

**Synthèse et propriétés électrochimique du système**  
 **$La_{1-x}M_xAlO_3$  M : (Sr,Ca)**

Présentée par :  
**Abderezak Guemache**

Soutenue publiquement le 27 / 04 / 2017

**Devant le jury composé de :**

Mr.Barkat Djamel	Professeur	Président	Université de Biskra
Mr.Omari Mahmoud	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Mr.Bouguattoucha Abdellah	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Sétif
Mr.Chebli Derradji	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Sétif
Mr.Bouznit yazid	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de M'sila

## Résumé

Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet de la substitution du strontium sur les propriétés de l'oxyde mixte  $\text{LaAlO}_3$ . Des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) ont été obtenus par co-précipitation. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par spectroscopie infrarouge et par diffraction aux rayons X, l'analyse par B.E.T a montré que la surface spécifique possède une large distribution des diamètres des pores. Les clichés du microscope à balayage électronique M.E.B proclament l'agglomération. Des méthodes de mesures électrochimiques et catalytiques dévoilent que les électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) et les poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) présentent une meilleure activité électrochimique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène et une excellente activité électro catalytique vis-à-vis a la réaction d'oxydation du méthane.

**Mots clés :** Pérovskite, Co-précipitation, Diffraction des Rayons X, Activité électrochimique et catalytique

## Abstract

In this work we come to study the effect of the substitution of strontium on the properties of the  $\text{LaAlO}_3$  mixed oxide.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  compounds ( $0 < x < 0.3$ ) were obtained by co-precipitation. Perovskite structure of these compounds was confirmed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction, analysis B.E.T showed that the specific surface area has a wide distribution of pore diameters. The micrographs of electronic scanning microscope M.E.B proclaim agglomeration. Methods of electrochemical and catalytic measurements reveal that  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  electrodes ( $0 < x < 0.3$ ) and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  powders ( $0 < x < 0.3$ ) exhibit better electrochemical activity against reduction reactions and of oxygen evolution and excellent electrocatalytic activity against to the oxidation reaction of methane

**Keywords:** Pérovskite, Co-précipitation, X-ray diffraction, Electrochemical-Electrocatalytic

## ملخص

في هذا العمل نأتي إلى دراسة تأثير إحلال السترونتيوم على الخصائص المختلفة لأكسيد  $\text{LaAlO}_3$ . من المركبات  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) تم الحصول عليها عن طريق الترسيب. خاصيات هذه المركبات أكدت بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية، وأظهرت التحليل B.E.T أن المساحة محددة لديها توزيع واسعة الأقطار و الصور من المسح للمجهر الإلكتروني M.E.B ميزة هذا التكتل. طرق القياسات الكهروكيميائية و الحافزة تكشف عن أن أقطاب  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) و مساحيق  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) يعرضان أفضل النشاط الكهروكيميائية بالنسبة لردود الفعل لتخفيض و التطور الأكسجين والنشاط الممتاز بالنسبة للتفاعل أكسدة الميثان.

**الكلمات المفتاحية:** الأكاسيد المختلطة، التفاعل في حالة الترسيب، الأشعة السينية، تفاعل الكهروكيميائية، تفاعل الحافز

## *Dédicace*

*A la mémoire de ma mère*

*A la mémoire de mon père*

*A mes frères et mes sœurs*

*A ma femme*

*A mes enfants*

*\*Aya*

*\*Acil*

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au laboratoire de département de chimie industrielle de l'université de Biskra et au laboratoire de chimie des matériaux université elmanar en Tunisie*

*Je remercie vivement le professeur **Omari Mahmoud**, directeur de thèse, pour ces précieux conseils durant ces années.*

*Mes remerciements vont également à monsieur le professeur **Zouhair Ksibi**, directeur du laboratoire chimie des matériaux université elmanar en Tunisie et ces Thésards pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires pour réaliser les expériences catalytiques.*

*Je remercié également Monsieur **Barkat Djamel**, Professeur à l'université de Biskra d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour accepter de présider ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Bouguettoucha Abdallah**, Monsieur **Chebli Derradji** Maitres de conférences à l'université de Sétif, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Bouznit yazid** Maitre de conférence à l'université de M'sila d'avoir accepté de faire partie du jury.*

# Sommaire

## Liste des abréviations

Liste des figures .....	1
Liste des tableaux.....	5

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1.Introduction générale</b> .....	<b>5</b>
<b>Reference</b> .....	<b>8</b>
<b>I.2. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite</b> .....	<b>9</b>
I.2.1.Structure perovskite pure .....	9
I.2.2.Structure Rhomboédrique .....	11
I.2.3.Structure des phases de Ruddlesden-Popper.....	11
<b>I.3. Défaut dans les structures pérovskite</b> .....	<b>12</b>
<b>I.4.L'aluminate de Lanthane <math>\text{LaAlO}_3</math></b> .....	<b>14</b>
<b>I.5.Propriétés électrochimiques</b> .....	<b>15</b>
I.5.1.Les piles à combustibles .....	16
I.5.1.1.Historique des piles à combustibles .....	16
I.5.1.2.La pile SOFC.....	18
I.5.1.3.Le principe de fonctionnement .....	18
I.5.2.Matériaux d'électrodes .....	20
I.5.2.1.Anode .....	20
I.5.2.2.La cathode .....	20
I.5.2.3.Électrolyte .....	20
I.5.2.4.Capteurs électrochimiques d'oxygène .....	21
<b>I.6. Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de types pérovskites</b> .....	<b>22</b>
I.6.1.L'oxydation catalytique .....	22
I.6.2.Méthodes catalytiques .....	23
I.6.3.Modèle de catalyseur hétérogène des oxydes mixtes.....	27
I.6.3.1. Dégagement de l'oxygène .....	27
I.6.3.2. Réduction de l'oxygène.....	28
<b>I.7.Conclusion</b> .....	<b>31</b>
<b>Reference</b> .....	<b>31</b>

# Sommaire

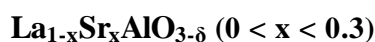
## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>II.1.Synthèse et caractérisation des poudres des oxydes mixtes</b> .....	<b>34</b>
II.1.1. Synthèse par voie solide .....	34
II.1.2.Synthèse par voie humide .....	34
II.1.3. Méthode sol-gel .....	34
II.1.4. Méthode Co- précipitation .....	35
II.1.5. Méthode cryochimique (Freeze-drying) .....	36
II.1.6. Méthode des sels fondus .....	36
<b>II.2.Caractérisations des poudres d'oxydes mixtes</b> .....	<b>36</b>
II.2.1. Analyse Thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle(DSC) .....	37
II.2.1.1.Principe .....	37
II.2.2. Analyse Thermogravimétrie (TG) .....	37
II.2.3. Analyse Calorimétrie différentielle (DSC) .....	37
II.3. La diffraction des rayons X (DRX) .....	38
II.4. Analyse par infrarouge.....	40
<b>II.5.Méthodes d'analyse physisorptions</b> .....	<b>41</b>
II.5.1. Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller) .....	41
II.5.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH .....	45
II.5.2.1. Le principe de la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda).....	45
II.5.2.2. Les hypothèses relatives .....	46
II.6. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) .....	47
<b>II.7.Dispositifs expérimentaux utilisés en électrochimie</b> .....	<b>48</b>
II.7. 1. <b>La voltampérométrie cyclique (CV)</b> .....	<b>48</b>
II.7. 1.1. <b>Principe</b> .....	<b>48</b>
II.7.2 . <b>Composants et principe des techniques</b> .....	<b>51</b>
II.7.2.1.La cellule électrochimique de mesure .....	52
II.7.3. Les électrodes .....	52
II.7.3.1. L'électrode de travail .....	52

## Sommaire

II.7.3.2. L'électrode de référence .....	52
II. 7.3.3. L'électrode auxiliaire .....	52
II. 7.3.4. La solution électrolyte .....	53
II.7.4. Spectroscopie d'impédance(EIS).....	53
II.7.5. Courbes de polarisation.....	56
II.8.Dispositif expérimental utilisé pour les mesures catalytiques .....	58
II.8.1. Principe .....	58
II.8.2.Caractéristiques de fonctionnement .....	60
II.8.2.1.Les systèmes d'analyses .....	60
II.8.2.2.Le système d'alimentation .....	61
II.8.2.3.le système réactionnel.....	61
II.8.2.4.Le systèmes d'analyse .....	62
II.9.Conclusion .....	63
Référence .....	63

## CHAPITRE III :SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES OXYDES



III. Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) par voie Co – précipitation .....	65
III .2. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) .....	66
III.2.1.Analyse Thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle(DSC).....	66
III.2.2. Diffraction des rayons X .....	68
III.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	70
III.2.4. Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller).....	72
III.2.4.1.Mesure de la surface spécifique .....	72
III.2.4.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH.....	73
III.2.5. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) .....	74
III.3.Conclusion .....	75
Références .....	76

## Sommaire

### CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE TYPE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

IV. Comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ).....	77
IV.1. Voltammétrie cyclique .....	77
IV.1.1. Effet de la vitesse de balayage .....	77
IV.1.2. Allure de la courbe du support platine .....	78
IV.1.3. Allure et courbes du support de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) .....	79
IV.2. Cinétique des courbes de polarisations .....	81
IV.3. Impédance électrochimique.....	83
IV.4. Energie d'activation .....	90
IV.5. Conclusion.....	91
Référence .....	91

### CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT CATALYTIQUE DES OXYDES DE TYPE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

V. Etude des propriétés catalytiques .....	93
V.1. Introduction .....	93
V.2. Synthèse et activité catalytique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ).....	94
V.2.1. Synthèse des poudres $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) .....	94
V.3. Activité catalytique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) sous le $\text{CH}_4$ ).....	96
V.3.1. Le réacteur catalytique.....	94
V.3.2. le système analytique .....	94
V.3.3. Formules calculatoires .....	96
V.4. Procède d'activité catalytique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) sous le $\text{CH}_4$ .....	97
V.5. Résultats et discussions de la réaction d'oxydation du méthane .....	98
V.6. Conclusion .....	100
Référence .....	100
Conclusion générale .....	101



## Liste des Abréviations

ABO <sub>3</sub>	Oxyde de type perovskite
r <sub>A</sub> , r <sub>O</sub> , r <sub>B</sub>	Rayon ionique de l'oxyde de type perovskite
t	Facteur de tolérance de Goldschmidt
V <sub>o</sub>	Lacune d'oxygène
δ	Concentration d'oxygène vacant
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
AFC	Alcaline Fuel Cells
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells
SOFC	Solid Oxid Fuel Cells
ABO <sub>3</sub>	Oxyde de type perovskite
YSZ	Yttrium de zirconium stabilisé
LSM	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
KOH	Hydroxyde de potassium
CV	Voltamétrie cyclique
EIS	Impédance électrochimique
V <sub>b</sub>	Vitesse de balayage
LaAlO <sub>3</sub>	Aluminate de Lanthane
ATG	Analyse par thermogravimétrie
DSC	Analyse calorimétrie différentielle
DRX	Diffraction des rayons X
a, b, c, v α, β, γ, d <sub>hkl</sub>	Paramètres des mailles
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
MEB	Microscope à balayage électronique
BET	Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller)
BJH	Analyse par B.J.H ( <i>Barrett, Joyner, Halenda</i> )

## Liste des Abréviations

$I_a(\text{mA})$	Intensité du courant anaodique
$I_c$	Intensité du courant cathodique
Hg/HgO	Électrode de référence
$Z'$ (ohm)	Impédance imaginaire
$Z$ (ohm)	Impédance réelle
$\text{Scm}^{-1}$	Conductivité électrique
Re	Résistance de l'électrolyte
Rtc	Résistance de transfert de charge
C	Capacité électrique
HF	Une zone haute fréquence
BF	Une zone de basse fréquence
$r$	Vitesse de réaction obéit au model Rideal-Eley
$K_1$	Constance de la vitesse spécifique
$P_{\text{CH}_4}$	Pression partielle du méthane

## LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

### LISTE DES FIGURES LES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure 1 :Structure idéale de la pérovskite $ABO_3$	10
Figure 2 :La structure cristalline des phases de Ruddlesden-Popper	12
Figure 3 :Défauts ponctuels dans la pérovskite $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$	14
Figure 4 :Maille élémentaire $LaAlO_3$	15
Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une cellule à combustible SOFC	19
Figure 6 : Conversion du gaz méthane sur un catalyseur	25
Figure 7 : Les différentes voies de conversion du méthane à partir du gaz de synthèse	25

### LES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure 1: Schématisation de la transition sol-gel	35
Figure 2 : Schéma de l'appareil DSC	38
Figure 3 : Rayonnement incident et diffracté	39
Figure4: Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)	40
Figure5 : Schéma de l'appareil infrarouge et ces accessoires (Presse + pastilleuse)	41
Figure 6 : hypothèse des multicouche	43
Figure7 : Isotherme de B.E.T	43
Figure 8 : Différentes types d'isothermes d'adsorption	45
Figure 9 : Les trois modèles géométriques de pores	47
Figure10 : Schéma de principe de MEB	48
Figure 11 : Voltalab 40 PGZ 301	49
Figure 12 : Diagramme de Nyquist	53
Figure 13: Diagramme de Nyquist pour différentes natures de matériaux	54
Figure 14 : Instrument de mesure catalytique	58
Figure15: Système réactionnel	59
Figure16 : Reacteur en verre pyrex en forme U	59

## LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

### LES FIGURES DU CHAPITRE III

- Figure 1 : Procédé d'élaboration du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  **63**
- Figure2 : Décomposition thermique par TG/DSC du précurseur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$  **65**
- Figure3 : Diagramme de diffraction de rayon X des échantillons des oxydes mixtes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) à température  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6h. **67**
- Figure 4 : Courbe de diffraction de rayon X de l'échantillon  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  à  $T=1000^\circ\text{C}$  pendant 6h **68**
- Figure 5 : Spectres FTIR des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) **69**
- Figure 6 : Formes d'isothermes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) sous l'azote liquide à température (77K) **70**
- Figure 7 : Les courbes d'adsorptions/désorptions par la méthode BJJ des précurseur  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) sous l'azote liquide à température (77K) **72**
- Figure8: Micrographies électroniques des poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) **73**

### LES FIGURES DU CHAPITRE IV

- Figure 1 : L'effet de la vitesse de balayage sur l'électrode  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$ ) **76**
- Figure 2 : Allure de la courbe du support platine **77**
- Figure 3 : Les Courbes voltamétrique des électrodes d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$  **79**
- Figure 4 : Les allures des courbes anodiques et cathodiques des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$  **79**
- Figure 5 : Courbes de polarisation anodique des électrodes d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) dans KOH (1M) à  $25^\circ\text{C}$  **81**
- Figure 6 : Diagrammes d'impédance des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) dans KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$  **83**
- Figure 7 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{LaAlO}_3$  dans KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$  **85**
- Figure 8 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  dans KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$  **86**
- Figure 9 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$  **87**

## LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

dans KOH [1M] à 25°C

Figure 10 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_3$  **88**

dans KOH [1M] à 25°C

Figure 11 : Représentation graphique de  $\ln(i_a)$  en fonction de  $(1/T)$  à  $E = 0.8\text{V}$  **89**

(a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.1$ ; (c)  $x = 0.2$ ; (d)  $x = 0.3$

### LES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure 1 : Organigramme de synthèse des poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) **94**

Figure 2 : Réacteur en forme U à base de verre en pyrex **97**

Figure 3 : Four **97**

Figure 4 : Chromatogrammes des différents catalyseurs **99**

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

### LISTE DES TABLEAUX

#### LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau 1: Différents types de piles référencés .<sup>a</sup> navette spatial orbitale, **17**

<sup>b</sup> programme Apollo

Tableau 2 : Oxydation catalytique des oxydes mixtes **23**

Tableau 3 : Propriétés catalytique de l'oxydation du méthane **31**

#### LE TABLEAU DU CHAPITRE II

Tableau 1 : différentes réactions stœchiométriques incluant le méthane **56**  
et l'oxygène comme réactifs

#### LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau 1 : Quantités  $n$  (en moles) des nitrates de métaux dissoutes séparément **62**  
dans 25ml d'eau distillée

## **LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX**

Tableau2 : Les paramètres des mailles de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )	<b>66</b>
Tableau 3: Caractéristiques de B.E.T des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )	<b>71</b>

### **LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV**

Tableau 1 : Différentes valeurs des courbes anodiques et cathodiques des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH [1M] à 25°C	<b>79</b>
Tableau 2 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur des électrodes d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH [1M] à 25°C	<b>80</b>
Tableau 3 : Valeurs de l'énergie d'activation des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH [1M] à 25°C	<b>89</b>

### **LE TABLEAU DU CHAPITRE V**

Tableau 1 : Conversion du méthane en $\text{CO}_2$ et en $\text{H}_2\text{O}$	<b>99</b>
---	-----------

---

# INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

L'énergie électrochimique issue d'une réaction électrochimique peut être convertie en énergie électrique et en chaleur par la pile combustible. Cette réaction peut se produire dans un domaine de température (80 à 1000°C).

La pile à combustible SOFC fait partie de ces nouvelles techniques, elle transforme directement l'énergie chimique en énergie électrique, elle est alimentée par un gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) et un gaz comburant (oxygène de l'air). La température de fonctionnement est réservée ce qui contribue à la dégradation des matériaux constitutifs et à la diminution de la durée d'utilisation.

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions [1]. La pile SOFC (solidoxide fuel cell), conçue pour fonctionner à 1000°C, sa capacité de Co-générer de l'électricité et de la chaleur est de 85%.

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalin [2].

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

Des hautes recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxyde de structure pérovskite en tant que cathode ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ) ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) [4]. Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide [5].

Concernant l'électrolyte solide, il joue le rôle d'un isolant électronique au cœur de la pile et doit être conducteur ionique par  $\text{O}^{2-}$  qui diffusent de la cathode vers l'anode, Le matériau choisi doit aussi être stable dans une large gamme de pressions partielles ( $10^{-5}$  atm à 1 atm).

Un nouveau matériau meilleur conducteur ionique qui est la zircone stabilisée à l'yttrium. YSZ (Yttria stabilised Zirconia) à 700°C [6], l'homogénéité avec ces oxydes est un autre aspect qui nécessite d'être étudié pour prédire le produit de réaction quand l'interaction a lieu avec les oxydes.



## INTRODUCTION

Au sujet des électrodes, les problèmes imposés concernant la cathode : la contribution de la cathode à la résistance totale d'une cellule peut atteindre 60% à haute température [7].

Makhloufi et Omari [8] ont publiés aussi des résultats au sujet de l'activité électrochimique sur une électrode de type SrCoO<sub>3</sub> dopée par le Nickel

Or, une des motivations principales de ce projet de maîtrise est de produire le matériau de cathode, LaSrAlO<sub>3</sub>, sous forme de couche. Tout en conservant les propriétés recherchées à la cathode, une telle couche mince devrait améliorer sensiblement les performances de la pile résistance.

L'activité catalytique des oxydes mixtes est abordée aussi dans la littérature par le changement de l'ion du métal de transition dans la formule ABO<sub>3</sub>. Les résultats sont plus prometteurs que dans le cas des changements des métaux de la série lanthane (A dans la formule). L'échange partiel de l'ion de la série du lanthane avec Sr<sup>2+</sup> comme dans la formule (A<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>), produit aussi des changements favorables très important de l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures.

Ainsi beaucoup de recherches sont orientées vers l'étude des catalyseurs de substitution à base d'oxydes métallique, tant vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures [9], que vis-à-vis de la réduction d'oxydes d'azote [10].

Le premier exemple correspond à la catalyse hétérogène appliquée à l'automobile .Le catalyseur doit à la fois réduire les oxydes d'azote, oxyder le CO et les hydrocarbures non brûlés en gaz « non toxique » (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ).

Janenicke et Chuah[11] ont publiés aussi des résultats similaires pour l'oxydation de CO sur La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

Zhang et autres [12] ont conclu que l'oxyde mixte La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> supporté sur aluminate de lanthane est plus active que le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'oxydation du CH<sub>4</sub> (à une température de 600°C).

Le présent travail porte sur la synthèse par voie Co-précipitation et la mise en forme de couche épaisses (>1micro) de lanthane d'aluminium dopée de strontium La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> (0 <x < 0.3) étaler sur une plaquette de nickel pour application comme cathode de piles à combustible, et une activité catalytique pour une réaction d'oxydation du méthane dans un réacteur en pyrex à 500°C.

## INTRODUCTION

✚ Notre présent travail est composé de cinq chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présent un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes structure, propriétés physico-chimique, ainsi un rappel sur les électrodes à oxygène.
- ❖ Le chapitre II décrit les différents méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) à savoir : thermogravimétrie et différentielle, diffractions des rayons X, analyse par infrarouge, surface spécifique, un aperçu d'agglomération par microscope à balayage électronique, des mesures voltmétrie cyclique et d'impédance électrochimique et un comportement catalytique.
- ❖ Le chapitre III est consacré à la synthèse et à la caractérisation des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ). La méthode de préparation est obtenue par voie de Co-précipitation, la caractérisation essentielle est menée par analyse thermique, puis par absorption au rayon infrarouge, la structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (RDX). Par la technique BET et BJH on na mesurer la surface spécifique et les tailles des pores. Le M.E.B pour observer l'agglomération des poudres d'oxydes.
- ❖ Le chapitre IV étudie le comportement électrochimique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) par voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance, ainsi la cinétique des courbes de polarisation.
- ❖ Le chapitre V fait l'objet de l'étude de la réactivité catalytique de la structure  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x= 0.1, 0.2, 0.3$ ) pour la réaction d'oxydation du méthane.

### Références

- [1] E. Ivers-Tiffé, A. Weber et al.) "Journal of the European Ceramic Society 21: (2001), pp1805-1811.
- [2] Y. Matsumoto E. Sato Electrochem. Acta, 24,(1979), p421.
- [3] R. Hoffmann, J. Chem. Phys39, (1963), p1397.
- [4] The electrochemical proceedings SOFC V (1997).
- [5] T. Nidorit, M. Misono., J. Catal.93,(1985),p 459

## INTRODUCTION

- [6] M.Pvernoux, Guillodo et al "solid State Ionics 135, (2000), pp425-431.
- [7]W.Huebner., D.M.Reed, and H.U.Anderson,Proceedings of the Fuel Cell 97 review Meeting.(1997).
- [8]S.Makhloufi.,M.Omari.,J Inorg Organomet Polym 40,(2016)pp 26-32.
- [9]L.Wachowski,Coat.technol, 29,(1986), p 303.
- [10]R. J. Voorhoever ,H. Johnson, D .W. Jr., Remeika, J., Gallagher, P.K, Materialscience in catalysis, science,195,(1977),pp827-833.
- [11] S.Jaenicke., G .K .Chuah.Phys.Chem, 96(1),(1992), pp1-9.
- [12] H.M.Zhang.,J. Teraoka.,N.Yamazoe ,Catalysis today ,6(1-2),(1989),pp155-162.

---

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## Étude bibliographique

### I. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule  $ABO_3$ . Dans cette structure le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédrique, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure.

Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique et la morphologie

On distingue deux types de structures de pérovskites

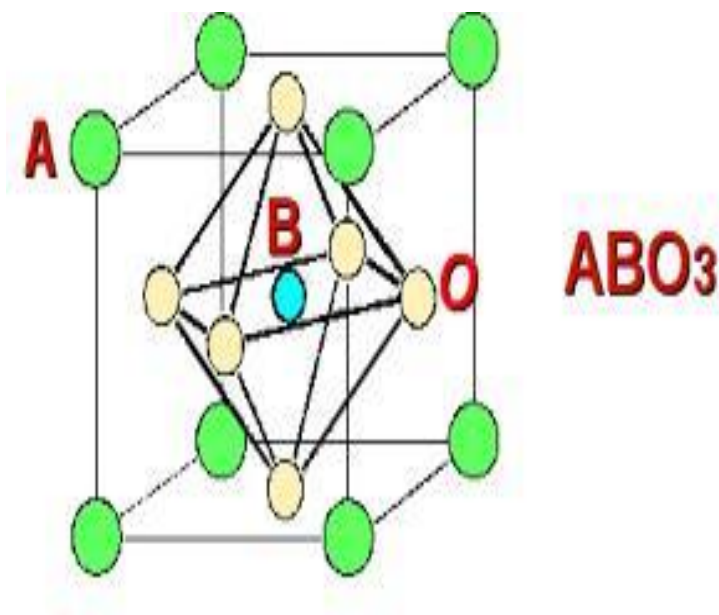
- ✓ Les structures  $ABO_3$  : elles constituent les pérovskites simples :  $PbTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,.....
- ✓ Les structures complexes :  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$

Les phases de type pérovskites parfaite de symétrie  $Pm\bar{3}m$  sont non polaire, les phases polaires, elles dépendent à des systèmes de symétrie plus basse. Par conséquence, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique et rhomboédrique.

#### I.1. Structure perovskite pure

La structure de type perovskite pure est normalement cubique, le réseau de Bravais des sites B est cubique simple, les ions oxygène occupent les milieux des arêtes et le cation A le centre du cube. Le site B est donc occupé par un ion de coordination octaédrique.

Sa maille contient une seule molécule  $ABO_3$  ou A un cation de grande rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Sr, Ca, Ba, Pb, Rb) et B un cation de rayon faible avec un nombre de coordination 6 (ex : Ta, Sn, Zr, Ti). O est l'ion oxygène



**Figure I.1** : Structure idéale de la pérovskite  $ABO_3$

Dans une structure idéale cubique, la distance B-O est de  $a/2$  alors que celle A-O est de  $a/\sqrt{2}$ . La stabilité de ce type structural est gouvernée par l'inégalité :  $0,75 < t < 1$  où le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  est défini par :

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

Dans laquelle  $r_A, r_B, r_O$  désignent les rayons des ions.

Pour la valeur idéale  $t$  proche de 1, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique, mais celle-ci n'est obtenue que dans très rares cas.

La majorité, la structure subit des distorsions et des déformations de type rhomboédrique ou orthorhombique [1].

Par exemples, les pérovskites  $LaCoO_3$  et  $LaMnO_3$  présentent une déformation rhomboédrique [2], alors que  $LaFeO_3$  une distorsion orthorhombique [3].

## I.2. Structure Rhomboédrique

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédrique  $\alpha = 90^\circ$  ou  $\alpha = 60^\circ$ , les anions sont déplacées comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha = 60^\circ$ , les exemples des pérovskites rhomboédrique sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  à la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à la température élevée il subit deux transitions de phase, une phase rhomboédrique ( $R3c$  à  $R3$ ) ou le cobalt trivalent est ordonné à avoir un plan(111).

## I.3. Structure des phases de Ruddlesden-Popper

Le réseau spinelle doit son nom au minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de structure cubique fut observée par Bragg et Nishikawa [4]. Les ions oxygène dont les dimensions absolument grandes, forment un réseau cubique à face centrée, définissant des sites cationiques tétraédrique et octaédrique.

