

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée par

CHERITI Mabrouk

En vue de l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Thème

**Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite
 $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ et des doubles pérovskites Sr_2BMoO_6
(B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène**

Soutenue le: 27 / 02 / 2014

Devant le Jury Composé de:

L. Zerroual	Prof.	Université Sétif 1	Président
A. Kahoul	Prof.	Université Sétif 1	Rapporteur
A. Azizi	Prof.	Université Sétif 1	Co-rapporteur
N. Chelali	Prof.	Université de B.B.A	Examineur
L. Makhloufi	Prof.	Université de Bejaïa	Examineur
H. Satha	Prof.	Université de Guelma	Examineur
N. Alonso-Vante	Prof.	Université de Poitiers	Membre Invité

Remerciements

La majeure partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des Solides de l'Université F. Abbas de Sétif 1 sous la direction du Professeur A/ Kahoul. Je le remercie chaleureusement et lui exprime ma reconnaissance pour sa compétence, ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de cette thèse. Je le remercie également de m'avoir toujours soutenu, même dans les moments les plus difficiles. Qu'il soit certain de ma gratitude.

Mes vifs remerciements vont également à mon co-encadreur, A. Azizi, Professeur à l'Université Sétif 1, de m'avoir initié sur ce sujet et pour l'aide qu'il m'a apporté au début de ce travail. Il était le responsable du coté Algérien de l'accord programme CMEP N°04 MDU 608 entre l'Université de Sétif 1 et l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) où durant mon séjour j'ai commencé les premières synthèses et caractérisations des doubles pérovskites.

Tous mes remerciements au Professeur Nicolas Alonso-Vante, Professeur à l'Université de Poitiers, pour m'avoir accueilli durant deux mois au sein de son Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), équipe électrocatalyse. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de mobiliser son temps et ses compétences pour le juger.

Je tiens aussi à remercier L. Zerroual, Professeur de l'Université de Sétif 1, d'avoir toujours manifesté un intérêt pour mon travail et d'avoir présidé le jury de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à L. Makhoulfi, Professeur à l'Université de Bejaïa et H. Satha, Professeur à l'Université de Guelma et N. Chelali Professeur de l'Université de Bordj Bou arréridj d'avoir accepté de juger ce travail et pour le temps qu'ils ont consacré à l'appréciation de ce sujet.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues enseignants chercheurs du département de Génie des Procédés de Sétif qui ont créé autour de moi une excellente ambiance de travail. En effet, tout ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans un travail d'équipe, allant du technicien au professeur.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes parents,

À ma femme,

À mes filles: Asma, Zineb et Ritej

SOMMAIRE

Table des abréviations

INTRODUCTION

1

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Rappels sur les oxydes mixtes.....	4
I.1.1. Généralités sur les simples pérovskites ABO_3	4
I.1.1.1. Structure pérovskite.....	4
I.1.1.2. Propriétés électriques.....	6
I.1.1.3. Propriétés électrochimiques.....	8
I.1.2. Présentation générale des doubles pérovskites A_2FeMoO_6.....	9
I.1.2.1. Généralités sur le demi-métal Sr_2FeMoO_6	9
I.1.2.2. Structure cristallographique de Sr_2FeMoO_6	9
I.1.2.3. Propriétés magnétiques.....	10
I.1.2.4. Défauts d'anti-site Fe/Mo	13
I.1.2.5. Propriétés électriques	15
I.1.2.6. Propriétés catalytiques et électrocatalytiques	17
I.1.2.7. Méthodes de préparation des doubles pérovskites	18
I.1.2.8. Série des doubles pérovskites $A_2Fe_{1-x}B_xMoO_6$ (A = Ca, Sr et B = Co, Cr).....	21
a) Propriétés structurales	22
b) Propriétés électriques.....	22
c) Propriétés magnétiques	24
I.2. Applications des oxydes mixtes comme matériaux d'électrode à oxygène	25
I.2.1. Piles à combustible.....	25
I.2.1.1. Historique	25
I.2.1.2. Avantages et inconvénients des piles à combustible.....	27
I.2.1.3. Principe	28
I.2.1.4. Combustibles pour pile	30
I.2.1.5. Différents types de piles à combustible.....	30
I.2.2. Capteurs électrochimiques.....	31
I.2.2.1. Définition	31
I.2.2.2. Estimation et utilité de la teneur en oxygène de certains milieux....	32

I.2.2.3. Classification des capteurs électrochimiques.....	32
a- Capteur ampérométrique	32
b- Capteur potentiométrique	35
I.3. Réaction d'oxygène	36
I.3.1. Structure électronique de l'oxygène.....	36
I.3.2. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)	36
I.3.2.1. Modèles	38
I.3.2.2 Aspect thermodynamique	39
I.3.2.3 Aspect cinétique	40
I.3.2.4. Matériaux d'électrode et mécanisme de réduction.....	41
Références du Chapitre I	44

**CHAPITRE II: Techniques et dispositifs de caractérisation
physico-chimiques et électrochimiques**

II.1. Techniques de caractérisation physico-chimique	52
II.1.1. Diffractions des rayons X (DRX)	52
II.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	53
II.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.1.4. Magnétomètre SQUID.....	54
II.1.5. Spectroscopie d'absorption Infrarouge (IR)	55
II.2. Mesures électrochimiques	55
II.2. 1. Techniques expérimentales.....	55
II.2.1.1. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.....	55
II.2.1.2. Polarisation stationnaire point par point	56
II.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	56
a) Principe	56
b) Allure des réponses en fréquence	58
c) Conditions de mesures	60
II.2.2. Dispositifs expérimentaux	60
II.2.2. 1. Cellule électrochimique.....	60
II.2.2. 2. Electrode à disque tournante (ETD).....	61
II.2.2. 3. Equations régissant le comportement d'une électrode à disque tournant.....	62
II.2.2. 4. Préparation des matériaux d'électrode	64

II.2.2.5. Solution électrolytique.....	64
II.2.2. 6. Tracé des voltammogrammes	64
Références du Chapitre II	65

CHAPITRE III
SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DU
MATERIAU DE CATHODE (SIMPLE PEROVSKITE: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$)

III.1. Procédé d'élaboration de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ par voie céramique.....	66
III.2. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX.....	66
III.3. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB	68
III.4. Détermination des degrés d'oxydation du manganèse dans $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	68
III.5. Détermination du pH de charge nulle (pHz).....	71
III.6. Caractérisation électrochimique de la réduction de O_2 sur $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$...	73
III.6.1. Comportement à l'équilibre.....	73
III.6.2. Etude de la stabilité de l'oxyde par voltammétrie cyclique	73
III.6.3. Etude du mécanisme de réduction de O_2 par voltammétrie linéaire.....	75
III.6.4. Résultats de la spectroscopie d'impédance	80
III.7. Conclusion.....	87
Références du Chapitre III.....	88

CHAPITRE IV
SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES
DOUBLES PEROVSKITES: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1)

IV.1. Elaboration de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ par voie céramique	90
IV.2. Caractérisation des poudres synthétisées	91
IV.2.1. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX	91
IV.2. 2. Mesures magnétiques.....	93
IV.2. 3. Mesures électrique	96
IV.2. 4. Analyse thermique	97
IV.2. 5. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB	98
IV.2. 6. Caractérisations des poudres synthétisées par infrarouge	100

IV.2.7. Caractérisation électrochimique de la réduction de O ₂ sur Sr ₂ Fe _{1-x} Co _x MoO ₆ /C	102
IV.2.7.1. Comportement à l'équilibre.....	102
IV.2.7.2. Etude du mécanisme de réduction par voltammétrie linéaire	103
IV.2.7.3. Courbes $i = f(E)$ tracées en régime stationnaire	110
IV.2.7.4. Analyse par spectroscopie d'impédance	111
IV.3. Synthèse de Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ par voie citrate.....	114
IV.4. Caractérisation physicochimiques des poudres synthétisées.....	116
IV.4.1. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX.....	116
IV.4.2. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB.....	117
IV.4.3. Caractérisation des gels et des oxydes par IR.....	119
IV.4.4. Mesures des surfaces spécifiques	121
IV.5. Caractérisation électrochimique de la réduction de O₂ sur Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆/C	122
IV.6. Conclusion	123
Références du Chapitre IV	124
CONCLUSION GENERALE	127
Annexe et publications.....	130

Table des abréviations

SLMO: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

SFMO: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

SCMO: $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$

SFCMO: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$

DRX: Diffraction des rayons-X

IR: Spectroscopie d'absorption infrarouge

u.a. : unité arbitraire

ATG: Analyse thermique gravimétrique

MEB: Microscope Electronique à Balayage

BET: Brunauer-Emmett-Teller

AS: concentration des anti-sites

RRO : Réaction de réduction de l'oxygène

EDT: Electrode à disque tournant

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

M_s : intensité d'aimantation à saturation

μ_B : constante physique du moment magnétique.

u.f. : unité de formule

Oe (Ersted): ancienne unité de mesure d'intensité d'un champ magnétique H remplacée par

l'ampère par mètre. 1 oersted [Oe] = 79,5775 [A/m].

Introduction générale

Introduction

A l'heure actuelle, les besoins en énergie se sont augmentés dans le monde entier parallèlement à des difficultés d'approvisionnement et une diminution permanente des réserves d'énergie fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon). De plus, la problématique environnementale et le développement durable sont des préoccupations de premier plan. Cela a conduit les pays industrialisés à viser à développer de nouvelles formes d'énergie non polluantes telles que l'énergie solaire (système photovoltaïque...), ou l'énergie éolienne. Parmi ces nouvelles sources les piles à combustibles possèdent un fort potentiel d'application, et dans de nombreux domaines. Leur principe de fonctionnement, assez simple: oxydation d'un combustible réducteur sur une électrode (anode) et réduction d'un oxydant sur la seconde électrode (cathode), permet la production simultanée d'électricité et de chaleur.

Dans le contexte environnemental et énergétique actuel, les piles à combustible présentent de nombreux avantages. Les émissions de polluants sont très faibles, dans le cas d'utilisation de l'hydrogène pur comme combustible. De plus, leurs très faibles nuisances sonores facilitent leur utilisation en milieu urbain, par exemple. Enfin, elles possèdent un rendement relativement élevé.

Malgré les avantages évidents de ces nouvelles technologies, de nombreux aspects restent encore à étudier et à optimiser, comme, le stockage des combustibles, les faibles densités de puissance, ou encore l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Plus particulièrement, pour la partie cathode de la pile à combustible (type PEMFC, ou DMFC, ...), le platine supporté sur carbone Pt/C est couramment utilisé comme électrocatalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène. Bien qu'il présente de très bonnes performances pour cette réaction, le Pt/C possède également de nombreux inconvénients. De nombreux points importants sont à prendre en compte, comme son coût, ainsi que la raréfaction des ressources, il serait donc intéressant de trouver un moyen de réduire ou de remplacer la quantité de platine et plus généralement la quantité de métaux nobles dans les électrocatalyseurs. Le remplacement de ce type de matériaux par des oxydes mixtes s'est avéré prometteur depuis qu'il a été établi que certains oxydes mixtes présentent une bonne activité électrocatalytique [1-3].

Les critères à prendre en compte pour le choix d'un matériau d'électrode sont nombreux: compatibilité thermique et stabilité vis-à-vis des autres constituants de la cellule et de l'atmosphère environnante, conductivité électrique et activité électrochimique élevées, facilité de la mise en œuvre, coût... Malgré qu'il soit difficile de réunir toutes ces exigences dans un

seul matériau d'électrode, les oxydes des métaux de transition, susceptibles de répondre à l'essentiel de ces critères, sont apparus comme candidats intéressants. Dans ce cadre, la famille d'oxydes de structure simple et double pérovskite a particulièrement bénéficié d'une grande attention. Des études récentes ont montré que le composé $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ a été utilisé comme matériau d'électrode à oxygène dans les piles à combustible à haute température [4,5] et il a été capable de catalyser la réaction de réduction d'oxygène aussi efficacement que le platine.

Beaucoup exploités en tant que matériaux magnétiques [6, 7], très peu d'études, à notre connaissance, ont été menées sur les propriétés catalytiques [8, 9] et aucune étude sur l'activité électrochimique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des doubles pérovskites $\text{A}_2\text{BB}'\text{MoO}_6$ (A= Sr, B=Fe ou Co et B'= Mo).

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés donc à la synthèse de la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$ et la série des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) et l'étude de leurs comportement électrochimique vis à vis de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin NaOH (0,5 M) à température ambiante.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres et se présente de la manière suivante:

Le premier chapitre est axé sur la présentation d'une étude bibliographique sur les oxydes mixtes de structure simple et double pérovskite, sur les piles à combustible et la réaction de réduction d'oxygène.

Les différentes techniques et dispositifs de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées au cours de ce travail seront présentés dans le second chapitre. Le troisième chapitre sera consacré à la préparation de la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$ et sa caractérisation physicochimique. Une étude sur son comportement électrochimique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène moléculaire est également réalisée.

Le quatrième chapitre englobe les résultats obtenus relatifs à la synthèse des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) préparées au laboratoire par deux voies. Leurs propriétés pourront être déterminées par des caractérisations physiques et électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Enfin, notre travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagés pour la poursuite de ce travail.

Références (Introduction)

- 1) D.B. Meadowcroft,
Nature, 216 (1970) 847.
- 2) T. Kudo, H. Obayachi, M. Yoshida,
J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 321
- 3) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura,
Chem. Lett., 83, 237 (1975) 661
- 4) A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou,
Mat., Res., Bull., 24 (1989) 367.
- 5) T. Poux, F.S. Napolskiy, T. Dintzer, G. Kéranguéven, S.Y. Istomin, G.A. Tsirlina, E.V. Antipov, E.R. Savinova
Catal. Today, 189 (2012) 83.
- 6) H. Chang, M. García-Hernández, M. Retuerto, J. A. Alonso,
Phys. Rev., B 73 (2006) 104417.
- 7) X. Wang, Y. Sui, J. Cheng, Z. Qian, J. Miao, Z. Liu, R. Zhu, W. Su, J. Tang, C.K. Ong,
J. Phys.: Condens. Matter., 19 (2007) 026215.
- 8) H. Falcón, J.A. Barbero, G. Araujo, M.T. Casais, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso,
J.L.G. Fierro,
Appl. Catal. B: Environ., 53 (2004) 37.
- 9) C. Li, W. Wang, N. Zhao, Y. Liu, B. He, F. Hu, C. Chen,
Appl. Catal. B: Environ., 102 (2011) 78.

Chapitre I

Revue bibliographique

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité. Dans un premier temps une brève revue est abordée sur les oxydes mixtes de type simple et double pérovskites, leurs propriétés physico-chimiques (défauts structurales, propriétés électriques et magnétiques) ensuite les principes de fonctionnement des piles à combustible et des capteurs électrochimiques seront décrits. Une étude détaillée sera portée sur la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire, réaction test de l'électroactivité des catalyseurs synthétisés.

I.1. Rappels sur les oxydes mixtes

I.1.1. Généralités sur les simples pérovskites ABO_3

Les simples pérovskites forment une des principales familles d'oxydes mixtes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce composé fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Perovski.

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre; les géologues les utilisent pour étudier l'histoire de notre planète [1]. Leur potentiel industriel est immense et fascinant, notamment parce que, naturelles ou synthétiques, elles ont des propriétés électroniques variées [2, 3] puisque des modifications mineures de la structure pérovskite idéale produisent souvent de nouvelles caractéristiques physiques [4].

I.1.1.1. Structure pérovskite

Le cristal de pérovskite se forme à haute température et il croît souvent en forme de cube ou d'octaèdre. La maille élémentaire d'un oxyde pérovskite idéale ABO_3 est cubique, avec un paramètre $a_p \approx 3,9 \text{ \AA}$ (Fig. I.1). Les cations alcalino-terreux A sont situés aux sommets du

cube (coordination 12), les cations de transitions B au centre (coordination octaédrique) et les anions oxygène au centre de chaque face.

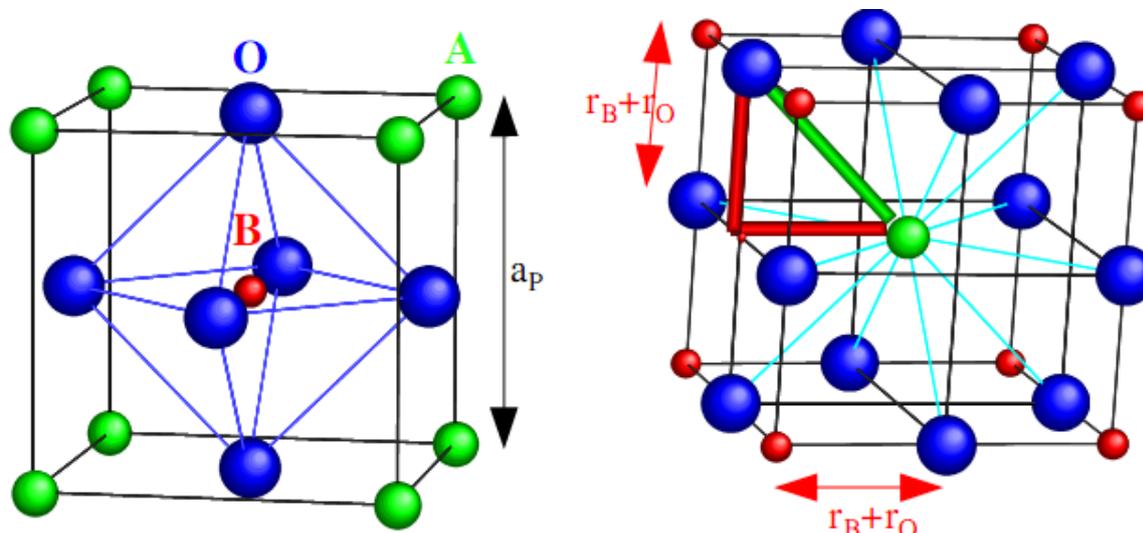


Fig. I. 1: Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 .

Quand on substitue partiellement A par un ion d'un métal alcalino-terreux A' (cas des composés $La_{1-x}Sr_xMnO_3$) [5], la différence de charge positive est compensée par un changement de valence du métal de transition. Cela peut également conduire à la création de lacunes d'oxygène [6, 7].

La substitution partielle de A par A' entraîne généralement une déformation de la maille cubique. On distingue ainsi la structure hexagonale-rhomboédrique pour les manganites faiblement substituées par du strontium [8].

La structure pérovskite est très compacte et ne permet pas la formation des compositions interstitielles. Par contre, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskitique distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B. La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille élémentaire idéale (cubique) présentée sur la figure I.1. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r : rayon de chaque ion). On peut

alors écrire: $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$, soit $\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$, le rapport $\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

Goldschmit [9] a défini ainsi le facteur de tolérance t (facteur de Goldschmit) comme suit:

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

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux simples ou double pérovskites (dans ce cas, on remplace r_B par $\langle r_B \rangle$, qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs cas, schématisés et résumés dans le tableau suivant:

Tableau 1.1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [10].

Ilménite $t < 0,75$	Pérovskite $0,75 < t < 1,06$			Hexagonal $t > 1,06$
	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	cubique	

I.1.1.2. Propriétés électriques

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [11].

La manganite de lanthane pure LaMnO_3 a une très faible conductivité électrique ($< 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) à la température ambiante [12]. Lorsque des éléments alcalino-terreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) sont substitués à La^{3+} dans LaMnO_3 ou lorsque l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est sous-stœchiométrique en lanthane, le manganèse trivalent s'oxyde facilement en manganèse tétravalent pour assurer l'électronéutralité dans le matériau. La présence de ce couple rédox $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ augmente la conductivité électrique.

A haute température, ces oxydes peuvent avoir une conductivité ionique par ions oxyde comparable à celle des électrolytes solides connus ($\sigma_0 \approx 0,07 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La figure I.2. rapporte les courbes de conductivité publiées par Yamamoto et coll. [13] sur un ensemble de composés de structure pérovskite.

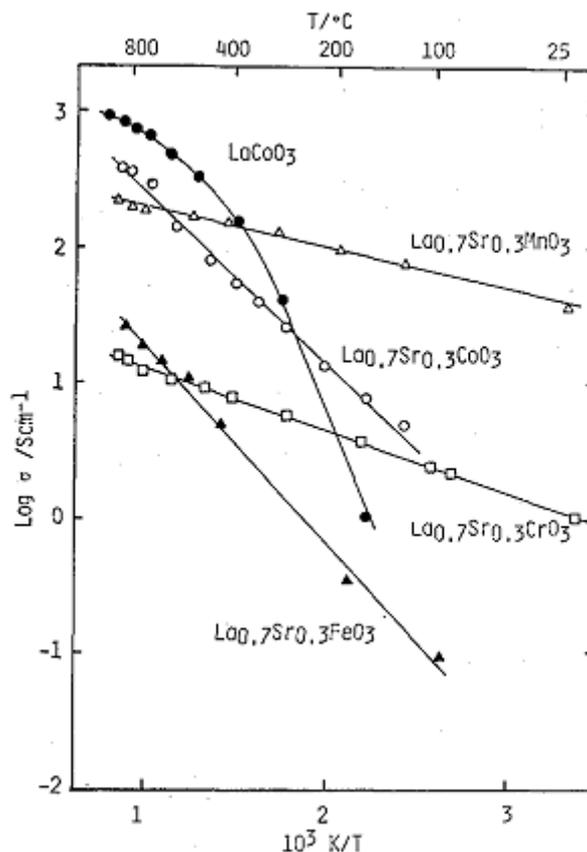


Fig. I. 2: Conductivité des divers pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ avec (M=Cr, Fe, Mn, Co) [13]

On souligne aussi que Hammouche [14] a réalisé une étude systématique sur la conductivité électrique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et a montré l'impact de cette propriété sur leur comportement électrochimique vis-à-vis de la réaction de l'oxygène à haute température et que les meilleurs performances sont obtenues pour l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Donc nous nous sommes jugés utile d'investir cette même composition afin d'étudier ses propriétés électrique et électrochimique à basse température et pouvoir comparer ses performances électrochimiques avec celles de la série des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1).

I.1.1.3. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalins [15-18]. Elles ont révélé un rôle électrocatalytique important dans la réaction de dégagement et de réduction de l'oxygène à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électrocatalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode. Selon Matsumoto et coll. [19], afin d'observer une électroactivité importante, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrons, d'une part, et le taux de recouvrement entre les orbitales d du métal de transition (constituant le site d'adsorption) et celles de l'atome oxygène de la substance électroactive doit être élevé, d'autre part.

En chimie des solides, les manganites de lanthane ont été également utilisées pour la décomposition de l'oxyde nitreux aux moyennes températures [20].

Isaacs et al. [21] ont étudié la réaction d'électrode à oxygène à haute température (1000° C) par voltammétrie cyclique sur les simples pérovskites $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$. Ils ont obtenu des densités de courant 5 à 15 fois plus importantes que celle obtenue sur le platine dans les mêmes conditions.

Le comportement sous polarisation cathodique de quelques oxydes non-stœchiométriques de structure pérovskite a été testé par Takahashi et coll. [22] qui ont interprété leurs résultats par l'existence d'une conduction mixte (électronique et ionique).

Par la suite Yamamoto et al. [23] ont comparé les comportements des électrodes de la série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ avec $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ sous forme de films minces d'environ 2 μm d'épaisseur. Leurs résultats montrent que les oxydes contenant le cobalt sont les plus performants. En s'appuyant sur la propriété de conduction mixte de ces oxydes mixtes, ils ont attribué leurs comportements à leurs activités catalytiques élevées pour la dissociation des molécules d'oxygène et leurs diffusivités importantes pour les ions O^{2-} .

Récemment, Shao et Haile [24, 25] ont découvert que la simple pérovskite non-stœchiométrique $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) peut montrer une forte activité électrochimique vis à vis de la réduction de l'oxygène à une température de 600° C et une interprétation détaillée concernant l'utilisation de l'oxyde mixte BSCF dans les piles à combustible à électrolyte solide a été donnée très récemment [26].

I.1.2. Présentation générale des doubles pérovskites A_2FeMoO_6

I.1.2.1. Généralités sur le demi-métal Sr_2FeMoO_6

Pour les doubles pérovskites de formule générale $(A_2BB'O_6)$, les cations A sont des métaux alcalino-terreux ou lanthanides et sur les sites B, on trouve deux métaux de transition entourés par les anions oxydes formant ainsi des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets (Fig. I.3). Sr_2FeMoO_6 noté (SFMO) a été étudié pour la première fois sous forme de poudre dans les années 1970 [27, 28]. Si beaucoup d'études sur des échantillons massifs ont été publiées, celles-ci ne s'attardent pas beaucoup sur les conditions de préparation de ce composé et sur les mécanismes des réactions mises en jeu.

I.1.2.2. Structure cristallographique de Sr_2FeMoO_6

Le composé SFMO possède une structure double pérovskite de formule générale $A_2BB'O_6$. Celle-ci peut être décrite par l'empilement de deux mailles pérovskites ABO_3 et $AB'O_3$.

La maille utilisée dans les descriptions cristallographiques de Sr_2FeMoO_6 n'est pas la maille cubique CFC ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$) mais la maille quadratique centré qui lui correspond ($\sqrt{2} a_p \times \sqrt{2} a_p \times a_p$) et qui permet de rendre compte d'une légère distorsion. Le groupe d'espace pour le SFMO est alors $I4/mmm$ [29, 30]. Autres auteurs proposent le groupe $P 4_2/m$ [31], $P 4/mmm$ [32] ou $I 4m$ [33-35], avec $a = b \approx 5,57 \text{ \AA}$ et $c \approx 7,88 \text{ \AA}$. Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B.

Selon l'arrangement de ces octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations: arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couche alternées $BO_6/B'O_6/BO_6$ et arrangement ordonné par alternance tridimensionnelle: chaque octaèdre BO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres $B'O_6$ et réciproquement. La troisième situation représente la structure idéale de l'oxyde Sr_2FeMoO_6 . Sa structure réelle se trouve entre les deux cas limites caractérisés par l'arrangement aléatoire et l'arrangement tridimensionnel alterné, en fonction du désordre des cations B et B' dans le réseau.