Les oxydes mixtes sont classés en deux familles :

- ✓ Les spinelles : les oxydes de formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{3+}$  cas ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) et des spinelles formées des cations  $\text{A}^{4+}$  et  $\text{B}^{2+}$  ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ).
- ✓ Les pyrochlores : de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4 ex :  $\text{Bi}_2\text{Rt}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

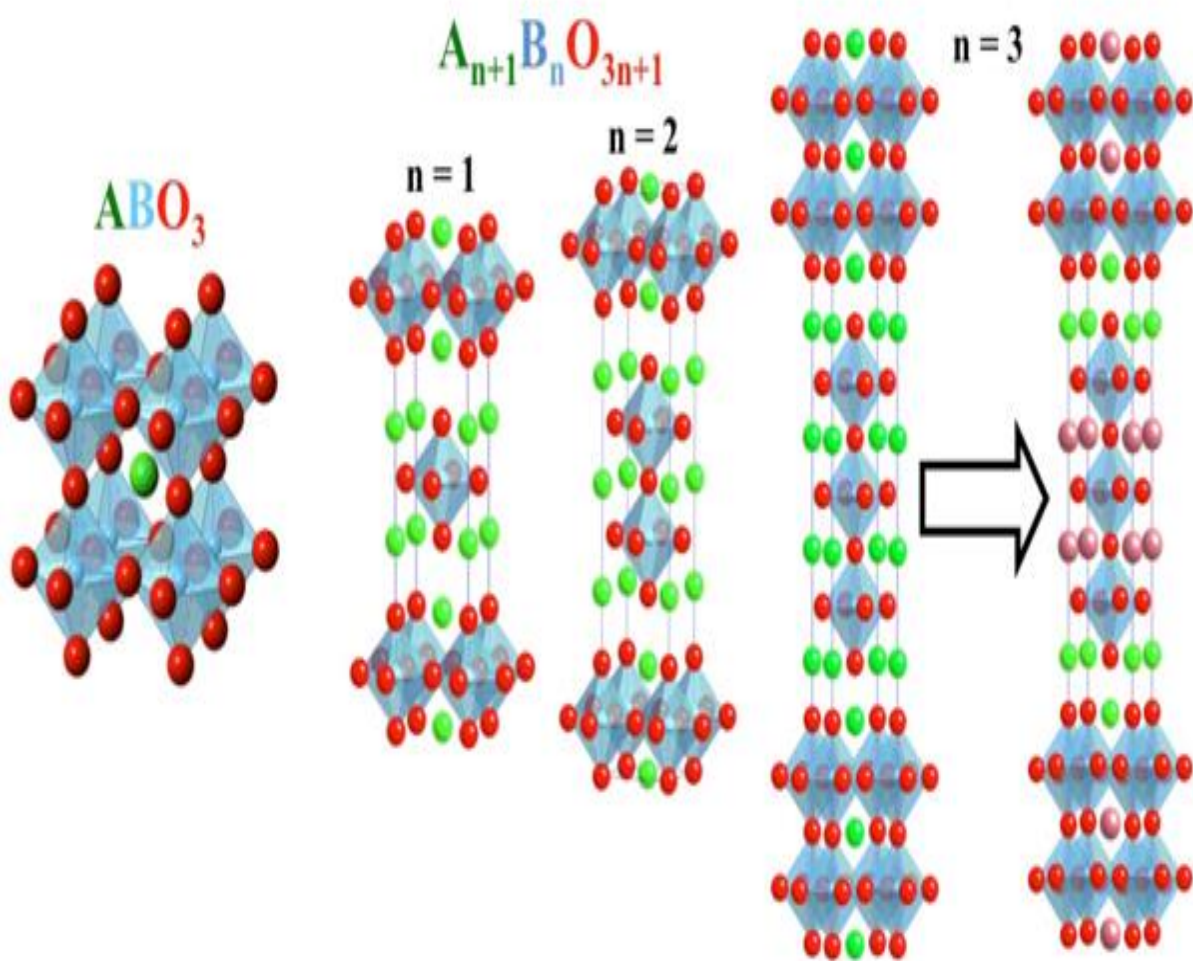


Figure I.2 : La structure cristalline des phases de Ruddlesden-Popper

#### I.4. Défaut dans les structures pérovskite

Dans le cas d'un cristal ordonné on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont :

- **Substitution** : la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau
- **Interstitial** : la présence d'un atome du réseau entre les atomes
- **Lacune** : une lacune c'est l'absence d'un atome
- **Défaut de charge** : un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou positif (trou d'électron)
- **Défauts d'antisite** : le cristal est un cristal ordonné, il est formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte.



La distribution cationique au sein des oxydes mixtes des métaux de transitions à structure spinelle entraîne la variation des propriétés physique, telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement catalytique de ces matériaux.

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitement thermiques. Si on considère par exemple la terre rare **La** et le cation **Ca**, on peut voir l'oxyde à valence comme une solution solide entre les composés  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{CaMnO}_3$ . Si on introduit les valences de ces composés, leur formule s'écrivent alors  $\text{La}^{3+} \text{Mn}^{3+} \text{O}_3^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_3^{2-}$ .

La structure cubique idéale des pérovskites n'est stable que si le rayon ionique  $r_A$  et  $r_B$  sont respectivement supérieurs à  $0.9 \text{ \AA}$  et à  $0.51 \text{ \AA}$ . Cette structure peut être modifiée par substitution partiel de A' par  $(A_{1-x}A'_x\text{BO}_3)$  ou de B  $(A_{1-x}B_x\text{O}_3)$ , A et B sont des cations bivalents, le réseau peut se déformer en hexagonale, orthorhombique, rhomboédrique [5]

En utilisant un autre exemple spécifique  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr}/\text{Ca}$ ) dans cette partie la théorie des défauts est étendue à l'oxydes pérovskite  $\text{ABO}_3$  [6] a recommandé que les défauts dans l'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  soient imposés par cinq espèces différentes comme c'est montré sur la figure 3.

$\text{Sr}_{\text{La}}$ : substitution ( $\text{Sr}^{2+}$ dans le site $\text{La}^{3+}$ );	$\text{La}_{\text{La}}$ : site $\text{La}^{3+}$
$\text{Cr}_{\text{Cr}}$ : oxydation ( $\text{Cr}^{4+}$ dans le site $\text{Cr}^{3+}$ );	$\text{Cr}_{\text{Cr}}$ : site $\text{Cr}^{3+}$
$\text{SrVo}$ : association entre $\text{Sr}_{\text{La}}$ et Vo ;	Oo : site $\text{O}^{2-}$
$(\text{SrCr})^x$ : association entre $\text{Sr}_{\text{La}}$ et $\text{Cr}_{\text{Cr}}$ , ;	Vo : oxygène lacunaire

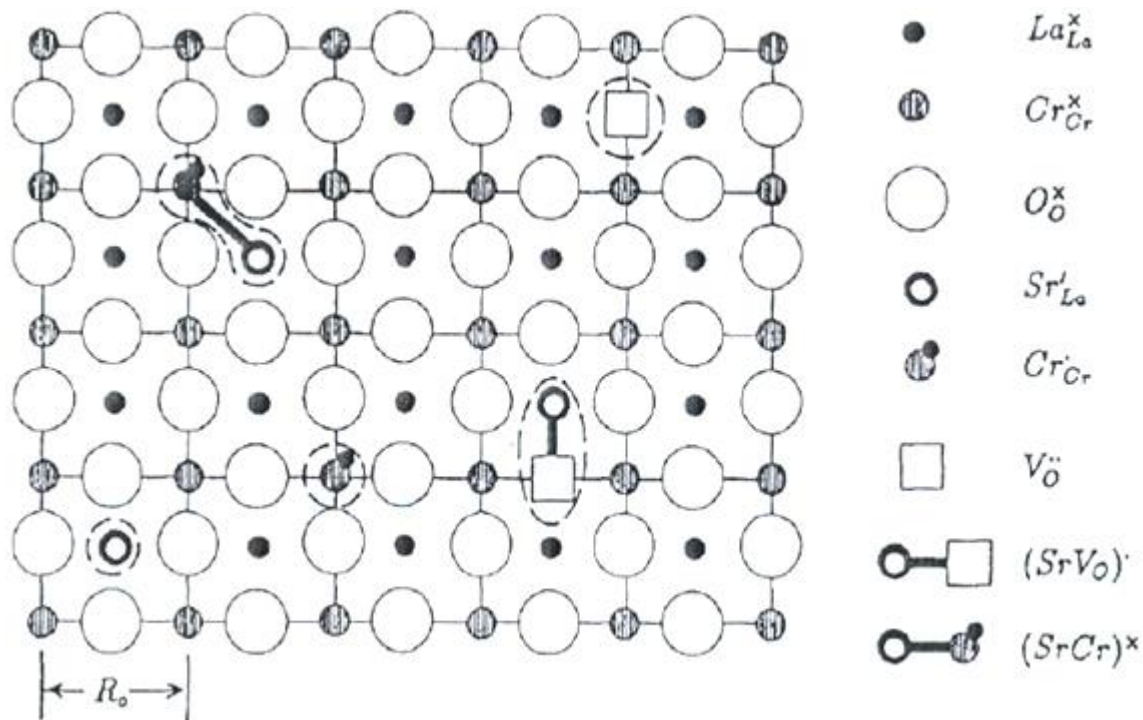


Figure I.3 : Défauts ponctuels dans la pérovskite  $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$

Avec l'augmentation de ( $\delta$ ) ou de la concentration d'oxygène vacant, la perméabilité de l'oxygène et l'expansion du réseau deviennent importants. Ces deux phénomènes ont des influences sur les applications de la technologie SOFC telles que la perte d'énergie.

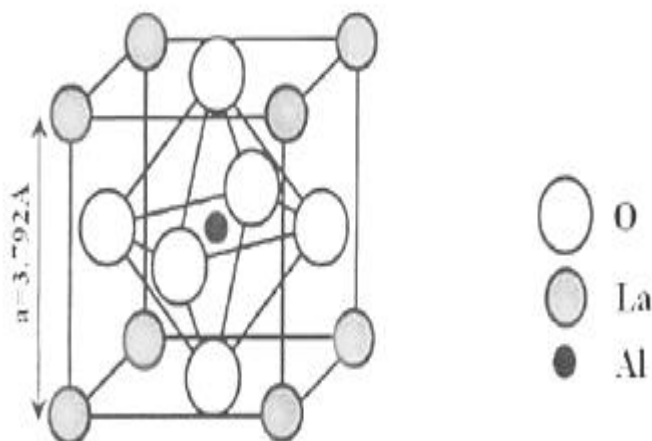
Mizusaki et Yamauchi [7], l'oxygène non stœchiométrique dans  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$  et  $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$  ne peut pas être décrit par le modèle de la solution idéal mais un modèle qui tient compte de l'effet d'interaction entre les espèces ou défaut

### I.5.L'aluminate de Lanthane $LaAlO_3$

$LaAlO_3$  possède une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R3C$ , pseudo-cubique à température ambiante avec un paramètre de maille  $a = b = 5.37\text{Å}$  et  $c = 13.45\text{Å}$  [8]. A  $350^\circ\text{C}$   $LaAlO_3$  subit une transition de phase seconde ordre en devenant cubique de type pérovskite  $Pm3m$  de paramètre  $a = 3.79\text{Å} - 3.81\text{Å}$  [9].

L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de  $5^\circ$  suivant la direction [111] par rapport aux plans des mailles.

A température ambiante, sa maille peut être considéré pseudo-cubique de paramètre 3.792 Å avec un angle  $\alpha = 90.096^\circ$  le composé massif présente une alternance de polaire  $(\text{LaO})^+$  et  $(\text{AlO}_2)^-$



**Figure I.4 :** Maille élémentaire LaAlO<sub>3</sub>

### I.6. Propriétés électrochimiques

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de s'accroître, entraîna avec elle l'augmentation des prix du pétrole, le quelle constitue la premiers source d'énergie. Une des résultats à ce problème est guidée vers de nouvelles technologies douées d'autres sources d'énergie renouvelables et capables de générer des puissances élevées.

Parmi ces nouvelles technologies propres et efficaces, les piles à combustibles sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux et leur rendement électrique et énergétique élevé.

D'autre étude aussi actuelles concernant les nanomatériaux dans le domaine de la catalyse, ont pour objectif de développer de nouveaux catalyseurs non « empoisonnable » et peu couteux et d'améliorer en réactivité et en sélectivité.

Les recherches se sont donc orientées vers la réduction de la température de fonctionnement à des valeurs comprises entre 600°C et 800°C.

### I.6.1. Les piles à combustibles

#### I.6.1.1. Historique des piles à combustibles

L'origine de la pile à combustible a été aperçue vers le 19<sup>ème</sup> siècle en Angleterre par William Grove [10]. Il réalisa une pile à hydrogène-oxygène, en milieu acide sulfurique dilué avec des électrodes de platine [11]. La puissance était trop faible, avec quelques mA/cm<sup>2</sup> à 0.73V à cause d'une faible surface de contact entre le gaz.

C'est vers le 18<sup>ème</sup> siècle que W.W. Jacques mis en place la première pile à combustible, avec une puissance de 1.5KW [12].

Il s'agissait d'une pile charbon – air utilisant un électrolyte KOH fondu à 450°C, une anode consommable de Coke et une cathode à air en fer. Avec ses performances de 100mA/cm<sup>2</sup> à 1V. A partir des années 1930 que les piles à combustible devenir très crédible.

Les travaux de F. Bacon sur les piles à combustible hydrogène – oxygène en milieu KOH aqueux ,avec une température oscillant entre 80 et 100°C et une pression allant à 40 atmosphère ,et des électrode de nickel et d'oxyde de Nickel[13] on conduit à la réalisation d'un prototype de 1mA/cm<sup>2</sup> à 0.8V.

Ces études ont permis de donner une source d'énergie pour la production d'électricité et opérant en atmosphère enfermée [14].

Un autre point important pour les piles à combustibles c'est des électrolytes solides ont ainsi développés sous forme de membranes. Les premières membranes Nafion ont été fabriquées dans les années 1970.

Il existe cinq grands types de piles à combustible, différenciées essentiellement par l'électrolyte utilisé dans chacune d'elles :

- Les piles à électrolyte polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- Les piles alcalines AFC (Alkaline Fuel Cells)
- Les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- Les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxid Fuel Cells)

Le tableau 1 présente quelques une des principales caractéristiques des différents types de piles. Tous ces types de piles exploitent le même principe de fonctionnement, mais de par les différents électrolytes utilisés présentent en conséquence des différences importantes au

niveau des matériaux constitutifs, des porteurs de charges, des températures de fonctionnement et des rendements.

**Tableau I.1:** Différents types de piles référencés .<sup>a</sup> navette spatial orbitale, <sup>b</sup> programme Apollo

	PEMFC	AFC <sup>a</sup>	AFC <sup>b</sup>	PAFC	MCFC	SOFC
Anode	Pt noir ou Pt/C	80%Pt-20%Pd	Ni	Pt/C	Ni-10%Cr	Ni-YSZ
Cathode	Pt noir ou Pt/C	90% Au-10%Pd	NiO /Li	Pt/C	NiO / Li	LaMnO <sub>3</sub> /Sr
Électrolyte mole%	Nafion	35-45% KOH	80% KOH	100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	62Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 38K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>
Pression absolue(Mpa)	0.1-0.5	0.4	0.4	0.1-1	0.1-1	0.1
Température (°C)	80	80-90	260	200	650	1000
Réaction anodique	H <sub>2</sub> →2H <sup>+</sup> +2é	H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O+2é	H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O+2é	H <sub>2</sub> →2H <sup>+</sup> +2é	H <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +2é	H <sub>2</sub> +O <sup>2-</sup> →H <sub>2</sub> O+2é
Réaction cathodique	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4é→2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4é→4OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4é→4OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4é→2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +2CO <sub>2</sub> +4é→CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4é→2O <sup>2-</sup>

La pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) est celle destinée à la cogénération (fabrication simultanée de chaleur et d'électricité).

La pile à électrolyte oxyde solide (SOFC) est celle qui débite les plus fortes puissances électriques.

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [15].

Elles ont révèlè un rôle électro-catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

Néanmoins la substitution par des éléments alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba) modifie la conductivité et peut l'augmente d'une manière très considérable, par exemple la conductivité de LaMnO<sub>3</sub> pur est inférieure à 10<sup>-4</sup> Ω<sup>-1</sup>.

### I.6.1.2. La pile SOFC

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau.

Ce sont celles qui travaillent à la plus haute température (de 850°C à 1000 °C). Cette température est obligatoire pour permettre à l'électrolyte composé d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  et d'Ytterbium  $Y_2O_3$  de posséder une conductivité protonique suffisante.

Ces piles sont des générateurs électrochimiques convertissent sans combustion directe des gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ) en électricité, chaleur eau et gaz carbonique. Elles se composent d'un électrolyte et de métaux d'interconnexion

Le combustible, est oxydé à l'anode par les ions  $O^{2-}$  produits par la réduction de l'oxygène gazeux à la cathode (fig.5).

De nombreuses recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxyde de structure pérovskite en tant que cathode ( $La_{1-x}Sr_xBO_3$ ) (B = Mn, Fe, Co) [16].

Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide [17].

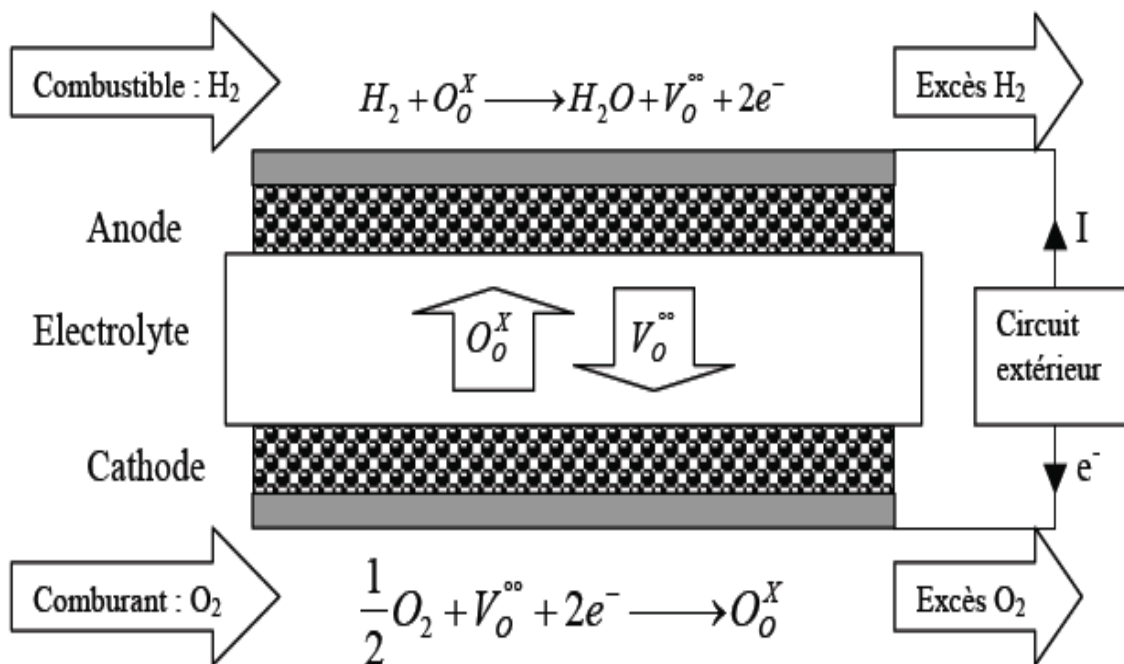
### I.6.1.3. Le principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présentée dans la figure 5 La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air).

- ✓ Une cote de la cathode, les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions  $O^{2-}$
- ✓ Une cote anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou l'hydrocarbure) par les  $O^{2-}$  provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de  $H_2$

Selon la réaction :





**Figure I. 5.** Principe de fonctionnement d'une cellule à combustible SOFC

Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O<sup>2-</sup> (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte).

Selon la réaction :



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



Cette équation est précisément l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, au lieu de nécessiter de l'électricité pour casser les molécules d'eau en oxygène et hydrogène.

La pile à combustible fait réagir les deux gaz pour former de l'eau et permet de récupérer l'énergie restante sous forme d'électricité.

Dans une telle configuration, la pile ne dégage que de l'eau d'où son intérêt comme source d'énergie non polluante.

## I.6.2. Matériaux d'électrodes

### I.6.2.1. Anode

Les matériaux utilisés doivent être stable et biocompatibles. Les anodes actuelles sont particulièrement à base de carbone il existe diverses formes de graphites : les disques et les barreaux sont les plus utilisées. Le feutre à base de graphite permet d'augmenter la surface active de l'électrode [18].

Afin d'accorder les performances de la réaction anodiques, des molécules électro-catalytiques sont aussi immobilisées aux matériaux, en conséquence incorporer Mn(IV) et Fe(III) pour augmenter la vitesse de transfère des électrons. Après le carbone, des anodes en platine, en cuivre et en nickel ont été utilisées. A l'heur actuelle, le matériau le plus couramment utilisé est un cermet (céramique métallique) de type nickel dispersé sur de la zircone stabilisée.

Le nickel est l'un des matériaux non nobles utilisé comme anode. Il est très stable en milieu réducteur et possède une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation des gaz combustible.

Sa composition chimique proche de celle de l'électrolyte (si celui-ci est en oxyde d'yttrium de zirconium stabilisé YSZ) permet de limiter la réactivité entre ces deux constituants. Afin d'augmenter le pouvoir catalytique de cette électrode, des catalyseurs tels que le ruthénium peuvent être ajoutés [19].

### I.6.2.2. La cathode

Les matériaux de cathodes sont eux aussi pour la plupart à base de carbone, grâce aux propriétés cinétique avantageuses. Toutefois, l'accepteur d'électrons idéal reste l'oxygène du fait de son potentiel d'oxydoréduction très élevé ( $E^{\circ} = + 0.818\text{V/ESH}$ ) [20].

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène qui diffuse ensuite à l'état d'ions  $\text{O}^{2-}$  à travers l'électrolyte.

Cette double propriété (conducteur électrique et catalyseur de la réduction de l'oxygène) est assurée le plus couramment par des oxydes de structure pérovskite tels le manganite de Lanthane dopé au strontium (La,Sr)  $\text{MnO}_3$ . La conductivité électrique provient de la valence mixte du manganèse  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  [21].



Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte, les nickelâtes présentent des performances electro-chimique vis-à-vis de la réaction de l'oxygène [22]

Les résultats de ces travaux démontrent le rôle principale, entant que site actif pour l'adsorption des ions  $\text{OH}^-$  que joue le métal de transition dans l'électro activité de l'électrode vis-à-vis du dégagement de l'oxygène, sur la base de la théorie des orbitales moléculaires

### **I.6.2.3.Électrolyte**

L'électrolyte doit jouer le rôle d'un isolant électronique au cœur de la pile et doit être conducteur ionique par  $\text{O}^{2-}$  qui diffusent de la cathode vers l'anode. Le matériau choisi doit aussi être stable dans une large gamme de pressions partielles entre ( $10^{-5}$  atm et 1 atm) [23]. L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium. YSZ (Yttria stabilised Zirconia)[24].

La conductivité la plus élevée est obtenue pour un pourcentage molaire de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  entre 8-11mole% .Sa conductivité à  $1000^\circ\text{C}$  est de  $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  mais diminue fortement des températures inférieurs [25].

### **I.6.2.4.Capteurs électrochimiques d'oxygène**

Un capteur électrochimique est une cellule que l'on implante au sein du milieu à étudier, il s'établit alors un transfert de charge entre les espèces chargées pressentes dans le milieu et le capteur.

Les variations résultantes d'énergie libre à l'interface, suite à une modification de la teneur de ces espèces, sont détectés par le capteur et transmises à la chaîne de mesure sous forme d'un signal électrique.

Parmi les capteurs ampérométriques permettant la mesure d'un gaz dissous dans un liquide, l'électrode la plus utilisée à oxygène, connue sous le nom d'électrode de Clark

Certains oxydes à structure pérovskite peuvent être utilisées en tant capteurs d'oxygène ou d'hydrogène [26].

Le principe de ce type est base sur le changement de conductivité électrique du à l'absorption ou à la désorption d' $\text{O}_2$ , et  $\text{H}_2$ .

Ces capteurs sont notamment utilisés pour le contrôle du rapport combustible/air lors de la combustion d'hydrocarbures.

Les oxydes semi-conducteurs utilisés dans ce type de système doivent présenter une bonne stabilité à la fois à haute température et en milieu réducteur.

### I.7. Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de types pérovskites

- ❖ Les oxydes mixtes de type ABX<sub>3</sub>, présentent plusieurs propriétés intéressantes :
  - ✓ Spectroscopie vibrationnelle,
  - ✓ Magnétique ;
  - ✓ Optique ;
  - ✓ Électrique ;
  - ✓ Catalytique ;

Dans cette partie, la catalyse d'oxydation des pérovskites d'oxydes mixtes sur les hydrocarbures qu'est l'application la plus importante sur la structure et la composition de surface sur les propriétés catalytiques.

#### I.7.1.L'oxydation catalytique

Pederson et Libby [27] ont signalé que La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> à montre des activités catalytique élèves comparable à celle d'un catalyseur de platine pour la réduction électrochimique de l'oxygène.

L'oxydation catalytique sur les oxydes mixtes a été ramenée dans les années 50 [28]. Les recherches scientifiques ont données une grande importance à l'intérêt pour le catalyseur à base d'oxydes mixtes.

Il est formellement apparu que les oxydes mixtes à base de Co et de Mn sont des catalyseur actifs en phase gazeuse pour hydrogénation et l'hydrogénolyse [29], l'oxydation du CO[30] et la réduction du NO<sub>x</sub>[31].

Les catalyseurs d'oxydation complète pour les hydrocarbures sont dans le tableau I. 2

Tableau I.2 : Oxydation catalytique des oxydes mixtes

Réaction	Catalyseur
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaBO}_3$ (B = métal de transition) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{CoO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba, Ce) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr) $\text{La}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CrO}_3$
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaBO}_3$ (B = Co, Mn) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{MnO}_3$ (A = Sr, Pb)
$\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaBO}_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) $\text{La}_{0.85} \text{Sr}_{0.15} \text{CoO}_3$ (A = La, Ca, Sr, Ba) $\text{La}_{0.7} \text{Ca}_{0.3} \text{MnO}_3$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LnBO}_3$ (Ln = terre rare, B = Co, Mn, Fe) $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{BO}_3$ (B = 3d métal de transition) $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{CoO}_3$ (La = terre rare,) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{CoO}_3$ (A = Sr, Ce, Ca) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{MnO}_3$ (A = Sr, Ce, Hf) $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{FeO}_3$ (A = Sr, Ce)

### I.7.2. Méthodes catalytiques

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ , généralement en mélange  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  sur de petites particules d'un métal de transition.

De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la décomposition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules.

Les méthodes passées en revue [32] font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat (graphite, alumine, silice, ou fibre de carbone).

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyseur homogène) ou catalyse (hétérogène).

La majorité des solides utilisés en catalyse hétérogène sont à base de métaux de transition sous différents états d'oxydation.

La réactivité d'une cathode vis-à-vis de la phase gazeuse dépend de sa capacité à catalyser la réaction. Pour un matériau de surface spécifique donnée, ce processus a lieu avec une cinétique et un rendement de réaction donnés.

- ❖ Afin d'augmenter la vitesse de cette réaction, trois voies sont possibles :
  - ✓ Augmenter la surface réactionnelle de la céramique
  - ✓ Déposer un catalyseur en surface du conducteur mixte
  - ✓ Augmenter la pression partielle d'oxygène

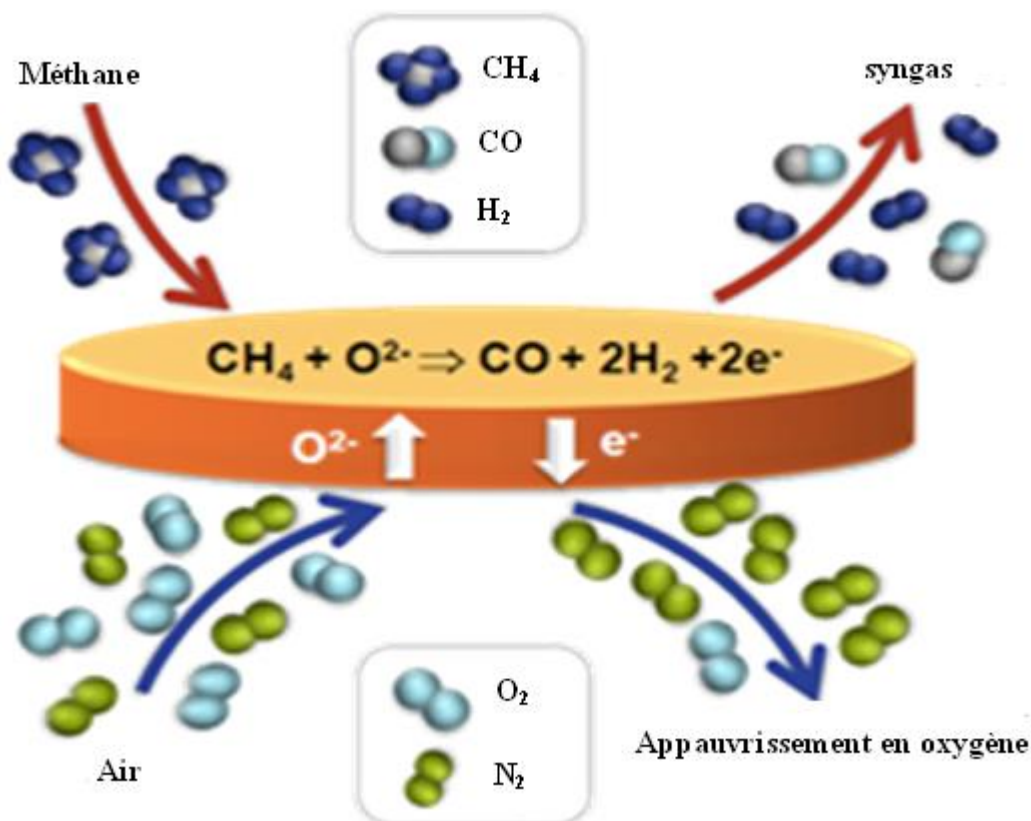
Généralement, les oxydes simples comme l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de titane peuvent être utilisés comme support de phases actives pour plusieurs réactions chimiques [33].

Les études depuis quelques années révèlent que les manganites de lanthane sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'hydrogenolyse et hydrogénation des hydrocarbures [34].

La décomposition des NO<sub>x</sub> [35] et la réaction de SO<sub>2</sub>, l'oxydation des composés organique volatiles [36], l'oxydation des hydrocarbures légers [37].

Indépendamment des applications pratiques ont été effectuées pour élucider des corrélations entre l'état chimique et la catalyse des solides.

- ❖ Les principes nécessaires suivants s'appliquent de ce fait :
  - ✓ De nombreuses combinaisons des cations A (analytiquement inactifs) et B (analytiquement actifs) donnent des oxydes de type de forme pérovskite.
  - ✓ Les combinaisons appropriées et la substitution partielle des cations dans les sites a et B provoquent la valence mixte des cations de site B



**Figure I.6 :** Conversion du gaz méthane sur un catalyseur

Parmi les hydrocarbures légers, la combustion catalytique du méthane a fait l'objet de plusieurs études [38]

Le but de recherche est de développer des catalyseurs aussi performants que ceux à base de métaux nobles (Pt,Pd,Rh...) dont l'inconvénient est la faible stabilité thermique le prix de revient élevé.

La transformation indirecte du méthane en passant par le gaz de synthèse (mélange de CO et de H<sub>2</sub>) est intéressante et viable économiquement.

La figure I.7 résume les différentes voies de conversion du méthane à partir du gaz de synthèse [39]

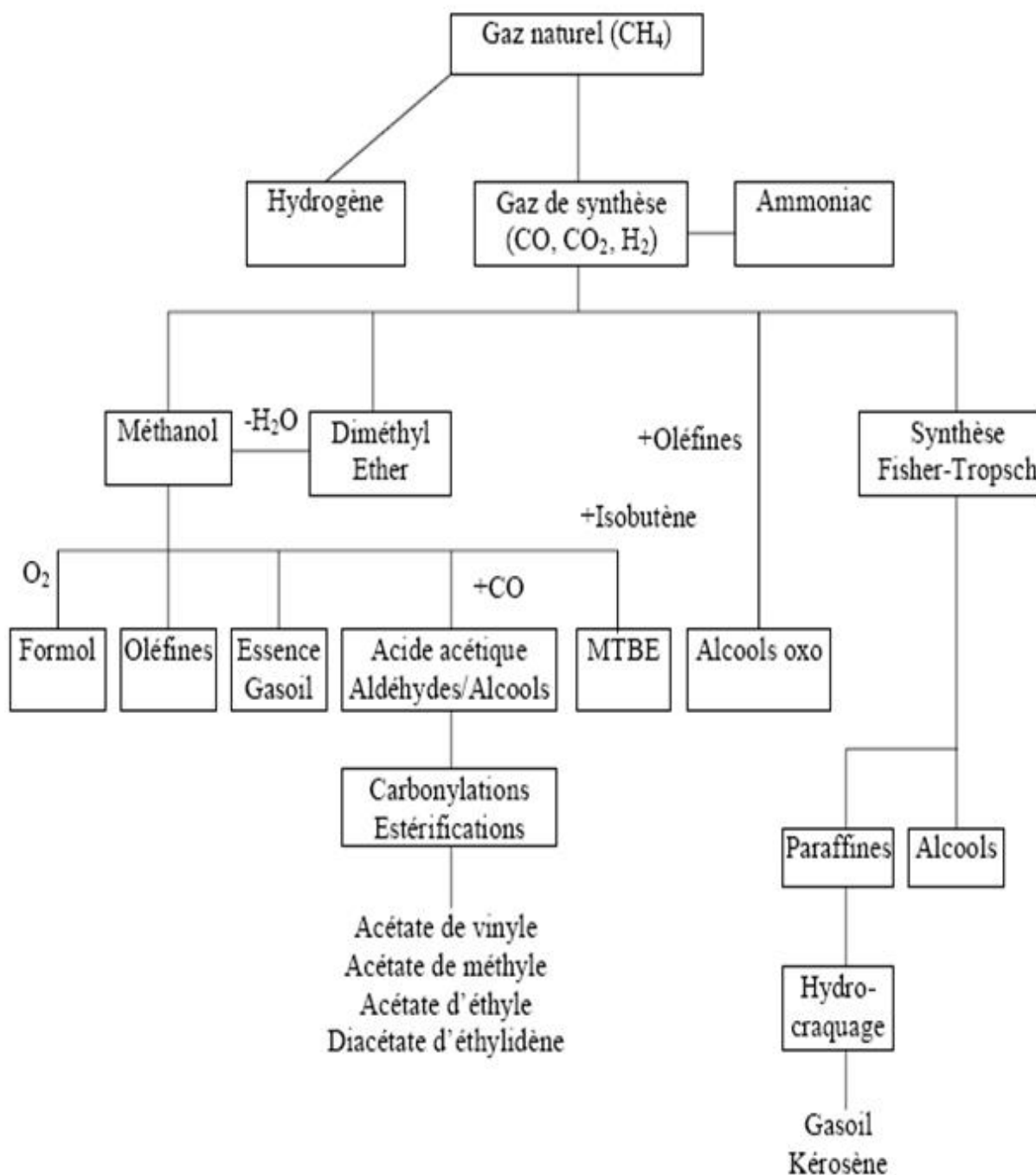


Figure I.7 les différentes voies de conversion du méthane à partir du gaz de Synthèse

### I.7.3. Modèle de catalyseur hétérogène des oxydes mixtes

Les propriétés de l'état solide et l'activité catalytique doit être guidé par un mécanisme de réaction bien choisi.

Tabata et Matsumoto [40] ont proposé deux corrélations différentes :

- ✓ **La catalyse superficielle** a lieu sur la surface extérieure, les catalyseurs fournissent de l'énergie appropriée pour l'adsorption des réactifs et les réactions intermoléculaires impliquées
- ✓ **La catalyse interraticale** le catalyseur participe comme réactive qui consomme et régénère. Ce procédé doit être à des températures très élevées.

Voorhoeve et Remeika ont conseillé l'oxydation du CO aux températures inférieures à 350°C sur des oxydes mixtes des métaux de transition soit comme exemple de catalyse superficielle.

Tandis que la réduction de NO avec CO et H<sub>2</sub> sur les oxydes est un exemple de catalyse interraticale.

En effet, on a signalé que, dans l'oxydation du méthane sur La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> à faiblement collé l'oxygène adsorbé a de plus basses températures, alors que l'oxygène de réseau devenait actif à températures élevées

#### I.7.3.1. Dégagement de l'oxygène

Les résultats de ces travaux démontrent le rôle principal, en tant que site actif pour l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> que joue le métal de transition dans l'électro-activité de l'électrode vis-à-vis du dégagement de l'oxygène, sur la base de la théorie des orbitales moléculaires.

Matsumoto [41] a réalisé des études systématiques sur une série d'oxydes de différents métaux de transition [Mn, Co, Fe, Cr ; Ni].

Bockris et Otagawa. [42] ont montré que les interactions possibles entre le métal de transition à la surface de l'oxyde et les espèces OH se font par recouvrement axial entre les orbitales pour former une liaison.

Les pérovskites AA'BO<sub>3</sub> (A = La, Nd, B = Co, Mn, Ni, A' = Sr, Ca, Ba) constituent une famille d'oxydes mixtes qui présentent de bonnes propriétés électro-catalytiques pour les réactions de dégagement et de réductions de l'oxygène.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) publiés par les mêmes auteurs [43] montrent une variation linéaire en fonction du taux de substitution ( $x$  varie entre 0 et 0.4) et des courants, d'ordre de grandeur relativement plus grand, sont obtenus pour les cobaltites.

Les cobaltites de types  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ont été étudiées également par Matsumoto. Les résultats montrent que les composés possèdent la meilleure activité électro-catalytique sont  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  avec  $x = 0.2$  et surtout  $x = 0.4$ .

Des pentes de Tafel de 65 mV/décade et un ordre de 1.8 par rapport à  $\text{OH}^-$  ont permis de suggérer un mécanisme d'adsorption électrochimique et de désorption (étape limitante de vitesse) de l'espèce OH.

Selon les étapes suivantes :



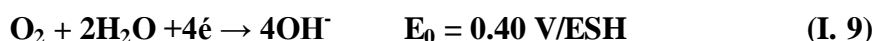
Où le site actif M est un ion cobalt en surface de l'oxyde.

Des oxydes similaires de manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  utilisés tant qu'électro-catalyseurs pour le dégagement de l'oxygène montrent que leur activité électro-catalytique augmente avec la teneur de strontium

### I.7.3.2. Réduction de l'oxygène

Il a été établi que l'électro-réduction de l'oxygène en milieu alcalin se produit par le

Mécanisme suivant :



Des études qualitatives effectuées par Nitdorit [44] sur des électrodes de cobaltites de lanthane sous forme de pastilles ont montré que l'électrode de composition  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  est le meilleur électro-catalyseur vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu KOH 5 M.

De même Kudo et Obayashi [45] ont aménagé deux types d'électrodes poreuses  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}$ ), compactées sur des grilles de nickel, et ont étudié la réaction de réduction



de l'oxygène et ont observé une meilleure performance de l'oxyde  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Pour la série  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  et  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  pour  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  une bonne stabilité chimique de cette dernière série a été signalée.

Les oxydes à base  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$ ) présentent les meilleures caractéristiques, néanmoins pour améliorer leurs propriétés, il suffit un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane.

Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x$  est compris entre 0.2 et 0.4). Sa conductivité électronique est de l'ordre de  $130 \text{ Scm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [46].

Ces propriétés thermodynamiques sont proches de celles d'YSZ avec des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de  $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la gamme de  $25\text{-}1100^\circ\text{C}$  [47].

Une nouvelle famille à base de cérium dopée et de carbonates est apparue ces dernières années et présente une conductivité ionique à des températures intermédiaires ( $500\text{-}700^\circ\text{C}$ ).

Dans le phénomène d'oxydation catalytique l'oxygène fixé dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués.

Le mécanisme du phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présente sur la surface (chimio sorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimio sorbe ou en phase gazeuse.

L'optimisation de l'activité catalytique des oxydes mixtes est abordée aussi dans la littérature par le changement de l'ion du métal de transition dans la formule  $\text{ABO}_3$ .

Les résultats sont plus prometteurs que dans le cas des changements des métaux de la série lanthane (A dans la formule).

L'échange partiel de l'ion de la série du lanthane avec  $\text{Sr}^{2+}$  comme dans la formule ( $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), produit aussi des changements favorables très importants de l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures.

Arai et Yamada [48] ont étudié les pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  et des systèmes partiellement substitués  $\text{La}_{1-x}\text{AxBO}_3$ . Ils ont trouvé que  $\text{LaCoO}_3$  a une activité comparable à celle du catalyseur  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  si on considère une conversion de 50%.

Une température de  $518\text{-}525^\circ\text{C}$  est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur (conditions : conversion 50% vitesse spatiale  $45000\text{-}50000 \text{ h}^{-1}$ ),  $\text{LaMnO}_3$  ( $579^\circ\text{C}$ ) et  $\text{LaFeO}_3$  ( $571^\circ\text{C}$ ) ont aussi des bonnes activités.

La plupart des travaux sur la réalisation des cathodes sous couches minces ont été offerts à l'étude des mécanismes réactionnels dans la réaction de l'oxygène.

Kleitz et Petitbon [49] ont montré dans une étude théorique la possibilité d'utiliser un système bicouche avec une couche mince dense conductrice mixte sur laquelle on dépose une couche épaisse poreuse.

La majorité des études touchant les conducteurs mixtes étayent sur les oxydes de type pérovskite,  $ABO_3$ . Les cations en site A (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme,). Les cations en site B sont des métaux de transition (manganèse ou calcium, strontium). Les matériaux les plus habituellement rencontrés sont du type  $A_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$  [50], tel que  $La_{0,7} Sr_{0,3} CoO_{3-\delta}$  (LSC) [51] Récemment, de nouveaux matériaux de structure pérovskite ont été étudiés (les nickelâtes) de formule générale  $A_2NiO_{4+\delta}$  et présentent des résultats prometteurs.

McCarthy et Wise [52] ont trouvé pour l'oxydation du méthane, que l'activité décroît dans l'ordre suivant  $Co_3O_4 > NiO > Mn_2O_3 > Fe_2O_3 > Cr$

De nombreux matériaux de catalyseurs ont été essayés pour cette réaction. Comme dans le cas du CO, le cobalt et le manganèse sont les deux métaux de transition les plus actifs [53]. Contrairement à ce qui a été observé sur le CO, le choix de la terre rare ne semble pas avoir un effet réellement marqué [54].

Enfin, les effets du cérium et du fer dans la structure pérovskite, bien que largement étudiés pour l'oxydation des composés organiques volatils notamment pour le méthane [55]

Tableau I.3 : Propriétés catalytique de l'oxydation du méthane

Composé	Condition opératoires	S (m <sup>2</sup> /g)	Ea (KJ/mole)	T (°C)
LaMn <sub>1-y</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>3</sub> y = 0 y = 0.27 y = 0.54 y = 0.9	Méthode citrate (800°C-6h)	- - - -	- - - -	586 585 609 574
LaMn <sub>1-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>3</sub> y = 0.2 y = 0.4 y = 0.6 y = 0.8 y = 0.95	Méthode citrate (800°C-5h)	33 26 25 25 8	95.3 102 104.5 109 117.5	480 510 515 527 600
LaMnO <sub>3</sub> SmMnO <sub>3</sub> PrMnO <sub>3</sub>	(800°C)	- - -	- - -	440 450 490
LaMnO <sub>3</sub> SmMnO <sub>3</sub> PrMnO <sub>3</sub>	Méthode citrate (800°C-5h)	20 19 20	97 - 81	503 510 585
La <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	Méthode citrate (740°C-5h) Méthode citrate (750°C-5h)	26.4 32	- -	430 445
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	Méthode citrate (800°C-5h)	22.5 32.2 28.6 18.6	96 86 72 74	444 304 303 270
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	Méthode citrate (700°C-5h)	32.3 32.6 27.7 33.1	88 78 94 -	805 439 363 269

## I.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait un approfondissement bibliographique sur les pérovskites de type oxyde mixte. Nous avons aussi précisé le domaine d'application, ainsi l'activité électrochimique et catalytique des oxydes mixtes lorsque ils sont substitués en site A ou B

## Références

- [1] C.P.Khattak, F.F.Y.Wang, Handbook of Physics and Chemistry of rare Earth (K.A.Gschneidner, Jr., and Eyring, D.Ds). North-holland publ., Amsterdam. (1979), p525.

- [2] L.Formi,C.Oliva,F.P.Vatti,M.A.kandala,A.M.Ezerets,A.V.Vishniakov,Appl.cata.B, 7(1996),p269.
- [3] M.Marezio, P.D.Dernier, Mat.Res.Bull.6 (1971), p23.
- [4] W.H.Braggg, Phil.Mag, Ishikawa, Math.Phys.Soc, 8,(1915),p199.
- [5] J. M. D. Coey, M. Viret, ands. Von Molnar. Advances in physics (1999), pp 48-167.
- [6] S.ling, J.Phys.Chem.Solid.55 (1994), p1445.
- [7] J.Mizusaki,S.Yamauchi,K.Fueki,A.Ishikawa,Solid State Ionics 12,(1984),p119.
- [8] Élaboration d'oxyde à forte constante diélectrique sur silicium par epitaxie par jets moleculaire,Memoire de S. gaillard (2005).
- [9] A.Sharma,Z.G.Ban,S.P.Aipay,J.V.Mantese,J.App.Phy 95 ,7,(2004),p 3619.
- [10]W.R .Grove.,Phil.Mag 14,(1838),pp127-130.
- [11] T .Nitdorit, M. Misono., J .Catal.93(1985),p459.
- [12] D.H.Park,J.G.Zeikus,J.Bacteriol 181,(1999),p2403.
- [13]O.Yamamoto. Electrochimica acta 45, (2000), pp2424-2435.
- [14] R .Zhang, B. Jiang, and W. CAO. elastic piezoelectric and dielectric properties of the electrochemical proceedings SOFCV (1997).
- [15] J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, Journal of Electrochemical Society, 123(1976) p.165.
- [16] Jacques W.W.Harpe's Magazine 94,(1896),p114
- [17] F.T .Bacon electrochim .Acta 14,(1969),pp569-585.
- [18] W.R .Grove.Phil.Mag 21,(1842),pp 417-420.
- [19] ] F.T .Bacon.Beama Journal 6,(1954),p 61.
- [20] R.K .Thauer., K. Junkermann, K Decter.,Bacteriol .Rev.(1977),p100.
- [21]C.Lalanne.F.Mauvy, E.Siebert, M.L.Fontaine, J.M.Bassat, F.Ansart, P.Stevens, J.C.Grenier,Journal of the European Ceramic Society,27(2007)4195.
- [22] Matsumoto et al, AmCeram.Sco.60, (1977), p28.
- [23] V.V.Kharton, F.M.B.Marques,A.Atkinson,Solid state Ionics,174,(2004),p135.
- [24] H.I .Wahara.,T. Yajim.,H. Hibino ., K.Ozaki .,H. Suzuki Solid State Ionics 61, (1993), p65.
- [25] G .Parravano, J.Chem.Phys.20, (1952), p342.
- [26] D.B .Meadowcroft, Nature 226,(1970),p847.
- [27] L.A .Pederson et W.F .Libby, Science 176,(1972),p1355.
- [28] R.J. H Voorhoeve., J.P.Remeika., P.E .Freeland, B.T.Matthias, Science 177, (1972), p353.

- [29] J.P.Voorhoeve.,J.P Remeika., D.W.Johnson,J.Mat.Sci.22,(1987),p3781.
- [30] Laurent Ch,Flahaut E,Peigney A,Rousset A,New J.Chem(1998),p1229.
- [31] K .Teramura., T .Tanaka., M .Kani., T .Hosokawa., T .Funabiki, J.Mol.Catal A:Chem 208,(2004),p299.
- [32] K.Ichimura, Y.Inoue et I.Yasumori,Cat.Rev.Sci.Eng,34,(1992),p301.
- [33] K.Tabata, M.Misono, Catal.Today, 8,(1990),p249.
- [34] H.Taguchi,A.Sugita,M.Nagao,K.Tabata,J.Solid State chem.,119(1995),p164.
- [35] J.Mal, M.fang et N.Lau,App.Catal.A :Gen,150,(1997),p253.
- [36] H.Najjar,H.Batis,App.catal.A :Gen,383,(2010),pp192-201.
- [37] S.Cimino,L.Lisi,S.De Rossi, M.Faticanti,P.Porta,Appl.Catal.B : Environ 43, (2003), pp397-406.
- [38] A.Kiennemann,P.Courty :L'actualite chimique ,mai-juin (2002),pp5-6,pp31-37.
- [39] K .Tabata ., I .Matsumoto., S,J .Kohiki.Mat.Sci 22,(1987),p1882.
- [40] T. Nitdorit., M. Misono., J .Catal.93,(1985),p 459.
- [41] Matsumoto et al, AmCeram.Sco.60, (1977), p28.
- [42] J.O'M Bockris, T. Otagawa.J. Electrochem. Soc.131,(1984),p990.
- [43] D B .Meadowcroft, Nature, 226,(1970),p847.
- [44] T .Nitdorit., M. Misono. J .Catal.93,(1985),p459.
- [45] T.Kuto, H. Obayashi et M. Yoshida, J.Electrochem.soc.124,(1977),p321.
- [46] N.Q.Mint,T.Takahashi,Science and technology Of ceramic fuel Cells,(1995)p,117,146
- [47] Y, Sakaki, Y.Takeda, A.Kato, N.Imanishi,O.Yamamoto,M.Hattori,M.Iio, Y.Esaki,Solid State Ionics118 (1999), p187
- [48] H .Arai T .Yamada. K .Eguchi., T .Seiyama..Appl.Cata, l26, (1986), p265.
- [49]M. Kleitz, F. Petitbon, Solid State Ionics, 92 (1996) p,65
- [50] B. Adler, Solid State Ionics, 111 (1998) p125
- [51] Ringuedé, J. Fouletier, Solid State Ionics, 139 (2001) p167
- [52] J .McCarthy. H .Wise, Catal.Today, 8,(1990),pp231-248
- [53] .L.G. Fierro, in: L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds), Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [54] A. Baiker, P. E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller, 1. Catal., 146 (1994) ,p268
- [55] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) ,p394

---

**CHAPITRE II**  
**METHODES DE SYNTHESSES**  
**ET DE CARACTERISATIONS**  
**DES OXYDES MIXTES**

---

## Méthodes de synthèses et de caractérisations des oxydes mixtes

### II. Méthodes de synthèses des poudres des oxydes mixtes

Les différents procédés de fabrications des poudres peuvent être classés en deux catégories. Elles dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

- ✓ Les procédés par voie solide
- ✓ Les procédés par voie liquide ou chimique

#### II.1. Synthèse par voie solide

Élaboration par voie solides est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux, c'est la méthode la plus directe [1] pour la préparation des solutions solides des oxydes mixtes. Elle repose sur la réaction à haute température d'un mélange d'oxydes.

La synthèse par voie solides présente quelques inconvénients, la réaction est rarement incomplète et la poudre calcinée est généralement non homogène en composition.

##### II.1.1. Synthèse par voie liquide ou chimique

- ❖ Il existe deux types de réactions en solution :
  - ✓ Évaporations à sec (méthode sol-gel)
  - ✓ Précipitation en milieu alcalin (méthode de Co- précipitation)

##### II.1.2. Méthode sol-gel

Cette méthode est très proche de la méthode solide, elle diffère uniquement par une étape de dissolution des précurseurs.

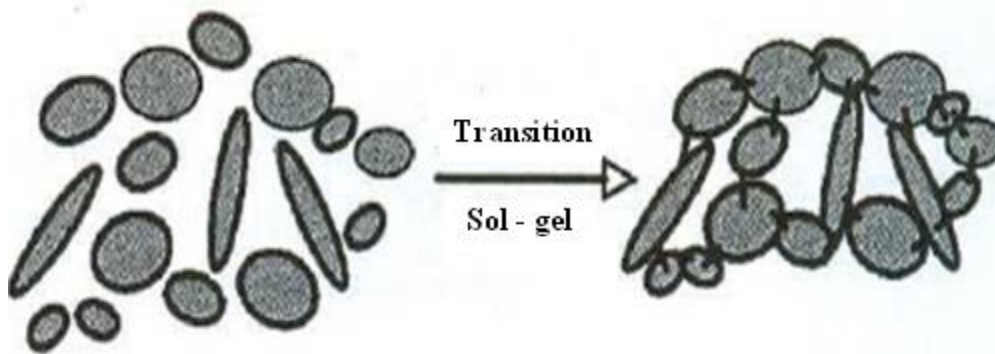
Cette technique met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états le sol et le gel [2].

Les précurseurs (acétate ou nitrate) dissous dans un solvant l'eau [3] ou l'acide acétique sont ensuite évaporées et calcinées à la température proche de la méthode solide.

Cependant, les solides obtenus présentent une meilleure homogénéité qu'avec la méthode solide, mais leur surface spécifique reste faible et n'excède pas  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  [4].

La transition de l'état sol (liquide visqueux) à l'état gel (solide élastique) porte le nom de gélification [5] (Figure II. 1).

Les matériaux sont référés à un aquasol (ou aquagel) lorsque l'eau est utilisée comme solvant et un alcosol (ou alcogel) lorsque le solvant est un alcool.



**Figure II. 1 :** Schématisation de la transition sol-gel

### II.1.3.Méthode Co- précipitation

Ce procédé de Co - précipitation est la méthode la plus ancienne utilisée pour la préparation des oxydes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène.

Le produit obtenu est décomposé à  $300^\circ\text{C}$  et puis calciné dans l'oxygène à  $500^\circ\text{C}$ , de cette façon d'obtenir des surfaces spécifiques de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  [6].

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

Les qualités chimiques (stoechiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes.



- ❖ Les paramètres suivants ont une grande importance :
  - ✓ Contrôle du pH
  - ✓ Temps d'agitation
  - ✓ Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

#### II.1.4. Méthode cryochimique

La méthode cryochimique connue comme la méthode la plus efficace, l'homogénéité est excellente, par contre la cristallinité est très mauvais.

Yeung [7] a préparé les oxydes par cette méthode, les nitrates en solution sont nébulisés sur l'azote liquide, la poudre obtenue est séché sous vide puis décompose à la température 250°C pendant 5 heures, ensuite calciné à 560°C sous vide pendant 5 heures.

#### II.1.5. Méthode des sels fondus

Ce procédé utilise comme solvant des sels fondus (KCl exemple) au lieu de l'eau pour former l'oxyde. L'oxyde obtenu doit être thermodynamiquement plus stable.

Le composé désiré se forme grâce au transfert d'ions  $O^{2-}$  dans le milieu

- ❖ Selon la réaction suivante :



Cependant cette technique permet de bien contrôler la morphologie des poudres après calcination [8].

## II.2. Caractérisations des poudres d'oxydes mixtes

La caractérisation des échantillons élaborés est réalisée régulièrement par analyse thermique (TG) et l'analyse calorimétrie différentielle (DSC) qui nous fait savoir la température de calcination à laquelle la phase est homogène.

Cette phase est forcément caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX) qui permet de contrôler la structure (identification des phases, détermination de paramètre de maille et de taille des cristallites).

Une fois la phase identifiée, nous avons réalisé l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) pour l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

La surface spécifique et la distribution des tailles des particules est assurée par la méthode de(BET)

Des observations au microscope électronique à balayage électronique (MEB) qui nous a permis d'étudier la morphologie, la composition chimique, la distribution et la taille des particules et cristallographiques de surface.

Ainsi un comportement électrochimique pour connaître les propriétés électrique et un comportement catalytique pour voir les propriétés catalytiques.

### **II.2.1. Analyse Thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle(DSC)**

#### **II.2.1.1.Principe**

Cette méthode permet de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masse perdues en fonction de la température.

Cette analyse aussi permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau lors de la transformation thermique (exo ou endo) de la réaction qui a lieu lors du chauffage

#### **II.2.1.2.Analyse Thermogravimétrie (TG)**

L'analyse thermogravimétrie permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température

#### **II.2.1.3. Analyse Calorimétrie différentielle(DSC)**

La calorimétrie différentielle (DSC) aussi appelée en anglais « Differential scanning Calorimetry » mesure l'écart de flux de chaleurs entre l'échantillon et un matériau. Cette technique d'analyse permet donc de déterminer la température et la chaleur dégagée ou consommée lors de la réaction.



Figure II. 2 : Schéma de l'appareil DSC

### II.3. La diffraction des rayons X (DRX)

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

La composition et l'identification d'un spectre avec celui d'un composé chimique pur connu consiste l'analyse chimique qualitative de la substance cristalline inconnue qui a produit ce spectre.

Donc la DRX est basée sur les mesures des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles sont reliées aux caractéristiques du réseau cristallin à savoir  $a, b, c, d_{hkl} \dots$ ) et du rayonnement incident ( $\lambda$ )

La loi de Bragg [9].

S'écrit :

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

Où :

$d$  = distance inter planaire qui correspond à une famille de plans réticulaires.

$\theta$  = l'angle d'incidence.

$n$  = l'indice de réfraction.

$\lambda$  = la longueur d'onde des radiations X incidentes.