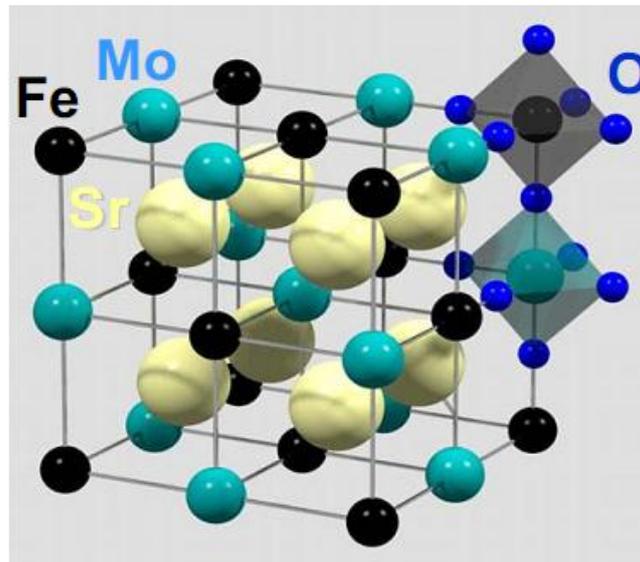


Fig. I. 3: Maille de l'oxyde double pérovskite A_2FeMoO_6 .

Dans le cas des doubles pérovskites Sr_2FeMoO_6 , le calcul des rayons ioniques dépend des valences respectives du couple Fe/Mo dont seule la somme des valences de ces cations (VIII) est bien définie. En utilisant les rayons ioniques de Shannon [36] et en considérant que l'ion oxygène est en coordinence 2, on obtient $t = 1,00$ pour la configuration $Sr_2Fe^{III}Mo^V O_6$ et $t = 0,97$ pour la configuration $Sr_2Fe^{II}Mo^VI O_6$. En tenant compte de la structure quasi-cubique observée expérimentalement ces valeurs suggèrent déjà Fe^{III} / Mo^V comme une configuration la plus probable, mais on doit noter que l'éventuel caractère itinérant de l'électron 4d du molybdène n'est pas pris en compte. Philipp et al. [10] ont effectué un calcul différent en calculant directement le facteur de tolérance d'après les distances cations-oxygène obtenues à l'aide du logiciel SPUDS [37]. Ce calcul conduit à $t = 1,000$ pour la configuration $Sr_2Fe^{III}Mo^V O_6$.

I.1.2.3. Propriétés magnétiques

a) Matériaux et magnétisme

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent des courants électriques existants à l'échelle microscopique en leur sein. Ces courants tirent leur origine de deux phénomènes:

1- Mouvement des électrons autour de leur noyau, appelé mouvement orbital;

2- Leur mouvement de rotation autour d'eux même, appelé spin.

Puisque les électrons sont des particules chargées, tout mouvement, qu'il soit de rotation ou de spin, peut être assimilé à une boucle de courant élémentaire qui donne naissance à un champ magnétique.

Les matériaux utilisés pour l'enregistrement magnétique de l'information sont caractérisés par leurs courbes d'aimantation (évolution de leur aimantation M en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur appliqué H) (Fig. I.4), c'est-à-dire par la façon dont leurs petits moments élémentaires s'ordonnent pour suivre la direction de ce champ appliqué.

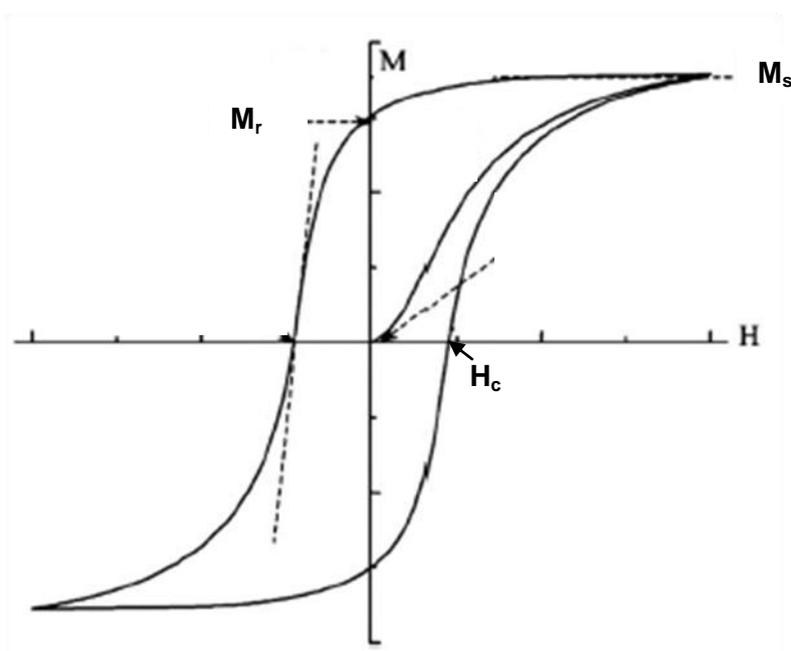


Fig. I. 4: Courbe d'aimantation M en fonction du champ appliqué H , où M_s est le moment de saturation, M_r le moment de rémanence et H_c le champ coercitif.

b) Aimantation à saturation M_s

Le couplage antiferromagnétique entre les sous-réseaux du fer et du molybdène conduit à une résultante de $4 \mu_B$ par formule pour $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, qui devrait se retrouver dans la valeur de l'aimantation à saturation. En réalité, les mesures montrent l'existence d'une aimantation plus faible et toujours inférieure à $3,8 \mu_B$.

Parmi les facteurs responsables de cet effet on peut évoquer:

1. l'existence de défauts de type anti-site [29, 32, 38- 40]. Navarro et al. [32] suggèrent qu'un cation fer se trouvant en anti-site change l'orientation de son spin, tandis qu'un cation molybdène en anti-site conserverait l'orientation de celui-ci (Fig. I.5). Pour une telle

description, le moment magnétique est réduit à $(4 - 10x) \mu_B$ par unité de formule (x : taux d'anti-sites). Si on considère que le spin du molybdène change aussi d'orientation si celui-ci est placé en anti-site, le moment est réduit à $(4 - 8x) \mu_B$. La plupart des données expérimentales rapportées par ces auteurs vérifient $(4 - 8x)$. On s'attend donc à une dépendance linéaire de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'anti-sites, sauf, peut-être, pour des taux d'anti-sites faibles où d'autres facteurs (microstructure) qui peuvent intervenir.

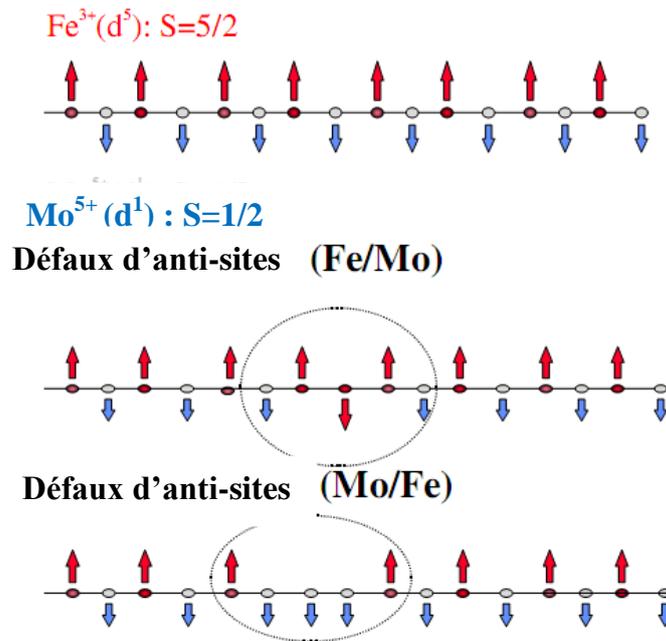


Fig. I. 5: Défauts d'anti-site dans la structure de Sr_2FeMoO_6 : en haut: structure sans défauts, milieu et en bas: défauts Fe/Mo et Mo/Fe [41].

2. l'existence de parois d'antiphase:

Les parois d'antiphase représentent les régions de contact entre deux domaines ferromagnétiques d'orientations antiparallèles: $\dots\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow//\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\dots$ ($//$ - paroi d'antiphase).

L'existence de tels défauts étendus a été évoquée par Goodenough et al. [42] pour expliquer la diminution d'aimantation des systèmes A_2FeMoO_6 . Cependant, Navarro et al. [32] qui ont mis en évidence ces défauts dans la structure de Sr_2FeMoO_6 par des observations en microscopie électronique de haute résolution (MEHR) affirment que ces défauts sont très isolés et que leur contribution à la diminution de l'aimantation est négligeable.

3. l'existence de lacunes anioniques (O^{2-}):

Les résultats des simulations Monte-Carlo [43] montrent que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation du déficit d'oxygène de la double pérovskite

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (les anions d'oxygène sont impliqués dans les interactions d'échange). Cet effet devient plus marqué pour les échantillons de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ayant un désordre d'anti-sites plus important.

I.1.2.4. Défauts d'anti-site Fe/Mo

La structure de la double pérovskite A_2FeMoO_6 est constituée de l'empilement de deux mailles pérovskite, les atomes de Fe et de Mo étant ordonnés suivant trois axes. Un désordre Fe/Mo peut donc se produire, il s'agit de défauts d'anti-site. La concentration d'anti-site est définie comme la fraction d'atomes de Fe qui, au lieu d'être entourée par six atomes de Mo, est entourée par six atomes de Fe.

Dans une vision simpliste et sans défauts d'anti-site, l'aimantation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de $4 \mu_B/\text{u.f.}$ s'explique par le fait que les atomes de Fe et de Mo ont une aimantation antiparallèle, et que le Fe contribue à hauteur de $5 \mu_B$ et le Mo à hauteur de $1 \mu_B$. $5 \mu_B$ moins $1 \mu_B$ vaut donc $4 \mu_B$. Si l'on permute un site de Fe avec un site de Mo, on peut imaginer que l'atome de Fe permuté s'alignera antiparallèlement par rapport aux autres atomes de Fe, comme c'est le cas dans SrFeO_3 . On perd donc deux fois $5 \mu_B$. L'atome de Mo permuté aura son aimantation retournée. On gagne donc deux fois $1 \mu_B$. Au total, on perd deux fois $5 \mu_B$ et on gagne deux fois $1 \mu_B$, on en déduit une perte d'aimantation de $8 \mu_B$ (car $-10 + 2 = 8$). Cela conduit à une aimantation à saturation égale à $M_s = 4 - 8.AS$ où AS est la concentration d'anti-site. De manière plus rigoureuse, cette variation de l'aimantation en fonction de la concentration d'anti-site peut être calculée en utilisant une simulation de Monte Carlo [43]. Les auteurs en déduisent également une réduction de la température de Curie de $300 \text{ K} \times AS$. La relation $M_s = 4 - 8.AS$ décrit correctement les valeurs expérimentales [32, 38, 44]. L'effet de la variation de la température de frittage de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sur l'aimantation a été corrélé à une variation de l'amplitude du pic de super-structure (101) en diffraction des rayons X. Dans une maille idéale (ordonnée) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ les plans (101) sont des plans soit de Fe soit de Mo, comme indiqué par la figure I.6 qui montre l'empilement des atomes. Dans une structure désordonnée, dans laquelle les positions des atomes de Fe et de Mo sont réparties aléatoirement, le pic de super-structure (101) est éteint, alors qu'il sera visible dans une maille ordonnée.

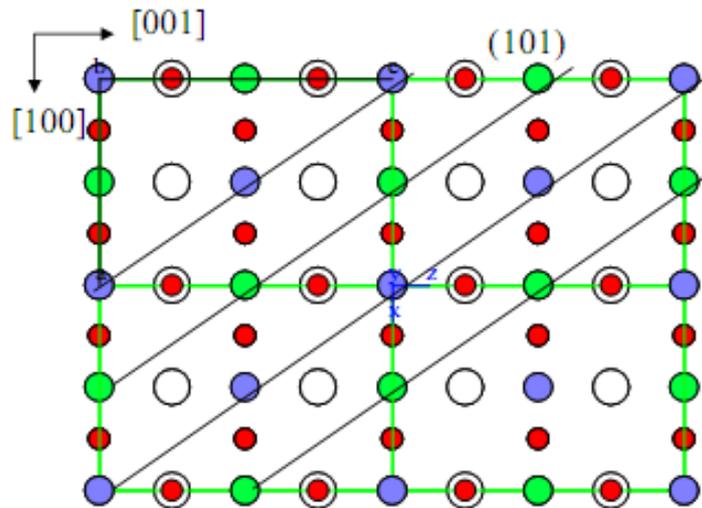


Fig. 1. 6: Schéma suivant la projection $[010]$ de l'empilement des atomes dans Sr_2FeMoO_6 . Les atomes de Sr sont en blanc, ceux de Fe en bleu, ceux de Mo en vert et ceux de O en rouge. Les lignes noires indiquent les plans de super-structure (101) .

La concentration d'anti-site pour Sr_2FeMoO_6 peut être obtenue [38] à partir des diagrammes de diffraction des rayons X procédant par la méthode quantitative de Rietveld ou encore, de manière très approximative, en évaluant l'intensité du pic de super-structure par rapport à celles des pics de structure, par exemple le rapport des intensités du pic (101) (pic de super-structure) sur la somme des intensités des pics de structure les plus intenses (200) et (112) (pics de structure).

La figure I.7, montre des diffractogrammes de Sr_2FeMoO_6 synthétisé à différentes températures.

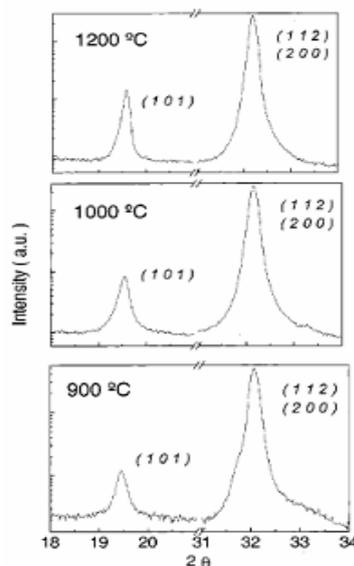


Fig.1.7: Diffractogrammes obtenus pour Sr_2FeMoO_6 synthétisé à différentes températures [38].

Ces diffractogrammes montrent le pic de superstructure (101) qui désigne une alternance de plans Fe et de plans Mo, et les pics (200) et (112). On observe que le rapport entre l'intégrale du pic de superstructure et celle des pics (200) et (112) augmente avec la température de la calcination, ce qui indique que le désordre Fe/Mo diminue lorsque la température du recuit augmente de 900 °C à 1200 °C.

I.1.2.5. Propriétés électriques

La conductivité électrique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ s'explique de manière simple par une délocalisation électronique au niveau des atomes de Mo ou de Fe, qui conduit à une valence mixte schématisée par un équilibre entre les configurations $\text{Mo}^{5+} - \text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mo}^{6+} - \text{Fe}^{2+}$ (Fig. I. 8) expliquant le mécanisme de double échange. Si les bandes Fe (t_{2g}) et Mo (t_{2g}) sont dégénérées (ce qui est équivalent à la dégénérescence des états de valence $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Mo}^{\text{V}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Mo}^{\text{VI}}$), l'électron t_{2g} peut facilement sauter entre ces états générant ainsi une interaction de type double échange. Les sauts des électrons spin down entre les sites du fer et du molybdène produisent ainsi un gain d'énergie cinétique.

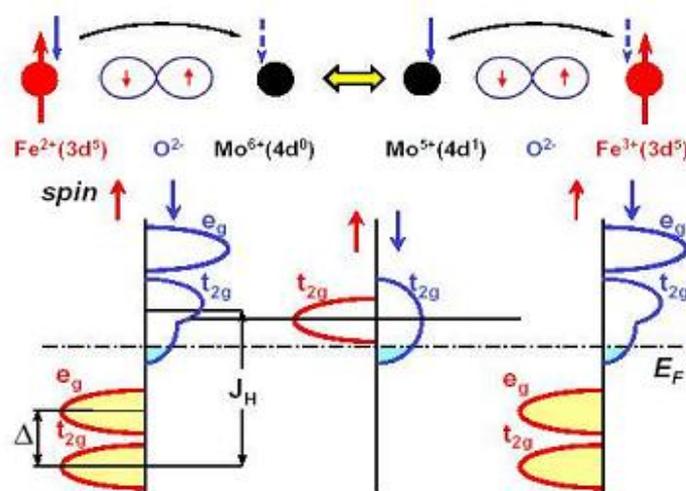


Fig. I. 8: Mécanisme de double échange dans les pérovskites doubles $A_2\text{FeMoO}_6$. Les deux configurations présentées en haut sont dégénérées. La flèche épaisse symbolise les spins localisés provenant de l'orbitale ($3d^5$) du Fe, la flèche pointillée symbolise le spin de l'électron délocalisé. La structure de bandes est schématisée en bas [45].

La Figure I.9 montre l'évolution de la résistivité d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycristallin en fonction de la température, obtenue par Kobayashi et al. [29]. Cet échantillon a été réalisé à partir d'un mélange de SrCO_3 , Fe_2O_3 et MoO_3 calciné à 900°C pendant 3 heures à l'air. La poudre a ensuite été broyée puis pastillée et recuite à 1200 °C pendant 2 heures sous un flux de 1 % H_2/Ar .

A champ nul, on observe que la résistivité diminue lorsque la température augmente. A température ambiante, la résistivité est proche de $0,03 \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est très élevée pour un matériau dont le comportement est métallique.

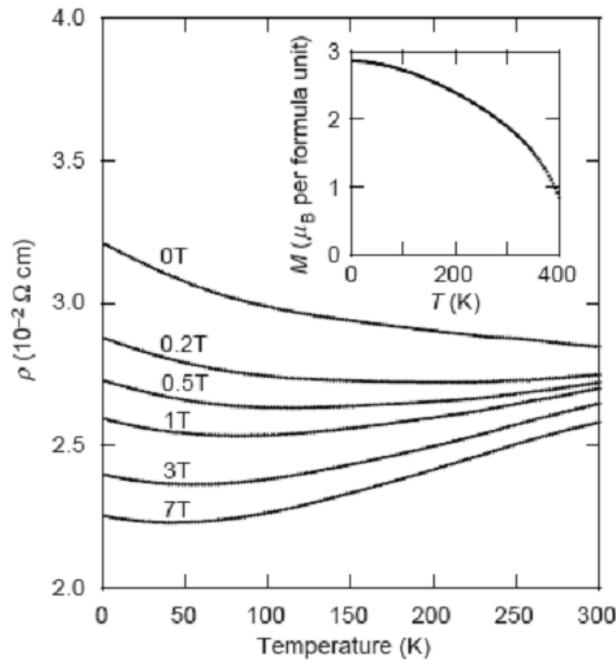


Fig. I. 9: Résistivité d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycristallin en fonction de la température pour différents champs magnétiques de 0 à 7 T.

La diminution de la résistivité devient de moins en moins marquée lorsque le champ augmente.

D'après les auteurs Hwang et al. [46], cela indique que la résistance de l'échantillon est dominée par la diffusion des porteurs aux joints de grains, ce qui est couramment observé pour des échantillons céramiques polycristallins. La valeur de la résistivité et sa dépendance en température varient fortement en fonction de la préparation de l'échantillon. Des valeurs allant de $0,005$ à $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$ sont observées suivant la température et l'atmosphère du recuit. A champ nul, on observe un comportement de semi-conducteur car la résistivité diminue lorsque la température augmente. Cependant, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, cette diminution devient de moins en moins marquée à partir de 1 T. Pour des champs élevés, le comportement du matériau devient métallique. Le fait que la résistivité devienne plus faible lorsque le champ augmente peut s'expliquer en termes de magnétorésistance tunnel aux joints de grains. Dans ce processus, le saut (hopping) d'électrons polarisés en spin entre les grains microcristallins, avec chacun leur propres domaines magnétiques, est affecté par l'angle relatif des directions de l'aimantation, et peut donc être contrôlé par un champ magnétique externe grâce à la rotation des domaines.

I.1.2.6. Propriétés catalytiques et électrocatalytiques

Bien que beaucoup de progrès ont été réalisés sur des applications liées à d'autres domaines pour les doubles pérovskites $A_2BB'O_6$, très peu d'études ont été menées sur les propriétés catalytiques et électrochimiques de ces oxydes mixtes, notamment leur application comme matériau d'électrode à oxygène. Il a été rapporté dans la littérature que certaines doubles pérovskites ont été testées comme matériaux pour la combustion du méthane CH_4 [47, 48]. En effet, ces oxydes $A_2FeMoO_{6-\delta}$ ($A = Ca, Sr$ et Ba) ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation du méthane à température modérée [47]. Une activité catalytique nettement plus élevée est observée pour la double pérovskite contenant le strontium, pour laquelle un taux de conversion de 80 % est atteint à 800 K. Les caractéristiques catalytiques de $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ vis-à-vis de la combustion du méthane sont vraisemblablement liées à la présence de lacunes d'oxygène dans la structure cristalline conduisant à une conductivité électrique plus élevée. Récemment, Chen Li et al. [48] ont étudié la réaction d'oxydation du méthane sur la série des oxydes $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ et 1). Ils ont montré que les propriétés catalytiques ont été fortement influencées par la substitution de l'ion Mg par le Mn et que l'activité optimale a été observée pour le composé $Sr_2Mg_{0,5}Mn_{0,5}MoO_{6-\delta}$ et l'activité catalytique de ces catalyseurs contenant du Mn peut être grandement améliorée en raison de la présence d'une concentration élevée de lacunes d'oxygène et de l'induction des deux paires de valence mixte (Mn^{2+}, Mo^{6+}) et (Mn^{3+}, Mo^{5+}), ce qui favorise l'activation de l'oxygène gazeux. Les espèces d'oxygène se trouvant à la surface sont considérées comme responsable de la combustion du méthane. En chimie des solides, les doubles pérovskites $A_2B^{II}B^{VI}O_6$ ($B^{VI} = Mo, W$) jouent un rôle catalytique dans la réduction du mélange gazeux $NO-C_3H_8$ en présence d'oxygène à $600^\circ C$ [49].

Récemment, les doubles pérovskites $A_2FeMoO_{6-\delta}$ sont testées comme matériaux d'anode [50] et de cathode [51] dans des piles à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température et elles ont révélé de bonnes performances électrochimiques. En effet, Zhang et al. [50] ont réalisé des études systématiques sur une série d'oxydes de différents métaux alcalins ($A = Ca, Sr, Ba$). Les résultats de ces travaux montrent que $Ca_2FeMoO_{6-\delta}$ est instable, alors que $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ et $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ présentent d'excellentes stabilités jusqu'à $1200^\circ C$ dans une atmosphère d'azote. $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ montre la plus forte concentration en lacunes d'oxygène. Les performances électrochimiques vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène de ces trois électrodes augmentent dans l'ordre: $Ca_2FeMoO_{6-\delta} < Ba_2FeMoO_{6-\delta} < Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. La

mauvaise performance de l'anode $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ était due à sa décomposition à des températures élevées et la faible concentration en lacunes d'oxygène. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ présente une combinaison particulièrement favorable: une conductivité électrique élevée, une bonne stabilité thermique et une excellente performance électrochimique et peut donc être recommandé comme matériau d'anode.

Xue et al. [51] ont évalué systématiquement les oxydes $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ (YBCF, $x = 0,0; 0,2; 0,4$ et $0,6$) comme matériaux de cathode dans la pile SOFC-IT fonctionnant à température intermédiaire. Ils ont conclu, en tenant compte des considérations économiques et de la bonne performance de la cellule, que les compositions YBCF avec $x = 0,2$ et $0,4$ semblent être plus adaptées pour une utilisation dans ce type de piles. En modifiant le matériau d'électrolyte $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) par la pérovskite $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,115}\text{Co}_{0,085}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) contenant du cobalt et en abaissant la température de calcination des cathodes par rapport à l'électrolyte, les réactions interfaciales parasites entre la cathode et l'électrolyte peuvent être évitées de manière efficace.

A notre connaissance, l'activité électrochimique de ces composés n'a pas été examinée comme matériau d'électrode à oxygène dans les milieux aqueux.

I.1.2.8. Méthodes de préparation des doubles pérovskites

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature. Dans un des premiers articles [52] rapportant la préparation et les propriétés de doubles pérovskites A_2FeMoO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$), la technique utilisée est la synthèse à l'état solide en ampoule de silice scellée sous vide. Les précurseurs utilisés sont des pastilles de mélanges stœchiométriques de BaO/SrO , Fe_2O_3 , MoO_3 et Mo métallique. Plusieurs traitements thermiques sont effectués entre $900\text{-}1000$ °C avec des broyages intermédiaires. La température assez basse et l'absence d'une atmosphère réductrice conduisent à des poudres noires de doubles pérovskites impures contenant des molybdates de métaux alcalino-terreux. Un procédé astucieux est décrit pour la séparation des doubles pérovskites de ces phases parasites: une suspension dans CCl_4 du produit final finement broyé est placée entre les pôles d'un aimant et on laisse sédimenter les impuretés diamagnétiques. Un protocole de synthèse similaire a été utilisé ultérieurement [53] mais en utilisant une température de traitement thermique plus grande (1035 °C). Comme dans le cas précédent, des impuretés (SrMoO_4 , BaMoO_4) étaient présentes à la fin, ce qui a imposé une "séparation magnétique" de phases.

Une amélioration de cette méthode en ampoule scellée a été effectuée par Nakagawa [27] qui a observé que le frittage à 1100 °C a conduit à des échantillons sans impuretés détectables par diffraction des rayons X et que tous les échantillons frittés à des températures inférieures à 1100 °C présentent des traces de SrMoO₄ (ou BaMoO₄).