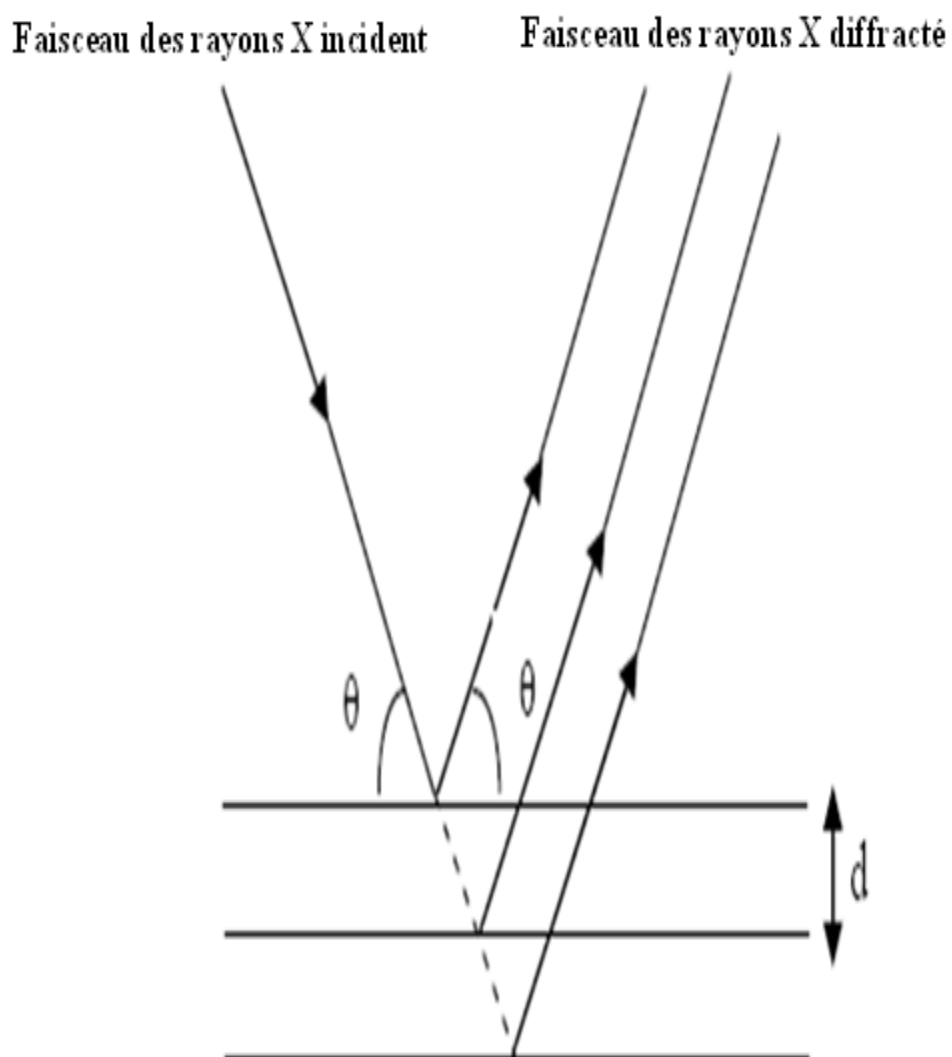
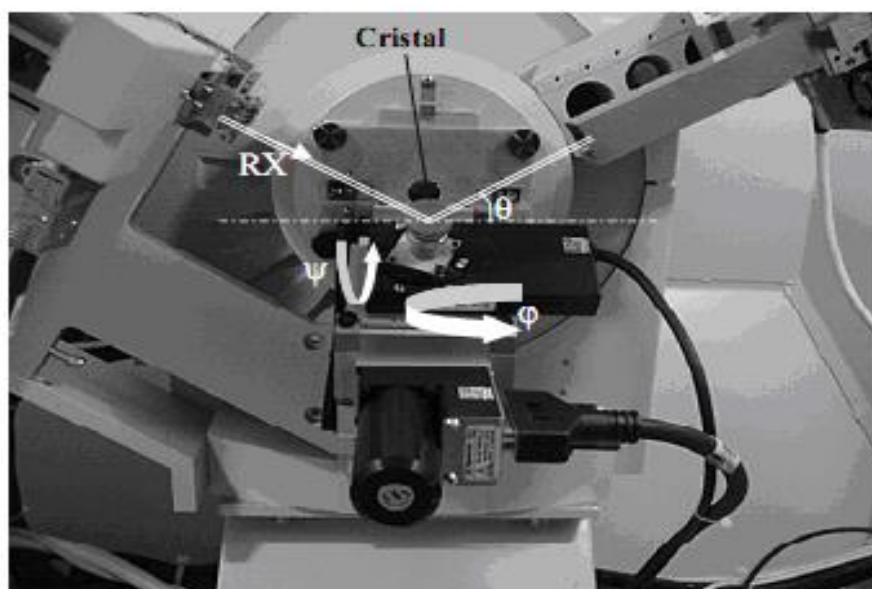


Figure II. 3 : Rayonnement incident et diffracté

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis.

Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur un diffractogramme enregistré (Figure II. 3).



**Figure II.4:** Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)

#### II.4. Analyse par infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels.

Des bandes spectrales sont divisées en proche infrarouge ( $10000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) et en infrarouge lointain ( $400-50\text{ cm}^{-1}$ ).

Cette technique peut donner des renseignements sur des particules de vibration cation-oxygène, de la forme de liaison d.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier (FTIR) sur un spectromètre PYE UNICAM PHILIPS, dont l'étendue est située entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr ( $1/200$  en poids).



**Figure II. 5 :** Schéma de l'appareil infrarouge et ces accessoires (Presse + pastilleuse)

## II.5.Méthodes d'analyse physisorptions

### II.5.1.Mesure de la surface spécifique par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller)

La méthode utilisée est celle proposée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) [10] qui ont pris la théorie de Langmuir relative à l'adsorption à monocouche et l'ont généralisée pour

- ❖ Le cas de l'adsorption multimoléculaire admettant que :
  - ✓ L'énergie d'adsorption d'une monocouche autre que la première est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.
  - ✓ L'énergie de disparition d'une monocouche adsorbée est égale à celle de la formation de la couche précédente.

Le principe de cette technique est de faire introduire de l'azote liquide dans des poudres d'un solide.

L'adsorption et la désorption de l'azote à une température de (77K) accompagnent des isothermes d'adsorption, selon le volume de l'azote récupérer lors de la désorption on peut alors déduire la surface spécifique des poudres.

La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression ( $p/p_0 < 0.2$ ). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie de la courbe B.E.T ((Brunauer, Emmet et Teller) :

$$\frac{P}{W(P_0 - p)} = \frac{1}{C W_m} + \frac{C-1}{C W_m} X \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.3})$$

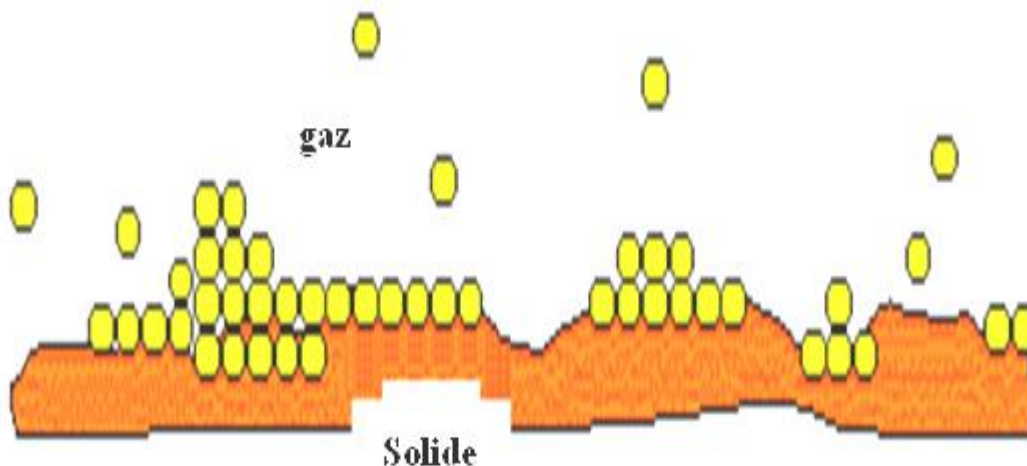
W : Masse adsorbée

W<sub>m</sub> : Masse d'une monocouche adsorbée

P : Pression de l'adsorbant

P<sup>0</sup> : Pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbant à la température de l'isotherme

C : constante de BET liée à l'énergie d'adsorption de la première couche.



**Figure II. 6 :** Hypothèse des multicouche

Ce modèle est applicable que dans le cas des solides méso et macroporeux, le domaine de formation de la monocouche  $0.05 < p/p_0 < 0.35$ .

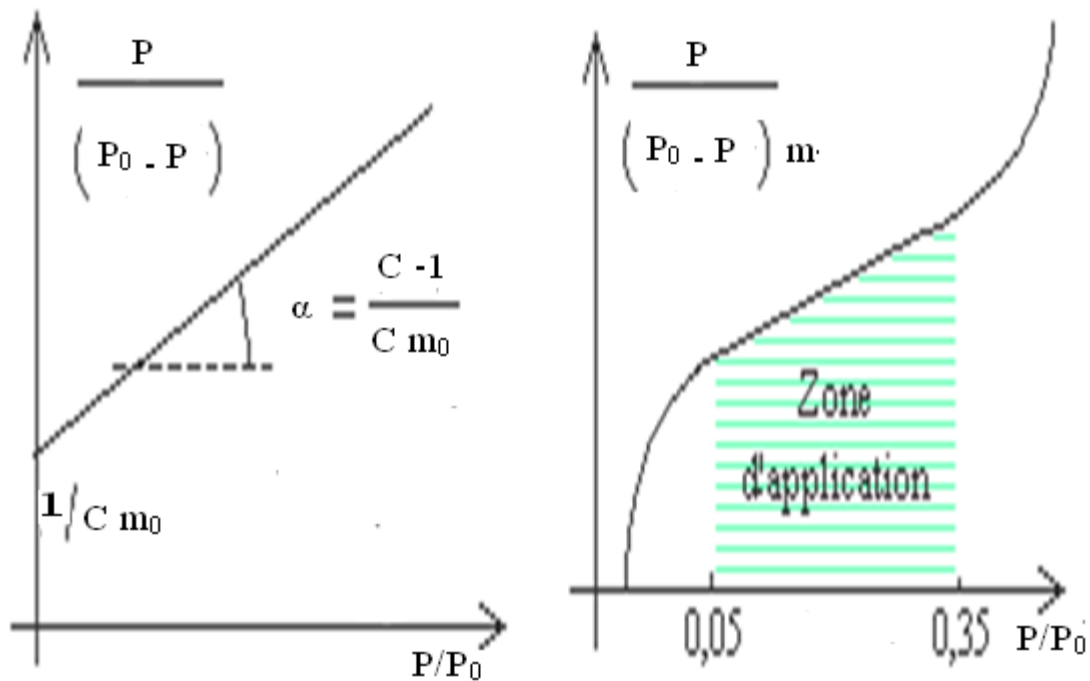


Figure II. 7 : Isotherme de B.E.T

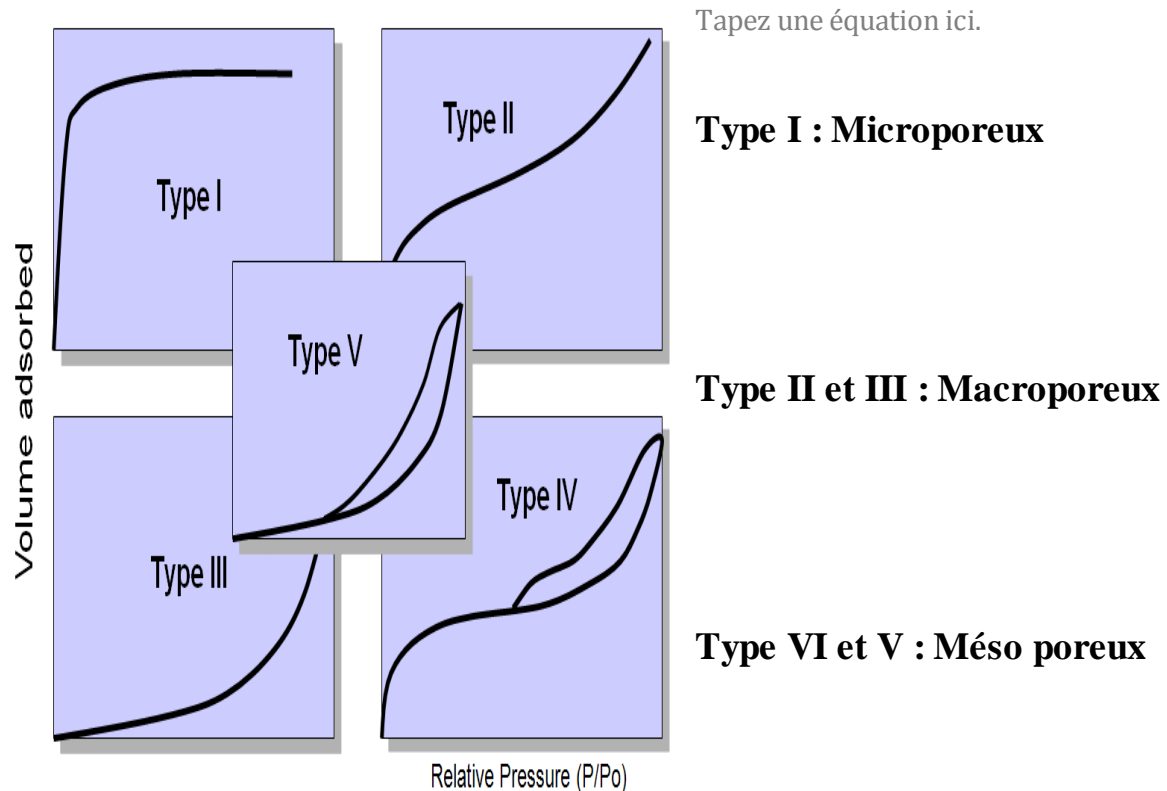
La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume  $W_m$  de la monocouche et constante  $C$ . On peut obtenir la surface spécifique  $S_{BET}$  en multipliant le nombre de la représentation graphique  $P/V(P-P_0)$  en fonction  $P/P_0$  conduit à une droite moléculaire adsorbée par la valeur  $\alpha$  de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat.

L'hypothèse de B. E. T repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbes.

Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée et avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que la saturation, le nombre de couche soit infini.

D'après les recommandations IUPAC [11], cinq types d'isotherme d'adsorption existant sont classés dans la Figure II.8.





**Figure II. 8 :** Différentes types d'isothermes d'adsorption

- ✓ Type I : Le milieu ne comporte que des micropores saturés pour des faibles valeurs de  $P/P_0$ , par conséquent aucune adsorption n'aura lieu pour les valeurs plus élevées
  - ✓ Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est particulière d'une adsorption multimoléculaire.
  - ✓ Type III : Le milieu est du même type que pour isotherme II néanmoins les interactions milieu poreux. Ce type d'isotherme est peu rencontré.
  - ✓ Type IV : L'isotherme est semblable à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se déploie aux hautes pressions on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
  - ✓ Type V : Le milieu est du même type que pour isotherme IV mais les interactions milieu poreux. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- ❖ Les caractéristiques de ce type d'isotherme sont les suivantes :
- Une boucle d'hystérésis qui montre la condensation capillaire de l'azote dans les pores de taille moyenne. Cette boucle s'étend sur un long domaine de pression

relative ( $0.04 < p/p_0$ ) ce qui nous indique que les pores ne se remplissent pas tous en même temps.

- Un point d'inflexion qui montre le remplissage de la monocouche.
- Une pente forte aux basses pressions ( $p/p_0 < 0.1$ ) qui indique le remplissage des micropores.
- Une pente presque nulle aux pressions moyennes ( $0.1 < p < 0.2$ ).

## II.5.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

### II.5.2.1. Principe de la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda)

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte.

On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse),

Méthode BJH : lien entre des données thermodynamiques et une caractéristique physique du solide.

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme.

Barrett, Joyner et Halenda [12] ont montré qu'il existait une relation entre le rayon de pores d'un solide et la pression ( $P$ ) selon l'équation. Pour un gaz et un solide la relation est la suivante:

$$r_p = t + c_1 / \left[ \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (\text{II.4})$$

$r_p$  = rayon du pore

$t$  = épaisseur de la couche adsorbée

$c_1$  = constante caractéristiques de la couche adsorbée

A chaque valeur de pression est associée un volume de vapeur adsorbée par le solide. Tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à  $r_p$ . Si on dérive cette relation, on obtient le volume des pores en fonction du rayon des pores.

La méthode BJH [13] fait donc le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores.

La méthode BJH est classiquement utilisée avec l'azote à 77K comme gaz adsorbant mais d'autres gaz pourraient aussi être testés exemple argon ou hélium.

### II.5.2.2. Les hypothèses relatives à cette méthode sont :

- ✓ L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine méso poreux.
  - ✓  $\Theta = 0$  et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
  - ✓ Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
  - ✓ On n'a que des méso pores comme type de pores.
  - ✓ Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
  - ✓ L'adsorption produit dans le pore selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.
- ❖ Trois groupes de pores ont été classifiés en fonction de leur taille
- ✓ Les micropores : taille < 2nm et les ultra micropores : taille < 0.7nm
  - ✓ Les méso pores : 2nm < taille < 50nm
  - ✓ Les macros pores : taille > 50nm

La morphologie des pores est variable et l'on s'accorde à les représenter par trois modèles géométrique : Les cylindres (pour les aluminates), les fentes (pour les charbons actifs) et les espaces inter solide (silice) représentés sur la Figure II. 9



**Figure II. 9 :** Les trois modèles géométriques de pores

## II.6. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La Microscopie électronique à balayage est une technique basée sur l'interaction électro-matière capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électron lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, les phénomènes suivants se produisent ;

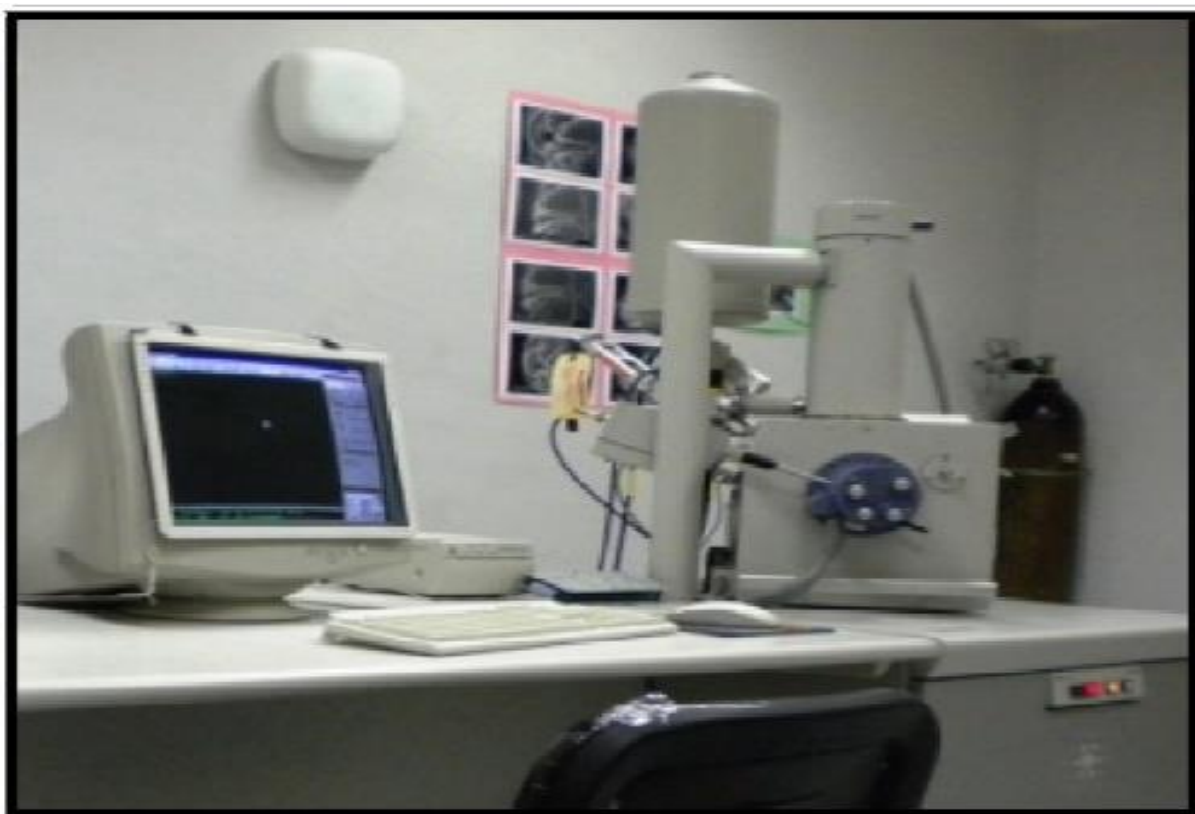
- ✓ La diffusion des électrons incidente
- ✓ La diffraction de ces électrons

Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interaction [14] diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaire, émission de photons, absorption d'électrons ect....

L'observation MEB sur les oxydes mixtes permet notamment de suivre l'évolution de la microstructure avec la température, de détecter l'apparition de nouvelles phases si le contraste chimique le permet.

En microscope électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés, les électrons adsorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image.



**Figure II. 10 :** Schéma de principe de MEB

## **II.7. Dispositifs expérimentaux utilisés en électrochimie**

La voltammétrie et la spectroscopie d'impédance sont deux techniques d'électron-analyse basées sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés testés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

### **II.7. 1. La voltampérométrie cyclique (CV)**

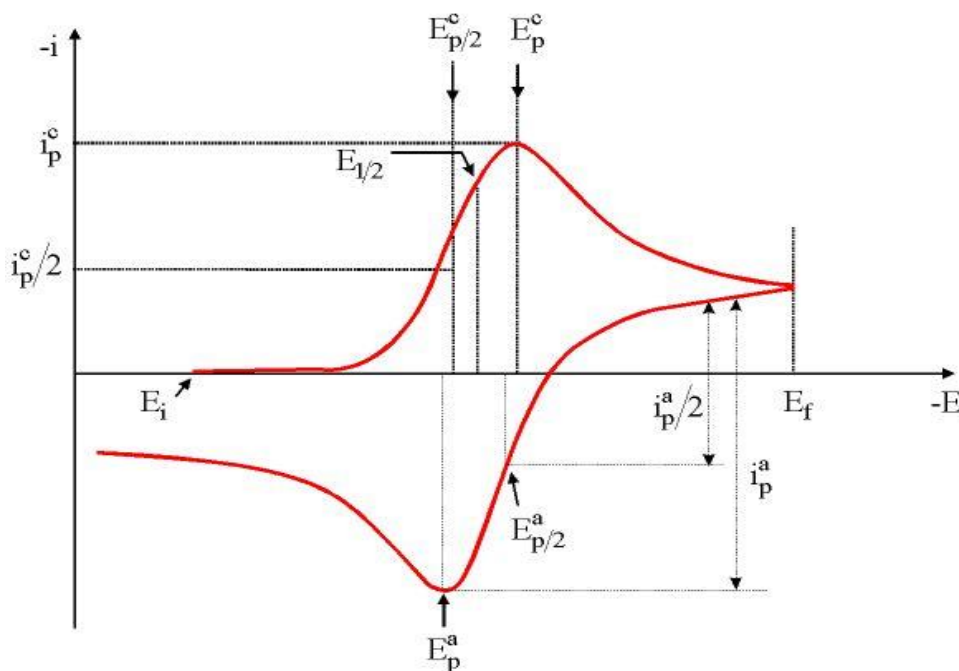
#### **II.7. 1.1. Principe**

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de  $E_i$  à  $E_\lambda$  suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial  $E_i$  à vitesse  $v$  constante afin de décrire un cycle de potentiel ( $E_\lambda$  est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage  $V$ .

Cette méthode consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_f$  (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [15].

Elles permettent d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

- ❖ Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II.11.



**Figure II. 11 :** Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_f$  d'un système rapide

$I_{pa}$  : courant anodique ;

$I_{pc}$  : courant cathodique ;

$E_{pa}$  : potentiel d'oxydation anodique ;

$E_{pc}$  : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$ : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ( $E_i < E(t) < E_\lambda$ ), des réactions électrochimiques vont se produire.

Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode.

Lors du balayage retour ( $E_\lambda < E(t) < E_i$ ), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu.

Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique.

Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [16].

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [17] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [18].

Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [19].

Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [20].

### II.7.2. Composants et principe des techniques

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 PGZ 301.

La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.12). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure II.12

❖ Les unités de base d'un analyseur voltammétrique (Figure II. 12) sont :

- ✓ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.
- ✓ Les trois électrodes sont :

- i) une électrode de référence de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice),
- ii) une électrode de référence ;
- iii) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre -électrode).

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer.



**Figure II. 12 :** Voltalab 40 PGZ 301



### II.7.2.1. La cellule électrochimique de mesure

La cellule d'électrolyse est un cylindre en verre pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes, l'autre est destiné au barbotage d'azote. Elle est 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.

### II.7.3. Les électrodes

#### II.7.3.1. L'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ), déposé par peinture sur un support de Nickel. La poudre est mise en suspension dans un solvant de cétone content 1% de polystyrène en masse.

Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de Nickel d'une surface de  $1\text{cm}^2$ .

L'électrode est ensuite séchée à  $100^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

#### II.7.3.2. L'électrode de référence

Le deuxième composant – clé de toute cellule voltammétrique. C'est une électrode de mercure- oxyde de mercure (Hg/HgO) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin contenant KOH (1M), son potentiel est de 0.098V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à électrode de travail.

Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

#### II.7.3.3. L'électrode auxiliaire

Assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

#### II.7.3.4. La solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (1M KOH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser.

Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ  $3 \times 10^{-4}$  M en solution saturée avec l'air).

#### II.7.4. Spectroscopie d'impédance (SIE)

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique de plus en plus utilisée dans l'étude des matériaux. Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension normale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse.

Un mouvement électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les procédés électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) admettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus, contrairement, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/ solution.

- ❖ La spectroscopie d'impédance comporte de nombreux avantages
  - ✓ Une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
  - ✓ Une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire ;
  - ✓ une large gamme de fréquences (entre  $10^{-4}$  –  $10^{+6}$  Hz) [21].
  
- ❖ Cette méthode donne accès à diverses informations :
  - ✓ La modélisation d'une électrode par un circuit électrique, permet de distinguer les matériaux isolants semi-conducteurs ou encore conducteurs.

- ✓ L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que : paramètre cinétique, coefficient de diffusion conductivité, capacité, constante diélectriques.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques, piles a combustible [22], l'étude de la cathode d'une pile PEMFC [23].

La méthode consiste à mesurer l'impédance du générateur en cours de décharge en modulant sinusoidalement le courant qui traverse le générateur débitant sur une charge.

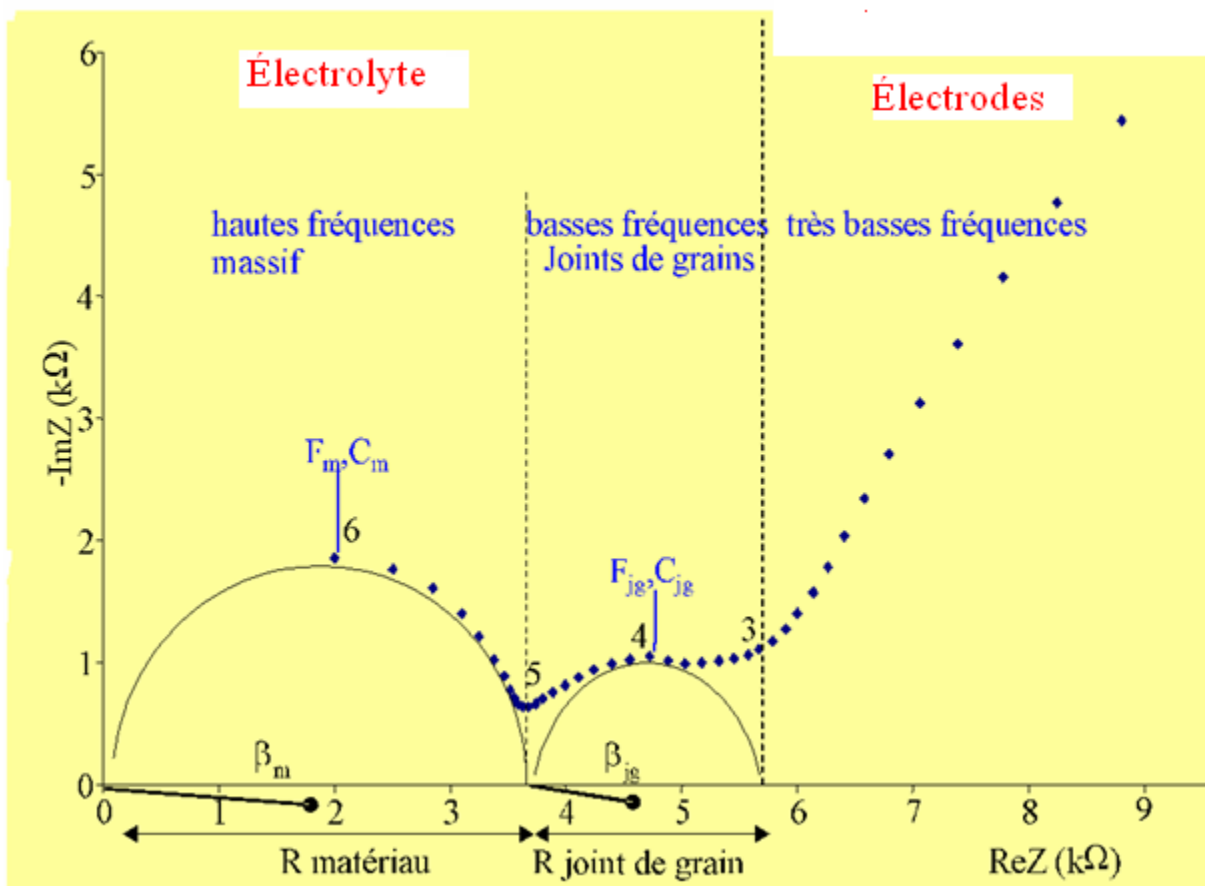


Figure II. 13 : Diagramme de Nyquis

De façon plus simple, quand un matériau est soumis à une différence de potentiel  $U$ , il est traversé par un courant  $I$ , et ces deux valeurs sont reliées par la loi d'ohm :

$$U=Z I \quad (II.5)$$

$Z$  représente l'impédance de ce matériau et aussi la somme de deux composants  $Re(Z)$  une quantité réel et  $Im(Z)$  une quantité imaginaire :

$$Z = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{II.6})$$

$j$  est l'unité imaginaire définie par  $j^2 = -1$

Lorsque l'on soumet le matériau à une impulsion  $U(\omega)$  en tension sinusoïdal.

$$U(\omega) = U_0 e^{j\omega t} \quad (\text{II.7})$$

La réponse en courant  $I(\omega)$  que l'on mesure en sortie est du type :

$$I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{II.8})$$

Où  $U$  et  $I$  sont les amplitudes des signaux en tension et en courant respectivement  $\omega$

Est la pulsation du signal,  $t$  le temps,  $\varphi$  le déphasage entre le signal de sortie et celui d'entrée  $Z(\omega)$ , l'impédance complexe, peut être écrite selon

$$Z(\omega) = U(\omega) / I(\omega) = U_0 e^{j\omega t} / I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} = Z e^{-j\varphi} \quad (\text{II.9})$$

Développée en coordonnées, on peut représenter graphiquement l'impédance de ce matériau dans un plan complexe, en le considérant comme le vecteur suivant :

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(\omega) \vec{i} + \text{Im}(\omega) \vec{j} \quad (\text{II.10})$$

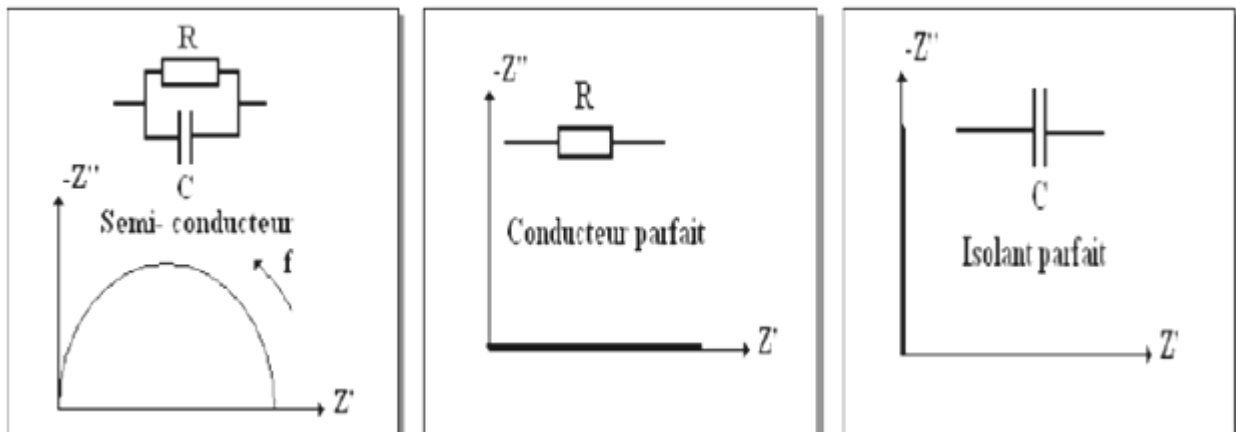


Figure II. 14: Diagramme de Nyquist pour différentes natures de matériaux

## II.7.5. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension  $\eta$  appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution  $E$  et le potentiel d'équilibre de la réaction  $E_{EQ}$ . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel  $E$ , représentée par une courbe  $i = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode

Les courbes de polarisation sont résolues en apposant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de vérification sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [24] :

- ✓ Le transport de charge à l'interface métal/électrolyte (activation).
- ✓ Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction.