Une autre méthode n'utilisant pas la technique des ampoules scellées a été rapportée dans une étude relativement récente [54]. Les précurseurs (mélanges stœchiométriques de poudres de SrCO₃, Fe₂O₃ et MoO₃) ont été soumis à un traitement thermique à 1200 °C sous une pression partielle d'oxygène de 10⁻¹¹atm contrôlée à l'aide d'un mélange tampon H₂+CO₂. Après broyage et pastillage, un traitement thermique de frittage (dans les mêmes conditions que la décarbonatation) a été appliqué afin d'obtenir la phase double pérovskite recherchée sans impuretés. Dans une autre étude [55], la synthèse de la double pérovskite Ba₂FeMoO₆ est accomplie en utilisant la même méthode que Itoh et al. [54] sauf la température des traitements thermiques (1250° C) et la pression partielle d'oxygène utilisée (10⁻¹³atm). L'efficacité de cette nouvelle méthode par rapport à la technique des ampoules scellées sous vide est commentée dans le même article: "presque tous les échantillons de A₂FeMoO₆ des synthèses précédentes préparées en ampoules scellées sous vide contiennent de faibles quantités d'impuretés et des études sur échantillons purs de A₂FeMoO₆ se révèlent nécessaires".

Un procédé de synthèse très proche de celui utilisé par les auteurs précédents est décrit dans un article de référence pour le domaine des doubles pérovskites A₂FeMoO₆ [29]. Le mélange de précurseurs (poudres de SrCO₃, Fe₂O₃ et MoO₃) est soumis à une décarbonatation à 900 °C sous air; après broyage et pastillage un deuxième traitement de frittage est effectué à 1200 °C sous atmosphère réductrice d'un mélange de gaz à 1% H₂ dans Ar. Selon la littérature, ce procédé de synthèse à l'état solide à haute température a été utilisé pour la plupart des échantillons étudiés ultérieurement. Une autre atmosphère réductrice utilisée est le monoxyde de carbone [56].

Un autre procédé, par voie sol-gel, a été utilisé [57] pour obtenir des grains de taille nanométrique. Des quantités stœchiométriques de précurseurs, (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O; Fe(NO₃)₃. 9H₂O et Sr(NO₃)₂ ont été mélangées avec HNO₃ pour obtenir un gel. Ce gel a été séché et chauffé à 700 °C. Le produit a été broyé et pastillé afin de subir un dernier traitement thermique à 900, 950 ou 1000 °C sous un mélange à 5 % H₂ dans Ar. En fonction de la température du frittage les auteurs rapportent des tailles de grains de 29, 35 et 45 nm respectivement.

Une voie de synthèse basée sur la décomposition des citrates [58] utilise ACO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'acide citrique en présence de quelques gouttes de HNO_3 concentré. La solution ainsi obtenue est évaporée lentement, ce qui conduit à une résine qui est séchée à 120°C . Après broyage, une décomposition lente est effectuée à 600°C . Un autre traitement thermique à 800°C assure l'élimination des résidus organiques et des nitrates. Le produit obtenu est décrit comme un précurseur très réactif, qui est finalement chauffé sous 5 % H_2 dans N_2 à $400^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 850°C . Une fois cette température atteinte, l'échantillon est laissé se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, afin d'obtenir la double pérovskite. Les auteurs remarquent qu'un chauffage plus long à 850°C conduit à des produits de réduction des oxydes de fer ou molybdène.

Une méthode récente [59] ayant pour objectif la synthèse de la double pérovskite stœchiométrique en oxygène ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$; $\delta = 0$) utilise de nouveau la technique des ampoules scellées. Par rapport aux méthodes utilisées précédemment pour les doubles pérovskites (qui nécessitaient la "séparation magnétique" des phases parasites), cette variante consiste à introduire une certaine quantité de fer métallique à l'intérieur de l'ampoule sous vide (Fig. I. 10).

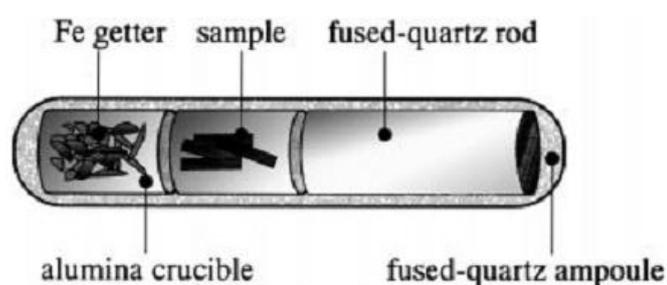


Fig. I. 10: Représentation schématique de l'ampoule scellée [62].

Les produits de départ (mélange stœchiométrique de SrCO_3 , Fe_2O_3 et MoO_3) sont d'abord décarbonatés sous atmosphère d'argon à 900°C . Le mélange résultant est broyé, pastillé et enfin introduit dans une ampoule scellée sous vide en présence du fer métallique sous forme de granules (Fig. I.10). Le rôle du fer est d'assurer une pression partielle d'oxygène contrôlée, liée à la présence du couple Fe/FeO . Le barreau de quartz sert à remplir l'espace vide de l'ampoule. Le frittage a été fait à 1150°C , température pour laquelle les auteurs s'attendent à une pression partielle d'oxygène de $2,6 \cdot 10^{-13} \text{atm}$. Cette méthode a permis l'obtention de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sans phases parasites avec un léger déficit en oxygène ayant pour origine une atmosphère trop réductrice.

Une technique plus récente fait appel à la synthèse par combustion [60]. Du point de vue des produits de départ, cette méthode ressemble à la procédure sol-gel utilisée par Yuan et al. [57]; il s'agit d'un mélange stœchiométrique de solutions aqueuses de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ avec $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans HNO_3 . Ce mélange joue le rôle d'oxydant. Une quantité précise de réducteur (dihydrazide de l'acide oxalique) est ajoutée afin d'avoir un rapport stœchiométrique pour la réaction de combustion, ce qui assure une chaleur de réaction maximale. Le gel ainsi obtenu est chauffé dans un four à 350°C pour déclencher la combustion. Après cette étape, la température est portée d'abord à 400°C pour décomposer les nitrates résiduels puis un chauffage à 700°C assure l'élimination des traces organiques. Le produit ainsi obtenu est broyé et pastillé pour subir un frittage à 1200°C sous 1 % H_2 dans Ar. Le temps de réaction très court permet la nucléation des germes de la double pérovskite mais leur croissance reste limitée, ce qui conduit à des tailles de grains de l'ordre de 100-200 nm. Très récemment, Huang et al. [61] et Retuerto et al. [62] ont rapporté que des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ très pures et ordonnées ont été obtenues en utilisant, respectivement, la technique d'encapsulation sous des pressions partielles d'oxygène très basses et la technique sol-gel. La morphologie homogène et le degré d'ordre élevé de Fe/Mo sont une conséquence de l'uniformité du mélange des réactifs de départ à l'échelle atomique. Plus récemment, une phase pure similaire a été également observée pour $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sous forme de poudres préparées en se basant sur la combustion du gel de polyacrylamide [63] où un parfait mélange cationique au niveau atomique a été obtenu.

I.1.2.9. Série des doubles pérovskites $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{MoO}_6$ (A = Ca, Sr et B = Co, Cr).

Afin d'optimiser les propriétés physiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, tel que les propriétés électriques, magnétiques et de transport, beaucoup de recherches sur la substitution partielle des sites cationiques du fer (Fe) par des éléments de transition (M = Cu, Cr, Ni et Zn) ont été rapporté dans la littérature [64-67]. Cette substitution est associée avec une augmentation de désordre M/Mo dans le sous-réseau $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$, conduisant à une réduction de la magnétisation de saturation M_s [16, 20] et à une augmentation de la résistivité électrique [38, 39].

a) Propriétés structurales

Récemment, Poddar et al. [68] ont rapporté qu'en augmentant la teneur en cobalt dans les composés $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ avec ($0,1 \leq x \leq 0,4$), le volume de la maille augmente ce qui implique que la présence des ions Co^{2+} dont le rayon ionique est de 0,745 Å (état de haut spin) est plus grand par rapport à celui des ions Fe^{3+} (0,645 Å: état de haut spin). La réduction de la métallicité avec l'augmentation du taux de substitution de Co s'est manifestée à travers la formation de paires isolantes $\text{Co}^{2+}-\text{Mo}^{6+}$ répartis de façon aléatoire dans le réseau métallique $\text{Fe}^{3+}-\text{Mo}^{5+}$.

Ces derniers auteurs ont mis en évidence, la présence des phases secondaires à partir d'un taux de substitution $x \geq 0,5$. La nature de ces impuretés n'a pas été identifiée. Par ailleurs, Chang et al. [69] ont constaté que la substitution du Fe par le Co dans les oxydes $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,4$ et $0,9$) n'a pas une influence sur la pureté de ces composés. Il est important de signaler que l'apparition de phases secondaires modifie la composition chimique espérée de la phase majoritaire ce qui rend difficile le contrôle des différentes propriétés physico-chimiques de ces composés.

Blasco et al. [65] en préparant, par réaction à l'état solide à 1250° C sous flux H_2 / Ar , des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5$ et $0,75$ et 1) ont remarqué la pureté des composés préparés et l'absence des phases secondaires. Ils ont mis en évidence la présence de deux pics de superstructure dont l'intensité diminue lorsque le taux de substitution de Fe par Cr (x) augmente, indiquant une augmentation du désordre entre Fe et Mo. Ils ont constaté aussi un élargissement des pics de diffraction avec l'augmentation de x , suggérant une diminution de la taille des grains.

Le paramètre de maille a de la structure cubique, obtenue pour tous les échantillons par ces auteurs, diminue quand x augmente, ce qui est en accord avec la taille des ions mis en jeu ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615$ Å et $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645$ Å).

b) Propriétés électriques

Il est bien connu qu'une conductivité électrique assez élevée est nécessaire pour l'application de tels composés comme matériaux d'électrode à oxygène. Dans ce contexte, il a été rapporté dans la littérature qu'une substitution de Fe par le Co dans les composés $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ (SFCMO) monocristallins conduisait à une amélioration de cette conductivité, néanmoins, le mécanisme d'une telle amélioration n'a pas été démontré [70].

De même Wang et al. [71] ont étudié, récemment, les propriétés électriques, magnétiques et de magnétorésistance des composés polycristallins $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ avec $x = 0,0; 0,05; 0,15$ et $0,25$. L'augmentation de la teneur en Co, entraîne l'augmentation à la fois du degré d'ordre cationique et le moment magnétique de saturation M_s de ces composés. Alors que leur résistivité décroît progressivement de manière monotone et montre un comportement métallique pour $x \geq 0,15$ (Fig. I.11). Par ailleurs, la décroissance monotone de la résistivité accompagnant l'augmentation de la teneur en Co suggère, d'après ces auteurs, l'inexistence d'une phase $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ au sein des composés $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ou du moins la présence d'une très faible quantité dont l'influence sur les propriétés électriques est négligeable.

De même Chang et al. [69] ont constaté que le volume de la maille augmente continuellement lorsque la teneur en Co augmente dans la série des oxydes $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,4$ et $0,9$). Ils ont montré que l'ion Co prend la valence $2+$ (Configuration $3d^7$) pour le composé $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$. L'expansion de la maille du réseau long de la série est compatible avec le rayon ionique de Co^{2+} ($0,885 \text{ \AA}$) qui est plus grand que celui de Fe^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$). Cependant, à partir des données cristallographiques, ils ont observé que cet effet n'est pas isotrope, puisque le réseau se développe le long de la direction c et se contracte suivant le plan ab . L'allongement le long de l'axe c a une grande influence sur la structure électronique car il lève la dégénérescence des trois niveaux énergétiques t_{2g} du Co et les divise en un doublet de basse énergie d_{xz} / d_{yz} et un orbital d_{xy} de haute énergie. La longueur de la liaison Mo—O diminue.

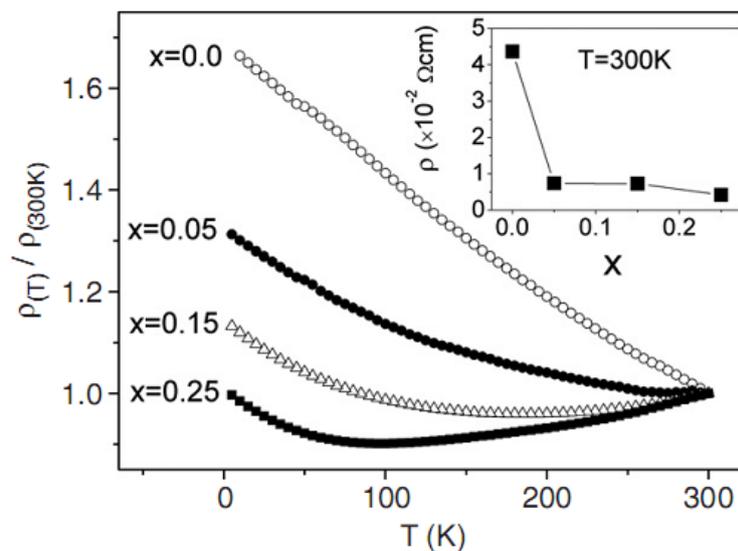


Fig. I.11: Résistivité des échantillons polycristallins $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ avec ($x = 0; 0,05; 0,15$ et $0,25$) en fonction de la température pour différentes teneurs en cobalt [71].

En revanche, Chang et al. [69] ont investi dans le domaine de température 0 – 400 K la série des composés $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,4$ et $0,9$) et ont observé une augmentation de la résistivité avec la teneur en Co (x) (Fig. I.12). Cette augmentation qui rend le composé substitué moins conducteur est liée à l'apparition de plus en plus des zones antiferromagnétiques isolantes $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mo}^{6+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ au détriment des zones ferromagnétiques conductrices $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Mo}^{5+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. En d'autre terme, une augmentation de la teneur en Co lors de la substitution de Fe par Co conduit à une transition progressive du composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ferromagnétique ou semi-métallique au composé $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ de nature antiferromagnétique et isolante.

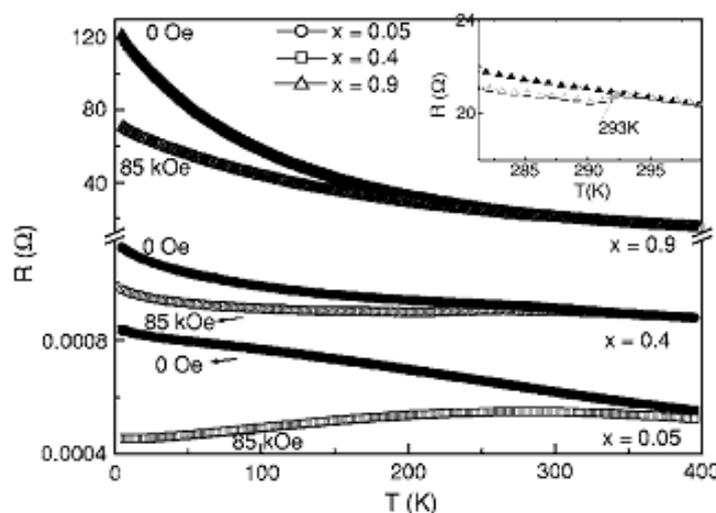


Fig. I.12: Variation de la résistance des échantillons polycristallins $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ avec ($x = 0,05; 0,4$ et $0,9$) en fonction de la température pour différentes teneurs en cobalt [69].

c) Propriétés magnétiques

Les doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ferromagnétiques et semi-conducteurs possèdent un degré d'ordre cationiques Fe—Mo—Fe—Mo élevé. Le couplage ferromagnétique $\text{Fe}^{3+}-\text{Mo}^{5+}$ conduit à un moment de saturation M_s théorique de $4 \mu_B$. Cependant toutes les valeurs mesurées jusqu'à présent restent inférieures à celle-ci. Ceci est du en fait à l'existence d'un désordre naturel traduit par l'emplacement de certains atomes de Fe dans la position des atomes de Mo.

L'aimantation à saturation M_s de la série des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$ et $0,9$) présente un comportement non monotone, comme on le voit dans la figure I.13. En comparaison avec le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pur (SFMO) qui présente un moment de saturation de $3,83 \mu_B$ relativement élevé, l'aimantation à saturation de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{MoO}_6$

($3,60 \mu_B$) diminue, tandis que celle de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{MoO}_6$ augmente ($3,72 \mu_B$). Le moment magnétique intrinsèque élevé des cations Co^{2+} qui est de $5.3 \mu_B$ dans $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ pur contribue également à cette diminution. Les chaînes antiferromagnétiques (AFM) $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mo}^{6+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ diminuent l'aimantation, tandis que les ions Co isolés dans la matrice ferromagnétique $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Mo}^{5+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ sont censés d'augmenter l'aimantation.

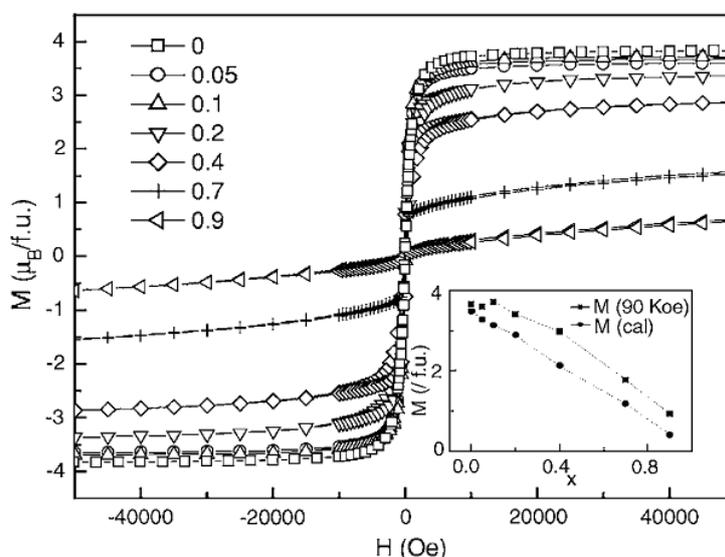


Fig. I. 13: Evolution de l'aimantation des composés $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 ; 0,7$ et $0,9$) en fonction du champ appliqué à basse température (5 K) [69].

I.2. Applications des oxydes mixtes comme matériaux d'électrode à oxygène

I.2.1. Piles à combustible

I.2.1.1. Historique des piles à combustible

Le principe de la pile à combustible (PAC) a été découvert vers le milieu du XIX^{ème} siècle par un juriste de Sa majesté au Royaume Uni, Sir William Grove [72]. Il réalisa une pile hydrogène – oxygène, en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine platiné. Il construisit alors une batterie de 50 cellules élémentaires capable de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. La puissance était trop faible, avec seulement quelques milliampères par centimètre carré à $0,73\text{ V}$, à cause d'une faible surface de contact entre le gaz, l'électrolyte et les électrodes. Il nota ainsi l'importance d'une grande surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte, pour obtenir de bonnes performances. Vers la fin du XIX^{ème} siècle, en 1895, W. W. Jacques mis en place la première pile à combustible, avec

une puissance de 1,5 kW [73]. Il s'agissait d'une pile charbon– air, utilisant un électrolyte KOH fondu à 450 °C, une anode consommable de coke (combustible) et une cathode à air en fer. Avec ses performances remarquables, c'est-à-dire $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 1 V, elle était déjà envisagée, à cette époque, pour un usage domestique ou pour un véhicule électrique. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que les piles à combustibles commencèrent à devenir fiables. Les travaux de Sir F. Bacon (Cambridge) sur une pile à combustible hydrogène-oxygène en milieu KOH aqueux, avec une température allant de 80 à 100 °C, une pression de gaz allant de quelques atmosphères à 40 atmosphères, et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel [74], ont conduit à la réalisation d'un premier prototype de puissance non négligeable (quelque kilowatts pour des densités de courant de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,8 V). Ces études ont permis de montrer l'intérêt de ces sources d'énergie pour la production d'électricité dans les applications nécessitant une grande densité massique d'énergie et opérant en atmosphère confinée [75]. En particulier, le programme spatial américain de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) conduisit, à la fin des années cinquante, à une série de réalisations technologiques concernant les piles à électrolyte polymère solide (SPEFC de General Electric), pour le programme GEMINI, et à partir des années soixante, à la fabrication de piles alcalines de type Bacon par Pratt et Whitney (devenu United Technologies Corporation, UTC) pour les missions lunaires APOLLO et pour les navettes spatiales jusqu'en 2002 [76].

Parallèlement, en Allemagne, Justi et Winsley développèrent des piles alcalines (AFC) avec des électrodes de nickel de Raney de grandes surfaces actives (électrodes à double squelette ou DSK) délivrant quelques kilowatts [77]. De plus, Ihrig, aux Etats-Unis, chez Allis-Chalmers Manufacturing Company, développa une pile de 15 kW pour des applications dans les tracteurs électriques [78]. De même, Kordesh, au sein de l'Union Carbide, réalisa une pile de 6 kW, qui, associée à des batteries plomb – acide (16 kW), alimenta une Austin A-40 à propulsion électrique [79]. Ce véhicule possédait une autonomie de 300 km pour 2 kg d'hydrogène embarqué dans des bouteilles sous pression (soit un poids total de 82 kg) a fonctionné pendant trois ans et a effectué plus de 16 000 km.

La réussite de ces programmes permis d'augmenter l'intérêt pour un grand nombre de recherches, aux Etats-Unis principalement, mais aussi en Europe et au Japon, pour le développement de pile utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles comme l'hydrazine, le méthanol, des hydrocarbures saturés, ..., pour des applications terrestres. Dans ce cadre, le programme TARGET (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation) a été mis en place en 1967 avec des compagnies américaines gazières, et cela

conduit à la réalisation d'une unité expérimentale en 1977, de 1 MW (PC-19 Pilot Power Plant) et d'une unité de 4,5 MW (Mark II) en 1983, implantée au centre de New-York. Ces unités fabriquées respectivement par Westinghouse et United Technologies Corporation, utilisent des piles à combustible hydrogène-air avec acide formique (PAFC) fonctionnant à 200 °C sous 8 atmosphères. Le reformage de différents combustibles, comme le charbon, le gaz naturel, les hydrocarbures légers ou le naphta, permet d'obtenir de l'hydrogène.

Un autre point important pour le développement des piles à combustible, est l'électrolyte qui doit séparer efficacement les réactifs, et ne doit pas laisser passer les électrons. Des électrolytes solides ont ainsi été développés sous forme de membranes. Les premières membranes Nafion® ont été fabriquées par Dupont de Nemours dans les années 1970. D'autres sociétés ont, depuis, développé des matériaux similaires (Dow Chemical, Asahi Chemical, Gore...).

Les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFC) ont connu à partir de 1987, un grand développement, notamment grâce aux travaux de la compagnie canadienne (Ballard Power Systems) [80]. Les piles Ballard ayant des caractéristiques assez remarquables (32 kW en 1997, 1 kW.kg⁻¹ et 0,8 kW. L⁻¹ pour la pile Mk 7), elles permettent d'envisager le développement de véhicules électriques alimentés par des piles à combustible hydrogène – air : bus Ballard expérimentés à partir de 1991, prototypes de voitures particulières équipées de PEMFC (Daimler-Chrysler, Toyota, ...).

Les recherches sont menées sur ce type de pile afin de développer une puissance significative pour atteindre une production industrielle visant le marché de l'automobile et de la production d'électricité stationnaire.

I.2.1.2. Avantages et inconvénients des piles à combustible

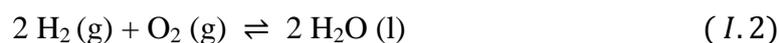
Les piles à combustibles présentent de nombreux avantages [81], ce qui explique qu'elles soient présentées comme la solution pour palier aux problèmes de production électrique, notamment par rapport au pétrole ou combustibles polluants utilisés à l'heure actuelle pour la production d'énergie. Parmi leurs avantages, il est clair qu'elles permettent d'obtenir un rendement énergétique théorique élevé, ceci avec une faible émission sonore, et le dégagement de peu, voire aucun gaz à effet de serre, lorsque le combustible hydrogène

utilisé ne provient pas de source fossile. De plus sa construction facilite son utilisation et son entretien, que ce soit de type modulaire (cellules élémentaires mises en parallèle ou en série pour obtenir une tension, une intensité et une puissance voulue) ou de type planaire. Une large gamme de température peut être utilisée pour leur fonctionnement. Ainsi, les piles à faible température sont utilisées pour des applications portables, alors que les piles fonctionnant à haute température peuvent être utilisées dans des applications domestiques ou industrielles grâce au dégagement de chaleur (cogénération). De plus, contrairement aux systèmes éoliens, hydrauliques ou solaires, les piles à combustible peuvent être utilisées partout.

Par contre, malgré ces nombreux avantages, les piles possèdent de nombreux inconvénients qui restent des problèmes à résoudre [82]. Tout d'abord un inconvénient majeur est le coût, en effet pour les systèmes de pile PEMFC, il comprend le coût pour la membrane, les électrodes, les catalyseurs et les plaques bipolaires. De plus, pour les piles hydrogène/oxygène, le stockage du combustible hydrogène pose des problèmes de poids et de volume. De même, d'autres points sont encore à améliorer, comme la durée de vie, qui doit être de quelques milliers d'heures pour les applications automobiles ou au moins 40 000 heures pour les applications stationnaires, ou encore la gestion thermique. Cela nécessite un système de refroidissement pour évacuer la chaleur générée lors du fonctionnement des piles. Pour finir, le combustible ne doit évidemment pas être toxique pour l'utilisateur ou corrosif pour le système de la pile à combustible.

I.2.1.3. Principe

La pile à combustible est le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui convertit une énergie chimique en énergie électrique, mais les réactifs sont stockés dans des réservoirs extérieurs à la pile elle-même. Le combustible est dans la plupart des cas du dihydrogène qui réagit avec du dioxygène pour former de l'eau suivant la réaction globale:

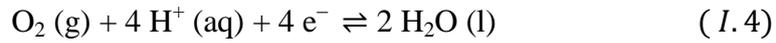


Suivant les conditions de la transformation, l'eau peut être à l'état liquide ou gazeux. Cette réaction globale provient de deux demi-réactions, l'une d'oxydation du dihydrogène et l'autre de réduction du dioxygène. Celles-ci diffèrent selon la nature acide ou alcaline de l'électrolyte.

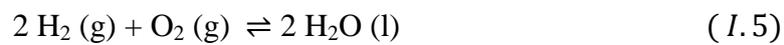
Pour une pile acide, le couple redox à l'électrode négative est H^+/H_2 , ce qui donne la demi-réaction:



Le couple redox à l'électrode positive est O_2/H_2O , ce qui donne la demi-réaction:



La réaction globale est donc bien:



L'eau est produite à l'électrode positive, du côté de l'air.

Pour une pile alcaline, la demi-réaction à l'électrode négative est:



et la demi-réaction à l'électrode positive est:



La réaction globale est la même que pour la pile acide. L'eau est produite à l'électrode négative, du côté du dihydrogène.

Un élément d'une pile à combustible comporte deux électrodes poreuses (souvent en graphite avec des catalyseurs) séparées par un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique (Fig. 1.14).

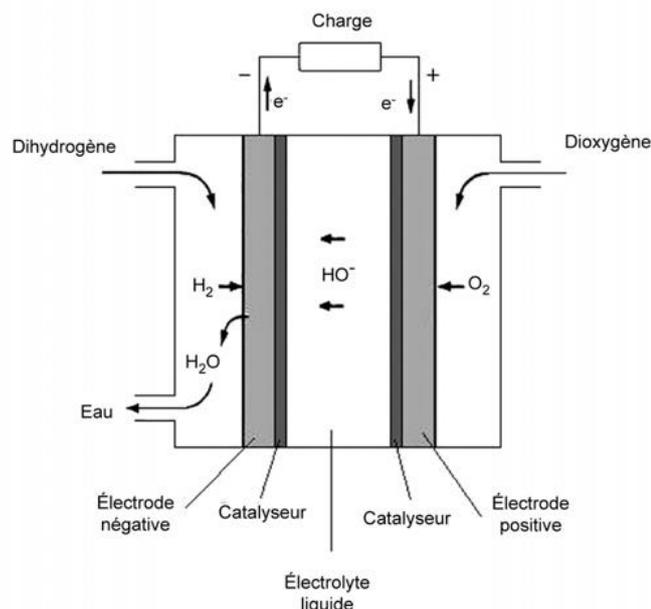


Fig. 1. 14: Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline.

I.2.1.4. Combustibles pour pile

Différents combustibles peuvent être utilisés, mais le combustible idéal est bien sûr l'hydrogène, car il conduit aux puissances spécifiques les plus élevées et la pile ne rejette que l'eau dans l'atmosphère. Par contre, la production de l'hydrogène peut amener au dégagement de gaz à effet de serre, comme le CO_2 par exemple. L'hydrogène peut être produit à partir de différents combustibles par électrolyse de l'eau, reformage d'alcools, d'hydrocarbures, de gaz naturel ou de charbon. Ce reformage est assez compliqué et conduit à la production de composés comme O_2 , CO , CO_2 , ... en plus de H_2 . Mais le monoxyde de carbone, CO , est un poison pour les catalyseurs, donc le gaz de reformage doit être purifié par de nombreux traitements : réaction du gaz à l'eau haute température, basse température, oxydation sélective, méthanation sélective... Par contre, à la fin des différents traitements la teneur en CO est encore trop importante et va entraîner un empoisonnement des catalyseurs.

De nombreuses recherches sont alors menées pour le développement de catalyseurs tolérants au CO pour l'anode de la pile à combustible.

I.2.1.5. Différents types de piles

Pour les piles à combustibles hydrogène/oxygène, six types différents existent actuellement, et sont classés suivant la nature de l'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement et leur puissance:

- Les piles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cells: SOFC) ;
- Les piles à carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFC) ;
- Les piles à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cells: PAFC) ;
- Les piles alcalines (Alkaline Fuel Cells: AFC).
- Les piles à membrane échangeuse de proton (Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC);
- Les micro-piles à flux laminaires (Laminar-Flow Fuel Cells: LFFC) ou à réactifs mélangés (Mixed Reactant Fuel Cells: MRFC).

I.2.2. Capteurs électrochimiques

I.2.2.1. Définition

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée (concentration, température, pression, pH) en une grandeur utilisable (tension électrique, courant). Il est intéressant de constater que l'être humain possède de nombreux capteurs, liés aux cinq sens, que l'homme essaye de copier avec plus ou moins de difficultés. La Figure I.15 résume bien ces propos.



Fig. I. 15: Equivalence des cinq sens de l'être humain avec différents capteurs [83].

I.2.2.2. Estimation de la teneur en oxygène de certains milieux

La teneur en oxygène dissous est certainement un des paramètres essentiels pour caractériser la qualité des milieux aquatiques. L'existence ou la survie de différentes espèces sera directement liées à la disponibilité en oxygène. La régulation de la teneur en oxygène est un des seules variables de contrôle des stations d'épuration; la fourniture de l'oxygène étant un des postes principaux des frais de fonctionnement de ces dernières.

I.2.2.3. Classification des capteurs électrochimiques

La sélectivité de ces types de capteurs dépend de leur nature chimique. Ainsi, un capteur conducteur électronique inattaquable (platine, carbone, ...) sera sensible aux équilibres chimiques mettant en jeu des électrons, c'est-à-dire, tous les équilibres d'oxydo-réduction. Un capteur conducteur ionique sera sensible aux espèces qui acceptent ou fournissent des ions mobiles dans le matériau dont est constitué l'élément sensible de ce capteur [84].

Compte tenu de la diversité des capteurs électrochimiques actuellement utilisés, il est nécessaire d'en établir un classement. Sur la base de leur principe de fonctionnement, ces capteurs peuvent être répartis en deux groupes principaux:

a) Capteurs ampérométriques

Principe de fonctionnement:

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse entre une électrode indicatrice et une électrode auxiliaire, jouant également le rôle d'électrode de référence, en fixant une tension d'électrolyse E_A correspondant au palier limite de diffusion. On détermine la hauteur du palier de diffusion (Figure I.16) qui est proportionnelle à la concentration du corps réduit (l'oxygène par exemple) ou oxydé à l'électrode indicatrice.

Un étalonnage préalable, effectué dans les mêmes conditions au moyen de solutions contenant des concentrations connues du corps à déterminer, permet de déduire la concentration inconnue.

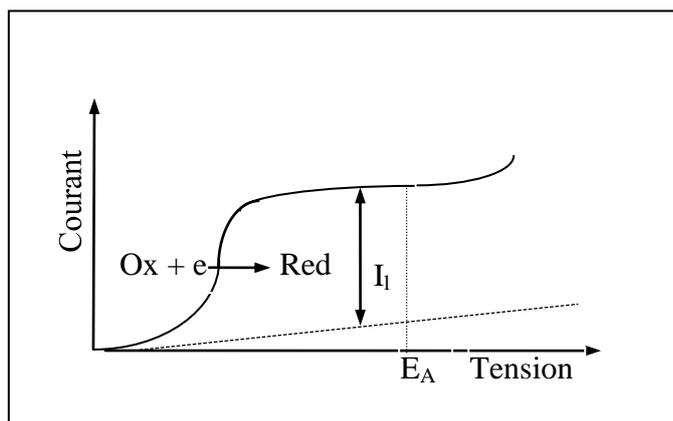


Fig. I. 16. Courbe caractéristique d'un capteur ampérométrique à oxygène.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables: elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électroactives réagissantes à l'électrode indicatrice, de la surface des électrodes, etc. Elles sont généralement comprises entre quelques picoampères et quelques dizaines de milliampères. Le dispositif de mesure du courant comporte habituellement un convertisseur courant - tension.

Capteur à oxygène à électrolyte aqueux

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

La sonde détectrice à oxygène est constituée de deux électrodes polarisables: une cathode de platine ou d'or et une anode d'argent, recouverte de chlorure d'argent, plongées dans un électrolyte à base de chlorure de potassium (KCl). Ce système est séparé du milieu à étudier par une fine membrane perméable à l'oxygène. Une polarisation cathodique de 650 mV est appliquée aux électrodes. L'oxygène diffusant à travers la membrane est réduit à la cathode selon la réaction globale suivante:



Le courant dû à la réaction électrochimique est directement proportionnel à la quantité d'oxygène réduit, et par conséquent, à la teneur en oxygène du milieu étudié. Le courant ainsi produit est mesuré au moyen d'un amplificateur électrométrique et peut être soit affiché

directement, soit exprimé en partie par million d'oxygène gazeux, partie pour cent d'oxygène gazeux ou millimètres de pression partielle d'oxygène.

A la cathode, deux réactions sont thermodynamiquement possibles:



En pratique, il est difficile d'observer les potentiels réversibles notamment en raison des densités de courant d'échange très faibles et aussi à cause des réactions intermédiaires faisant intervenir H_2O_2 sous différentes formes ioniques ($\text{H}_2\text{O}_2^{2+}$, H_2O_2^+ , H_2O_2).

A l'anode, les réactions suivantes se produisent suivant le cas:

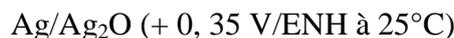


Rappelons que l'anode doit servir, à la fois, d'électrode auxiliaire et d'électrode de référence.

Le fonctionnement de cette dernière est assuré soit au moyen du système:



ou du système:



Remarquons que l'anode est consommée au cours du temps et qu'elle doit donc être conçue dans ce sens. L'électrolyte est également consommé [85].

Capteur ampérométrique à électrolyte solide

Le dispositif le plus simple est schématisé dans la figure I.17. La cellule est constituée d'une pastille de zircone yttrée stabilisée revêtue des deux faces d'un dépôt de platine. Un chapeau, percé d'un trou de très petit diamètre (en général inférieur à $20\mu\text{m}$), est fixé de manière étanche sur la pastille d'électrolyte. La cavité est en regard de la cathode de la cellule.

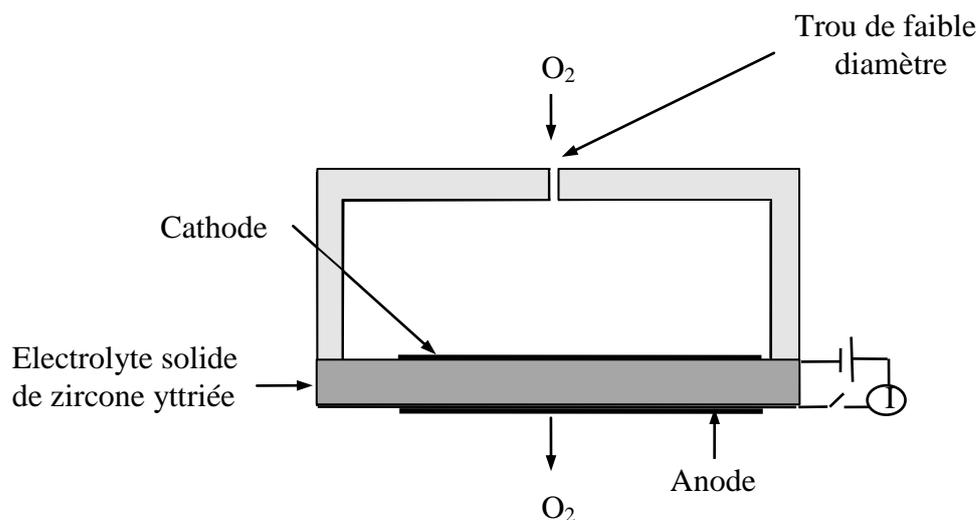


Fig. I.17: Schéma du capteur ampérométrique à oxygène dans lequel l'apport d'oxygène est limité par un trou de faible diamètre.

Lorsqu'un courant continu traverse la cellule, de l'oxygène est extrait de la cavité à travers la pastille de zircone, proportionnellement à la valeur du courant. Le courant limite I_l est atteint lorsque le flux d'oxygène traversant l'électrolyte est égal au flux d'oxygène à travers l'orifice. Le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire est relativement long (de l'ordre de plusieurs secondes) [86].

b) Capteurs potentiométriques

L'utilisation de ces capteurs repose sur la détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de mesure associée à une référence (électrode dont le potentiel est constant et reproductible quel que soit le milieu dans lequel elle est plongée). Cette différence de potentiel est fonction de l'activité de l'ion (ou des ions) présent dans l'électrolyte. Les conditions opératoires sont dites "potentiométrie à courant nul", si l'on n'impose pas de courant dans le circuit de mesure, ce qui est le cas le plus fréquent. Dans le cas contraire, il s'agit de "potentiométrie à courant imposé".

Un titrage potentiométrique consiste à suivre les variations de la différence de potentiel (directement liées aux variations de la concentration) entre deux électrodes immergées dans la solution, tandis que la technique ionométrique permet la détermination de la concentration exacte de l'espèce étudiée. A la différence de la première méthode qui exige seulement que le potentiel de l'électrode de référence soit constant et stable au cours de

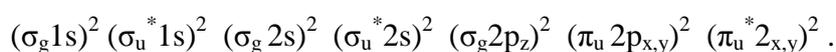
l'expérience, l'ionométrie exige en plus sa connaissance rigoureuse. Ceci permet de distinguer:

- les électrodes de mesure d'oxydo-réduction,
- les électrodes de mesure de pH,
- les électrodes "spécifiques".

1.3. Réaction d'oxygène

1.3.1. Structure électronique de l'oxygène

La molécule de l'oxygène est relativement stable. A l'état fondamental, les seize (16) électrons de l'oxygène sont distribués dans les orbitales moléculaires de la façon suivante:



La distribution orbitalaire de la molécule fait apparaître six (6) orbitales de valence avec deux électrons célibataires dans les orbitales anti-liantes. Ces deux électrons étant de spin non appariés, la molécule est paramagnétique et dans un état triplet. L'état triplet de la molécule est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi accepter 1, 2 voire 4 électrons dans ses orbitales anti-liantes pour former respectivement l'ion superoxyde (O_2^-), l'ion peroxyde (O_2^{2-}) et l'espèce O_2^- . Les liaisons oxygène – oxygène se trouve alors affaiblies dans ces différentes espèces: 1,21 Å, 1,34 Å et 1,49 Å respectivement dans l'oxygène moléculaire, l'ion superoxyde et l'ion peroxyde. Par ailleurs, la liaison O—O est une liaison forte (enthalpie de formation = - 498,7 KJ.mole⁻¹), donc difficile à rompre, ce qui explique les difficultés quant à la réduction de l'oxygène moléculaire [87].

1.3.2. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

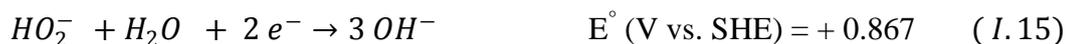
La réduction de l'oxygène a été largement étudiée depuis les années soixante, en raison de son importance majeure dans plusieurs domaines, tels que la conversion d'énergie (piles à combustible alcalines [88], piles métal-air [89] ...), électrosynthèse du peroxyde d'hydrogène [90], capteurs galvaniques à oxygène dissous [91] et électrolyse de chlore-soude [92]. Cette réaction a été examinée sur différentes matériaux d'électrode, en milieu acide et basique. Elle est la réaction électrocatalytique la plus importante pour les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), qui sont visiblement, de nos jours, le meilleur choix parmi les différents types de piles à combustible [93]. Malgré les nombreuses études

effectuées pour cette réaction, son mécanisme et sa cinétique ne sont encore pas clairs, même sur les catalyseurs à base de platine qui sont les plus étudiés. A présent, il s'agit d'un grand challenge pour les électrochimistes dans les instituts de recherche et les industries à cause de sa cinétique complexe, et avec la nécessité de développer de nouveaux catalyseurs à bas prix, mais à haute activité catalytique et sélectivité, et aussi une grande stabilité dans le milieu électrolytique [94-96].

En milieu aqueux, et selon la nature de l'électrode et de la composition de l'électrolyte, deux mécanismes sont en général considérés pour la réduction de l'oxygène en eau: un mécanisme direct, à quatre électrons, ou une succession de deux mécanismes à deux électrons, avec la formation d'un intermédiaire, le peroxyde d'hydrogène [97] donnant lieu, en milieu basique, respectivement aux réactions suivantes.



Suivi soit par une autre réaction de réduction



Ou par une réaction de décomposition en surface de l'électrode selon:



Dans la majorité des cas, cette réaction se déroule suivant ces deux mécanismes en parallèle [98], comme le montre le schéma de la figure I.20. Le mécanisme électrochimique va dépendre de l'activité électrocatalytique du catalyseur utilisé, car une surtension d'environ 300 mV est observée pour les catalyseurs à base de platine. A cause de sa complexité, le mécanisme de réaction est difficile à déterminer par les techniques actuelles, comme l'électrode à disque-anneau, qui est l'outil principal pour déterminer de façon quantitative la quantité de l'intermédiaire H_2O_2 produit durant la réaction de réduction de l'oxygène [98-100].

Mais cette technique ne permet pas de faire la distinction entre le mécanisme direct ou indirect. Récemment, dans la littérature, des travaux ont montré que le mécanisme par voie indirecte était le plus probable, même pour les matériaux à base de platine [101].

I.3.2.1. Modèles

Du point de vue énergétique, l'objectif visé est d'obtenir la plus grande efficacité dans la réduction d'oxygène par la voie à 4 électrons, cette réaction est thermodynamiquement favorable mais cinétiquement défavorable.

L'orientation vers une réduction à 2 ou 4 électrons ne dépend que du mode d'adsorption simplifiée d'oxygène sur la surface de l'oxyde (Fig. I.18). Ces modes d'adsorption ont été décrits par trois modèles

a) Modèle de Griffith: Dans ce modèle une interaction latérale s'effectue entre la molécule d'oxygène et un site actif du métal de transition M de l'oxyde [102]. Les orbitales liantes π et anti-liantes π^* de l'oxygène s'interagissent simultanément avec les orbitales d_z^2 vide et avec les niveaux d_{xz} et d_{yz} du métal de transition partiellement remplis. Ces interactions assurent un transfert partiel d'électrons vers l'oxygène adsorbé, et entraînent un allongement de la liaison O-O, et par suite un affaiblissement de son énergie ($E_{O_2} = 118$ Kcal/mole).

b) Modèle de Pauling (« end-on », en anglais): Une interaction entre les orbitales sp de la molécule d'oxygène et les orbitales d_z^2 du métal de transition. Ce mode d'adsorption donne un caractère dipolaire à la molécule d'oxygène adsorbée.

c) Modèle de pont (« side-on », en anglais): Chaque demi-liaison, de la double liaison O=O, relie l'atome d'oxygène à un atome du métal de transition, la formation d'un pont dépend de l'espace de l'emplacement disponible entre les cations métalliques superficiels de l'oxyde [103]. Dans ce modèle proposé, l'interaction est assurée par les orbitales sp de chaque atome d'oxygène et les orbitales d_{xz} et d_{yz} des cations du métal de transition.

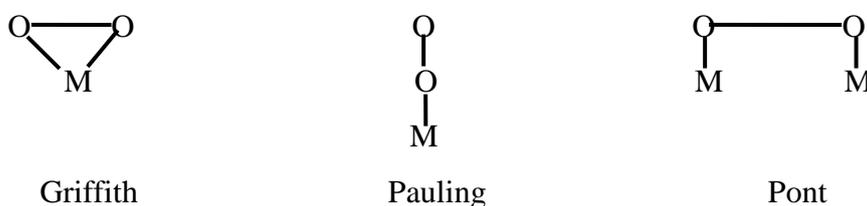
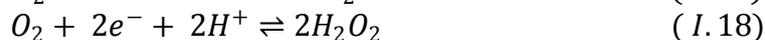


Fig. I. 18: Modes d'adsorption de la molécule d'oxygène en surface des électrodes d'oxyde.

On admet que les modèles d'adsorption a et b favorisent la voie directe à 4 électrons, alors que le mode c favorise les deux voies à 2 et à 4 électrons [104].

I.3.2.2. Aspect thermodynamique

La réduction de l'oxygène peut produire différentes espèces dont l'eau et le peroxyde d'hydrogène, selon le nombre d'électrons échangés.



Le peroxyde d'hydrogène formé peut à son tour être réduit en eau et il n'est alors qu'un intermédiaire réactionnel de la réduction à quatre électrons.

Les enthalpies, les entropies et les énergies libres de formation des espèces chimiques (oxygène, peroxyde et eau d'hydrogène) sont résumées dans le tableau (Tableau I.2) et permettent de calculer les potentiels standards de la réduction en chacun de ces produits.

Tableau I.2: Constantes thermodynamiques de formation de l'oxygène et des produits de sa réaction de réduction

Espèce	Etat standard	$\Delta H^\circ_{formation}$ (KJ. mol ⁻¹)	S° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	$\Delta G^\circ_{formation}$ (KJ. mol ⁻¹)
O ₂	Gaz, 1bar	0	205,3	0
H ₂ O ₂	Liquide	-285,8	69,61	-237,2
H ₂ O	1 M, aqueux	-191,2	143,9	-134,1

Cependant, la réduction de l'oxygène en eau est une réaction irréversible quelle que soit la voie de réaction, ce qui entraîne de fortes surtensions d'activation. La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (dite réduction à deux électrons) est généralement favorisée. Le passage du peroxyde d'hydrogène à l'eau fait intervenir des intermédiaires réactionnels instables nécessitant une augmentation de l'énergie libre due à la rupture de la liaison O—O. De même la réduction directe de l'oxygène en eau nécessite la rupture de cette liaison, le plus souvent via une adsorption dissociative. Il est donc nécessaire de réaliser cette réduction sur un catalyseur limitant les surtensions de la réaction et favorisant une adsorption dissociative de l'oxygène pour permettre une réduction directe à quatre électrons.

I.3.2.3. Aspect cinétique

Malgré les nombreuses études effectuées pour cette réaction, son mécanisme et sa cinétique ne sont encore pas clairs, même sur les catalyseurs à base de platine qui sont les plus étudiés. En milieu aqueux, deux mécanismes sont en général considérés pour la réduction de l'oxygène en eau: un mécanisme direct, à quatre électrons, et une succession de deux mécanismes à deux électrons, avec la formation d'un intermédiaire, le peroxyde d'hydrogène [105]. Dans la majorité des cas, cette réaction se déroule suivant ces deux mécanismes en parallèle [106], comme le montre le schéma de la figure I. 19.

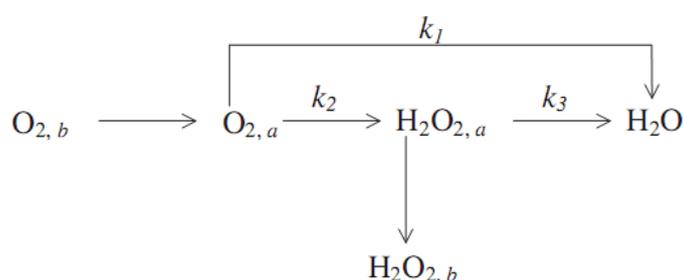


Fig. 1. 19: Schéma des voies de réduction de l'oxygène moléculaire. On note que *a* signifie l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode et *b* signifie l'oxygène dissout en solution.

Dans cette version simplifiée du schéma complet de Wroblowa et al. [107], O_2 et $O_{2, ads}$ correspondent respectivement à l'oxygène dissout en solution et adsorbé à la surface de l'électrode. La plupart des études cinétiques n'utilisent pas le schéma complet [108] et ignorent l'étape d'adsorption de O_2 , la réaction de réduction se déroule alors sur l'espèce $O_{2, ads}$. Cette approximation permet de calculer les constantes de vitesse (k_1) par des mesures réalisées sur une électrode tournante à disque et anneau. Les méthodes de mesure sur cette électrode permettent en effet d'obtenir (en un seul voltammogramme) la proportion de peroxyde d'hydrogène produit par rapport à l'eau, mais également les constantes de vitesse de chacune des étapes de la réduction [109]. Cependant, pour mener à bien le calcul des constantes de vitesse des étapes de la réduction de l'oxygène, l'hypothèse simplificatrice consistant à ignorer la phase adsorbée est indispensable. Or la cinétique de cette réaction est très dépendante de la cinétique d'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur. C'est pourquoi la réduction de O_2 est également caractérisée par ses paramètres électrochimiques qui peuvent être obtenus sur une électrode à disque tournant par le tracé des droites de Tafel ou l'application de l'équation de Koutecky-Levich.

Les grandeurs obtenues par ces méthodes sont les densités de courant liées à la diffusion des espèces électroactives et à leur adsorption, les densités de courant cinétique et de courant d'échange de la réaction et le nombre d'électrons échangés pendant la réaction (utilisation de la méthode de Koutecky-Levich [107, 110-112], tandis que les pentes des droites de Tafel renseignent sur le mécanisme d'adsorption et la nature des étapes limitantes [113]. Ces méthodes, qui seront détaillées dans le chapitre II, permettent de qualifier la cinétique de réaction sur un catalyseur et de déterminer son activité électrocatalytique.

Selon les chemins réactionnels de la réduction de l'oxygène, deux groupes de catalyseurs se distinguent: les catalyseurs sur lesquels la réduction de l'oxygène est réalisée seulement via l'intermédiaire peroxyde d'hydrogène (c'est le cas de l'or tant en milieu acide que basique) [114, 115] appartiennent au premier groupe. Quant à ceux capables de catalyser la réduction directe de O_2 en H_2O parallèlement à sa réduction faisant intervenir H_2O_2 , ils appartiennent au deuxième groupe (le platine en fait partie).

I.3.2.4. Matériaux d'électrode et mécanisme de réduction

Durant les vingt dernières années, des articles de synthèse ont été publiés sur la réaction de réduction de l'oxygène pour les matériaux à base de platine, ruthénium et des macrocycles de cobalt et fer, ainsi que sur des métaux de transition non nobles modifiés par des chalcogènes [116-117].