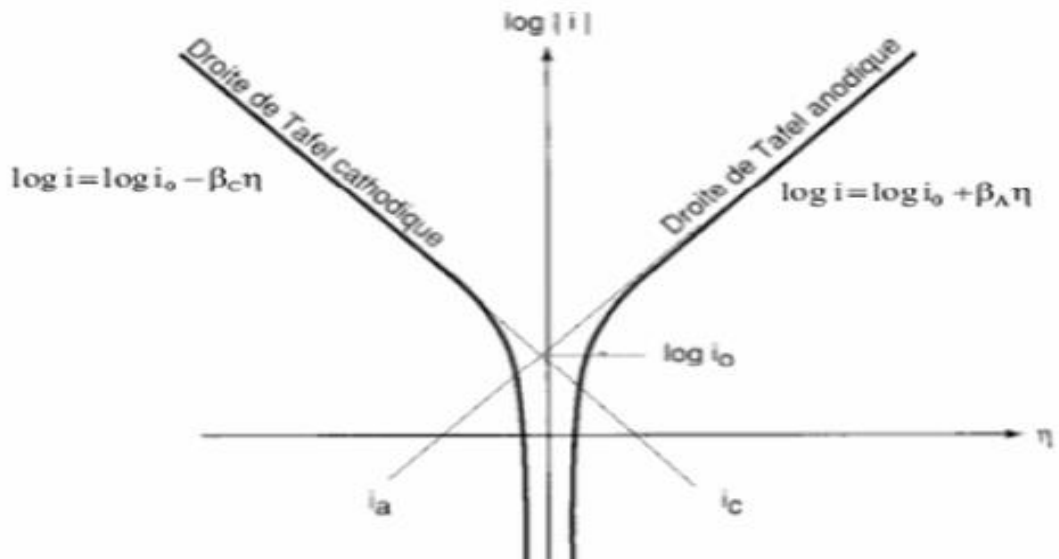
Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant une loi de Butler –Volmer[25]

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right] \quad (\text{II.11})$$

Où  $i$  est la densité de courant  $i_0$  la densité de courant d'échange,  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$ , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,  $\eta$  la surtension à l'électrode. Leur tracé en échelle semi – logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires dites droites de Tafel, d'équation  $\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$ , qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficient de Tafel  $\beta_A$  et  $\beta_B$ , et la densité de courant d'échange  $i_0$ , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre.

Les courbes de polarisation des réactions étudiées par la diffusion remplissent à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais pressentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant.

En milieu aqueux oxygéné, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par diffusion à l'interface.



**Figure II. 15 :** Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges [26]

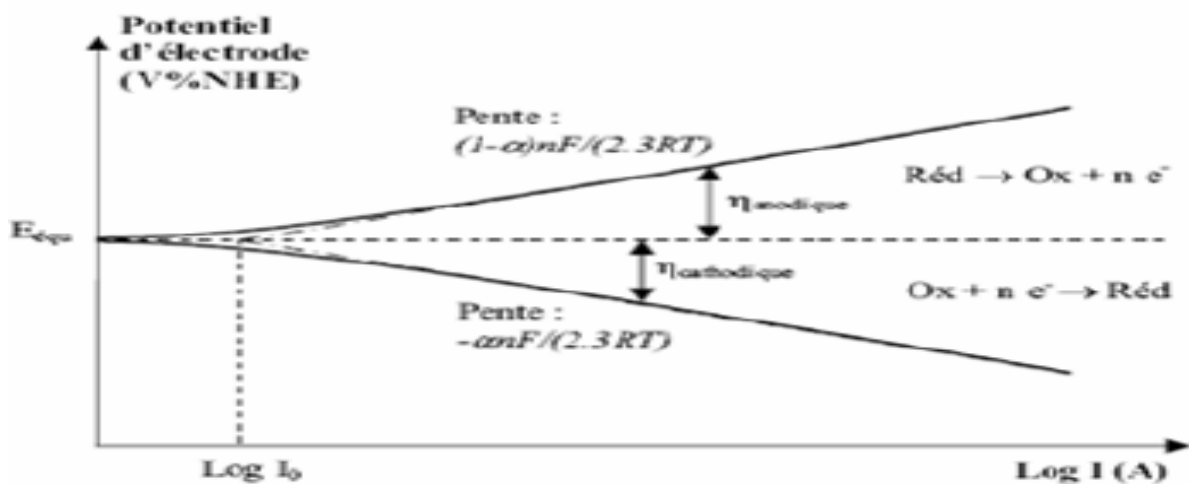
La figure ci-dessous représente les équations des droites appelées droite de Tafel, associée à un processus cathodique et anodique. Elles expriment la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant.

En processus cathodique comme :

$$\eta = a + b \log I \tag{II.12}$$

$$a = 2.3RT / \alpha n F \log i_0 \tag{II.13}$$

$$b = 2.3RT / \alpha n F \tag{II.14}$$



**Figure II. 16:** Représentation de la relation Bulte-Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme  $E = \log i$  [26]

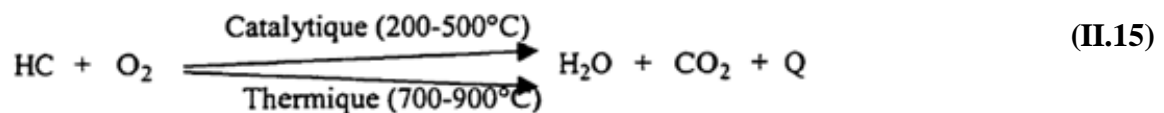
## II.8. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures catalytiques

## II.8.1. Principe

❖ La réaction catalytique peut se décomposer en cinq étapes :

- ✓ Arriver des réactifs au contact du catalyseur,
- ✓ Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur,
- ✓ Transformation chimique,
- ✓ Désorption du ou des produits,
- ✓ Évacuation des produits en milieu réactionnel gazeux

La combustion est la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures (HC) qui donne de l'eau et du dioxyde de carbone



**Q = chaleur dégagée**

Il est important de noter dès à présent que la réaction entre méthane et oxygène peut conduire à différents produits possible.

Selon les conditions opératoires (comme le rapport d'entrée  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ), la thermodynamique et la cinétique des réactions, les quantités des différents produits obtenus peuvent varier.

Le tableau II.1 : Récapitule différentes réactions stœchiométriques possibles conduisant à divers produits de réaction [27].

**Tableau II. 1** : différentes réactions stœchiométriques incluant le méthane et l'oxygène comme réactifs

Réaction	$\Delta G^\circ (Kcal/mol)$			
	400 k	600 k	800 k	1000 k
1- $CH_4 + 1/2 O_2 = 1/2 C_2H_4 + H_2O$	-34.6	-35.1	-35.8	-36.4
2- $CH_4 + 1/4 O_2 = 1/2 C_2H_6 + 1/2 H_2O$	-18.4	-17.1	-15.8	-14.5
3- $CH_4 + 1/2 O_2 = CH_3OH$	-25.4	-23.0	-20.5	-18.0
4- $CH_4 + O_2 = HCHO + H_2O$	-69.0	-70.0	-70.8	-71.2
5- $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2H_2O$	-191.3	-191.3	-191.3	-191.3
6- $CH_4 + 1/2 O_2 = CO + 2H_2 - 25.0$	-33.9	-43.1	-52.5	

Cette réaction chimique [28] peut être réalisée par voie thermique ou catalytique à des températures élevées (700-900°C).

Les molécules d'hydrocarbure et oxygène ont suffisamment d'énergie pour réagir et produire de l'eau et de dioxyde de carbone.

Oxydation catalytique diffère de l'oxydation thermique par le fait qu'elle se passe à des températures moins élevées (200-500°C) sur une surface catalytique. Le catalyseur a le rôle de diminuer l'énergie d'activation des molécules nécessaire à la réaction.

L'échange partiel de l'ion de la série du lanthane avec  $Sr^{2+}$  (comme dans la formule  $A_{1-x}Sr_xBO_3$ ) produit aussi des changements favorables très importants de l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures[29] et aussi des résultats pour l'oxydation de CO sur  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

Zang et Shimizu [30] ont conclu que l'oxyde mixte  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  supporté sur l'aluminate de lanthane est plus actif que le catalyseur Pt/ $Al_2O_3$  dans l'oxydation du  $CH_4$  (à une température de 600°C).

### II.8.2. Caractéristiques de fonctionnement

Les oxydations catalytiques fonctionnent normalement à 300-500°C, la température d'ignition en présence du catalyseur est toujours plus basse que la température d'auto ignition du contaminant.



C'est l'avantage le plus important de l'oxydation catalytique par rapport l'oxydation thermique.

- ❖ L'efficacité de l'oxydation catalytique est contrôlée par deux paramètres
  - La température ;
    - ✓ de 300 à 450°C pour catalyseurs basés sur les métaux nobles ;
    - ✓ de 200 à 3000C pour catalyseurs basés sur les oxydes métalliques ;
  - La vitesse spatiale (débit horaire ç traiter/volume du catalyseur)
    - ✓ de 30000 à 40000h<sup>-1</sup> pour les catalyseurs basés sur les métaux précieux ;
    - ✓ de 10000 à 15000h<sup>-1</sup> pour les catalyseurs basés sur les oxydes métalliques [31] ;

### **II.8.2.1. Les systèmes d'analyses**

Le principe est basé sur les analyses par chromatographie en phase gazeuse CPG des gaz transmis ou émis après leur passage à travers l'échantillon.

- ❖ Ce système est constitué de trois parties : voir Figure II.17
  - ✓ Le système d'alimentation ;
  - ✓ Le système réactionnel ;
  - ✓ Le système d'analyse ;

### **II.8.2.2. Le système d'alimentation**

Pour réaliser les tests catalytiques, un dispositif expérimental a été mis en œuvre au l'alimentation en gaz est réalisée à partir de trois bouteilles, la première du méthane CH<sub>4</sub> dilué dans l'air et sa concentration varie selon les besoins (0 à 2.5%) et les deux autres bouteilles contiennent l'une de l'oxygène et l'autre de l'azote pure. Le réglage des flux gazeux se fait à l'aide d'un système de débitmètres.

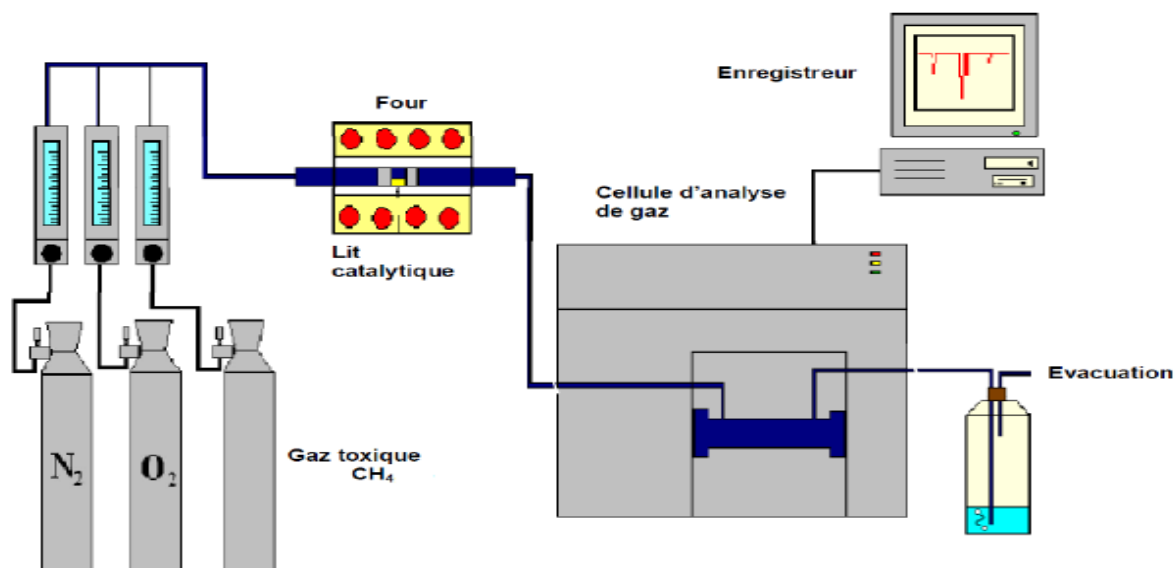


Figure II. 17: Instrument de mesure catalytique

### II.8.2.3. Système réactionnel

Ce système est constitué d'un tube en verre en pyrex en forme U, le tube en verre contenant le catalyseur est relié à l'entrée vers des débitmètre permettant d'injecter le gaz en proportion comme à la sortie vers l'appareil CPG.

Ce système est logé à l'intérieur d'un four tubulaire qui permet de chauffer l'échantillon à une température de 500°C (voir Figure II.17)

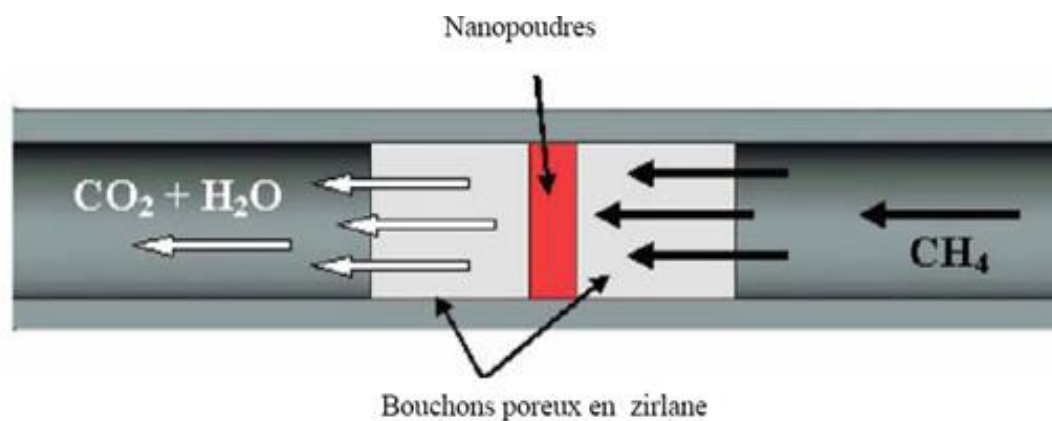


Figure II. 18: Système réactionnel



**Figure II. 19 :** Réacteur en verre pyrex en forme U

#### II.8.2.4. Le système d'analyse

Gaz sortie est rassemblé directement à l'appareil de chromatographie en phase gazeuse.

Le CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptible d'être vaporisés sans se décomposer dans l'injecteur.

La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balai en permanence la colonne.

Cette dernière placée dans un four. Le mélange chimique séparé est analysé par détecteur à ionisation de flamme.

A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur lorsqu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur

### II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une présentation générale sur les différentes synthèses des oxydes mixtes. Nous avons aussi décrit les différentes méthodes de caractérisations à savoir TG/DSC, DRX, FTIR, BET, MEB, ainsi les techniques de mesures électrochimiques et catalytiques.

### Références

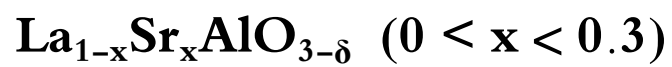
- [1] S.S.Chandratreya., R.M Fulrath., J.A Park..J.Amer,Ceramics .Soc,(1981),pp422-425.
- [2] A.C.Pierre Introduction aux procédés sol-gel science : septima,(1992),p199.
- [3] Mc.Brandford., MA.Vannice,AppCatal,A Gen 142,(1996),p97.
- [4] G.Sierra.,Batiot.Dupeyrat.,J.,BrallaultF.Mondragon,INd.Eng Chem.334(1)(2008),pp251-258.

- [5] J.Philippou,L.Kocon.Techniques de l'ingénieur, Aérogels-Aspect fondamentaux Edition T.I Paris –France ,(2013).
- [6] L.Wachowski.,Surf,Coat. Technol., 29, (1986), p303,
- [7] K. L. K. Yeung et A. C. C. T seung, J. Electrochem. Soc., 125, (1987),p 878.
- [8] J.P .Eberhart, analyse structural et chimique des matériaux Ed .Dounod (1989).
- [9] Lecloux,Mem.Soc.Roy.Sci.,Bel.,serie 1,(1971),p169
- [10] S Brunauer. P H .Emmet. E Teller, J.Amer.chem .Soc 60,(1938),p309.
- [11] K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquéro T.Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem.57(1985)603-619
- [12] P. Elliott., Leslie .Barrett. , G.Paul.Joyner, P. Halenda. J. Am. Chem. Soc.73, (1), (1951), pp373–380.
- [13] J .Roquerol, et al.(Eds),characterization of Porous solidsIII,Elsevier,Amsterdam(1994).
- [14] J.P .Eberhart.Structureand Chemical Anlysis of Materials,John Wiley and sons (1991).
- [15] K .Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms, VCH Publishers (1993)
- [16] W.H .Reinmuth, J.Am.Chem.Soc., 79, (1957)p6358
- [17] T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, Chem. Lett., (1987)p1611
- [18] J.Y. Lee and T.C. Tan, J. Electrochem. Soc., 137, (1990)p1402
- [19] L. M. Abrantes et J. P. Corriera ; J. Surf. Coat. Tech., 107, (1998)p142
- [20] R.S. Nicholson, Anal. Chem., 37(11), (1965)p1351
- [21] A. J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical methods: Fundamentals and
- [22] F .Huet.,J.Power Sources, 70,(1998),p59.
- [23] T.E.Spring.,T.A,Zawodzinski,M.S.Wilson,S.Gottesfeld, J.Electrchem.Soc.143,(1996),p587.
- [24] A.J, Bard,L.R Faulkner,. Electrochimie – Principe, methodes et applications.EdMasson, Paris(1983).
- [25] D.Landolt, .Traité des Matériaux, Vol.12.Corrosion et chimie de surface des metaux.Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. (1993).
- [26] Bard, A.J., Faulkner, L.R. Électrochimie – Principe, méthodes et applications. Ed. Masson, Paris. (1983).
- [27] Y.H .Hu.,E.Ruckenstein.,Reformage .Adv.catal.,48,(2004),pp297-345.
- [28] S .Jaenicke.,GK Chuah. ,Phys.Chem 96,(1992),pp 1-9.

- [29] R.M .Heck.,R.J.Farrauto..Catalytic Air Pollution Control Commercial TechnologieVan Nostrand Reinholds ,New York (1994),pp147-159.
- [30] H.M .Zang., Y.Shimizu .,Y.Teraoka.,Y .Miura:Journal of Catalysis 121,(1990),pp432-440.
- [31] S .Vigneron..J .Hermi .,J .Chaouki .Amsterdam,Elsevier (1994),pp459-467.

---

**CHAPITRE III**  
**ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES**  
**OXYDES**



## Élaboration et caractérisations des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

### III.1. Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) par voie Co - précipitation

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de  $\text{LaAlO}_3$ , par la méthode de Co- préparation, une situation similaire a été rapportée aussi pour  $\text{LaAlO}_3$  [1] pareillement à la substitution partielle du calcium par le strontium ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ) avec  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ . La substitution partielle par Sr est jusqu'à 30% dans les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ .

Pour la préparation des précurseurs hydroxydes de soude ainsi que les nitrates des métaux de La, Al, Sr sont dissous séparément dans un volume de 25 ml d'eau distillée [2].

Nous avons utilisé la soude concentrée 14N, qui a conduit à l'obtention du précurseur amorphe Nitro - hydroxyde déjà utilisé pour produire  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$  [3]. Nous avons dissous, dans un volume d'eau distillée, des quantités de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (prolabo) et de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (prolabo) et  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

La quantité de la soude (prolabo) ajoutée est en fonction du pH de la solution. La solution hétérogène basique de pH égale 12.7 obtenue est agitée pendant une heure.

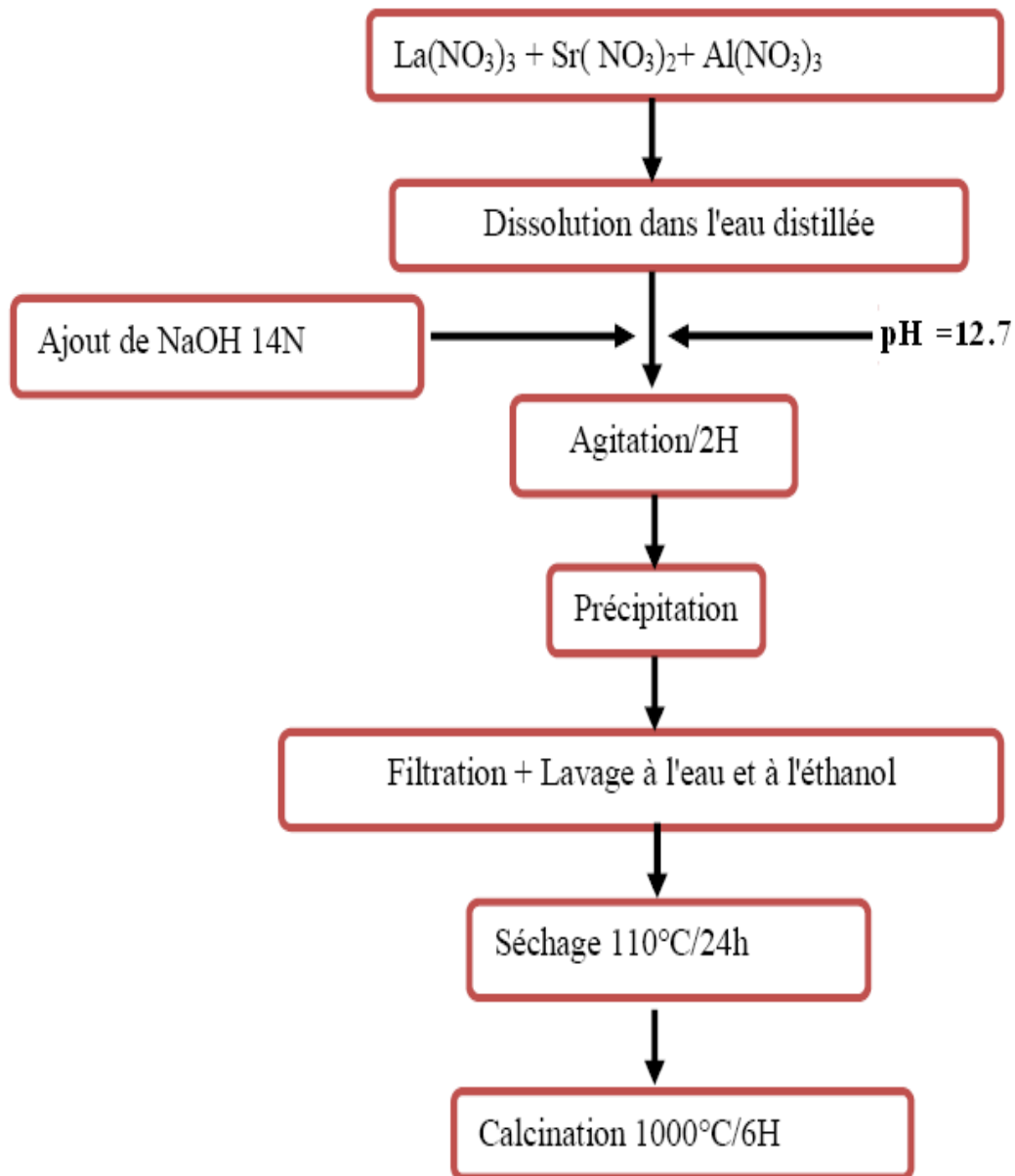
D'autre part, pour éliminer le surnageant, on procède par centrifugation (6000T/minute) pendant 20 minute, le précipité obtenu est ensuite lavé 4 fois avec de l'eau distillée et 2 fois par l'éthanol.

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le précipité est placé dans une étuve pendant une nuit à une température de  $110^\circ\text{C}$ . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné pendant 6 heures dans un four électrique (Pyro) à une température de  $1000^\circ\text{C}$ .

Le choix de cette gamme de température est justifié par les résultats de l'analyse ATG.

**Tableau III.1 :** Quantités n (en moles) des nitrates de métaux dissoutes séparément dans 25ml d'eau distillée

X	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$	Masse molaire (g)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	pH	T ( $^\circ\text{C}$ )
0	$\text{LaAlO}_3$	213.88	6.07	0	5.26	10.5	1000
0.1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	208.75	5.60	0.30	5.39	12.7	1000
0.2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	203.62	5.10	0.62	5.53	12.7	1000
0.3	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$	198.49	4.58	0.96	5.67	12.7	1000



**Figure III. 1 :** Organigramme d'élaboration des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  par Co-précipitation

### III .2.Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

#### III.2.1.Analyse Thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle(DSC)

Les analyses Thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle (DSC) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type : NETZSCH STA 409C/CD, la gamme de température 120 °C - 1650°C et la vitesse de chauffe est de 10°C/minute sous azote.



La stabilité thermique du précurseur a été étudiée dans le but de comprendre le mécanisme de sa décomposition, et d'identifier certains composés intermédiaires ou secondaires qui peuvent être produits au cours du processus de synthèse et de connaître les conditions exigées pour une meilleure préparation de l'oxyde mixte.

Les résultats obtenus pour la composition  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$  peuvent être partagés en trois parties, sont présentés sur la Figure III. 2

La courbe TG présente trois pertes de masses distinctes aux températures de 25-220, 220-320 et 320-600°C.