Pour la réduction de l'oxygène, le catalyseur le plus utilisé et qui présente la meilleure activité pour cette réaction est le platine. Tout d'abord il appartient au deuxième groupe de catalyseur [118, 119] et catalyse donc la réduction directe en eau, et il possède des propriétés de surface facilitant l'adsorption des molécules d'oxygène. Par ailleurs, il présente une grande stabilité en milieu acide et en présence d'oxygène car il convient de rappeler que le milieu dans lequel se déroule la réduction de l'oxygène est très oxydant et peut irréversiblement détériorer les propriétés de surface de matériaux catalytiques moins nobles. Cependant malgré cette activité catalytique, la réduction de l'oxygène sur Pt reste une réaction lente et irréversible. De plus, cette irréversibilité complique l'étude des constantes cinétiques de la réduction dans la mesure où les densités de courant d'échange mesurées sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} mA.cm⁻² [120], ce qui empêche toute mesure des densités de courant au voisinage du potentiel d'équilibre [121]. La cinétique doit donc être établie dans un domaine de potentiel pour lequel les densités de courant sont suffisamment importantes pour être

mesurées, et les mesures sont donc réalisées hors équilibre en passant par des modèles réactionnels simplifiés (Fig. I.19).

Le platine a tendance à réagir facilement avec les composés tels que les NO_x , SO_x et CO , ce qui va le désactiver du fait de l'adsorption sur les sites catalytiques.

Les étapes à considérées lors de l'étude du mécanisme de réduction de l'oxygène sur le platine peuvent être résumés par une adsorption selon trois modèles possibles puis trois voies de réaction principales selon l'adsorption considérée (Fig. 1.20).

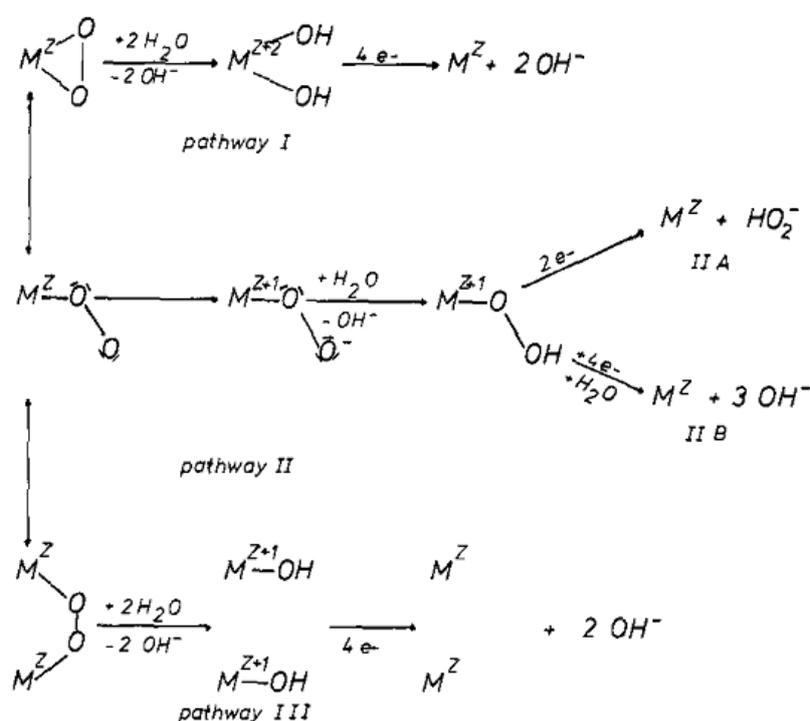


Fig. I. 20: Chemin réactionnels possibles en fonction du mode d'adsorption de l'oxygène sur le platine en milieu basique [122].

La réduction directe à 4 électrons est réalisée pour une adsorption pontée ou suivant le modèle de Griffith et l'adsorption selon le modèle de Pauling nécessite le passage par un intermédiaire peroxyde qui peut rester adsorbé (voie à 4 électrons) ou être libéré dans la solution (voie à 2 électrons). La grande différence de potentiel entre l'oxydation de l'eau en oxygène et la réaction inverse (au moins 400 mV sur platine) laisse supposer que l'état de surface ne doit pas être le même pour ces deux réactions, et que de fait, les chemins réactionnels dans le sens de la réduction de l'oxygène en eau n'est pas seulement l'inverse du chemin réactionnel dans le sens de l'oxydation de l'eau en oxygène [123] mais que ces deux réactions sont distinctes du point de vue cinétique.

Nous allons donc nous intéresser ici à des études qui seront entreprises sur des oxydes mixtes à savoir des simples et doubles pérovskites, pour étudier leur activité électrochimique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin à température ambiante. Les catalyseurs à base de fer ou de cobalt sont considérés comme une alternative pour les matériaux à base de platine grâce à leur activité comparable pour la réaction de réduction de l'oxygène, leur plus faible coût et leur meilleure tolérance face à la présence de molécules organiques.

Références (Chapitre I)

- 1) R.M. Hazen,
Pour la Science, 130 (1988) 20.
- 2) T. Nakamura, M.Misono, Y. Yoneda,
Bull. Chem. Soc. Japan, 55 (1982) 394.
- 3) J. O'M. Bockris, T. Otagawa,
J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 990.
- 4) A. Wattiaux, J.C. Gremer, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1714.
- 5) F. Zheng, L.R. Pederson,
J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2810.
- 6) C. Michel, B. Raveau,
Rev. Chim. Miner., 2 (1984) 407.
- 7) A.V. Petrov, V. I. Voronin, T.Norby, R.Kofstad,
J. Solid State Chem., 143 (1999) 52.
- 8) A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou,
Mat. Res. Bull., 24 (1989) 367.
- 9) V.M. Goldschmit,
Akad. Oslo I. Mat. Natur. 2 (1926) 7.
- 10) J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross,
Phys. Rev. B, 68 (2003) 144431.
- 11) R.M. Hazen,
Sci. Am., 258 (1988) 74.
- 12) J.B. Goodenough,
"Les oxydes des métaux de transition", Ed. Gauthier-Villars, Paris (1973).
- 13) O. Yamamoto, T. Takeda, R. Kanno, M. Noda,
Solid State Ionics, 22 (1987) 24.
- 14) A. Hammouche,
Thèse de Doctorat, Grenoble (1989).
- 15) Y. Matsumoto, E. Sato,
Electrochim. Acta, 24 (1979) 421.
- 16) Y. Matsumoto, H. Manabe, E. Sato,
J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 811.

- 17) J. O'M Bockris, T. Otagawa,
J. Phys. Chem., 87 (1983) 2960.
- 18) C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, R. Yang,
J. Power sources, 241 (2013) 225.
- 19) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura,
J. Electroanal. Chem., 83 (1977) 237.
- 20) S. Louis Raj, B. Viswanathan, S. Rinivasan,
Indian J. Chem., 21A (1982) 689.
- 21) H.S. Isaacs, L.J. Olmer,
J. Electrochem. Soc. 129 (1990) 436.
- 22) T. Takahashi, H. Iwahara,
dans "Research on effective use of energy" Vol.3, the Ministry of Education,
Science and Culture, Japon, (1982), p. 727.
- 23) O. Yamamoto, T. Takeda, R. Kanno, M. Noda,
Solid State Ionics, 22 (1987) 241.
- 24) Z.P. Shao, S.M. Haile,
Nature, 431 (2004) 170.
- 25) Z.P. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z.L. Zhan, S.A. Barnett,
Nature, 435 (2005) 795.
- 26) W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao,
J. Power Sources, 192 (2009) 231.
- 27) T. Nakagawa,
J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968) 806.
- 28) S. Nakayama, T. Nakagawa and S. Nomura,
J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968) 219.
- 29) K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, I. Tokura,
Nature, 395 (1998) 677.
- 30) Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata,
Phys. Rev. B, 61 (2000) R7827.
- 31) C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, J. M. de Teresa,
J. Phys.: Condens. Matter., 12(38) (2000) 8295.
- 32) J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez,
J. Fontcuberta,
J. Phys.: Condens. Matter., 13 (2001) 8481.

- 33) O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen, W. Kimball, Phys. Rev. B, 62 (2000) 14197.
- 34) D. Sanchez, J. A. Alonso, M. Garcia-Hernandez, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez A. Mellergard, Phys. Rev. B, 65 (2002) 104426.
- 35) J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres, J. Fontcuberta, Mat. Res. Bull., 38 (2003) 1477.
- 36) R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A, 32 (1976) 751.
- 37) M. W. Lufaso, P. M. Woodward, Acta Crystallogr. B, 57 (2001) 725.
- 38) Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 781.
- 39) A. Sharma, A. Berenov, J. Rager, W. Branford, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, J. L. MacManus-Driscoll, Appl. Phys. Lett., 83 (12) (2003) 2384.
- 40) Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.I. Kobayashi, Y. Tokura, Phys. Rev. B, 61 (2000) 422.
- 41) S.B. Kim, B.W. Lee, C.S. Kim, J. Magn. Magn. Mater., 242 (2002) 747.
- 42) J.B. Goodenough, R.I. Dass, Internat. J. Inorg. Mat., 2 (2000) 3.
- 43) A.S. Ogale, S.B. Ogale, R. Ramesh, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 537.
- 44) H. Sakuma, T. Taniyama, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, J. Appl. Phys., 93 (2003) 2816.
- 45) J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel, A. Erb, L. Alff et R. Gross, Acta Phys. Polonica, A 105 (2004) 7.
- 46) H.Y. Hwang, S-W. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 2041.
- 47) H. Falcón, J.A. Barbero, G. Araujo, M.T. Casais, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B: Environ., 53 (2004) 37.
- 48) C. Li, W. Wang, N. Zhao, Y. Liu, B. He, F. Hu, C. Chen, Appl. Catal. B: Environmental 102 (2011) 78.

- 49) M.D. Wei, Y. Teraokab, S. Kagawab,
Mater. Res. Bull., 35 (2000) 521.
- 50) L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, T. He,
J. Power Sources 195 (2010) 6356.
- 51) J. Xue, Y. Shen, T. He,
J. Power Sources, 196 (2011) 3729.
- 52) F.K. Patterson, C.W. Moeler, R. Ward,
Inorg. Chem., 2 (1963) 196.
- 53) F. S. Galasso, F. C. Douglas, R. J. Kasper,
J. Chem. Phys., 44 (1966) 1672.
- 54) M. Itoh, I. Ohta, Y. Inaguma,
Mater. Sci. Engineer., B, 41 (1996) 55.
- 55) R. Wang, M. Itoh,
Solid State Ionics, 108 (1998) 269.
- 56) M.X. Dai, C. Su, R. Wang, Z.L. Wang,
Solid State Commun., 119 (2001) 377.
- 57) C.L. Yuan, S.G. Wang, W.H. Song, T. Yu, J.M. Dai, S.L. Ye, Y.P. Sun,
Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 3853.
- 58) J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, P. Velasco, A. Muñoz,
M. T. Fernandez-Diaz,
Chem. Mater., 12 (2000) 161.
- 59) T. Yamamoto, J. Liimatainen, J. Linden, M. Karpinnen, H. Yamauchi,
J. Mater. Chem., 10 (2000) 2342.
- 60) A.P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C.B. Fitzgerald, J.M. D. Coey,
J. Appl. Phys., 93 (2003) 8071.
- 61) Y.H. Huang, J. Linden, H. Yamouchi, M. Karpinnen,
Chem. Mater., 16 (2004) 4337.
- 62) M. Retuerto, J.A Alonso, M.J Martínez-Lope, J.L Martínez, M. García-Hernández,
Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 266.
- 63) A. Calleja, X.G Capdevila, M. Segarra, C. Frontera, F. Espiell,
J. Eur. Ceram Soc., 31 (2011) 121.
- 64) C.L. Yuan, Y. Zhu, P.P. Ong,
J. Appl. Phys., 91 (2002) 4421.
- 65) J. Blasco, C. Ritter, L. Morellon, P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, D. Serrate, J. Garcia,
M.R. Ibarra, Solid State Sci., 4 (2002) 651.

- 66) C. Li, X. Junmin, J. Wang,
J. Electroceram., 16 (2006) 351.
- 67) X. Wang, Y. Sui, Q. Yang, J. Cheng, Z. Qian, Z. Liu, W. Su,
J. Alloys Compd., 431 (2007) 6.
- 68) A. Poddar, C. Mazumdar,
Mater. Res. Bull., 46 (2011) 682.
- 69) H. Chang, M. García-Hernández, M. Retuerto, J. A. Alonso,
Phys. Rev., B 73 (2006) 104417.
- 70) Y. Moritomo, H. Kusuya, T. Akimoto, A. Machida,
J. Appl. Phys., 39 (2000) L360.
- 71) X. Wang, Y. Sui, J. Cheng, Z. Qian, J. Miao, Z. Liu, R. Zhu, W. Su, J. Tang, C.K. Ong,
J. Phys.: Condens. Matter., 19 (2007) 026215.
- 72) W. R. Grove,
Phil. Mag., 15 (1839) 287.
- 73) W. W. Jacques,
Harper's Magazine 94 (1896) 114.
- 74) F. T. Bacon,
BEAMA Journal 6 (1954) 61.
- 75) F. T. Bacon,
Electrochim. Acta 14 (1969) 569.
- 76) G. Kerangueven,
Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.
- 77) E.W. Justi, A.W. Winsel,
Cold Combustion Fuel Cells, Steiner: Wiesbaden, 1962.
- 78) H. K. Ihrig,
11th annual Earthmoving Industry Conference, SAE, Paper n° S-253, Illinois (1960).
- 79) K.V. Kordesch,
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 812.
- 80) K. Prater,
J. Power Sources 29 (1990) 239.
- 81) P. Stevens, F. Novel-Catin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir,
Piles à combustible, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique D3 340, 2000.

- 82) Y. Wu, T.A. Zawodzinski, M.C. Smart, S.G. Greenbaum, G.K.S. Prakash, G.A. Olah
Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion-Batteries, Capacitors and
Fuel Cells, D.S. Ginley ed.; Materials Research Society Symposia proceedings: Editeur
D. S. Ginley, Boston, MA, 1997, Vol. 496.
- 83) M. Roffat, Développement d'un microcapteur de pH, Doctoriales Pays de la Loire,
Pornichet, 2007.
Thèse de doctorat, Université du Maine (2009).
- 84) Georges Asch,
"Les capteurs en instrumentation industrielle", 3^{ème} édition, Paris (1987).
- 85) J.L. Vassel,
"Capteurs chimiques et biologiques", (Notes provisoires)
Fondation Universitaire Luxembourgeoise (1993).
- 86) C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L.
Souquet,
"Electrochimie des solides", Presses Universitaires de Grenoble (1994).
- 87) S. Glasstone, Theoretical chemistry, an introduction to quantum mechanics, statistical
mechanics, and molecular spectra for chemists, Ed. D. van Nostrand Company, Inc.
(1944).
- 88) Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe,
J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3430.
- 89) S. Muller, O. Haas, C. Schlatter, C. Comninellis,
J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 305.
- 90) J.G. Garcia, C.E. Banks, B. Sljukic, R.G. Compton,
Ultrason. Sonochem., 14 (2007) 405.
- 91) L. Nei, R.G. Compton,
Sens. Actuators B 30 (1996) 83.
- 92) M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand,
Electrochim. Acta, 45, 17 (2000) 2823.
- 93) P. Costamagna, S. Srinivasan,
J. Power Sources, 102 (2001) 253.
- 94) B.C. H. Steele, A. Heinzl.
Nature, 414 (2001) 345.
- 95) C. Sealy.
Mater. Today, 11 (2008) 65.
- 96) N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele,
Annu. Rev. Mater. Res., 33 (2003) 183.

- 97) E. Yeager,
Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527.
- 98) A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O.M. Bockris,
J. Chem. Phys., 45 (1966) 4057.
- 99) N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic,
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 305.
- 100) N.A. Anastasijevic, V. Vesovic; R.R. Adzic,
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 317.
- 101) N. Alonso-Vante,
Chem. Phys. Chem., 11 (2010) 2732.
- 102) J.S. Griffiths,
Proc. Roy. Soc., A235 (1956) 23.
- 103) L. Pauling,
Nature 203 (1964) 182.
- 104) J.A. McGinnety, N.C. Payne, J.A. Ibers,
J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 6301.
- 105) E. Yeager,
Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527.
- 106) A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O.M. Bockris,
J. Chem. Phys., 45 (1966) 4057.
- 107) H.S. Wroblowa, Y.C. Pan, G. Razumney,
J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195.
- 108) R.C.M. Jakobs, L.J.J. Jansen, E. Barendrecht,
Electrochim. Acta 30 (1985) 1085.
- 109) N.M. Markovic, P.N. Ross,
Surf. Sci. Rep., 45 (2002) 117.
- 110) F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger,
Electrochim. Acta 47 (2002) 3431.
- 111) C. Coutanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy,
Electrochim. Acta, 46 (2000) 579.
- 112) S. Dong, Q. Qiu,
J. Electroanal. Chem., 237(1993) 145.
- 113) H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy,
J. Phys., 314 (2004) 223.

- 114) M. Bonneway, C. Bernard, G. Magner, M. Savy,
Electrochim. Acta, 16 7 (1971) 53.
- 115) R.W. Zurilla, R.K. Sen, E. Yeager,
Electrochem. Soc., 125 (1978) 1103.
- 116) N. A. Anastasijevic; V. Vesovic; R. R. Adzic.
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 305.
- 117) L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang,
J. Power Sources, 156 (2006) 171.
- 118) A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris,
J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 1107.
- 119) J.C. Huang, R.K. Sen, E. Yeager,
J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 786.
- 120) J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager,
J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1506.
- 121) D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, Lj.M. Vracar, A. Damjanovic,
Electrochim. Acta, 32 (1987) 129.
- 122) P. Fischer, J. Heitbaum,
Electroanal. Chem., 112 (1980) 231.
- 123) E. Yeager,
J. Electrochem. Soc., 114 (1981) 466.

Chapitre II

Techniques et dispositifs de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques

TECHNIQUES ET DISPOSITIFS DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

Ce chapitre présente l'ensemble des différentes techniques physico-chimiques et électrochimiques utilisées, ainsi qu'une brève description du matériel utilisé pour la caractérisation des oxydes utilisés en tant que matériaux d'électrode à oxygène.

II.1. Techniques de caractérisation physico-chimiques

II.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ qui va réagir avec les électrons des atomes du réseau cristallin. Elle permet de connaître les différentes phases cristallines présentes dans un composé donné et de déterminer la taille des cristallites dès lors qu'ils ont une dimension comprise entre 30 et 1000 Å [1]. Pour les faisceaux diffractés par un cristal (Fig. II.1), Bragg a proposé une relation simple qui explique les angles observés et permet d'évaluer la distance réticulaire:

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

Ou n est l'ordre de diffraction ($n=1$ pour le premier ordre), λ_{hkl} est la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, (h, k, l) sont les indices de Miller et θ est l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction.

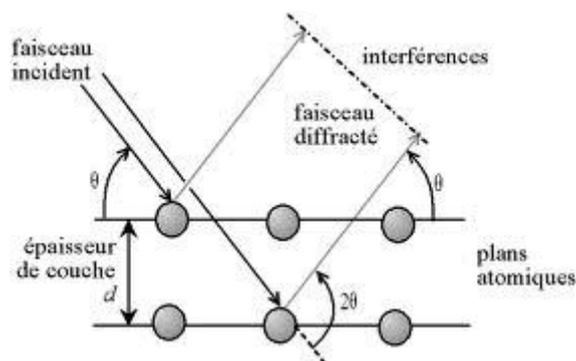


Figure II.1: Principe d'établissement de la loi de Bragg.

Les mesures de diffraction de rayon X sur les poudres préparées par la voie céramique ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D 500. Tandis que pour les pérovskites synthétisées par la voie citrate, les caractérisations ont été faites sur un diffractomètre θ -2 θ SIEMENS D5005 et utilisant un tube à anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54188 \text{ \AA}$) fonctionnant sous 40 KV, 30 mA. Le faisceau est limité par des fentes et un monochromateur en arrière qui élimine le rayonnement $K\beta$. De plus, le système informatique de ce diffractomètre contient les fichiers édités par le "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), permettant d'identifier les phases cristallines présentes.

II. 1.2. Analyse thermogravimétrie (ATG)

C'est Henri Le Chatelier, en 1887, qui fut à l'origine de cette technique, au cours de ses recherches sur l'argile. La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques, ou physico-chimiques se traduisant, sous l'effet de la température et de l'atmosphère contrôlée, par une variation de poids. L'analyse thermique différentielle permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à une température. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gazeuse. Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformations de structure (comme les transitions de phase de cristaux ou de polymères par exemple).

Les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'un appareil Thermal Analysis Instruments SDT2960. Les poudres à analyser sont placées dans des nacelles de platine, situées sur les fléaux d'une balance équipée d'un détecteur optique.

L'appareil est muni de thermocouples qui permettent de mesurer en continu la température de nacelle contenant la poudre et celle de référence. Ainsi, la différence de température entre les deux donne la contribution du produit seul. Les conditions expérimentales sont :

- Masse des échantillons à analyser et de référence : 15 -30 mg;
- Gamme de température: 25 – 1000 °C;
- Vitesse de chauffe du four: 5 °C.min⁻¹;
- Atmosphère: air;
- Refroidissement par ventilation.

I1.1.3. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est de nos jours une des techniques de caractérisation incontournables dans le domaine de la chimie du solide. Elle est utilisée afin d'observer la taille et la morphologie des particules d'oxydes métalliques synthétisées. C'est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le principe du microscope consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des particules (électrons, rayons X). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement du microscope et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co.

I1.1.4. Magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Le SQUID permet de mesurer l'aimantation en fonction de la température et à des champs élevés, avec une grande sensibilité (de l'ordre de 10^{-12} A.m²).

Ce magnétomètre est constitué :

- d'un solénoïde supraconducteur pour générer le champ magnétique appliqué
- d'une boucle supraconductrice de détection qui couple l'échantillon par induction
- d'un SQUID, connecté à la boucle de détection par des fils supraconducteurs, constitué d'une boucle supraconductrice avec une (rf SQUID) ou deux (dc SQUID) jonctions Josephson
- d'un écran magnétique supraconducteur, qui entoure le SQUID, afin de le protéger du champ magnétique appliqué par le solénoïde supraconducteur, et qui stabilise le champ magnétique externe.

Lorsque l'échantillon se déplace à travers les bobines, le moment magnétique de l'échantillon induit un courant électrique dans la boucle supraconductrice de détection. Comme cette boucle de détection, les fils et la boucle d'entrée du SQUID forment un circuit supraconducteur fermé, toute variation du flux magnétique dans la bobine de détection produit une variation de courant directement proportionnelle dans le circuit de détection. Une boucle d'asservissement permet d'injecter le courant nécessaire pour compenser celui créé par

l'échantillon, ce qui permet de conserver le même flux donc le même point de fonctionnement. Le SQUID agit comme un convertisseur courant-tension hautement linéaire ce qui fait que les variations de tensions à la sortie du SQUID sont proportionnelles au moment magnétique de l'échantillon.

II.1.5. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent $100\text{ }\mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer diverses transitions d'énergie de rotation [2].

II.2. Mesures électrochimiques

II.2.1. Techniques expérimentales

II.2.1.1. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

Le principe de cette technique consiste à appliquer de manière répétitive à l'électrode de travail, une tension E , qui varie linéairement en fonction du temps, entre deux valeurs extrêmes (bornes supérieures E_{sup} et inférieures E_{inf}) et à enregistrer une réponse en courant [3, 4]. Les voltammogrammes $I(E)$ caractéristiques des matériaux d'oxydes sont enregistrés en milieu basique, NaOH (0,5 M), avec une vitesse de balayage de $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à une température contrôlée de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous atmosphère inerte d'azote. Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (20 cycles) entre $-0,9$ et $-0,025\text{ V/Hg-HgO}$.

II.2.1.2. Polarisation stationnaire point par point

C'est une méthode quantitative, connue depuis longtemps. Elle apporte des renseignements sur l'activité électrocatalytique d'un matériau d'électrode ainsi que le mécanisme réactionnel à travers la courbe de polarisation stationnaire. Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel bien déterminé et enregistrer les variations de l'intensité du courant au cours du temps jusqu'à ce que sa valeur se stabilise. L'intensité du courant est supposée stable lorsque sa valeur varie de moins de 1% par heure. L'ensemble de points courant-tension (I, E) constituent la courbe de polarisation stationnaire.

II.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

a) Principe

Comme une résistance, l'impédance est la mesure de la capacité d'un système à résister au flux d'un courant électrique. Par contre, contrairement à la résistance, elle n'est pas limitée par certaines propriétés. L'impédance est normalement mesurée en appliquant un potentiel alternatif (ac) à une cellule électrochimique et en mesurant le courant qui traverse la cellule. Le potentiel d'excitation est sinusoïdal. La réponse à ce signal est donc un signal de courant alternatif. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire, le courant obtenu en réponse à un potentiel sinusoïdal va être une sinusoïde de même fréquence, mais avec un décalage de phase.

De la façon la 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:

$$U = Z \cdot I \quad (II.2)$$

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

$$Z = Re(Z) + j \cdot Im(Z) \quad (II.3)$$

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

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

$$U(\omega) = U_0(\omega) + e^{(j\omega t)} \quad (II.4)$$

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

$$I(\omega) = I_0 \cdot e^{j\omega t + \varphi} \quad (II.5)$$

Où U_0 et I_0 sont les amplitudes des signaux en tension et en courant respectivement, ω est la pulsation du signal, t le temps, φ le déphasage entre le signal de sortie et celui d'entrée. $Z(\omega)$, l'impédance complexe, peut être écrite selon:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \cdot e^{j\omega t}}{I_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}} = |Z| \cdot e^{-j\varphi} \quad (II.6)$$

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

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(\omega)\vec{i} + \text{Im}(\omega)\vec{j} \quad (II.7)$$

On utilise ainsi la représentation de Fresnel dont un exemple est donné sur la figure II.2.

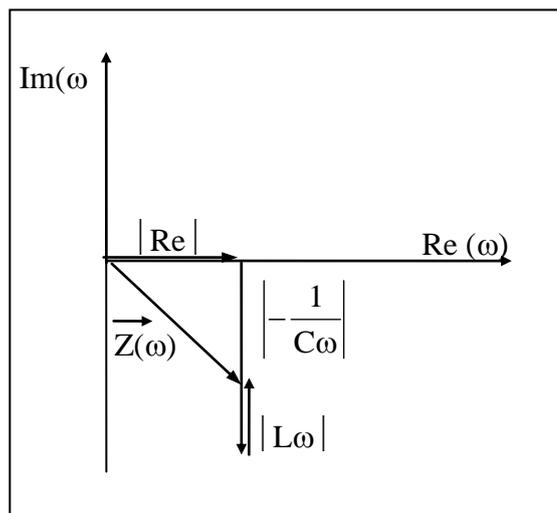


Fig. II.2: Représentation des vecteurs de Fresnel dans le plan complexe

L'expression de l'impédance donnée en équation II.7 nous montre clairement qu'à une pulsation ω donnée, correspond une valeur de l'impédance. La spectroscopie d'impédance complexe consiste à envoyer sur le matériau à étudier une succession de signaux sinusoïdaux de fréquences différentes. Sachant que:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (II.8)$$

Où f est la fréquence du signal et ω sa pulsation, on trace, pour chaque fréquence, et sur un même graphe, les extrémités des vecteurs d'impédance complexe obtenus.

En pratique, les impédances des systèmes électrochimiques sont, par convention, représentées avec la partie imaginaire négative orientée dans le sens positif de l'axe des ordonnées, parce que le comportement capacitif de ces systèmes est souvent dominant. Cette représentation est connue sous le nom du "Plan de Nyquist".

b) Allure des réponses en fréquence

De nombreux travaux [5, 6] ont montré que le comportement le plus courant de plusieurs matériaux s'apparentait à celui des diélectriques. C'est ce phénomène qui permet de comprendre l'allure la plus fréquente des spectres d'impédance complexe.

Un diélectrique se caractérise électriquement par l'association en parallèle d'une résistance et d'une capacité, que nous noterons $R//C$. Un tel système est défini par, sa résistance R , sa capacité C et sa fréquence propre d'oscillation f_0 à laquelle est associé la pulsation propre ω_0 . La figure II.3 représente le spectre d'impédance et le schéma électrique équivalent d'un tel système monté en série avec une résistance pure.

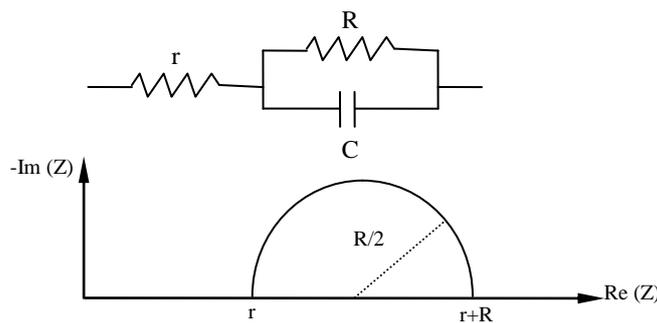


Fig. II. 3. Spectre d'impédance et *circuit équivalent d'un diélectrique $R //C$ branché en série avec une résistance.*

L'impédance de ce diélectrique s'écrit:

$$Z = r + \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (\text{II. 9})$$

Le vecteur complexe de cette impédance dans le plan complexe s'écrit alors:

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

où:

$$\text{Re}(\omega) = \left[r + \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \right] \quad (\text{II. 11})$$

$$\text{Im}(\omega) = \left[\frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \right] \quad (\text{II. 12})$$

A partir de cette équation, il est possible d'exprimer $\text{Im}(\omega)$ en fonction de $\text{Re}(\omega)$. On obtient alors:

$$\left[(\text{Re}(\omega) - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + [\text{Im}(\omega)]^2 = \left[\frac{r}{2} \right]^2 \quad (\text{II. 13})$$

Cette expression est l'équation mathématique d'un cercle de centre $(r + \frac{R}{2})$, et de rayon $\frac{R}{2}$. Pour obtenir cette équation, on part de l'expression de l'impédance d'un diélectrique (formule II.1) qui contient une résistance et une capacité. En outre, le plan de représentation utilisé est tel que si l'axe des réels représente la partie résistive d'une impédance, l'axe des imaginaires en représente la partie capacitive (valeur négative) et selfique (valeur positive).

Donc, un diélectrique de type R//C est caractérisé par un spectre d'impédance complexe présentant l'aspect d'un demi-cercle. Si l'on étudie deux diélectriques du type R//C branchés en série, le spectre obtenu peut présenter plusieurs boucles, à la condition que les pulsations propres liées à chaque diélectrique soient suffisamment distinctes l'une de l'autre.

Pratiquement, quand $\omega_{01} > 30 \cdot \omega_{02}$, les deux demi-cercles correspondants sont séparés. On peut alors écrire l'impédance de ce système selon, par exemple:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{\left[1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_{01}} \right) \right]} + \frac{Z_3 - Z_2}{\left[1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_{02}} \right) \right]} \quad (\text{II. 14})$$

La figure II.3 représente un spectre correspondant à un tel système.

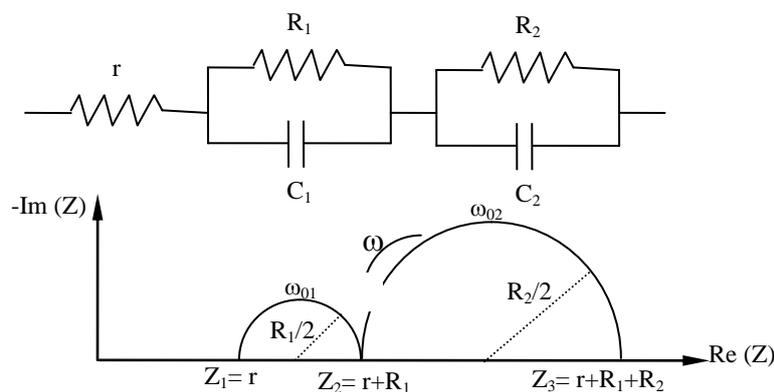


Fig. II: 4. Spectre d'impédance théorique dans le cas de deux diélectriques branchés en série avec une résistance et telle que $\omega_{01} > 30 \omega_{02}$.

Les systèmes électrochimiques sont habituellement analysés dans un intervalle très large des valeurs de la fréquence du signal, s'étendant sur 12 décades (à partir de 10 MHz jusqu'au dessous de 10 μ Hz). Le diagramme d'impédance obtenu peut être constitué d'un nombre de boucles, ayant en général la forme d'un demi-cercle, correspondant aux différents processus mis en jeu. Les phénomènes de conduction dans l'électrolyte sont observés dans la région haute-fréquence (HF), tandis que ceux relatifs aux processus d'électrode (transfert de charge, adsorption, diffusion...) apparaissent dans la région moyenne et basse-fréquence (BF).

c) Conditions de mesures

Tout d'abord, les électrodes ont été préparées de la même façon que pour les mesures électrochimiques classiques décrites ci-dessous. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un Autolab 300. Les voltammogrammes caractéristiques des électrodes sont tout d'abord enregistrés en milieu NaOH (0,5 M) saturé en azote. Puis, les mesures d'impédance sont réalisées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 20 mHz, en fonction du potentiel appliqué, dans le domaine s'étendant entre 0,2 à - 0,9 V /Hg-HgO, par pas de 0,2 V en appliquant une amplitude du signal alternatif de 5 mV. Il s'agit de la zone de potentiel qui correspond à l'activité du matériau d'électrode.

Les mesures d'impédance ont également été réalisées pour l'étude de la réaction de réduction d'oxygène. Pour cela, cette réaction est tout d'abord étudiée sur les électrocatalyseurs considérés à différentes vitesses de rotations ω en fixant le potentiel imposé. Ensuite, toujours sous rotation de l'électrode, la vitesse est fixée à 2500 tr/min, les mesures d'impédance sont réalisées dans la même gamme de fréquence que précédemment, en fonction des potentiels appliqués.

II.2.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.2.1. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont réalisés dans une cellule à trois électrodes. Elle se compose d'une électrode de travail d'électrocatalyseur étudié, d'une électrode de référence dont le potentiel électrochimique est fixe et connu et d'une électrode auxiliaire (appelée contre électrode) constituée d'une feuille de platine. A ces trois électrodes est ajouté un système d'entrée et de sortie des gaz afin de travailler en atmosphère contrôlée. La description

schématique de la cellule utilisée est présentée dans la figure II.5. Sur cette figure l'électrode de travail est une électrode tournante à disque dont l'extrémité est munie d'un embout de carbone vitreux, orienté vers le bas (substrat) sur lequel est déposée la couche d'électrocatalyseur.

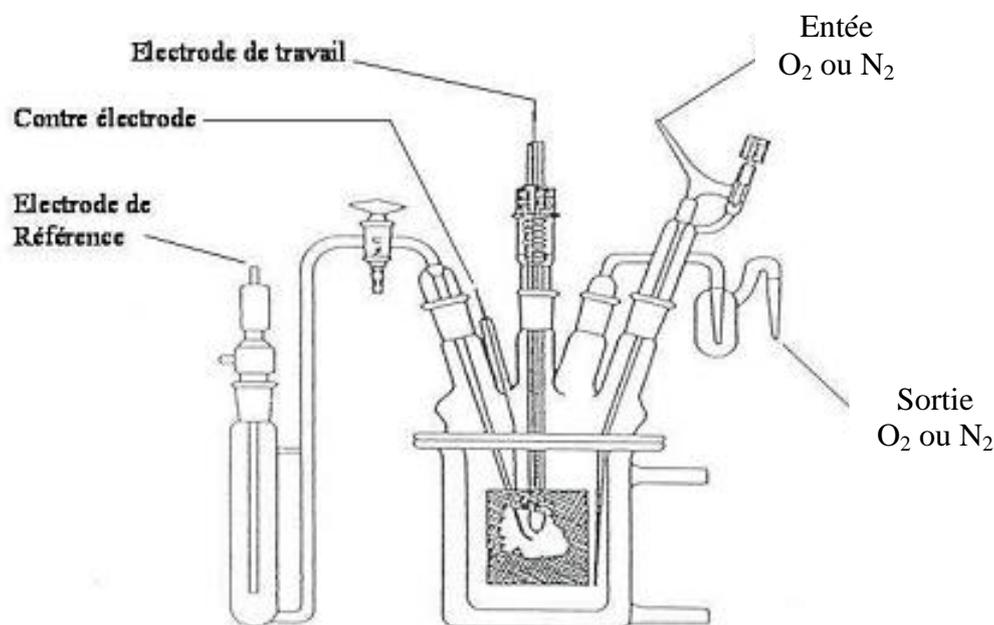


Figure II.5: Représentation schématique de la cellule à trois électrodes utilisée lors de l'étude électrochimique.

L'électrode de référence est une électrode Hg-HgO remplie d'un électrolyte alcalin de soude (0,5M) identique à celui de la cellule électrochimique. Dans ces conditions, aucune correction due aux tensions de jonction n'est nécessaire.

II.2.2.2. Electrode tournante à disque (ETD)

La réaction de réduction du dioxygène est étudiée grâce à une électrode tournante à disque. L'embout de téflon est vissé à l'extrémité d'une électrode dont la partie supérieure est munie d'un moteur relié à un contrôleur permettant de fixer la vitesse de rotation de l'axe de l'électrode. Cette méthode hydrodynamique (convection forcée) va permettre un écoulement forcé de la solution électrolytique depuis le cœur jusqu'à la surface de l'électrode, comme représenté dans la figure II.6.

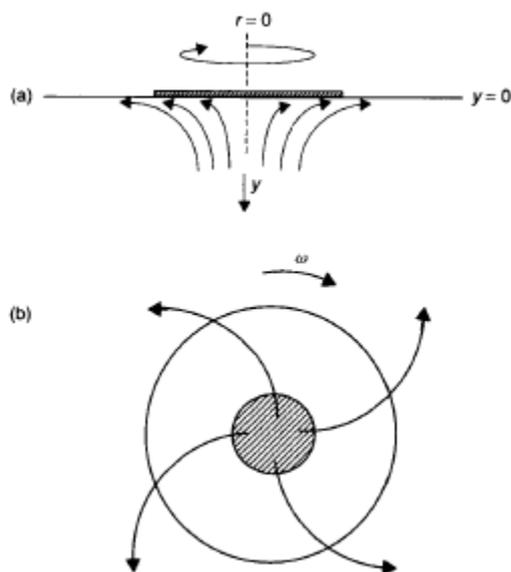


Figure II.6: Schéma de la convection de l'électrolyte sur l'électrode en rotation. Les flèches représentent les lignes de courant de l'électrolyte; a) vue de côté en coupe; b) vue de dessous.

Cette rotation permet une alimentation en continu de la surface de l'électrode en réactif par un écoulement selon la direction normale à la surface, ce qui induit une augmentation des densités de courant avec la vitesse de rotation de l'électrode. Par contre, lorsque les vitesses de rotation deviennent trop élevées, on passe d'un régime laminaire à un régime turbulent dont le traitement est beaucoup plus complexe. Mais, en l'absence de rotation de l'électrode de travail des problèmes de diffusion de réactifs, comme l'oxygène dans le cas de la réduction, vont alors se poser [7].

II.2.2.3. Equations régissant le comportement d'une électrode à disque tournant

Les systèmes convectifs comme l'électrode à disque tournant reposent sur la notion de couche diffuse: la convection est supposée maintenir uniforme la concentration de chaque espèce chimique au sein de la solution, ceci jusqu'à une distance δ_0 de l'électrode. La valeur de cette couche δ_0 dépend du système considéré.

En revanche, à l'intérieur de la couche ($0 \leq x \leq \delta_0$), il est possible d'admettre qu'aucun mouvement de convection n'a lieu et que le transport de matière résultant d'un gradient de concentration s'effectue uniquement par diffusion (Fig. II.7).

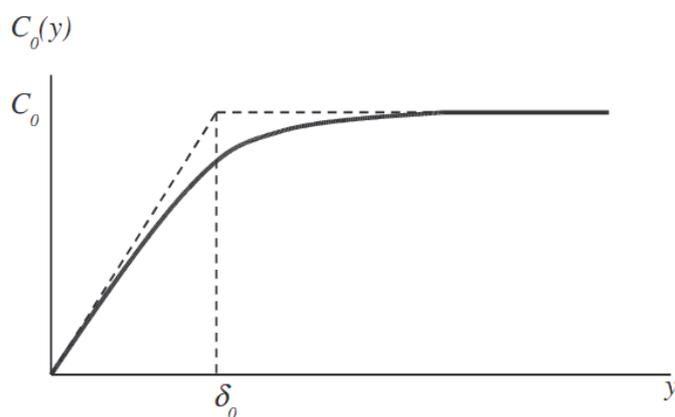


Figure II.7: Profil de concentration près d'une électrode tournante à disque.

Alors

$$I = I_d = 0,620 n F A C_{ox} D_{ox}^{3/2} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Cette équation, appelée équation de Levich, est valable pour une électrode tournante à disque lorsque le courant limite est imposé par le transfert de masse (courant limite de diffusion). Le courant est alors proportionnel à la concentration en réactif et à la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode ω . La figure. II.8 montre un exemple typique de la variation de la densité du courant limite de réduction d'oxygène sur une électrode en acier oxydable dans un milieu NaCl (0,5 M) à température ambiante en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation.

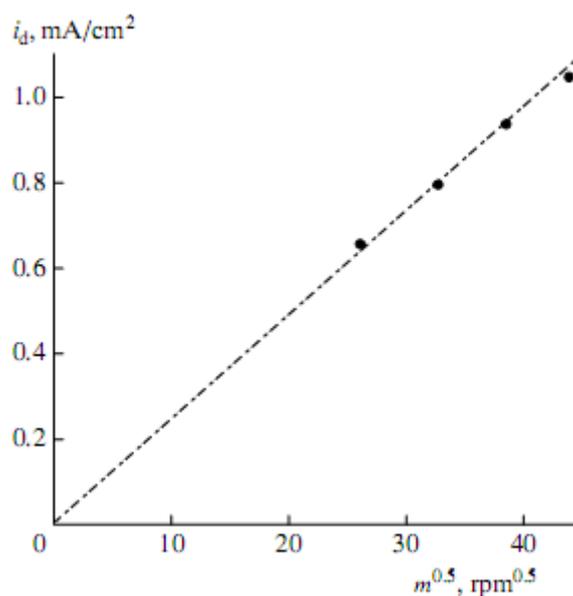


Fig. II.8: Variation du courant limite de réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de rotation m , de l'électrode en acier oxydable dans une solution NaCl (0,5 M) à 25° C [7].

II.2.2.4. Préparation des matériaux d'électrode

Dans un premier temps, la poudre de carbone (Vulcan XC-72) est traitée thermiquement dans un four à 400°C sous un flux d'azote (N₂), correspondant au traitement standard appliqué sur ce substrat, pour éliminer les différents composés ou impuretés qui pourraient être adsorbés (telle que l'eau, qui va s'adsorber au cours du temps de stockage).

Afin de préparer un matériau composite (oxyde + poudre de carbone), une encre catalytique est préparée selon le protocole suivant: 10 mg de poudre catalytique synthétisée (à 20% en masse d'oxyde) est mise en solution avec 1,250 ml d'eau Milli-Q et 0,5 ml d'une solution de Nafion[®] qui sert de liant (à 5% dans de l'éthanol). Puis le mélange est homogénéisé durant 1 heure dans un bain à ultrasons. Dans le cas de l'électrode à disque tournant (EDT) dont la surface est de 0.070 cm², 3 µl sont alors prélevés et déposés sur l'embout de carbone vitreux préalablement poli avec une pâte d'alumine. La phase aqueuse du dépôt est éliminée par évaporation lente sous un flux d'azote. Ce mode de préparation d'électrode permet d'obtenir une épaisseur de couche de diffusion inférieure à 1 µm [9]. Cela permet donc de dire que les effets dus à la diffusion dans le film de Nafion[®] peuvent être négligés. On signale que cette méthode a été utilisée pour la préparation de toutes nos électrodes à base de simple et double pérovskites.

II.2.2.5. Solution électrolytique

L'électrolyte support utilisé pour les mesures électrochimiques en cellule classique est une solution de soude NaOH (ultrapur, Merck) (0,5M), préparée avec de l'eau ultrapure à partir du système Milli-Q (Millipore) dont la résistivité est de 18 MΩ, préalablement dégazée avec de l'azote de qualité U puis saturée en dioxygène.

II.2.2.6. Tracé des voltammogrammes

Tout d'abord, l'électrode subit un traitement sous azote, c'est-à-dire que les voltammogrammes relatifs aux différents catalyseurs sont enregistrés en milieu basique NaOH (0,5 M) à une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹, à 25 °C sous un flux d'azote. Lors de l'étude de la réaction de réduction d'oxygène, l'électrolyte (NaOH 0,5 M) est saturé en dioxygène pendant 20 à 30 minutes, puis une vitesse de rotation est imposée à l'électrode (400, 900, 1225, 1600 et 2500 tours par minute). Un balayage en potentiel est alors réalisé à une vitesse de 5 mV.s⁻¹ dans le domaine allant de 0,1 V à -0,9 V/Hg-HgO.

Références (Chapitre II)

- 1) J.F. Le Page,
Catalyse de contact, ed.TechNip, Paris, 1978, 257
- 2) R. Nicholson, I. Schain,
Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- 3) A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochimie, Principes, méthodes et applications; Masson ed.
Paris, 1983. Chapitre 6.
- 4) P. Monk,
Fundamentals of Electroanalytical Chemistry, John Wiley and Sons, England, 2001.
- 5) K.S. Cole, R.H. Cole,
J. Chem. Phys., 9 (1941) 341.
- 6) E. Bauerle,
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 2657.
- 7) A.J. Bard, L.R. Faulkner,
Electrochemical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 8) K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, A.D. Davydov,
Russ. J. Electrochem., 4, 42 (2006) 370.
- 9) F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil,
J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 863.

Chapitre III

Synthèse et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de la simple pérovskite



SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAUX DE LA SIMPLE PEROVSKITE: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

III.1. Procédé d'élaboration de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (LSMO) par voie céramique

L'oxyde de lanthane La_2O_3 et les carbonates de manganèse MnCO_3 et de strontium SrCO_3 purs sont pesés en proportions adéquates et mis en suspension dans du n-hexane. Le mélange des poudres est broyé pendant une heure puis calciné à 1200°C sous air dans des nacelles en platine pendant 20 heures. Après broyage, la poudre obtenue est mise sous forme de pastilles par pressage dans un moule métallique sous une pression de 2 t/cm^2 . Ces pastilles sont ensuite calcinées à 1500°C pendant deux heures. Elles présentent une bonne tenue mécanique.

III.2. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX

L'analyse radiocristallographique relative à l'oxyde mixte a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Le résultat de l'analyse obtenu après traitement thermique est illustré dans la figure III.1. On note que ce diffractogramme est conforme avec ceux reportés dans la littérature [1, 2] et avec la fiche ICDD-01-089-0786 pour la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Une éventuelle existence d'une phase secondaire est exclue. Le tableau III.1 présente une comparaison entre les distances réticulaires calculées d_{exp} et celles de la littérature d_{lit} . Toutes les raies s'indexent dans le système rhomboédrique-hexagonal. L'erreur relative moyenne observée entre les valeurs de d_{exp} et d_{lit} est inférieure à 0,1 %.

Liang et al. [3] ont mis en évidence, lors de la synthèse, par coprécipitation des hydroxydes, de la série des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$), la présence d'une phase de SrMnO_3 dont la proportion augmente avec la teneur en Sr. Ils ont constaté que la formation d'un précurseur homogène est essentielle pour la préparation des oxydes et si un constituant métallique est séparé du précurseur, il sera détecté comme impureté présente dans l'oxyde préparé.

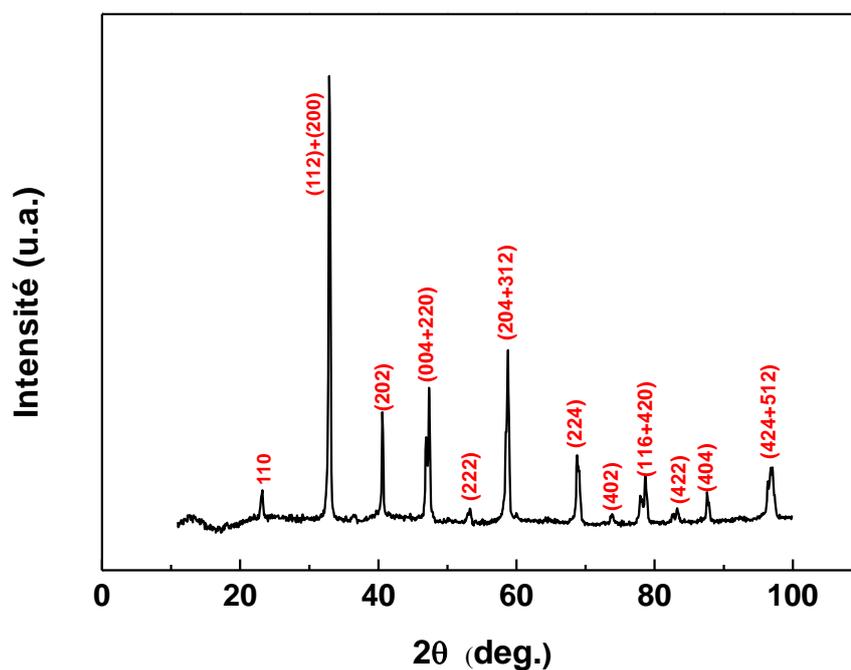


Fig. III. 1: Diffractogramme de $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ préparé par voie céramique et obtenu après deux heures de calcination à $1500^\circ C$.

Tableau III.1: Raies caractéristiques de $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ préparé par la voie céramique à $1500^\circ C/2h$.

2θ (degré)	d_{exp} (Å)	Intensité I/I_0 (%)	hkl	d_{lit} (JCPD-SICDD) 01-089-0786
23,093	3,8513	7,60	110	3,8484
32,736	2,7355	100	112	2,7334
32,887	2,7233	64,40	200	2,7212
40,444	2,2302	23,60	202	2,2284
46,750	1,9430	16,50	004	1,9415
47,197	1,9256	30,70	220	1,9242
53,074	1,7254	2,10	222	1,7241
53,176	1,7224	2,20	310	1,7210
58,337	1,5817	16,50	204	1,5805
58,624	1,5746	32,20	312	1,5734
68,613	1,3677	15,40	224	1,3667
68,916	1,3624	7,90	400	1,3606
73,724	1,2850	1,30	402	1,2840
77,788	1,2277	5,80	116	1,2268
78,538	1,2179	7,40	420	1,2169
83,107	1,1621	3,30	422	1,1612
87,470	1,1151	6,50	404	1,1142
96,667	1,0319	7,8	424	1,0311
96,914	1,0299	7,6	512	1,0291

III.3. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB

La simple pérovskite en poudre $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ a été examinée au microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL-JSM-5600LV. La micrographie de la figure III.2 montre en général des poudres présentant des grains de géométrie aléatoire. On constate que l'échantillon étudié est monophasé (agrandissement x5500). Ce point est par ailleurs confirmé par les résultats d'analyse aux rayons X (§ III.2.) qui révèlent uniquement les raies principales correspondant à la structure simple pérovskite. La taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 1 à 2 μm . Il est intéressant de rappeler que la morphologie des oxydes dépend énormément de la méthode de préparation. En effet, Wang et al. [4], ont préparé le même oxyde par la voie hydrothermal à 240° C. Les cristaux obtenus ont la forme cubique et leur dimension varie entre 2 et 5 μm . Très récemment Jim et al. [5] ont pu obtenir des cristaux de grande taille, de l'ordre de 3 à 5 μm en préparant la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ par la méthode de co-précipitation.

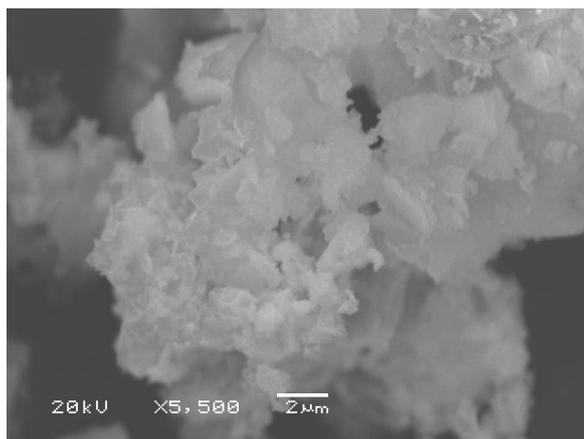


Fig. III. 2: Micrographie de l'oxyde mixte $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$.