- ❖ La courbe DSC présente deux large pic endo-thermique, un pic à 109°C et un pic étroit aux environs de 620°C .et un autre exothermique à 717°C.
- ✓ La première perte de masse de 25 à 220°C est accompagnée par un pic endothermique attribué à la perte de l'eau résiduelle.
- ✓ La seconde perte de masse de 220-320°C accompagnée par un large pic exothermique correspond à la décomposition des nitrates.
- ✓ La troisième perte de masse graduelle de 320 à 600°C associée avec un pic exothermique étroit aux environs de 600°C correspond à la formation de l'oxyde.
- ❖ A partir de 600°C un pic exothermique apparaît dont le maximum est atteint vers 1000°C, aucune perte de masse n'est significative dans ce domaine de température, ce phénomène intervient après la déshydratation totale et peut être attribue à une transition de phase et à la cristallisation de cette dernière.
- ✓ Dans le domaine de température de 50 -109°C, un effet endothermique sur la courbe DSC suivie d'une perte de masse sur la courbe TG dû à l'évaporation de l'eau et à la décomposition des nitrates
- ✓ Au-delà de 117 °C un changement de chemin pour la courbe d'ATG et aussi pour la courbe d'DSC. Une autre perte de masse accompagne un grand effet endothermique, ce qui peut être interprété par la possibilité de la formation finale de phase.

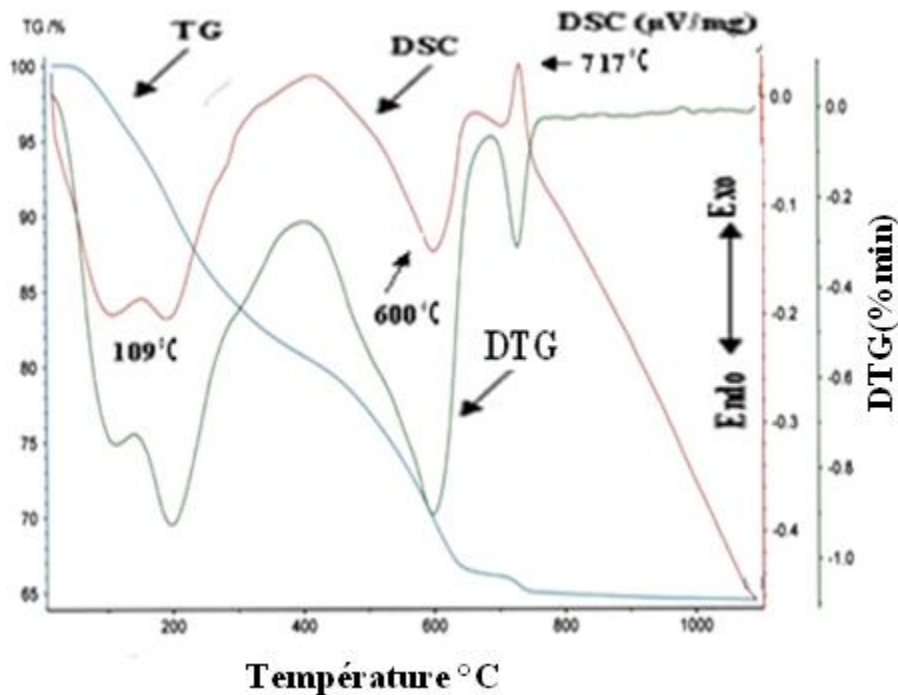


Figure III. 2 : Décomposition thermique par TG/DSC du précurseur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$

### III.2.2. Diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température (HTK16 Anton Paar) qui permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors d'un traitement thermique.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) ont été enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celles reportées dans le chapitre (II).

Les différents spectres présentés sur la Figure III.3 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie de Co-précipitation de formules  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ).

Ces composés cristallisent dans une phase pérovskite de structure rhomboédrique-cubique.

L'utilisation du programme X'PertHighSc nous a permis de déterminer les paramètres de la maille rhomboédrique-cubique à savoir **a**, **b** et **c** et son volume **V**. (voir Tableau III. 2)

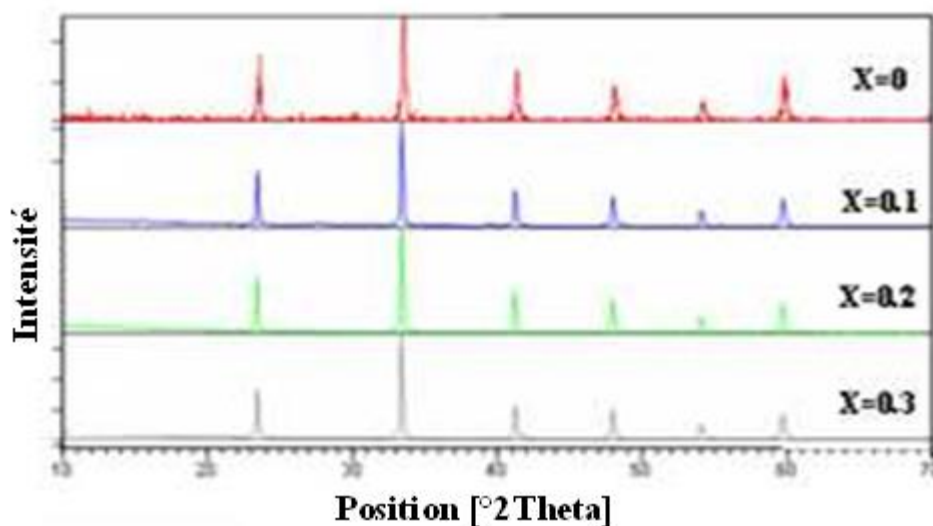
**Tableau III. 2 :** Les paramètres des mailles de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ).

Oxydes	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{LaAlO}_3$	5.354	13.10	325.24
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	5.357	13.11	325.12
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	5.380	13.77	325.72
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$	5.356	13.74	325.93

On note que la substitution du strontium conduit à une augmentation du paramètre **a** et **b**.

Le paramètre **c** de la composition  $x = 0,01$ , passe d'une valeur importante par rapport aux compositions  $x = 0,2, 0,3$ , c'est dû probablement au changement de structure cubique à la structure rhomboédrique.

Pour le volume **V** on distingue un petit changement indique le passage de la forme cubique à la forme rhomboédrique, la substitution par un ion ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$ ), puisque ce dernier possède une taille de rayon plus proche de la taille de rayon de lanthane ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$ ) ce qui provoque pas le changement du volume.



**Figure III. 3 :** Diagramme de diffraction de rayon X des échantillons des oxydes mixtes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) à température  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6h.

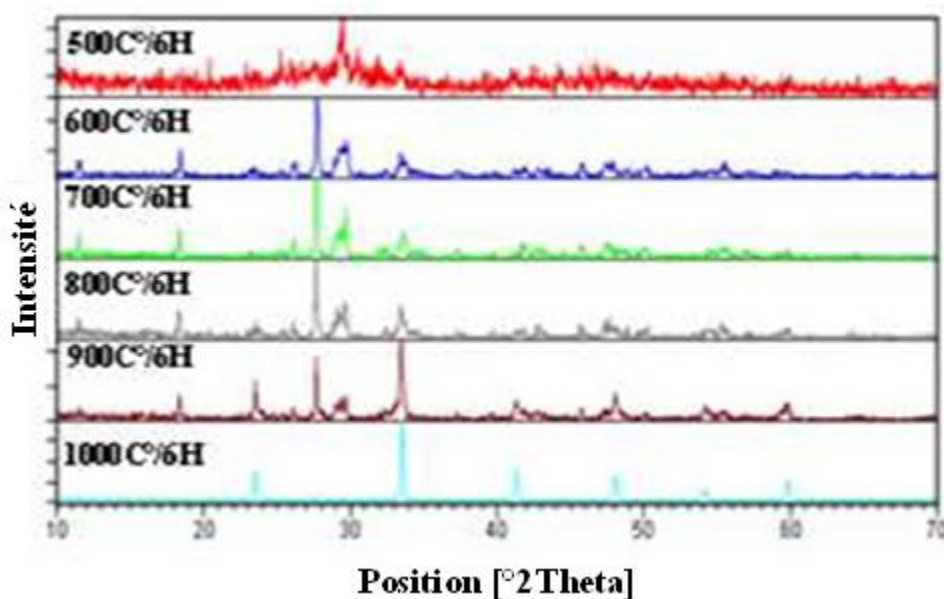
Dans la Figure III. 4 nous avons suivie l'évolution de la composition  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  en fonction d'un domaine de température varie entre  $500^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , dans le but de savoir à quelle température on obtient la phase pure et finale. Une condition semblable a été employée par Djoudi et Omari [4].

Les spectres de diffraction de rayon X montrent bien le changement en fonction de la température ,ainsi, en peut interpréter que :

Dans le domaine entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  il ya apparition de quelques pics entre  $10 < \theta < 30$  en compagnie de mauvaise allure des pics dû aux transitions de phases.

Au-delà  $800^\circ\text{C}$ , il ya naissance d'autres pics allongés entre  $30 < \theta < 50$  sans que la phase soit pure.

A  $1000^\circ\text{C}$ , les pics sont prolongés jusqu'à  $\theta = 70$ , donc il signifie que la formation finale de la phase de la structure  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  est à 100% pure.



**Figure III. 4 :** Courbe de diffraction de rayon X de l'échantillon  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  à  $T=1000^\circ\text{C}$  pendant 6h

### III.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Tous les oxydes mixtes relative à la structure  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) calcinées à  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ , ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8000.

Tous les échantillons ont été préparés sous forme de matrice solide (mélange KBr) et analysés par absorption.

Les essais de FTIR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline des oxydes ou des pérovskites. Les bandes liées ou groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues

Les résultats ainsi obtenu dans la Figure III. 5 sont en concordance avec ceux publiés dans la littérature pour les oxydes et les pérovskites analysés.

La bande intense observée vers  $616 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence, indiquant la formation de la liaison Al-O pour toutes les compositions du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) qui caractérise la structure pérovskite ou de l'oxyde.

La bande intense étudiée vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement OH raccordé à la molécule d'eau.

La littérature de spécialité [5] indique que les pérovskites ont deux bandes caractéristiques

- Une première entre  $700$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique pour la vibration de lien M-O.
- L'autre entre  $600$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  spécifique pour la vibration de valence  $\text{M}'\text{-O-M}''$ .

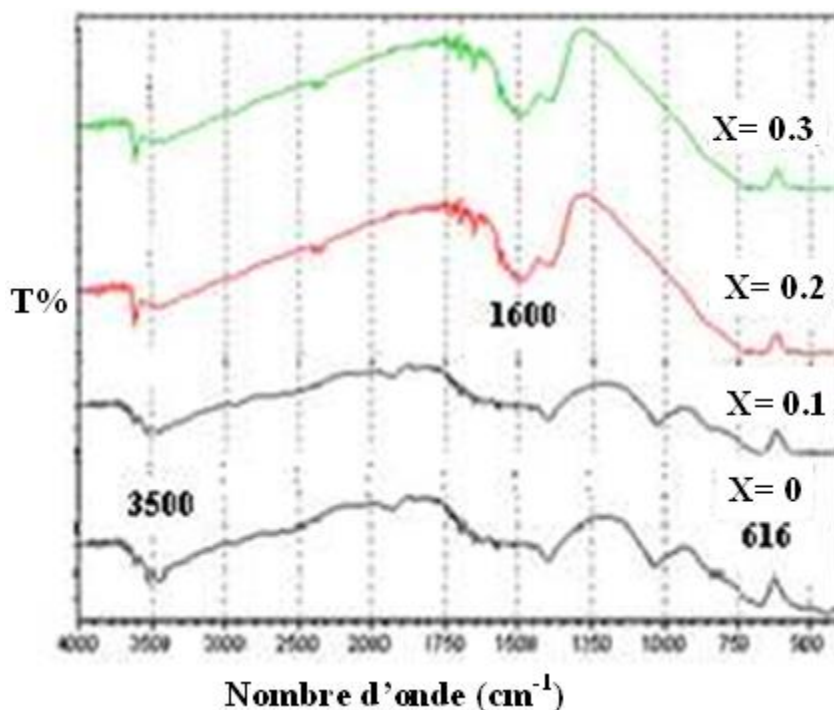


Figure III. 5 : Spectres FTIR des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ )

### III.2.4. Analyse par B. E. T. (Brunauer, Emmet et Teller)

#### III.2.4.1. Mesure de la surface spécifique

La technique BET est considérée à juste titre comme l'indice de qualité des activateurs selon les valeurs des surfaces spécifiques et volume poreux des poudres.

A l'aide de cette technique, on a utilisé l'adsorption et la désorption d'azote liquide à température (77K), pour déterminer la surface spécifique.

Les résultats de l'appareil (Quanta Chrome Autosorb1) a permis de traiter les résultants et de tracer les isothermes et les courbes (isothermes d'adsorptions, isothermes désorptions, courbes de distribution des pores, constante de BET).

Wachowski[6] a comparé les valeurs des surfaces spécifiques pour une série de pérovskites préparées par différentes méthodes : céramique ( $< 2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Co-précipitation à partir d'oxalates ( $4.5$  à  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ), explosion ( $21$  à  $37 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et freeze-drying ( $22$  à  $39 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Toutes les isothermes obtenues étaient de type IV. Ces isothermes sont caractéristiques pour les adsorbants ayant une large distribution des diamètres de pores.

L'analyse par la méthode de BET nous a permet l'enregistrement des courbes volumes adsorbées en fonction de rapport de pression relative  $p/p^\circ$ .

Les résultats obtenus pour les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) sont représentées sur la Figure III.6.

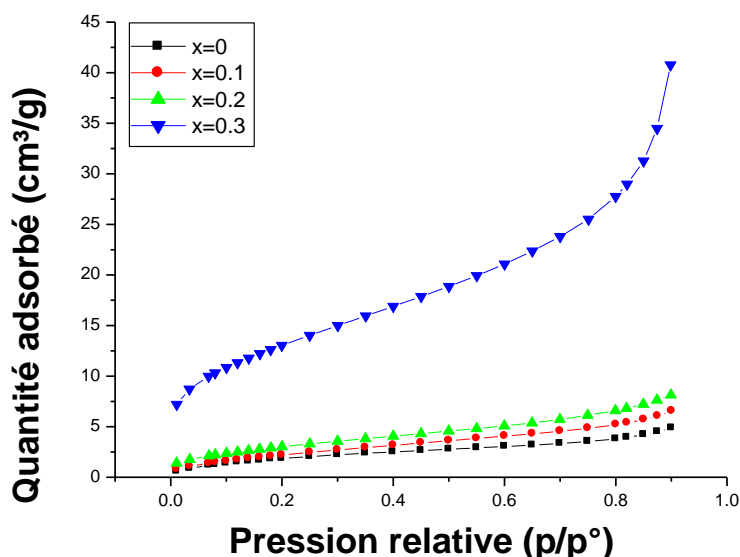


Figure III. 6 :Formes d'isothermes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) sous l'azote

liquide à température (77K)

D'après la Figure III. 6, On note que la méthode de synthèse utilise est la Co- précipitation, et que l'analyse de la B.E.T est conforme aux caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de type IV (voir chapitre II).

Les différentes caractéristiques de B.E.T des compositions des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) (surfaces spécifiques, constantes de B.E.T, tailles de pores) sont classées dans le tableau III.3. La valeur de la surface spécifique du composé  $\text{LaAlO}_3$  est plus proche donnée dans la littérature. [7].

Nous enregistrons que ces valeurs (surfaces spécifiques, constantes de B.E.T, tailles de pores) des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) augmentent à chaque fois il ya une substitution par Sr (voir Tableau 2). Elle due à la bonne distribution des tailles de grains (Voir Figure III. 7).

**Tableau III. 3:**Caractéristiques de B.E.T des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ )

Oxydes	S (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	Ø <sup>d</sup> <sub>BJH</sub> (nm)
$\text{LaAlO}_3$	7.0677	21.86	5.65
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	8.9650	22.06	6.67
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	11.623	36.58	8.17
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$	47.8660	72.66	33.82

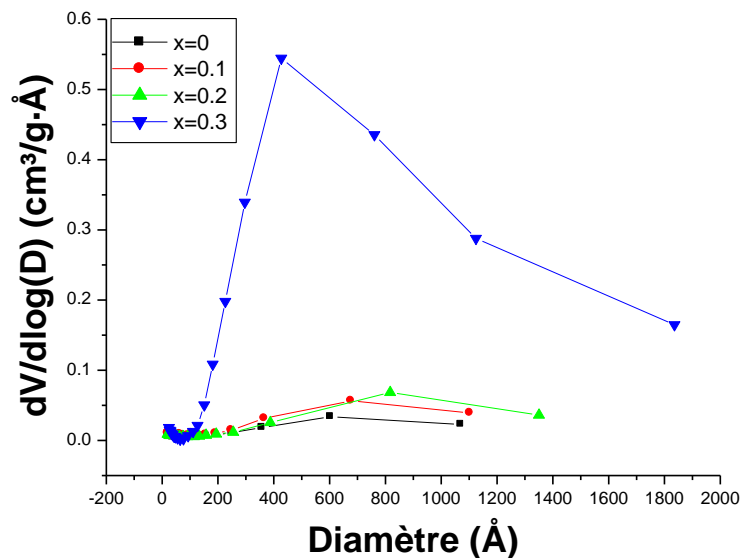
#### III.2.4.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Ces distributions forment des hystérèses pour lesquelles les branches de désorptions doit rejoindre les branches d'adsorptions pour une pression relative supérieure ou égale à 0,42 (limite inférieure physique pour l'azote).

La Figure III.7 montre les courbes d'adsorptions/désorptions obtenues par la méthode BJH des précurseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) sous l'azote liquide à température (77K) qui dévoilent la distribution des tailles des pores des échantillons.

Les hystérèses de la structure  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) sont significatives de la présence de méso pores qui augmentent à chaque fois la substitution par Sr augmente pour donner la caractéristique d'une structure stable.

Hystérèse de la composition  $x = 0.3$  semble bien saturée des pores à la plus forte pression relative.



**Figure III. 7 :** Les courbes d'adsorptions/désorptions par la méthode BJJ des précurseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) sous l'azote liquide à température (77K)

### III.2.5. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM -7001F a été utilisé. Cette appareil à une tension d'accélération allant à 40KV, les images étant généralement réalisées sous 40KV.

Il offre la possibilité d'observation en image résultant des électrons secondaires (contraste topographique ou en image résultant des électrons rétrodiffusés).

Les poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) ont été placées dans support pour MEB, afin de nous donner des images.

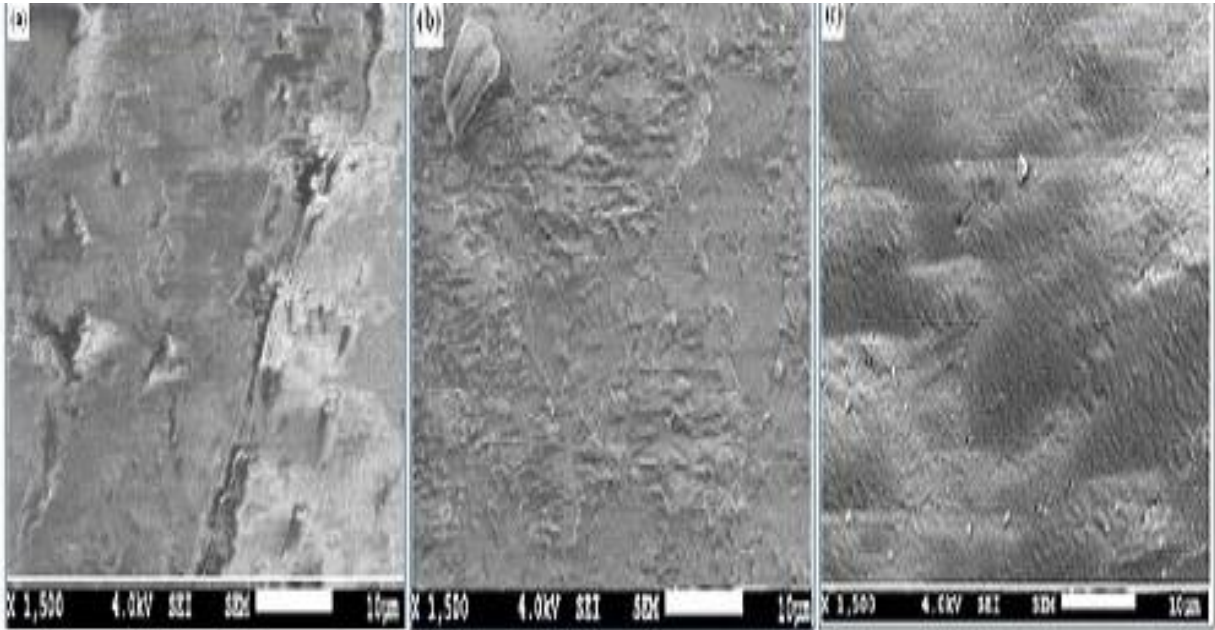
L'observation des clichés (a,b,c) de microscope à balayage électronique font apparaître des poudres constituent une agglomération.

Les clichés a et b présentent un désordre avec une faible agglomération du probablement à la petite taille des grains qui indiquant leurs surfaces spécifiques calculées (Tableau III.3).

Les gros grains du cliché C semblent constitués de grains élémentaires (Figure III.8) de l'ordre de 50nm comme calculé à partir des mesures de surface spécifique



Cette différence marquée entre les analyses granulométriques et de surface spécifique, laisse penser que les poudres sont constituées de grains fins regroupés en agglomérats relativement résistants.



**Figure III. 8 :** Micrographies électroniques des poudres d'oxydes

### III.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une description des différentes techniques utilisées dans ce travail. Nous avons détaillé en particulier les techniques d'analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle, la diffraction des rayons X, l'absorbance par infrarouge, détermination de la surface spécifique et le volume poreux, l'imagerie conventionnelles en microscope à balayage électronique. Sont par la suite exposées à des méthodes de mesures électrochimiques et catalytiques.

## Références

- [1] L.Djoudi, M. Omari, N. Madoui, Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method, EPJ Web of Conferences 29 (2012) p00016.
- [2] D.B.Meadowcroft, Nature, 226,(1970),p84.
- [3] G.N.Pirogova.,R.I.korosteleva.,N.M.Panich.,T.A.Lagutina.,Y.Voronin,Russian Chemical bulletin, 43(4),(1994),pp551-554
- [4] L.Djoudi, M. Omari,Synthesis and characterization of Perovskite Oxides  $\text{LaAl}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.6$ ) via Co-precipitation Methode ,J.InorgOrganomet Polym 25(2015),pp796-803
- [5] D.J.Anderson et F.R .Sale, Powder Metallurgy, 1,(1979),p14.
- [6] L .Wachowski, Surf. Coat. Technol., 29,(1986),pp303.
- [7] Z .Tian et al.Ceramics international 35,(2009),pp661-664.

---

**CHAPITRE IV**  
**COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE**  
**DES ELECTRODES**

**$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ )**

---

## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

### IV. Etude électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

Le comportement électrochimique a été réalisé avec des électrodes de travail d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) préparées par peinture sur un support de Nickel pendant 20 minutes de séjour dans une solution de KOH (1M), sous azote

Les mesures de voltamétrie cyclique (CV) l'impédance électrochimique (EIS) sont déterminées par l'appareil de voltalab 40 PGZ 301

Nous avons exploité deux méthodes électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance en utilisant un voltalab 40 de marque PGZ 301 avec des tensions stables comprises entre 0 et 0.1 V (ECS).

Un balayage répétitif d'un cycle a été effectué dans une plage de potentiel ( $\pm 1.5\text{V}$ ) et un diagramme de Nyquist dans un large domaine de fréquence ( $10^2 - 10^5$  Hz) comprenant les potentiels de la réduction et de dégagement d'oxygène.

#### IV.1. Voltammétrie cyclique

##### IV.1.1. Effet de la vitesse de balayage

Le tracé des courbes, obtenu en présence de barbotage d'azote, à des vitesses plus élevées à savoir 10, 20, 50, et 100mV/s montre totalement l'absence du pic de la réduction d'oxygène. L'apparition d'un tel pic est observée à des faibles vitesses de balayage. Il faut donc laisser assez de temps pour que le phénomène puisse se produire [1].

Adaika et Omari [2] ont utilisé un domaine de balayage -1.5V et +1.5V pour observer les pics cathodiques et anodiques à une vitesse de balayage de 20mV/s.

Ainsi la Figure IV.1 montre l'effet de la vitesse de balayage sur l'apparition du pic de la réaction de réduction de l'oxygène en surface de l'oxyde  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$ .

❖ Selon la réaction ci-dessous :



On observe également que l'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente lorsque la vitesse de balayage augmente, ce qui nous a conduites à choisir la meilleure vitesse de balayage qui est 50 mV/s.

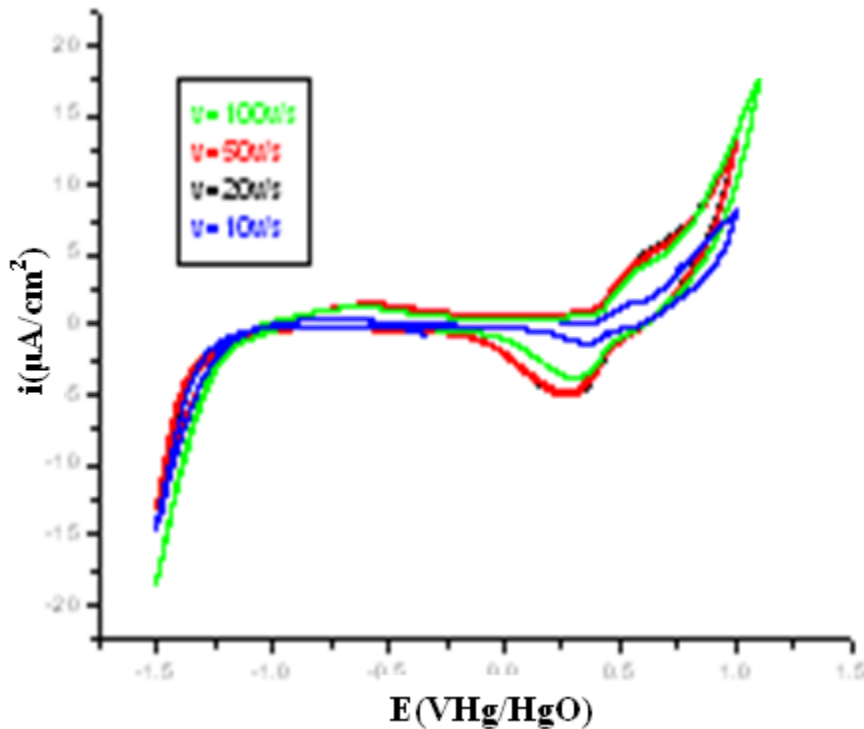


Figure IV. 1 : L'effet de la vitesse de balayage sur l'électrode  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x= 0.1$ )

#### IV.1.2. Allure de la courbe du support platine

La Figure IV. 2 représente le voltammogramme cyclique du support platine, obtenue dans le milieu KOH (1M), Le tracé est effectué avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans le domaine de potentiel compris entre -1.5 et +1.5V (Hg/HgO).

Dans la zone cathodique, on observe un pic de courant qui apparait entre -1.5v et +1.51V (Hg/HgO) lié à la réduction de l'oxygène sur le platine [3].

Dans le domaine anodique, un processus d'oxydation est observé à partir de 700mV. Ce dernier augmente d'une façon monotone lorsque la tension augmente.

Dans cette zone des bulles gazeuses correspondantes au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode de platine.

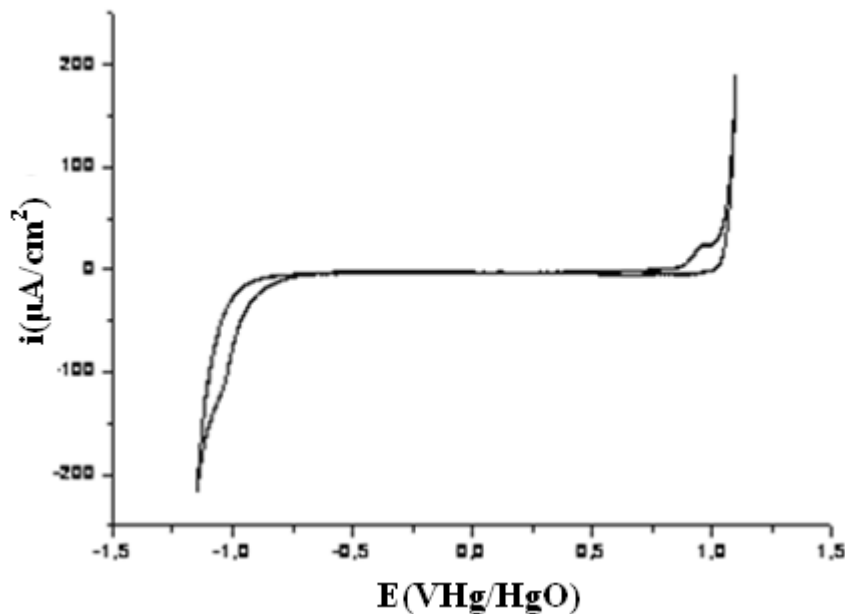


Figure IV 2 : Allure de la courbe du support platine

#### IV.1.3. Allure et courbes du support de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ )

La Figure IV.3 ,indique les voltammogrammes cyclique du support de l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) déposée par peinture dans le milieu KOH (1M), avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans le domaine de potentiel compris entre -1.5 et +1.5 V (Hg/HgO). Dans la zone cathodique, on observe un une allure de courant qui apparaît entre -1.5V et +1.51V (Hg/HgO) lié à la réduction de l'oxygène sur les électrodes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ). Dans le domaine anodique, un développement d'oxydation est observé à partir de 500mV. Ce dernier augmente d'une façon monotone lorsque la substitution en Sr augmente.