III.4. Détermination des degrés d'oxydation du manganèse dans $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

Les propriétés physiques et catalytiques des simples pérovskites de formule ABO_3 sont intimement liées à l'état de valence du métal de transition B dans ces composés. Pour cela certains auteurs se sont intéressés aux analyses chimiques par iodométrie afin d'estimer les teneurs en B suivant leurs états de valence. Selon Verwey et al. [6], la conduction dans les oxydes mixtes contenant un ion de valence mixte est assurée par le saut électronique (hopping). L'accroissement de la conductivité ou l'abaissement de l'énergie d'activation de

conduction de ces oxydes, au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente suggère la présence d'une valence mixte dans des sites équivalents du réseau cristallin et l'existence d'un transfert électronique d'un cation Mn^{n+} à un cation $Mn^{(n+1)+}$ par sauts.

La détermination des degrés d'oxydation du manganèse dans les échantillons peut être effectuée par un dosage chimique ou électrochimique [7]. Dans le présent travail, la première méthode a été employée. Le principe de cette méthode consiste à mettre une quantité de 100 mg de l'oxyde dans un erlenmeyer fermé où règne une atmosphère neutre maintenue par circulation d'azote. On introduit ensuite de l'acide chlorhydrique concentré (12 N) à l'aide d'une burette, en agitant et en chauffant la solution à $60^\circ C$ jusqu'à ce que l'oxyde se dissolve totalement (Fig. III.3). La solution prend vers la fin une coloration jaune.

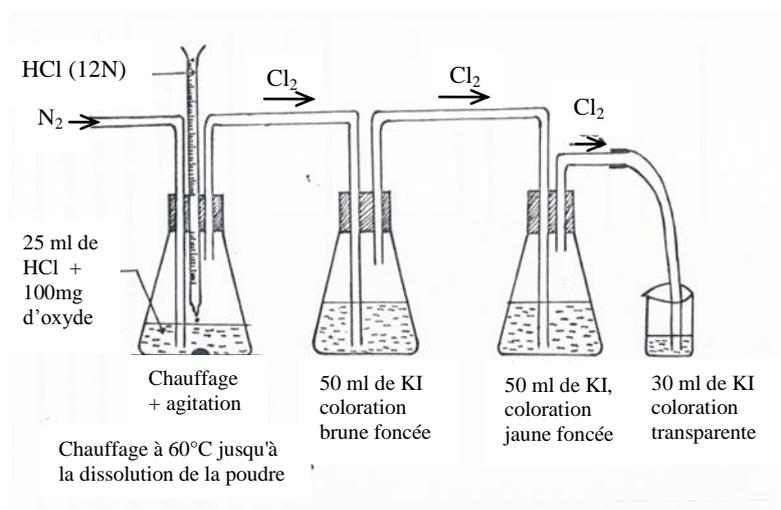
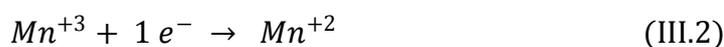


Fig. III.3: Dispositif expérimental utilisé pour l'analyse de l'état de valence du manganèse dans les manganites de lanthane $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$.

Les ions Cl^- réduisent les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} présents dans la pérovskite en Mn^{2+} selon les réactions suivantes:



Le chlore (Cl_2) dégagé est entraîné par le courant d'azote dans un tube de verre inerte vis à vis de Cl_2 et des vapeurs de HCl, et barbote dans une première solution d'iodure de potassium KI (0,02M). Une deuxième et une troisième solutions sont placées en série afin d'éviter toute perte de Cl_2 . Le chlore déplace l'ion I selon la réaction:



L'iode (I_2) formé est ensuite dosé par des thiosulfates de sodium $Na_2S_2O_3$ (10^{-2} M). La valeur moyenne du volume équivalent (1,85 ml), déterminée expérimentalement, des thiosulfates

ajoutés à un volume de 10 ml d'une solution d'iode permet de déterminer la quantité de I_2 formée dans le volume total de la solution de l'iode (180 ml). Les calculs permettent de connaître le nombre total de moles de I_2 qui est de:

$$n_{\text{I}_2} = 1,665 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

Le nombre de mole de Cl^- , n_{Cl^-} ayant réagi est égal à deux fois le nombre de mole de n_{I_2}

$$n_{\text{Cl}^-} = 1,665 \cdot 10^{-4} \times 2 = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

La quantité de moles de charges de Mn^{3+} et Mn^{4+} transformée en Mn^{2+} est donnée par l'équation:

$$Q = \frac{m_{\text{Oxyde}}}{M_{\text{Oxyde}}} [(1-x) \cdot n_{\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}} + x \cdot n_{\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}}] = n_{\text{Cl}^-}$$

Tel que $n_{\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}}$ et $n_{\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}}$ sont, respectivement, les nombres de moles échangée lors de la réduction des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} en Mn^{2+} selon les réactions (III.2) et (III.3).

$$Q = \frac{m_{\text{Oxyde}}}{M_{\text{Oxyde}}} [(0,5 - 2\delta) + 2(0,5 + 2\delta)] = n(\text{Cl}^-) \quad (\text{III.5})$$

m_{Oxyde} : masse de l'oxyde dosé,

M_{Oxyde} : masse molaire de l'oxyde (216, 205 + 16 δ g/mole)

δ : écart à la stœchiométrie en oxygène.

On trouve que

$$\delta = -0,0317$$

Si on considère que la formule de notre oxyde est $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Mn}^{3+}_{1-x} \text{Mn}^{4+}_x) \text{O}_{3-\delta}$, la relation entre x et δ sera: $x = 2\delta + 0,5$

Ainsi, l'oxyde LSMO préparé présentant la formule chimique suivante $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Mn}^{3+}_{0,563} \text{Mn}^{4+}_{0,437}) \text{O}_{2,968}$ est sous stœchiométrique.

En analysant l'oxyde LaMnO_3 préparé à différentes températures de calcination entre 1000 – 1350° C, Jonker et al. [8], ont remarqué que le taux de manganèse à l'état tétravalent diminue de 30 à 14 % au fur et à mesure que la température augmente. Cette évolution a été expliquée par une diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène dans les composés $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. En effet, afin de préserver l'électroneutralité dans l'oxyde, la diminution du rapport $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$ doit être accompagnée par une diminution de δ .

III.5. Détermination du pH de charge nulle (pHz)

Si on considère que les protons H^+ et les ions hydroxydes OH^- sont les ions déterminants de la composition superficielle d'un oxyde, deux paramètres interdépendants l'un de l'autre caractérisent la charge superficielle: le potentiel de charge nulle (PZC, potentiel of zero charge) qui correspond au pH pour lequel il n'y a pas de charge nette sur la surface (pHz, pH of zero charge). Ce dernier est le paramètre expérimental directement accessible étant directement lié aux propriétés acido-basiques de la surface [9]. Les changements du pHz avec la nature et la structure révèlent les modifications des sites actifs superficiels [10]. Donc le pHz et le potentiel PZC sont des propriétés intensives qui dépendent de la nature des sites actifs. Nous pouvons connaître la grandeur et le signe de la charge électrique d'une électrode en contact avec une solution. Dans le cas particulier où l'adsorption des ions OH^- est égale à celle des protons H^+ l'électrode est dite équilibrée.

Nous avons utilisé une méthode acido-basique qui permet de déterminer le point de charge nulle (potentiel Zéta) des particules de notre oxyde préparé par la voie céramique. Une quantité de 1g d'oxyde est mis en suspension dans 25 ml d'une solution aqueuse (0.004 M KOH et 0.4 M KCl). La suspension est dosée avec 0.1 M HCl. Pendant le titrage la solution de l'oxyde est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique et dégazée en utilisant un barbotage d'azote pour éviter la contamination de la solution par CO_2 présent dans l'air. La température du bain a été réglée à $25^\circ C$ grâce à un thermostat. La variation du pH en fonction du volume de titrant (HCl) a été suivie à l'aide d'un pHmètre digital. La valeur finale de chaque point de la courbe de titration a été enregistrée après la stabilisation de la lecture du pH.

La comparaison entre la courbe de titrage acido-basique à blanc (sans suspension d'oxyde) et celle de la solution contenant l'oxyde sous forme de poudre, obtenues dans les mêmes conditions permet de déterminer la charge totale q^\pm de la surface de l'oxyde. La protonation ou la déprotonation de cette surface se détermine par la formule suivante [11]:

$$q^\pm = \frac{F \cdot \Delta V \cdot C}{S \cdot m} \quad (\text{III. 6})$$

avec: F, constante de Faraday (96500 C);

ΔV : différence entre le volume de titrant avec et sans oxyde pour un même pH,

C: concentration du titrant HCl (0.1 M),

S: surface spécifique déterminée par la méthode BET ($S = 14 \text{ m}^2/\text{g}$ [12]),

m: masse de la poudre utilisée.

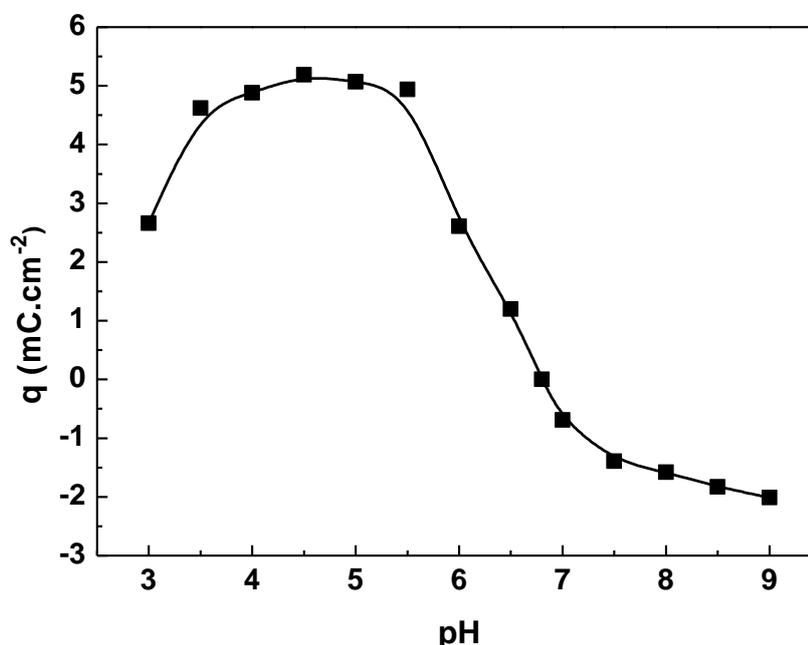


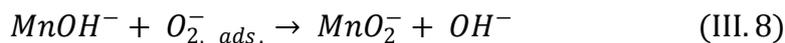
Fig. III. 4: Variation de la densité de charge superficielle de la poudre $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ en fonction du pH.

Nous remarquons sur la figure III.4 que la densité de charge superficielle s'annule pour un pH de 6.8 qui correspond au point de la charge nulle. Cette valeur est proche de celles obtenues par Goodenough et al. [11] pour la série des oxydes mixtes de structure pérovskite $Sr_{1-x}NbO_{3-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,3$). Il a constaté que le pHz varie en fonction de x. Il augmente de 5,6 pour $x = 0,05$ jusqu'à 6,2 lorsque $x = 0,3$.

La littérature donne des valeurs de pH de charge nulle pour les oxydes: $Pb_2Ru_2O_{7-y}$ (pHz = 10,74) [11], Co_3O_4 (pHz = 7,5) [13], MnO_2 (pHz = 2, 35) [14], Mn_2O_3 (pHz = 2, 45) et pour Mn_3O_4 (pHz = 2, 3) [14].

On note aussi sur la figure III.4, que pour des pH supérieurs à pHz = 6,8 (cas de notre électrolyte NaOH 0,5M, pH = 12,8) que la charge superficielle totale observée sur les particules de $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ est négative indiquant que les sites actifs de manganèse dans l'oxyde ont tendance à s'interagir avec les ions hydroxydes qui peuvent intervenir dans la réduction de l'oxygène moléculaire selon le processus suivant [15].





III. 6. Caractérisation électrochimique de la réduction d'oxygène O_2 sur $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

III.6.1. Comportement à l'équilibre

La tension à l'abandon du système électrochimique doit être déterminée préalablement avant d'effectuer l'étude sous polarisation. Pour cela la cellule électrochimique est systématiquement laissée se stabiliser pendant une nuit à la température ambiante avant d'entamer les mesures de caractérisation des phénomènes interfaciaux du système électrochimique au repos. Au cours de cette période, les variations lentes, de la tension à l'abandon ΔE de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence sont enregistrées. Il a été constaté que la valeur de cette grandeur n'est pas toujours reproductible dans les mêmes conditions expérimentales. Par conséquent, la valeur de ΔE obtenue ne peut pas être facilement liée à la teneur en oxygène dans l'électrolyte. Ce comportement est caractéristique des systèmes électrochimiques irréversibles (appelés aussi systèmes cinétiquement lents) dont la courbe de polarisation $I(E)$ montre une zone, autour du potentiel d'équilibre, où l'intensité du courant est pratiquement nulle. Même si la concentration en espèce électroactive (oxygène moléculaire dissous) varie, la tension d'électrode n'en répond pas de façon définie.

III. 6.2. Etude de la stabilité de l'oxyde par voltammétrie cyclique

L'ensemble des courbes de voltammétrie cyclique a été tracé avec la même vitesse de balayage de 20 mV/s, dans une solution de NaOH (0,5 M) saturée en azote. L'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ présente, après une nuit de séjour dans l'électrolyte, une tension à l'abandon stable entre 0 et -0,06 V /Hg-HgO. Des balayages répétitifs de 20 cycles ont été effectués dans une plage de potentiels (0,1; -0,9 V/Hg-HgO).

La figure III. 5 montre des voltammogrammes cycliques de l'électrode de surface géométrique de 0,071 cm². La reproductibilité des voltamogrammes obtenus indique la stabilité de cette électrode.

La courbe peut être étudiée selon le domaine de potentiel balayé:

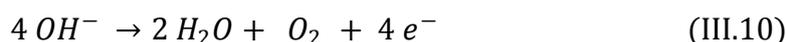
a) Potentiels cathodiques:

Aux potentiels négatifs moins élevés et avant le dégagement de l'hydrogène, la courbe montre deux épaulements le premier vers - 0,270 et le deuxième vers - 0,40 V/ Hg-HgO. Le premier épaulement qui apparaît souvent sous forme d'un pic large peut être affecté à une réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{3+} . Alors que pour le deuxième pic, il a été suggéré dans la littérature qu'il peut être attribué à une réduction des ions Mn^{3+} , produits de la première réaction électrochimique, en Mn^{2+} sous l'effet de la polarisation anodique [15].

b) Potentiels anodiques:

Au cours du balayage retour, il apparaît également en oxydation deux pics larges aux potentiels - 0,265 et - 0,04 V/ Hg-HgO. Ces pics sont probablement attribués aux phénomènes inverses c'est-à-dire, respectivement, à l'oxydation des cations Mn^{2+} en Mn^{3+} et des ions Mn^{3+} en Mn^{4+} .

Aux potentiels assez élevés et à partir d'un potentiel de - 0,01 V/Hg-HgO environ, une importante augmentation du courant est observée, en même temps, des bulles gazeuses se dégagent sur la surface de l'électrode de travail. Ce phénomène est attribué sans doute au dégagement de l'oxygène selon la réaction:



Aux potentiels plus négatifs et à partir d'environ - 0,75 V/ Hg-HgO, une augmentation du courant cathodique est à nouveau observée, ce processus est dû à la réduction de l'eau selon la réaction suivante:



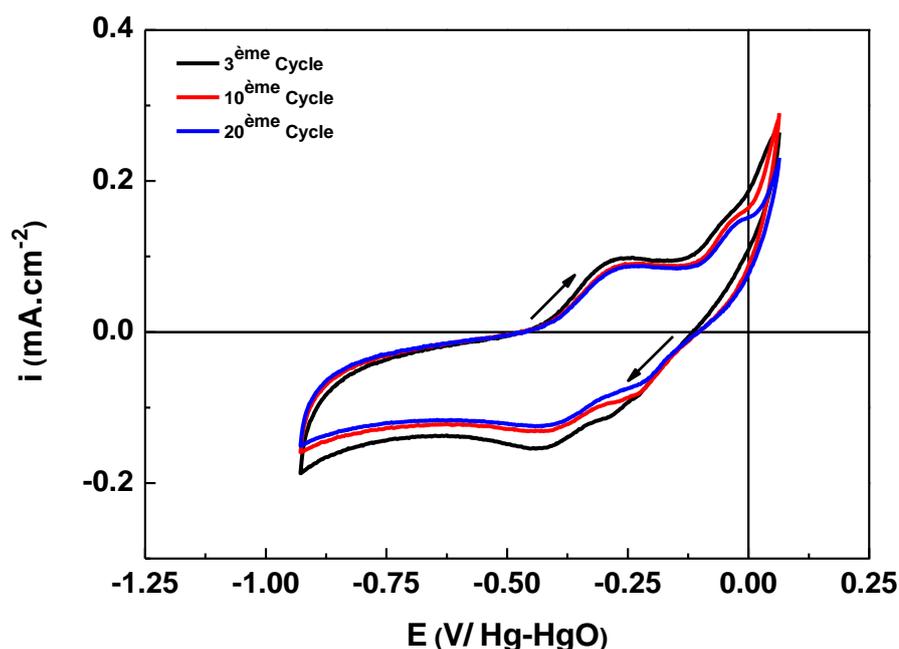


Fig. III. 5: Allure générale d'une courbe de la voltammétrie cyclique de l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ effectuée en milieu $NaOH$ ($0,5M$) à 20 mV/s sous azote.

III. 6.3. Etude du mécanisme de réduction par voltammétrie linéaire

Dans cette partie, nous allons vérifier le critère de Levich, en étudiant l'influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode sur le courant limite I_{lim} et calculer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire.

La courbe de réduction de l'oxygène (Fig. III.6) peut se décomposer en trois parties soient:

- Pour des faibles surtensions, des potentiels compris entre $-0,1$ et $-0,2\text{ V/Hg-HgO}$, les densités de courantes sont indépendantes du potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode, il s'agit du domaine **d'activation**;
- Pour des fortes surtensions, à des potentiels inférieurs à $-0,35\text{ V/Hg-HgO}$, les densités de courants varient avec la vitesse de rotation de l'électrode, mais pas avec le potentiel, ce qui se caractérise par un plateau; il s'agit du domaine de **transport de matière** (ou zone de **diffusion**);
- Entre ces deux domaines, se trouve la zone de **contrôle mixte**: activation – diffusion.

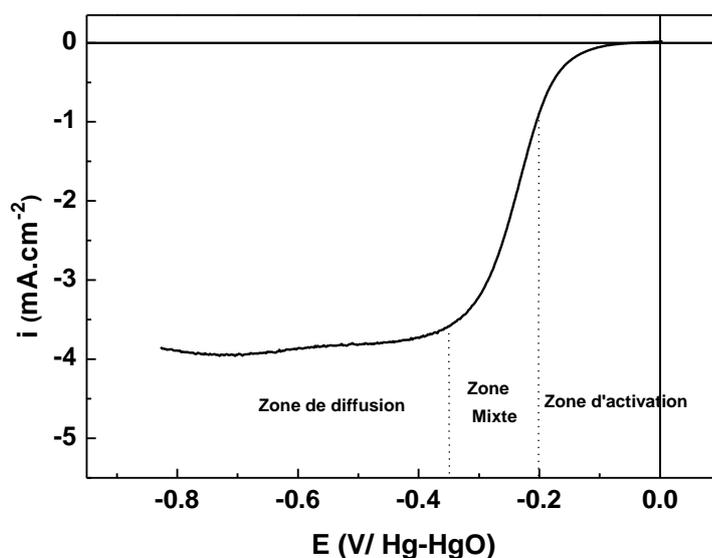


Fig. III. 6: Voltamogramme linéaire de réduction de l'oxygène sur l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ en milieu NaOH (0,5 M) saturé en oxygène, enregistré à 5 mV/s, à une vitesse de rotation de l'électrode $\omega = 2500$ tr/min à 25° C.

La figure III.7 rassemble les courbes potentiodynamiques obtenus à différentes vitesses de rotation ω variant de 400 jusqu'à 2500 tr/min. Pour situer l'activité électrochimique de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$, nous avons tracé également, dans les mêmes conditions, la courbe de polarisation de platine à 2500 tr/min. Nous remarquons que l'oxyde est moins performant que le platine, toutefois il présente une activité proche de ce dernier.

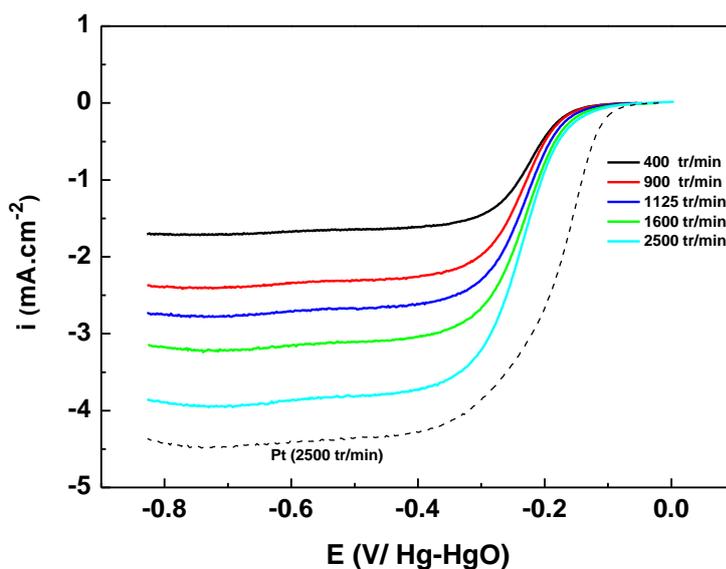


Fig. III. 7: Courbes potentiodynamiques de réduction de l'oxygène sur l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ en milieu NaOH (0,5M) saturé en oxygène, enregistrés à 5 mV/s, pour différentes vitesses de rotations à 25° C.

On observe que cette série de courbes possèdent une allure similaire et montrent des paliers correspondant à un courant limite cathodique qui commence à partir de -0.35 V/Hg-HgO. Seule la densité de courant correspondant au transport de masse d'oxygène moléculaire est influencée par la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Le palier obtenu est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène selon:



On remarque clairement, que les courants limites cathodiques augmentent au fur et à mesure que la vitesse de rotation ω de l'électrode augmente. Du fait de l'augmentation de ω , l'apport de l'oxygène moléculaire dissous à la surface augmente, ce qui a pour effet un accroissement de la densité de courant cathodique. L'ensemble des valeurs des courants limites cathodiques est représenté sur la figure III.8.

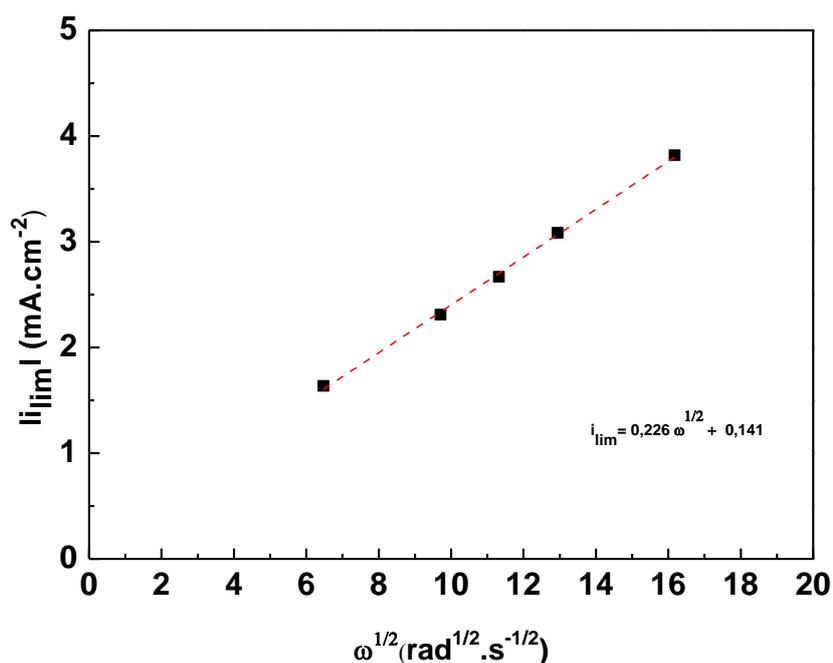


Fig. III. 8: Variation du courant limite de réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ en milieu NaOH (0,5M) saturé en oxygène, à 25°C.

Le tracé $I_{lim} = f(\omega^{1/2})$ (Fig.III.8) montre que le courant limite cathodique vérifie une relation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$, donc le critère de Levich est vérifié et par conséquent la réduction de l'oxygène en surface de l'électrode est limitée par le processus diffusionnel.

Le principe de la méthode de Koutecky-Levich, encore appelée méthode de Levich inverse consiste à porter en fonction de $\omega^{-1/2}$ les inverses des valeurs du courant ou de la densité de courant de réaction électrochimique, mesurées à tension d'électrode constante pour différentes valeurs de vitesse de rotation, puis à extrapoler la droite obtenue jusqu'à l'origine ($\omega^{-1/2} \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow \infty$) afin de déterminer la valeur du courant ou de la densité de courant de transfert de charges correspondant à la tension imposé.

En utilisant la relation de Koutecky-Levich [16], il est possible de déduire aussi le nombre d'électrons échangés (n) au cours de la réduction de l'oxygène dissous en solution. Pour un potentiel E et une vitesse de rotation de l'électrode ω donnés, la densité de courant cathodique est donnée par la relation:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n B \sqrt{\omega}} + \frac{1}{i_k} \quad (\text{III. 13})$$

Avec $B = 0.226 \text{ mA.cm}^{-2} \cdot \text{rad}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$

La représentation graphique de $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^{1/2}}\right)$ donne une droite, la pente de cette droite

$p = \frac{1}{n B}$ permet de déterminer la valeur moyenne du nombre d'électrons (n) échangés.