Dans cette zone des bulles gazeuses correspondantes au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ). On constate que Nickel, qui est un bon conducteur ne présente aucune activité électrochimique vis à vis des deux processus de la réaction [4], ce qui permet de l'utiliser uniquement comme support pour électrode électrochimique.

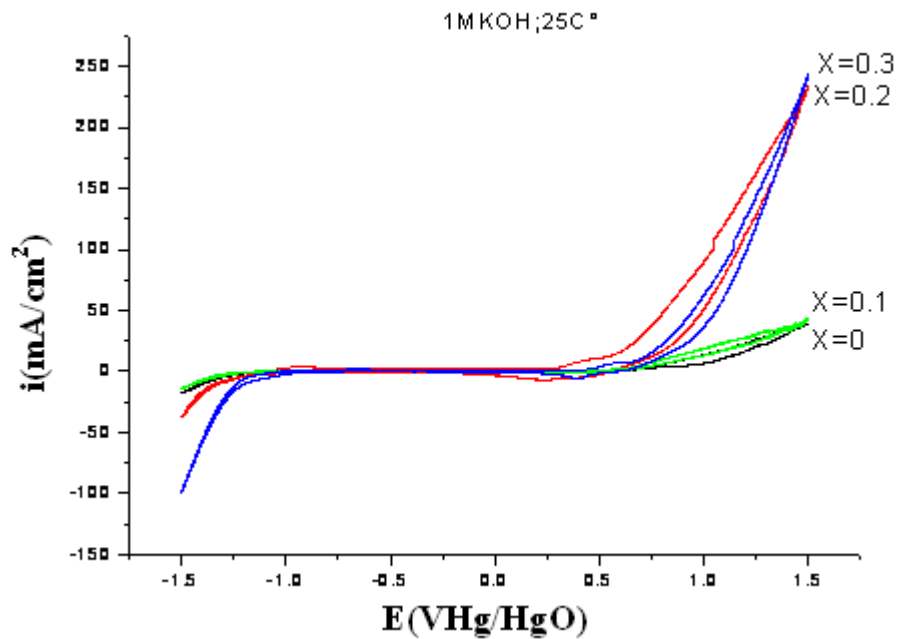


Figure IV. 3 : Les Courbes voltamétrique des électrodes d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) KOH [1M] à 25°C

La Figure IV.4 montre les allures des voltamogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) de la composition  $x = 0, 0.1$  présentent des courants anodiques et cathodiques relativement faibles, dans cette zone des faibles bulles gazeuses correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode.

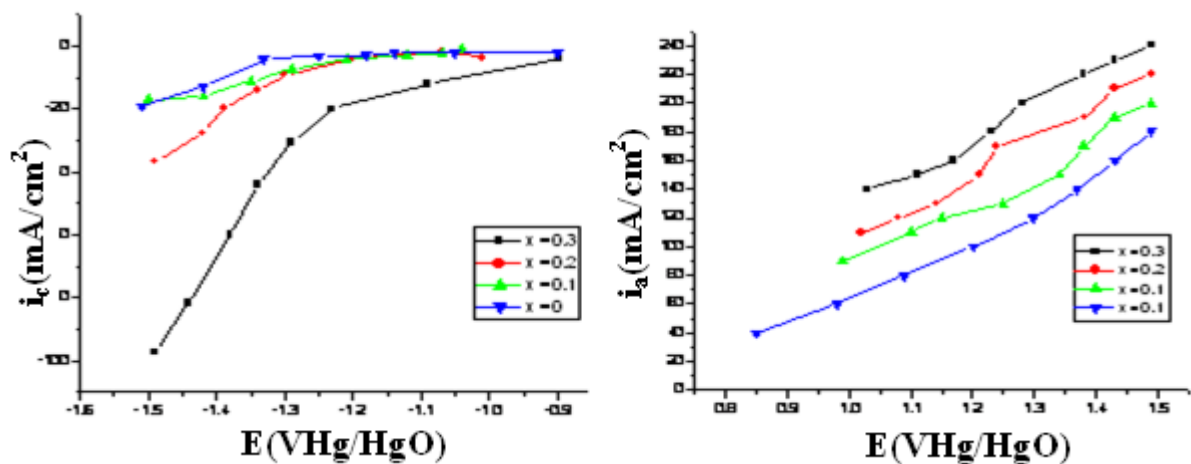


Figure IV. 4 : Les allures des courbes anodiques et cathodiques des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) KOH [1M] à 25°C

## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) Chapitre IV

Le voltamogramme relatif à la composition  $x = 0.2$  et  $x = 0.3$  au balayage retour un pic cathodique apparaît dans le domaine de potentiel compris entre  $-1.5$  et  $-1$  V (Hg/HgO).

Dans cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. La composition  $x = 0.3$  réunissait tout l'avantage pour être la meilleure électrode en point de vue électro-activité.

**Tableau IV. 1** : Différentes valeurs des courbes anodiques et cathodiques des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) dans KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$

x	$E_a$ (V)	$E_c$ (V)	$I_a$ ( $\mu\text{ A/cm}^2$ )	$I_c$ ( $\mu\text{ A/cm}^2$ )
0	1.1	-1.1	16.21	-0.16
0.1	1.1	-1.1	58	-1.76
0.2	1.1	-1.1	74.9	-2.51
0.3	1.1	-1.1	132.26	- 3.37

### IV.2. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électro catalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant- potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réaction d'oxydoréduction à savoir la pente de Tafel, l'intensité de courant anodique  $i_a$ , le potentiel E et  $i_t$  comme étant l'intensité d'électro activité catalytique des électrodes [5].

$$i_t = i_a/R \quad (\text{IV.2})$$

$i_t$  : l'intensité'electro activité catalytique

$i_a$  : l'intensité anodique

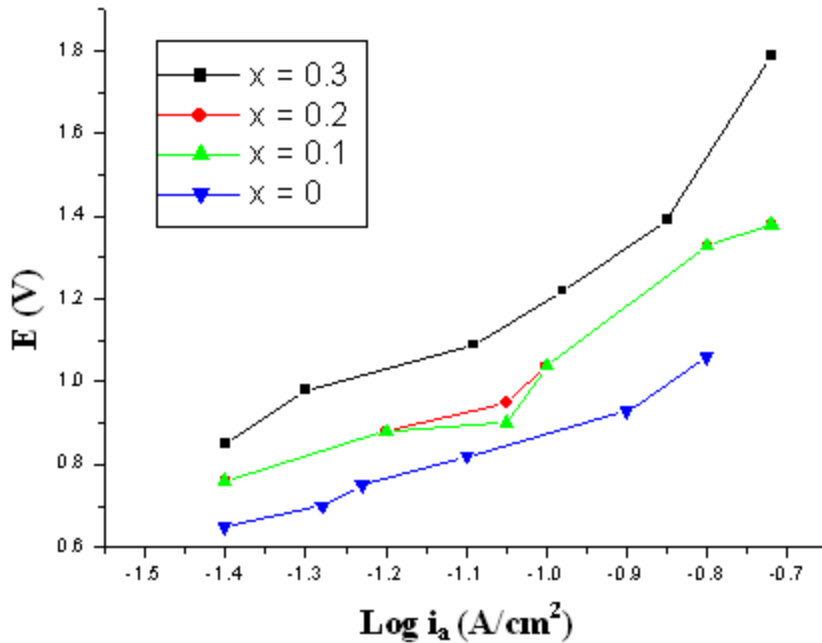
$R$  : la résistance du transfert de charge des électrodes.

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction, constitue l'étape limitante[6].



## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) Chapitre IV

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler-volmer. Une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation est représentée à la Figure IV.5.



**Figure IV.5 :** Courbes de polarisation anodique des électrodes d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH (1M) à 25°C

**Tableau IV. 2 :** Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur des électrodes d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH (1M) à 25°C

Électrodes	Pentes de Tafel E/mV décade <sup>-1</sup>	$i_a$ mA /cm <sup>2</sup>	$i_t$ mA /cm <sup>2</sup>
LaAlO <sub>3</sub>	133.70	251	1.87
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> AlO <sub>3</sub>	102.35	851	8.31
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> AlO <sub>3</sub>	97.30	851	8.74
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3</sub>	67.10	275	4.09

## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) Chapitre IV

On observe, pour l'ensemble des électrodes, une évolution de l'électroactivité vis-à-vis de l'oxydation.

Les densités des courants montrent que l'activité électro-catalytique des électrodes dopées sont supérieures à celle de l'électrode non dopée. Ce comportement est probablement dû au strontium introduit dans l'oxyde qui fait activer le transfert de charge à la surface de l'électrode.

Des études similaires réalisées sur les oxydes pérovskites dopés ont montré que l'activité catalytique de ces composés vis-à-vis du dégagement de l'oxygène est élevée lorsque le taux de dopage augmente [7].

Les courbes observées à des densités de courant élevées, peut être attribuée à différents phénomènes de surface tels que le blocage d'une zone électrochimiquement active par des bulles d'air, le changement dans le mécanisme d'évolution d'oxygène [8].

L'examen de différentes valeurs du tableau IV.2, montrent que les pentes des droites de Tafel obtenus sont du même ordre de grandeur que celles obtenus antérieurement pour des oxydes mixtes de type pérovskite [9].

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

En effet le mode de synthèse que nous avons utilisé permet d'avoir des poudres très fines avec des propriétés physiques très intéressantes par comparaison avec la méthode de synthèse classique [10].

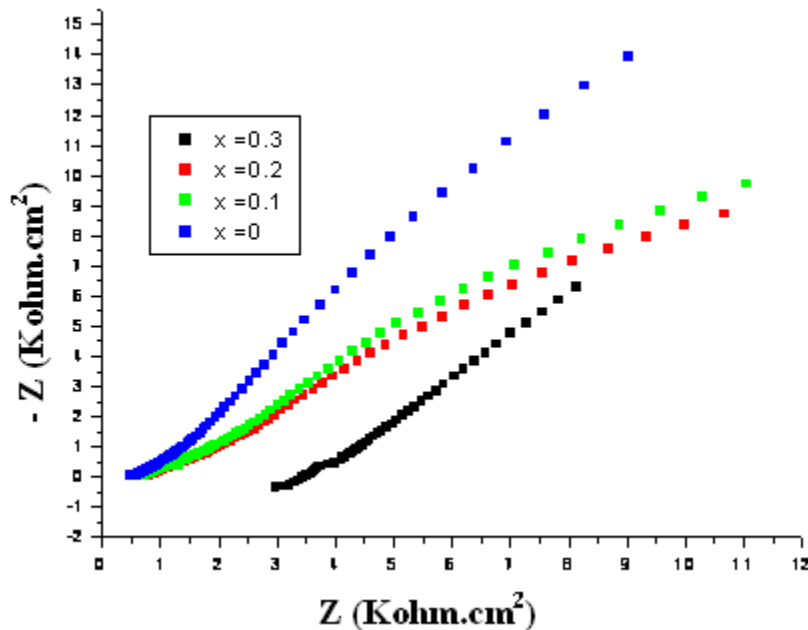
### IV.3. Impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist présenté sur la Figure IV. 5 est obtenu sur des électrodes de travail des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) préparées par peinture, ces électrodes sont immergées pendant 20 minutes dans une solution de KOH 1M dans un large domaine de fréquence ( $10^2 - 10^5$  Hz).

❖ Il est composé de deux parties distinctes :

- ✓ Une zone haute fréquence (**HF**) liée aux valeurs moyennes de la résistance de l'électrolyte **Re**.
- ✓ Une zone de basse fréquence (**BF**) permet de déterminer la résistance de transfert de charge **R<sub>tc</sub>** pour chaque composition.

Le diagramme montre une partie linéaire (droite de Warburg) faisant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réelles. Celle –ci est probablement liée à un processus de diffusion [10].



**Figure IV. 6 :** Diagrammes d'impédance des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH [1M] à  $25^\circ\text{C}$

On note que l'examen des valeurs des résistances de transfert de charge (**R<sub>tc</sub>**), les résistances de l'électrolyte (**R<sub>e</sub>**) et les capacités électriques (**C**) dans les électrodes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dévoilent dans la zone de haute fréquence (**HF**) et de basse fréquence (**HB**) une diminution de ces derniers lorsque le taux de substitution augmente.

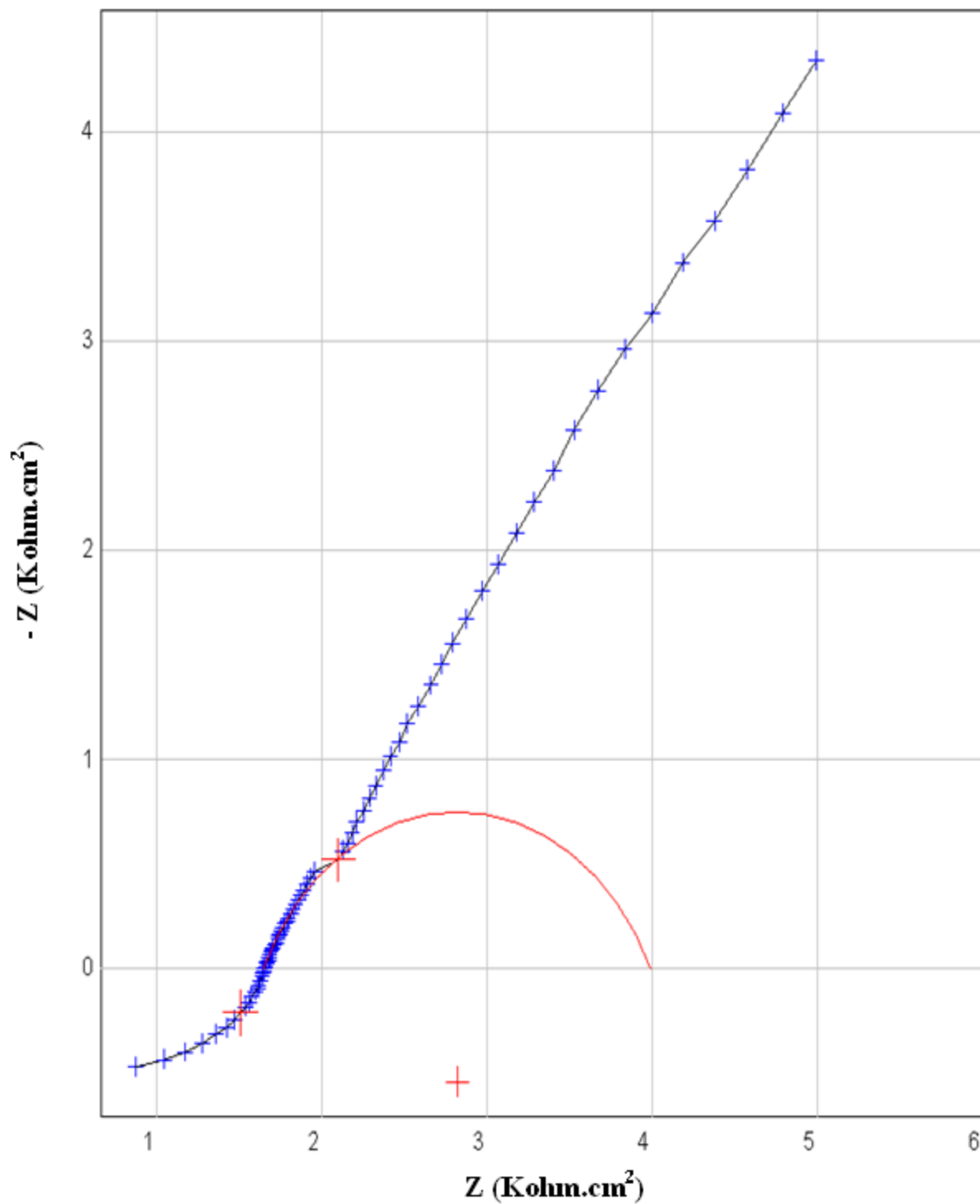
Pour l'électrode  $\text{LaAlO}_3$ , on remarque un demi-cercle vers une faible résistance **R<sub>e</sub>** dans la zone haute fréquence (**HF**) suivi aussi d'une faible résistance de transfert de charge la zone basse fréquence (**BF**) et une valeur considérable de capacités électriques lui donne un caractère d'un semi-conducteur, et enfin achever par une partie linéaire

Pour le cas de l'électrode  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  et l'électrode  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$  montrent un assemblage des courbes ce qui résultent que les valeurs de transfert de charge **R<sub>tc</sub>** et la résistance de l'électrolyte **R<sub>e</sub>** demeurant presque inchangeable vue au faible dopage du strontium, tant que la capacité électrique subisse une diminution pour la composition  $x = 0.1$  puis elle prend presque la même valeur pour la composition  $x = 0.2$  du probablement à l'effet du dopage.

## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) Chapitre IV

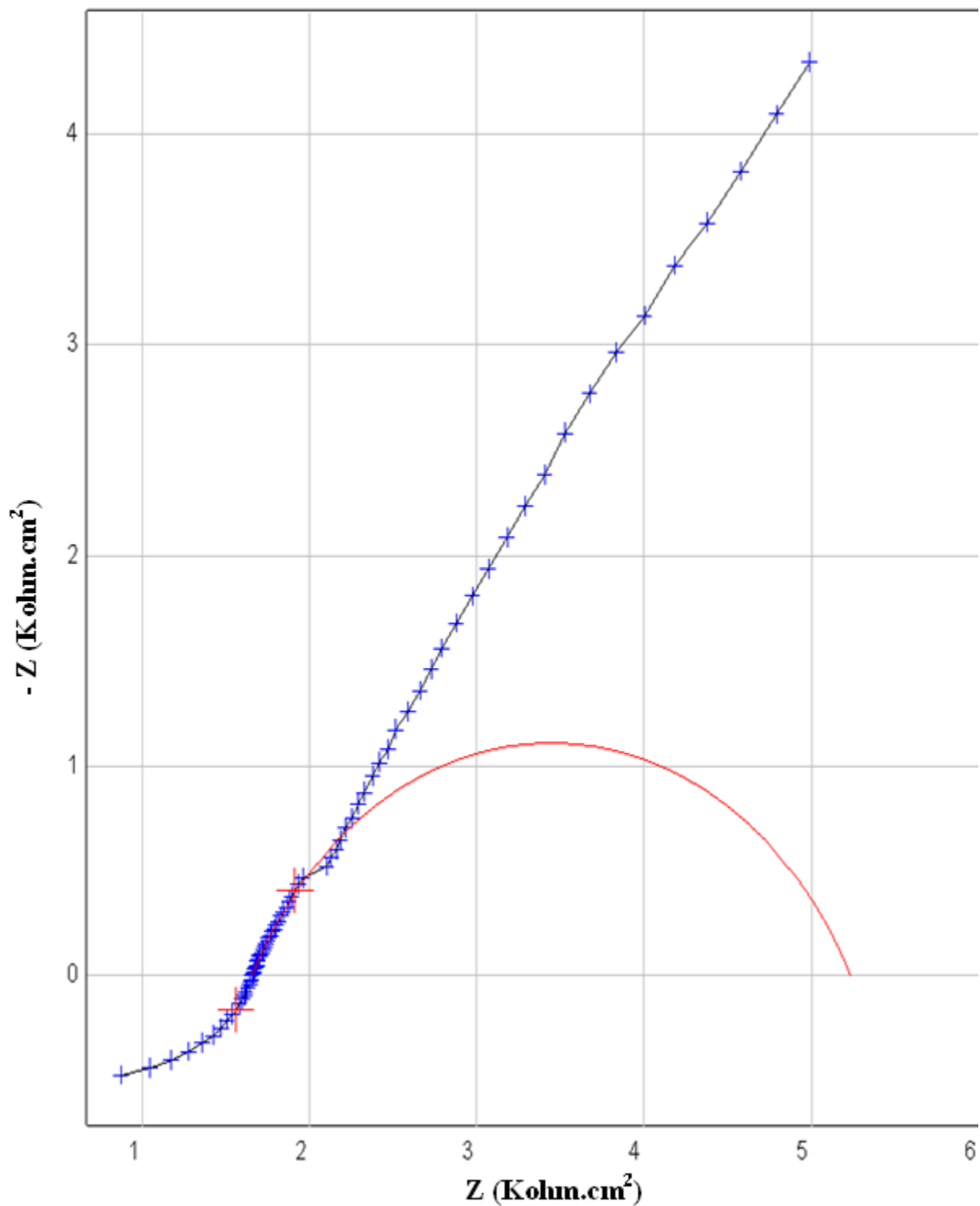
D'autre part les valeurs de la résistance de transfert de charge **R<sub>tc</sub>** et la résistance de l'électrolyte **Re** de l'électrode  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_3$  se rapprochent ce qui signifie que la substitution par l'élément Sr a un effet direct sur les grandeurs de l'impédance ce qui lui donne la caractéristique d'une électrode électro catalytique, tandis que la capacité électrique C perte dix fois de sa valeur par rapport à l'électrode  $\text{LaAlO}_3$  ce que veut dire que l'électrode  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_3$  tendre a prendre les caractéristiques d'un conducteur électriques.

L'utilisation du programme voltalab 40 PGZ 301, nous a permis aussi de déterminer les grandeurs de la spectroscopie d'impédance à savoir la résistance de transfert de charge **R<sub>tc</sub>**, la résistance de l'électrolyte **Re** et la capacité électrique **C** (voir les Figures IV.(7,8,9,.10).



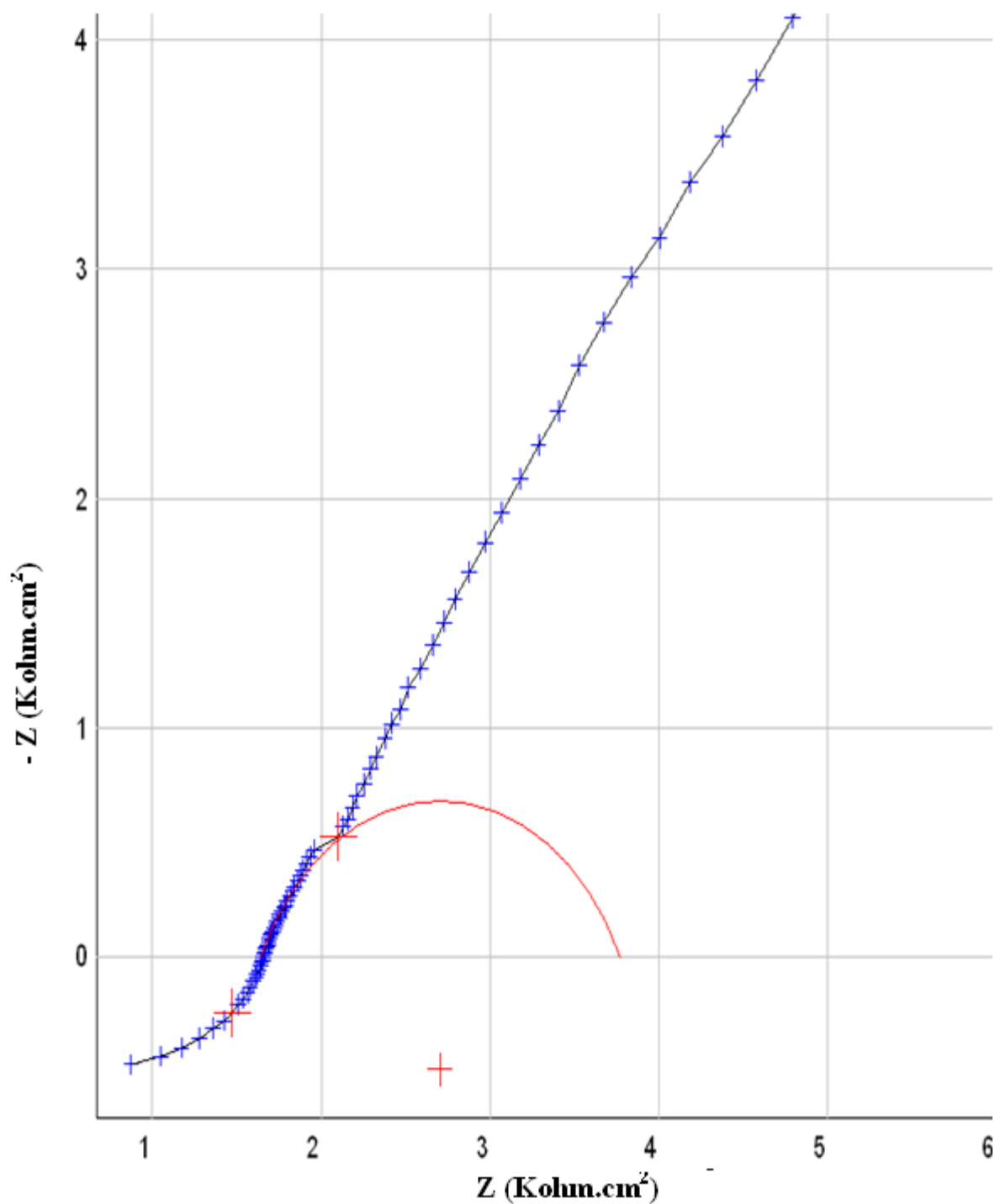
Resistance	1.645ohm.cm <sup>2</sup>
Rtc	2.349 ohm.cm <sup>2</sup>
C	303.5μF/ cm <sup>2</sup>

Figure IV.7 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{LaAlO}_3$  dans  $\text{KOH}$  [1M] à  $25^\circ\text{C}$



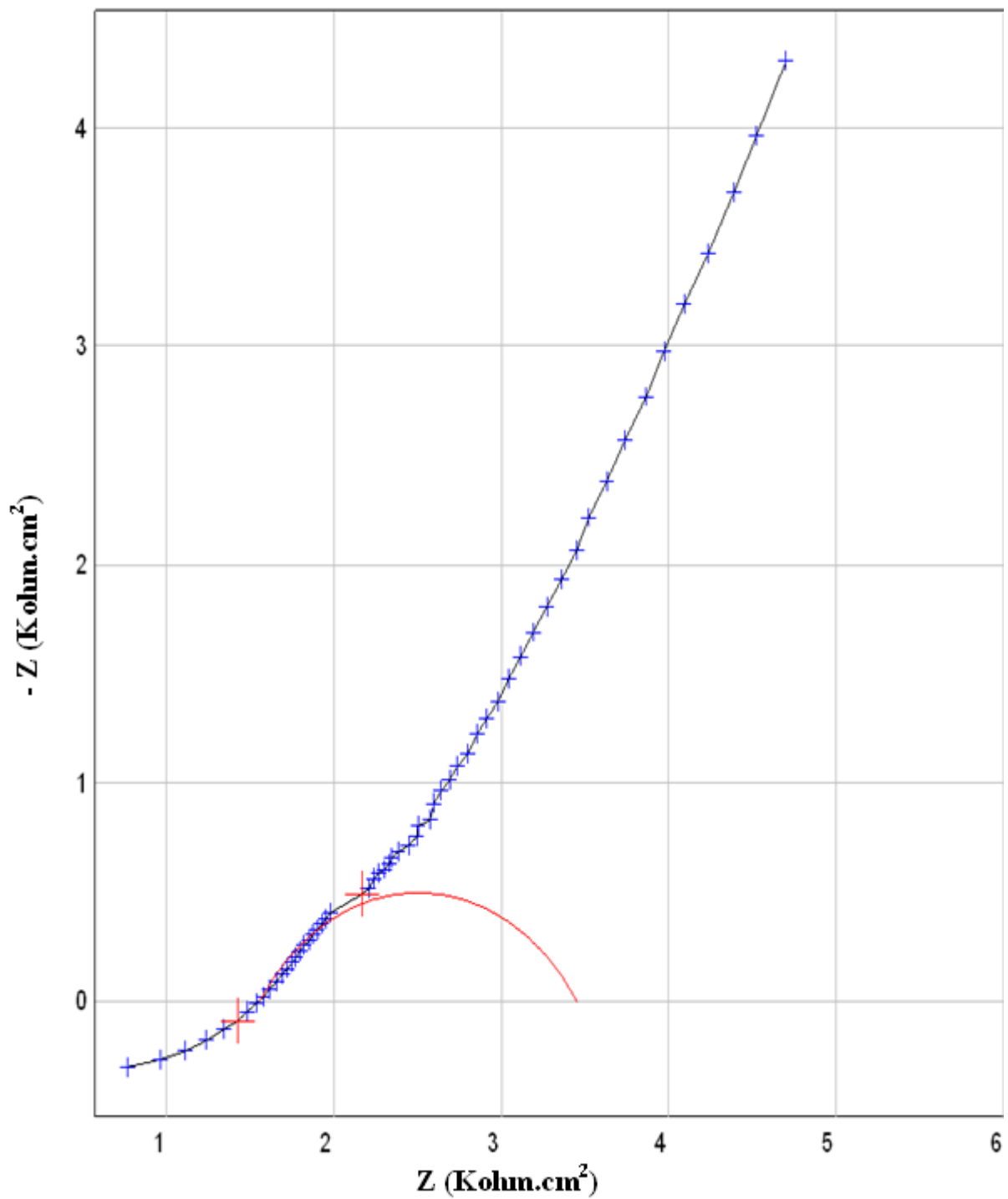
Re	1.653ohm.cm <sup>2</sup>
Rtc	3.586 ohm.cm <sup>2</sup>
C	140.2/ cm <sup>2</sup>

Figure IV. 8 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  dans  $\text{KOH}[1\text{M}]$  à  $25^\circ\text{C}$



Resistance	1.639ohm.cm <sup>2</sup>
Rtc	2.130 ohm.cm <sup>2</sup>
C	334.7μF/cm <sup>2</sup>

Figure IV. 9 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$  dans  $\text{KOH}[1\text{M}]$  à  $25^\circ\text{C}$



Resistance	1.556 ohm.cm <sup>2</sup>
Rtc	1.898 ohm.cm <sup>2</sup>
C	23.46μF/ cm <sup>2</sup>

Figure IV.10 : Spectre d'impédance de l'électrode  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_3$  dans  $\text{KOH}[1\text{M}]$  à  $25^\circ\text{C}$

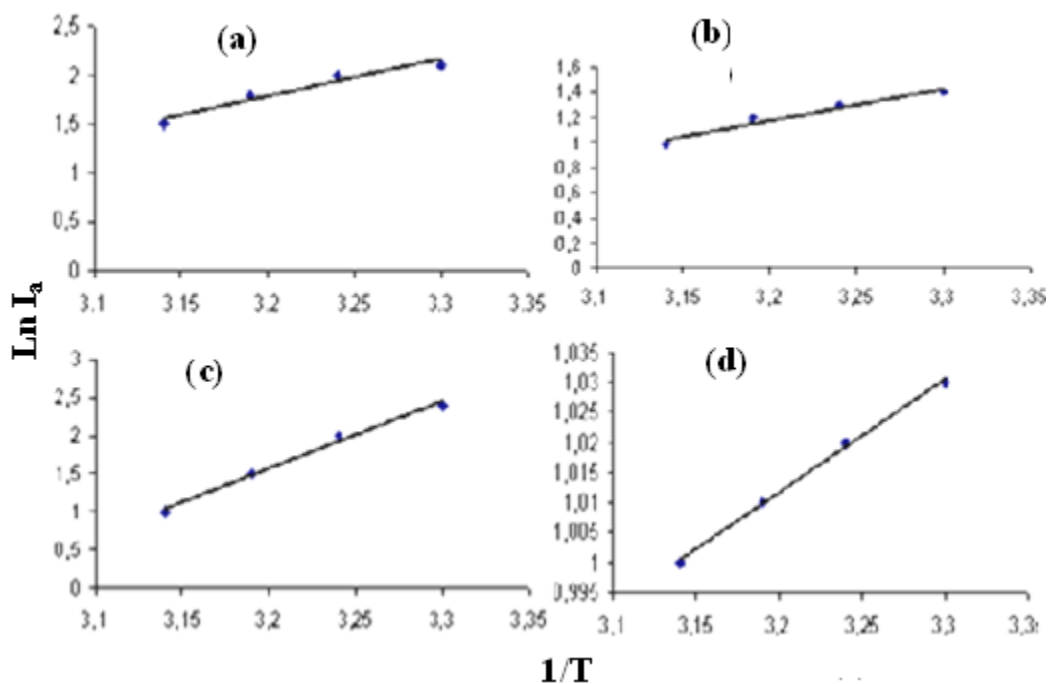


#### IV.4. Energie d'activation

Nous avons supposé une loi d'Arrhenius pour la variation du  $I_a$  avec la température

$$I_a = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons tracé  $\ln(I_a)$  en fonction  $(1/T)$  à  $E=0.8\text{V}$ , le graphe obtenu est une droite de pente  $(-E_a/K)$  ( $E_a$  l'énergie d'activation,  $K$  constante de Boltzmann) ce qui permet de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  (Figure IV.11)



**Figure IV.11 :** Représentation graphique de  $\ln(i_a)$  en fonction de  $(1/T)$  à  $E = 0.8\text{V}$   
 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.1$ ; (c)  $x = 0.2$ ; (d)  $x = 0.3$

Les valeurs d'énergie d'activation pour chaque échantillon à des températures entre  $25^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$  sont regroupées dans le tableau IV.3. Nous constatons que l'énergie d'activation varie de  $0.08$  à  $0.5$  eV.

## Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $0 < x < 0.3$ ) Chapitre IV

Les énergies d'activation les plus basses sont obtenues pour les électrodes  $x = 0$  et  $x = 0.1$  quelque soit la température, et la quantité de Sr ajoutée à chaque électrodes indique que le dopage a un effet direct sur l'énergie d'activation.

Les pentes obtenues dans la Figure IV.11 indiquent que la nature des sites actifs des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) a un effet direct sur l'énergie d'activation, la diminution de l'énergie d'activation est attribuée à la diminution du dopage par le strontium et aussi aux sites actifs des échantillons  $x = 0$  et  $x = 0.1$  [12].

Les échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.3$  les énergies d'activations sont plus élevées comparées aux autres échantillons.

Ces résultats montrant que l'effet du dopage gouverne l'efficacité électrochimique et que les sites actifs jouent un rôle très important dans le processus électro catalytique.

**Tableau IV. 3 :** Valeurs de l'énergie d'activation des électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH [1M] à 25°C

Électrodes	Énergie d'activation ( $E_a$ ) eV
$\text{LaAlO}_3$	0.08
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$	0.17
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$	0.35
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_3$	0.52

### IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons regroupé les résultats concernant les propriétés électrochimiques. Nous avons montré que les aluminates de lanthanes dopés sont des bons candidats pour les comportements électrochimiques.

Ces mesures ont mis en évidence l'évolution de l'oxygène en milieu alcalin après passage sur toutes électrodes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) dans KOH (1M) à 25°C.

L'efficacité électrochimique est maximale et l'énergie d'activation est plus élevée se trouve dans les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.3$

## Références

- [1] FAID HAYAT, Mémoire de magister, Université de Sétif (Algérie) (2007).
- [2] K. Adaika, M. Omari, *J Sol-Gel Sci Technol*, 75, (2015) pp298–304
- [3] AZIZI FAIZA, Mémoire de magister, Université de Sétif (Algérie) (2007).
- [4] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Naamoune, *Materials Research Bulletin* 35, (2000), pp1955-1966.
- [5] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, (2002) ,pp885-893.
- [6] Bard A J., Faulker L.R., *Electrochemical methods* , 2<sup>e</sup>ed , J.Wiley. New york, (2001), p.669.
- [7] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, (2002), pp 885-893.
- [8] Bard A J., Faulker L.R., *Electrochemical methods* , 2<sup>e</sup>ed , J.Wiley. New york, (2001), p.669.
- [9] Y. Matsumoto, H. Manabe, E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* 127, (1980), p811.
- [10] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller , *J. Electrochem. Soc.*, 134, (1987).
- [11] A. Kahoul, Mémoire de doctorat. Université de Sétif (Algérie) (2002).
- [12] LILIAAJROUDI, Mémoire doctorat , Université Elmanar (Tunisie) (2011).

---

**CHAPITRE V**  
**COMPORTEMENT CATALYTIQUE**  
**DES CATALYSEURS**

**$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )**

---

## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

### V. Etude des propriétés catalytiques

#### V.1. Introduction

La plupart des travaux réalisés sur l'activité catalytique des oxydes mixtes utilisent ces derniers comme catalyseur pour la réaction d'oxydation en phase gazeuse telles que l'oxydation du monoxyde de carbone[1] et la combustion du gaz naturel à hautes températures[2].

❖ La catalyse se réalise en cinq étapes.

- ✓ Premièrement, la propagation doit diffuser dans les pores qui existent à la surface du catalyseur ;
- ✓ La deuxième étape est l'adsorption de l'oxygène et du contaminant sur les centres actifs de la surface des pores ;
- ✓ La troisième étape, sur la surface activée le contaminant réagit avec l'oxygène ;
- ✓ La quatrième est la désorption des produits de combustion, suivie de la diffusion des produits vers l'extérieur du catalyseur ;

L'objectif de ce chapitre est d'expérimenter les propriétés catalytiques des oxydes mixtes à base de lanthane et d'aluminate dopés par le strontium vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthane.

Nous nous intéressons aussi à l'étude de la conversion du méthane en dioxyde de carbone et de l'eau en présence des oxydes de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ).

Divers variables à savoir les surfaces exposées, leur taille des grains et la composition chimique jouent un rôle très important sur la cinétique de la catalyse et sur l'efficacité du catalyseur.

Ces procédés présentent l'inconvénient de produire des quantités importantes de sous-produits telle que :

- Toxique, il pose le problème de l'éliminer
- L'extraction des produits organiques parfois difficile et coûteuse

## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) Chapitre V

### V.2.Synthèse et activité catalytique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

#### V.2.1. Synthèse des poudres $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

Les poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) ont été synthétisées par la méthode Co-précipitation entre les nitrates des cations Lanthane, Aluminium, Strontium et la soude concentrée 14 N est donné sur la figure V. 1.

La méthode de Co précipitation à l'avantage de produire des poudres fines et garde l'homogénéité [3].

Des proportions molaire dans un volume de 25ml des solutions des nitrates de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  sont rajoutées à une solution concentrée de NaOH 14N qui joue le rôle de précipitant, ensuite on les lave plusieurs fois avec de l'eau bi distillé suivi à chaque fois par une centrifugation à 6000t/min.

Le précipité blanc est ensuite subi des déshydrations sur une étuve fixée à 130°C pendant 24h.

La poudre blanche est broyée et calcinée à 1000°C pendant 6h ce qui a conduit à la formation de notre phase.

Les poudres sont broyées pour obtenir des poudres fines pour les épreuves des activités catalytiques sur la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

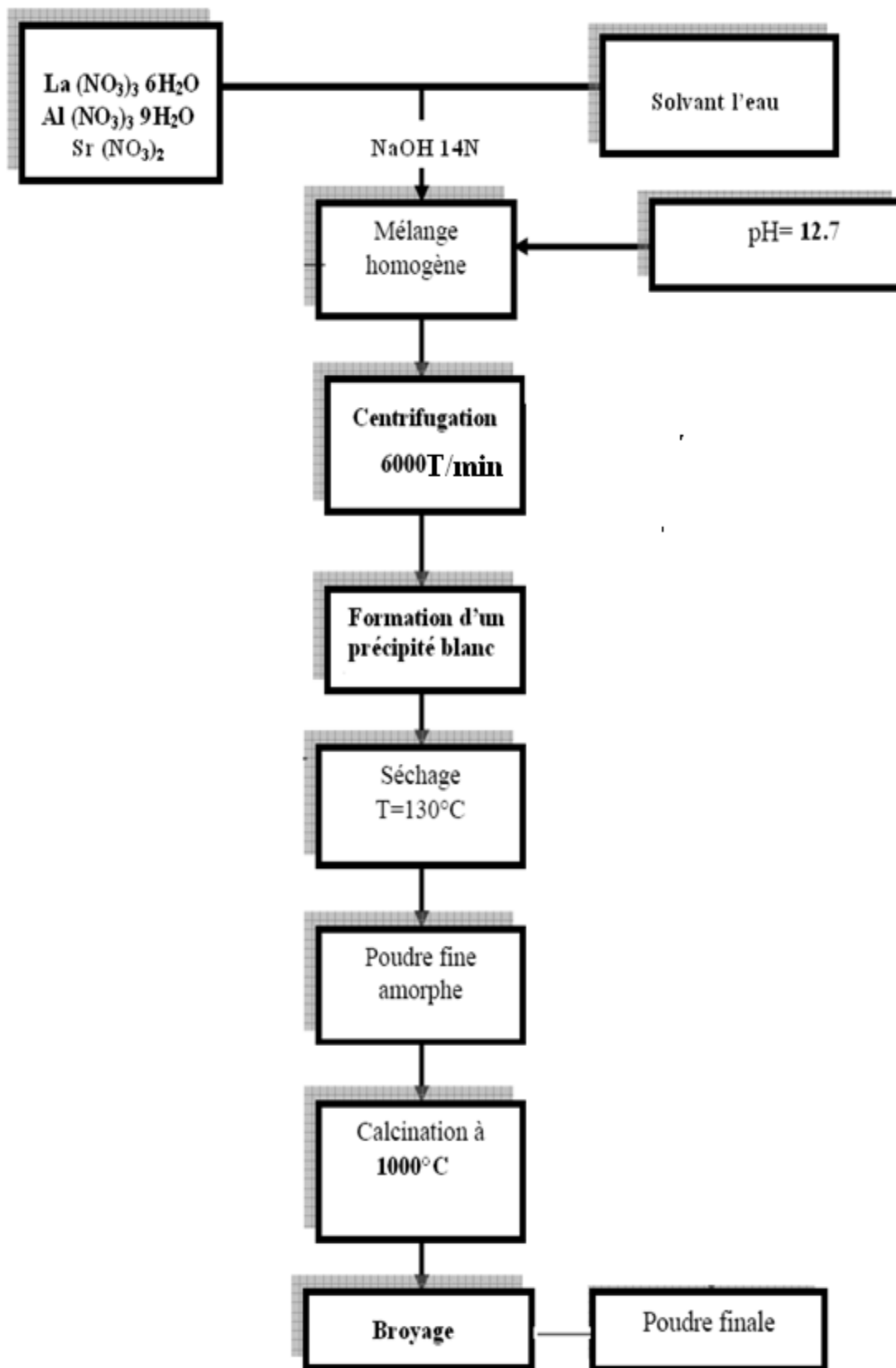


Figure V. 1 : Organigramme de synthèse des poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

**V.3. Activité catalytiques de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) sous le  $\text{CH}_4$**

**V.3.1. Le réacteur catalytique**

Une vanne à trois voies le système d'introduction des gaz et le réacteur, elle permet d'injecter les gaz dans le réacteur, afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés avant la réaction.

Le réacteur catalytique est un tube en verre sous forme de U, de 6.6 mm de diamètre.

Le lit catalytique doit être placé dans la partie linéaire d'une branche du réacteur en U, à 2 cm du bas du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four vertical, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four. Celui-ci permet une régulation de la température.

La masse de catalyseur utilisée est de 25 à 150 mg, la hauteur du lit catalytique est comprise entre 2 et 5 mm. La température du four est constante à 500°C. Les composés gazeux des réactions de conversion du méthane sont ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ )

**V.3.2. le système analytique**

La séparation et la quantification de tous les gaz issus des réactions de conversion du méthane ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) ont été effectuées par analyse chromatographique en phase gazeuse.

Le système analytique utilisé est une chromatographie en phase gazeuse (CPG) de marque (IGC 1025 FL INTER SMAT). On utilise l'hélium comme gaz vecteur.

À la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur. Lorsqu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur.

**V.3.3. Formules calculatoires**

Le méthane est remarqué comme une molécule référence, étant donné son caractère réfractaire à l'oxydation.

La combustion du méthane est régie par deux mécanismes différents à basse température ( $T < 500^\circ\text{C}$ ), le mécanisme qui décrit la réaction est de type superficiel. Et la vitesse de réaction obéit au modèle Rideal-Eley

$$r = K_1 \cdot P_{\text{CH}_4} \quad (\text{V.1})$$

Où

$K_1$  : constante de la vitesse spécifique

$P_{\text{CH}_4}$  : la pression partielle du méthane



## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) Chapitre V

A plus haute température, le méthane réagit avec les oxygènes de surface fournis au fur à mesure de la réaction par le réseau cristallin

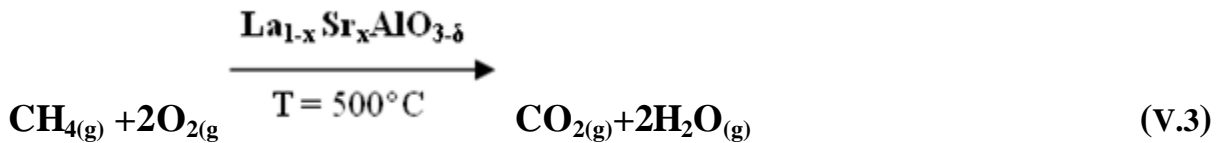
Ainsi la vitesse globale de la réaction peut s'écrire en deux réactions parallèles

$$r = K_1 \cdot P_{\text{CH}_4} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} \quad (\text{V.2})$$

$K_{\text{CH}_4}$  : constance de la vitesse d'adsorption du méthane

### V.4. Procède d'activité catalytiques de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) sous le $\text{CH}_4$

La réaction d'oxydation du méthane sur les catalyseurs à base d'aluminate de lanthane peut s'écrire comme suite :



Le réacteur en forme U à base de verre de pyrex est conçu pour l'essai d'oxydation du méthane est présente dans la figure II. 19

Une quantité de catalyseur de 100mg est placé entre deux bouchons d'un réacteur de verre en pyrex en forme de U.

Pour éliminer la possibilité que des pertes de charge élevées apparaissent dans le réacteur au niveau du remplissage, les poudres des catalyseurs obtenus par synthèse ont été bien tamisées et installer dans le support du réacteur, ensuite placer dans un four à température  $T = 500^\circ\text{C}$ .

Un temps de séjour avant chaque réaction, le catalyseur est prétraite pendant 15min à  $500^\circ\text{C}$  sous 20 % de vol  $\text{O}_2$  à un débit total de 100cc/s.

Le test catalytique commence en premier temps avec un débit du gaz He (15cc/5s) puis suivi d'un courant d'oxygène de débit (1cc/5s) mélange par un débit de  $\text{CH}_4$  (1cc/6s) pendant une période de 5min à une température de  $500^\circ\text{C}$  jusqu'à la conversion du méthane.

Enfin, nous accompagnons la cinétique de la réaction d'oxydation du  $\text{CH}_4$  pour une température du catalyseur  $T = 500^\circ\text{C}$ , en s'appuyant sur les chromatogrammes enregistrés

## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) Chapitre V

par l'appareil de chromatographie en phase gazeuse (CPG) de marque (IGC 1025 FL INTER SMAT).

### V.5. Résultats et discussions de la réaction d'oxydation du méthane

Les chromatogrammes enregistrés par l'appareil de chromatographie en phase gazeuse (CPG), montrent la conversion du méthane en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  produite en fonction des différents catalyseurs

Le guide d'efficacité des catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) pour la réaction d'oxydation du méthane en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est donnée par la relation suivante :

$$h_{\text{CO}_2} = \frac{h_{\text{CO}_2}}{h_{\text{CO}_2} + h_{\text{CH}_4}} \quad (\text{V.4})$$

$h$  : hauteur de pic dans le chromatogramme

En appliquant la relation de l'évolution cinétique du méthane pour la conversion en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , nous avons traité les pics des chromatogrammes des différents catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) en se reposant sur l'intensité de chaque pic pour mesurer la conversion du méthane en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ .

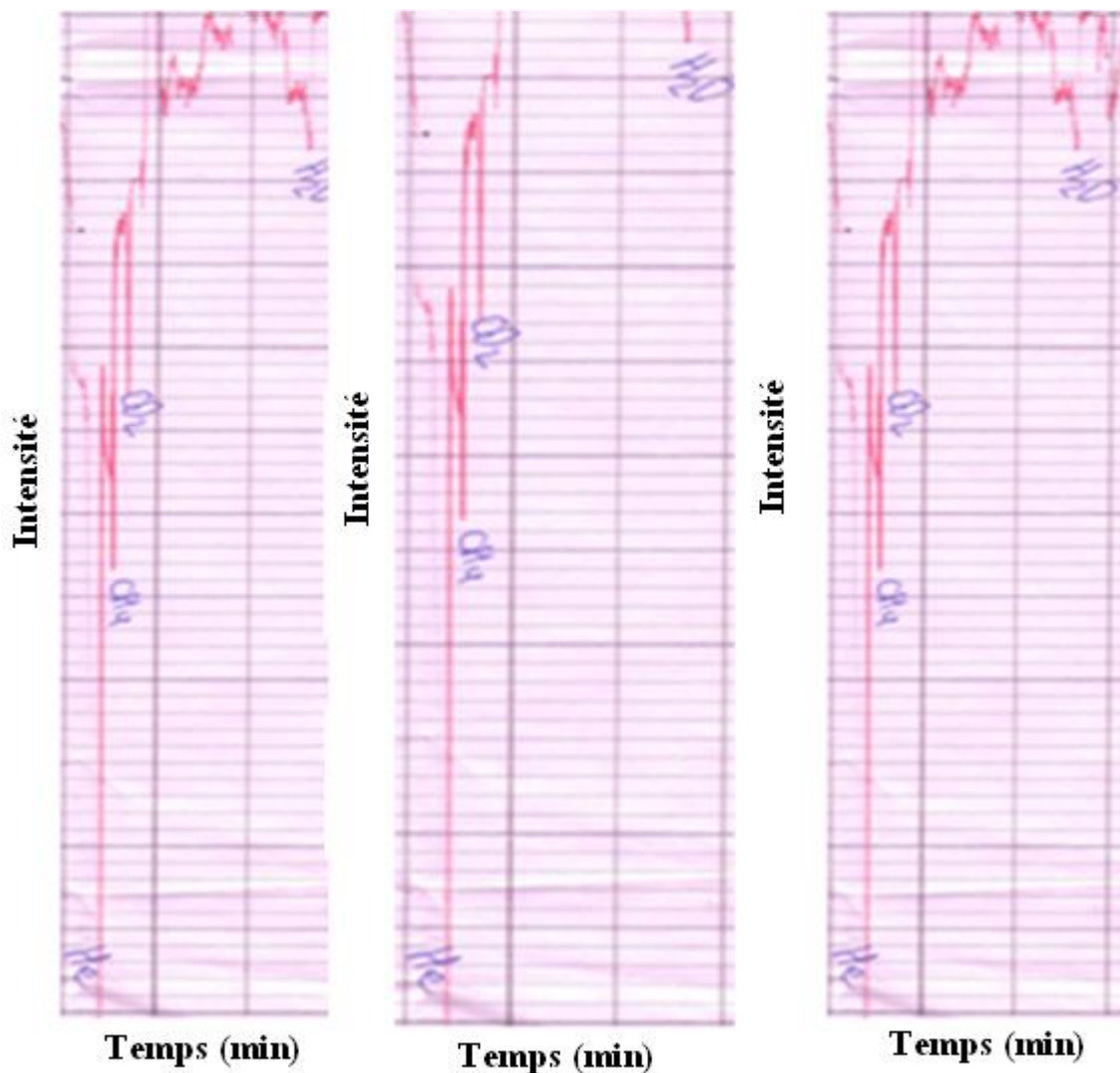
Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous

**Tableau 1** : Conversion du méthane en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$

Oxydes mixtes	Conversion en $\text{CO}_2$ %
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	28.94
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	29.26
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$	36.36

## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) Chapitre V

La figure 2 montre l'évolution de la conversion du méthane en  $\text{CO}_2$  en fonction du temps en présence des différents catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ).



**Figure V.2 :** Chromatogrammes des différents catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

Nous constatant d'après les pics qui représentent la conversion du méthane en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  après un temps donné, une allure d'évolution en conversion du méthane à chaque fois le catalyseur subit un changement.

## Comportement catalytique des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) Chapitre V

Nous remarquons que les allures présentent trois parties

- La première partie montre l'étape le pic d'inactivation cela est du gaz hélium qui joue le rôle d'un gaz vecteur.
- La deuxième partie montre l'activation du catalyseur qui se traduit par une augmentation rapide du taux de conversion du méthane. Cela peut être dû à l'augmentation du nombre de molécules de  $\text{CH}_4$  adsorbées sur le catalyseur.
- La troisième partie dessine l'apparition des pics de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$

### V.6. Conclusion

L'activité catalytique maximale des différents catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ), pour les réactions de combustion du  $\text{CH}_4$ , a été observée sur les échantillons à degré de substitution ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ). Un degré de substitution plus élevé produit une augmentation d'activité catalytique d'oxydation.

Le facteur responsable de l'activité catalytique est relié à la formation d'un mélange réel d'oxyde dû à la substitution du lanthane par le strontium induisant la structure pérovskite.

### Référence

- [1] T. Nitadore, S. Kurihara and M. Misono, *J. Catal.* **98**, 221 (1986)
- [2] F. M. Zwickels, S. G. Jaras and P. G. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**, 319 (1993)
- [3] M. Kakihana, M. M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1673 (1996)

---

## **CONCLUSION**

---

## Conclusion

## Conclusion

Dans notre travail, notre contribution à porté sur la synthèse par voie co-précipitation, la caractérisation et les propriétés électrochimiques et catalytiques des oxydes pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ )

Dans la première partie, le travail pointe sur l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{LaAlO}_3$  aussi sur l'activité électrochimique et catalytique pour la réaction d'oxydation du méthane. A cet effet, les échantillons préparés par la méthode de Co-précipitation et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par différentes techniques à savoir (DSC, FTIR, DRX, BET, MEB, voltamétrie cyclique, Chromatographie en phase gazeuse)

L'analyse calorimétrie et différentielle (DSC) montre que toutes les compositions du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) ont été formée à partir de la température de calcination  $T > 700^\circ\text{C}$ . Cette température correspond au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde.

L'appariation des spectres infrarouges (IR) correspondantes à l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande intense observée vers  $616\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence, indiquant la formation de la liaison Al - O pour toutes les compositions du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) qui caractérise la structure pérovskite ou de l'oxyde.

L'étude par diffraction des rayons X, nous a montre que les oxydes ont une structure de pérovskite. Pour savoir à quelle température on obtient la phase pure et finale nous avons suivie l'évolution de la composition  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$  en fonction d'un domaine de température varie entre  $500^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , les raies obtenus montrent l'existence de la structure pure à  $1000^\circ\text{C}$  ainsi pour toutes les compositions. Le programme X' Pert High Score dévoile par les paramètres de mailles (a,b,c) et d volumes (v) que La substitution par l'élément de strontium sur l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) augmentent avec la teneur de strontium.

## Conclusion

Les résultats de l'appareil (Quanta Chrome Autosorb1) a permis de traiter les résultats et de tracer les isothermes et les courbes (isothermes d'adsorptions, isothermes désorptions, courbes de distribution des pores, constante de BET).

Nous enregistrons que ces valeurs (surfaces spécifiques, constantes de B.E.T, tailles de pores) des oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.3$ ) augmentent à chaque fois il ya une substitution par Sr .Elle due à la bonne distribution des tailles de grains

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM -7001F a été utilisé pour l'observer les clichés (a,b,c) des poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

Les clichés a et b présentent un désordre avec une faible agglomération du probablement à la petite taille des grains qui indiquant leurs surfaces spécifiques calculées.

Les gros grains du cliché C semblent constitués de grains élémentaires de l'ordre de 50nm comme calculé à partir des mesures de surface spécifique.

- ❖ D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes à base d'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) préparées par peinture sont caractérisés par deux techniques:
- ✓ La voltamétrie cyclique, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées en milieu KOH 1M, l'étude du comportement électrochimique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) vis -à -vis de la réduction et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands que la substitution X dans le matériau d'électrode est élevée.
- ✓ La spectroscopie d'impédance, a dévoilé les valeurs des résistances de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), les résistances de l'électrolyte ( $R_e$ ) et les capacités électriques (C) dans des électrodes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) dans la zone de haute fréquence (HF) et basse fréquence (BF) indiquent une diminution de ces derniers lorsque le taux de substitution  $x$  augment.

## Conclusion

Les paramètres cinétiques des courbes de polarisation anodique sur les électrodes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $0 < X < 0.3$ ) couvrent le comportement des droites de Tafel en milieu KOH 1 M.

❖ Dans la dernière partie nous avons expérimenté les propriétés catalytiques des oxydes mixtes à base de lanthane et d'aluminate dopées par le strontium vis -à -vis à la réaction d'oxydation du méthane .

✓ L'étude de la conversion du méthane en dioxydes de carbone et de l'eau en présence des oxydes de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ).

✓

Divers variables à savoir les surfaces exposées, leur taille des grains et la composition chimique jouent un rôle très important sur la cinétique de la catalyse et sur l'efficacité du catalyseur.