L'ordonnée à l'origine de cette droite représente l'inverse de la densité de courant cinétique

$\frac{1}{i_k}$.

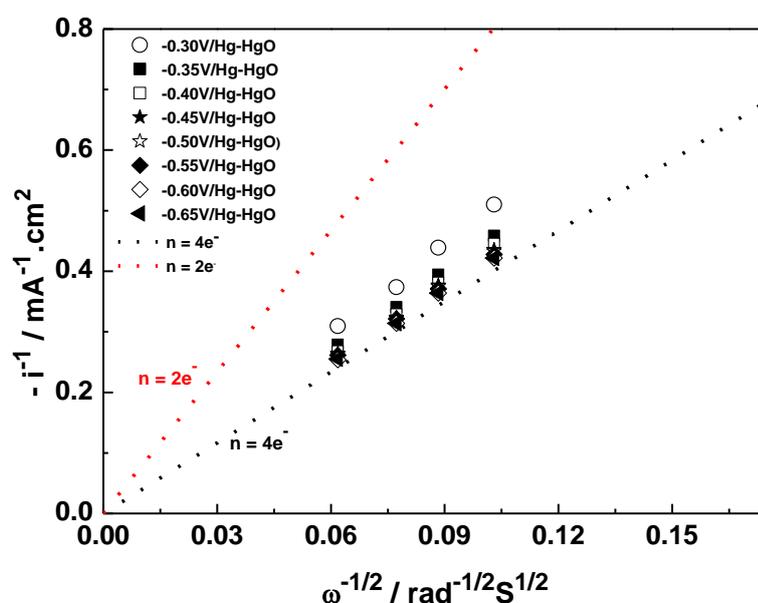


Fig. III. 9: Droites de Koutecky-Levich correspondant à la réduction de l'oxygène sur $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ en milieu $NaOH$ (0,5M) saturé en oxygène, à 25°C. Les droites en pointillées se rapportent à des pentes des droites théoriques de 2 et 4 électrons.

Sur la figure III.9 sont représentées les droites de Koutecky-Levich déduites des courbes des courbes voltammétriques de la figure III. 7 sur l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ pour différentes valeurs de potentiel situées dans la zone de diffusion où le courant limite de diffusion I_{lim} est observé pour différentes vitesses de rotations (400, 900, 1225, 1600 et 2500 tr/min). Donc grâce aux pentes des droites calculées, on peut déterminer le nombre moyen d'électrons échangés au cours de la réduction de l'oxygène. Il apparait clairement que le nombre d'électrons échangés expérimentalement pour notre électrode est de l'ordre de 4, Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Jin et al. lors de l'étude de la réduction de l'oxygène sur le composé $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ en milieu alcalin KOH 0,1M [5]. Ce comportement indique donc un mécanisme direct à $4e^-$ de la réduction de l'oxygène en eau. Les droites de Koutecky-Levich permettent aussi d'obtenir une autre information, qui est la valeur de la densité du courant cinétique, en effet l'ordonnée à l'origine des droites nous donnent directement la valeur de $\frac{1}{i_k}$.

Dans le but de voir si la vitesse de rotation de l'électrode a une influence sur l'activité de la simple pérovskite vis-à-vis du transfert de charge de la réduction de l'oxygène, les courbes de Tafel $\log(-i) = f(E)$ sont représentées sur la figure III. 10. Si l'on se place à un régime de transport la densité de courant cinétique de réduction i_k est alors liée à la surtension η par la relation de Tafel $\eta = a - b \log |i|$, avec a et b sont des constantes. La pente de Tafel b déterminée permet d'avoir des renseignements sur le mécanisme de la réaction de réduction. En effet, des valeurs de b plus faibles indiquent une cinétique de transfert de charge rapide.

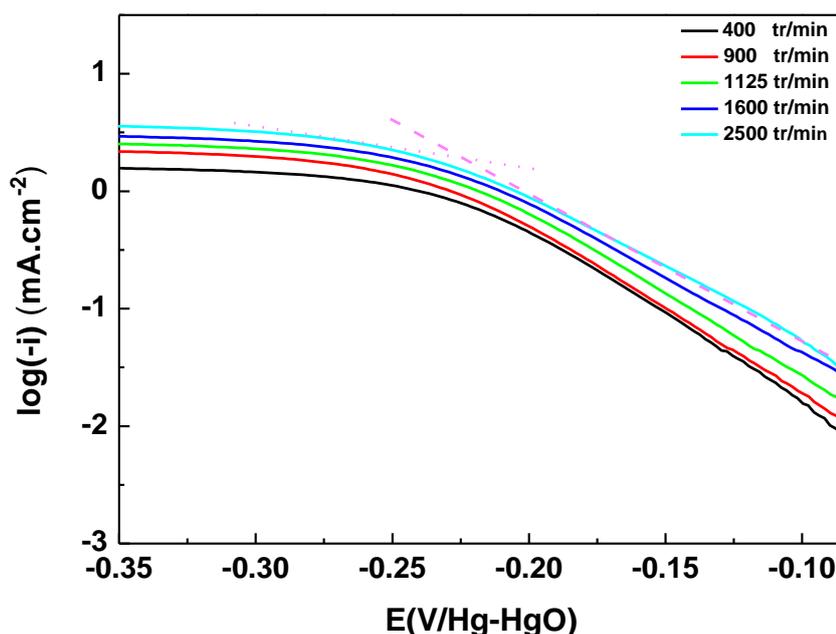


Fig.III. 10: Courbes de Tafel $\log(-i) = f(E)$ pour la réaction de réduction de l'oxygène sur $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ en milieu NaOH $0,5\text{M}$ saturé en oxygène, enregistrés à 5 mV/s , pour différentes vitesses de rotations à 25°C .

Sur la figure III.10, deux pentes distinctes apparaissent pour chaque courbe: un changement de pente entre la région d'activation ($-0,20\text{ V} < E < -0,1\text{ V}$) et l'intervalle ($-0,35\text{ V} < E < -0,25\text{ V}$). Cette modification de pente traduit la limitation de correction de transport de matière vers l'électrode pour des potentiels inférieurs à $-0,35\text{ V/Hg-HgO}$, d'où l'écart de densité de courant observé en fonction de la vitesse de rotation. Mais ceci ne modifie pas le mécanisme réactionnel de la réduction de l'oxygène. Les pentes de Tafel dans la région d'activation sont autour de 70 mV/dec . Cette valeur est supérieure à celle proposée dans la littérature par Matsumoto pour la série des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ préparée par la voie la voie céramique et qui est de l'ordre de 45 mV/dec [17].

III.6.4. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique

A partir de la courbe de la voltammétrie linéaire (Fig.III.11) obtenue en milieu NaOH ($0,5\text{ M}$) saturé en oxygène des potentiels ont été déterminés pour tracer les diagrammes d'impédance électrochimique. Effectivement la figure III. 12. présente l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la polarisation.

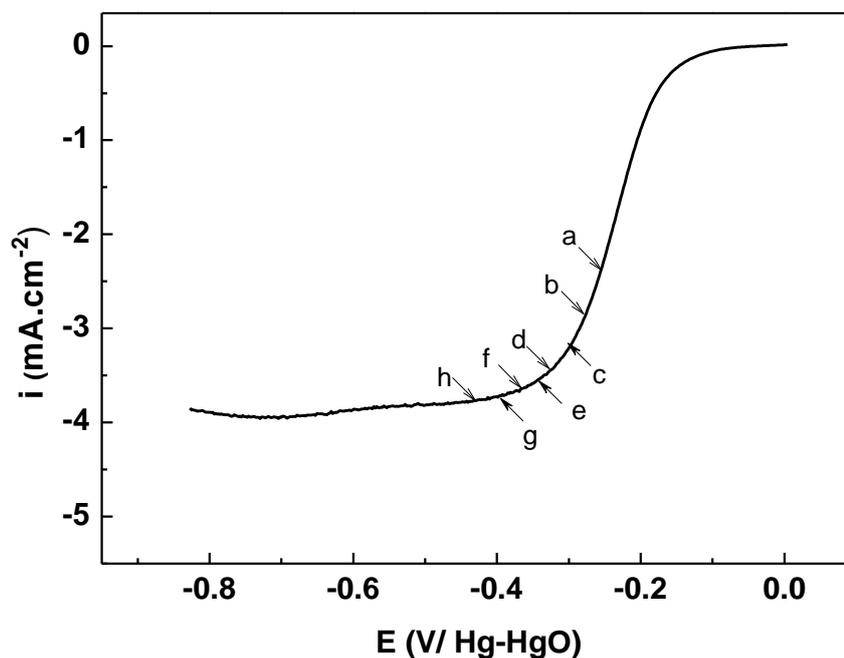
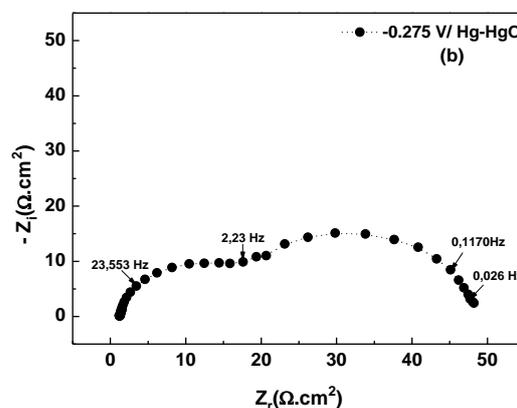
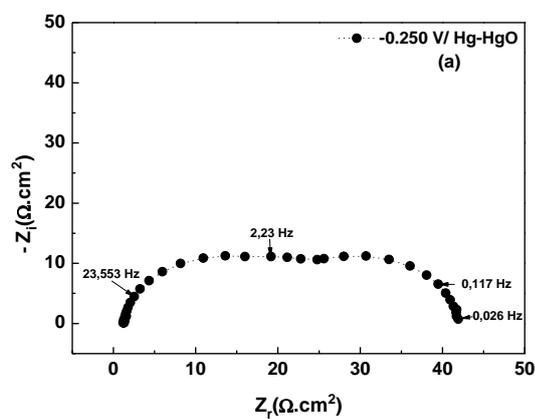
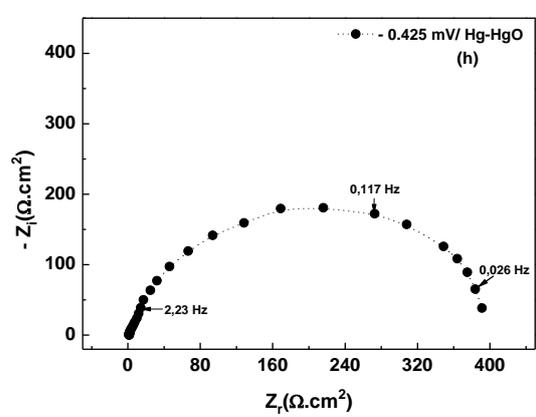
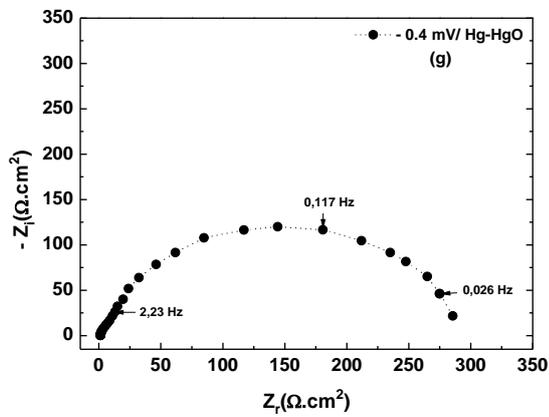
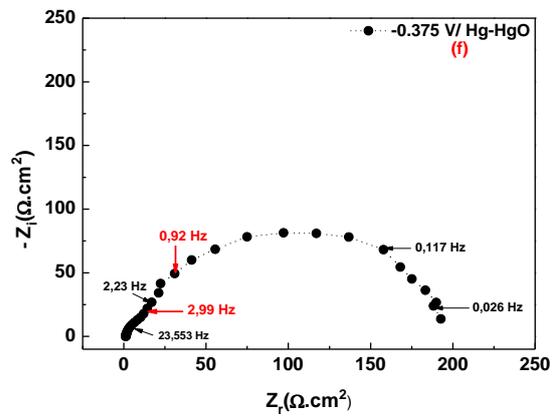
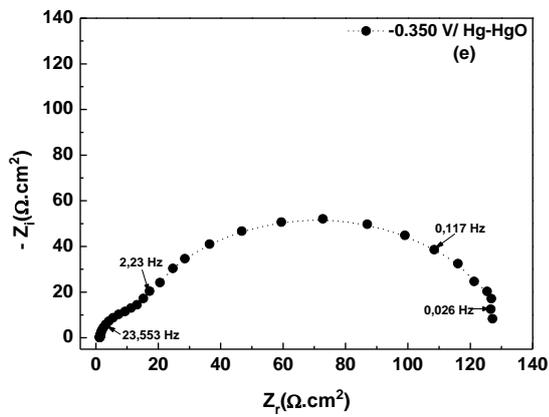
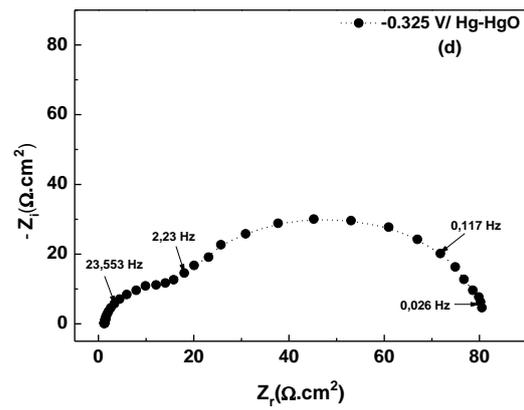
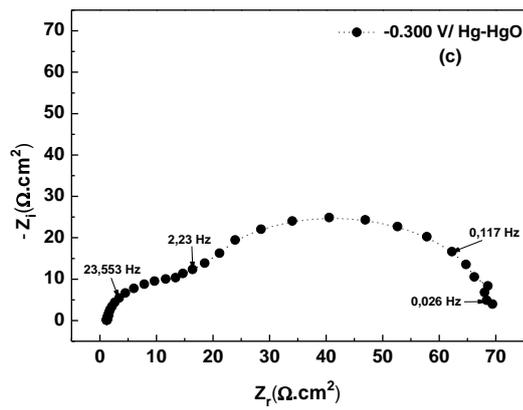


Fig. III. 11: Courbe de polarisation cathodique obtenue sur l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ dans une solution $NaOH$ ($0,5M$) saturée en O_2 à $25^\circ C$, tracée à $5 mV/s$ à une vitesse de rotation de $2500 tr/min$.

L'examen de la figure III.12 montre en général que les diagrammes d'impédance se composent de boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. La première boucle, observée aux hautes fréquences (HF), caractérise le transfert de charge des réactions de réduction de l'oxygène et la deuxième boucle obtenue aux basses fréquences (BF), correspond au processus de diffusion convective de l'espèce électroactive qui est l'oxygène sur une longueur d'une couche de diffusion finie [18].





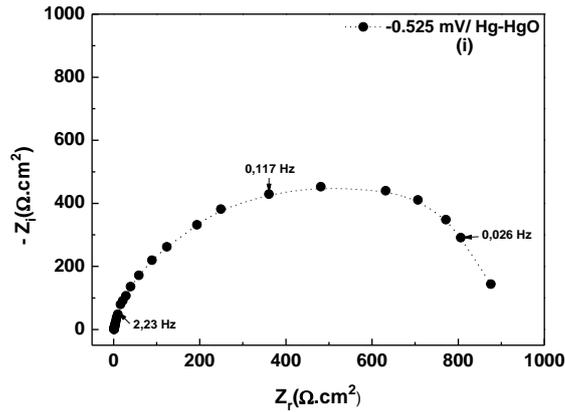


Fig. III. 12: Diagrammes d'impédance tracés à différents potentiels imposés à l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ en milieu $NaOH$ (0,5 M) saturé en O_2 à $25^\circ C$ et à une vitesse de rotation de 2500tr/min. a, b, c, d, e, f, g, h et i désignent les potentiels utilisés dans les courbes des impédances électrochimiques.

Signalons que le début de la seconde boucle peut être assimilé à une partie linéaire dont la pente est proche de 45° . L'impédance de diffusion Z_d de l'électrode due à ce processus de diffusion est donnée par l'expression:

$$Z_d = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega/\omega_d}}{\sqrt{j\omega/\omega_d}} \quad (III. 14)$$

Avec: $j = \sqrt{-1}$, ω est la fréquence (s^{-1}), ω_d , la fréquence de diffusion liée au coefficient de diffusion de l'oxygène moléculaire D_{O_2} ($m^2 \cdot s^{-1}$) par la relation:

$$\omega_d = \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}^2} \quad (III. 15)$$

où δ_{O_2} est l'épaisseur (m) de la couche limite de diffusion.

La résistance de diffusion R_d ($\Omega \cdot cm^2$) peut être exprimée par:

$$R_d = \frac{\delta_{O_2}^2}{FD_{O_2}} \left(\frac{dE}{d[C_{O_2}]_E} \right) \quad (III. 16)$$

F : constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$), $\frac{dE}{d[C_{O_2}]_E}$ est la pente de titration coulométrique de la courbe et C_{O_2} : concentration initiale de l'espèce diffusante (O_2) ($mol \cdot m^{-3}$).

A partir de l'équation (III.16), la résistance de diffusion s'exprime par:

$$R_d = \frac{1}{F\sqrt{D_{O_2}\omega_d}} \left(\frac{dE}{d[C_{O_2}]_E} \right) \quad (III. 17)$$

Et donc, R_d d'écrit sous la forme:

$$R_d = C^{te} \cdot \omega_d^{-1/2} \quad (III. 18)$$

Où

$$C^{te} = \frac{1}{F\sqrt{D_{O_2}}} \left(\frac{dE}{d[C_{O_2}]_E} \right) \quad (\text{III.19})$$

Dans notre cas, la représentation de R_d en fonction de $\omega^{-1/2}$, à partir du diagramme (f) de la figure III.12 vérifie la relation et donne en effet une droite dans ce domaine de fréquence (Fig. III.13), ce qui confirme que la deuxième boucle correspond bien à un processus diffusionnel de l'oxygène.

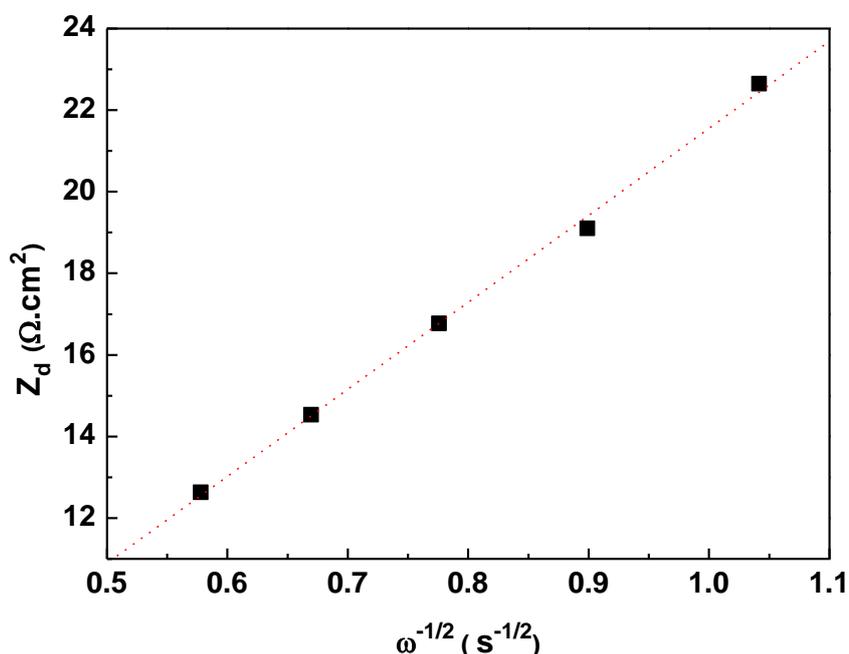


Fig. III.13: Variation de Z_d en fonction de $\omega^{-1/2}$ dans le domaine de fréquence de la partie linéaire (3 Hz - 0,92 Hz) du diagramme (f) de la figure III.12.

Il est important de noter qu'aux potentiels de polarisation moins cathodiques, le diamètre de l'arc de cercle qui caractérise la résistance de transfert de charge R_{tc} est plus grand que celui qui caractérise la résistance de diffusion R_d et donc la réduction d'oxygène, contrairement aux potentiels plus négatifs, est majoritairement gouverné par le processus de transfert de charge. L'évolution de R_{tc} , R_d ainsi que la résistance de polarisation globale R_{tot} en fonction du potentiel cathodique imposé E_{imp} est représenté sur la figure III.14.

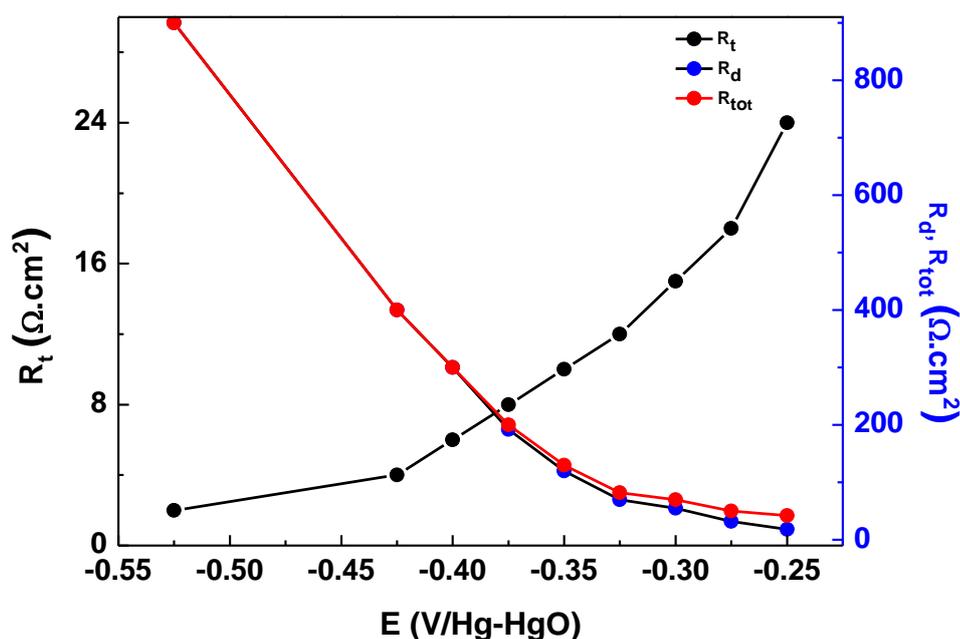


Fig. III.14: Variation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance de diffusion (R_d) et la résistance globale (R_{tot}) en fonction du potentiel imposé (E_{imp}) à l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ en milieu $NaOH$ 0,5M saturée en O_2 à $25^\circ C$ et à une vitesse de rotation de 2500 tr/min.

Nous observons que lorsque le potentiel cathodique se déplace vers des valeurs négatives, la résistance globale R_{tot} augmente et R_{tc} diminue de plus en plus indiquant un transfert de charge rapide, ce qui est en accord avec la relation de Tafel $\eta_c = a - b \log \frac{i}{i_0}$, où η_c (V) est la surtension cathodique et i ($A \cdot \text{cm}^{-2}$), la densité du courant. Alors que R_d augmente au fur et à mesure que le potentiel devient de plus en plus cathodique, en raison de l'existence d'un gradient de concentration ou l'approvisionnement en oxygène dissous à l'interface électrode-électrolyte devient de plus en plus difficile par diffusion.

Afin d'obtenir la résistance de l'électrolyte et de vérifier si éventuellement une évolution se produit en surface de l'électrode, nous avons zoomé la partie "hautes fréquences" (Fig.III.15) où l'intersection, aux HF de la première boucle avec l'axe des réels, nous fournit la résistance R_s de l'électrolyte. Nous constatons que cette dernière est quasiment constante (1- 1,5 Ω) et que la surface de l'électrode n'évolue pas avec les potentiels imposés.

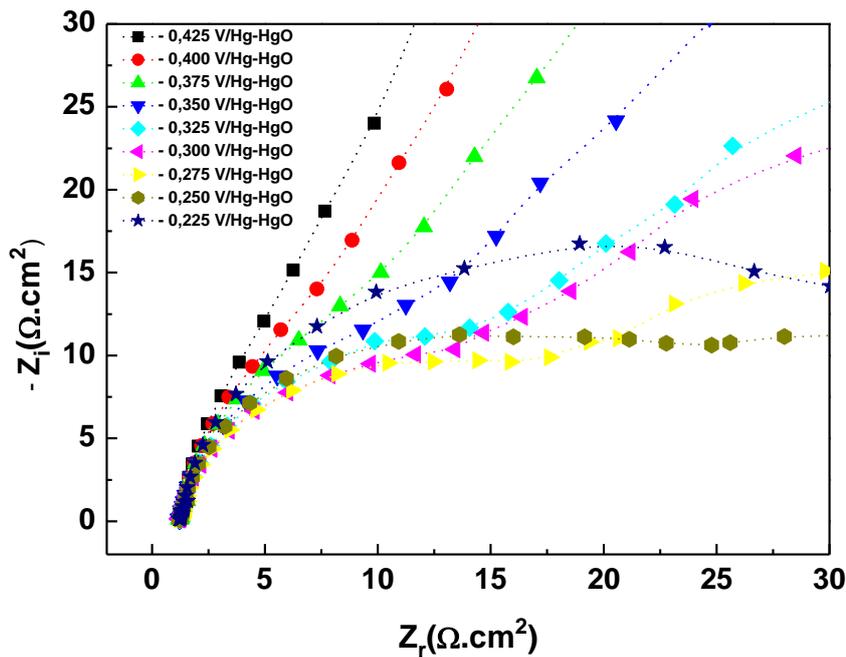


Fig. III. 15 : Diagrammes d'impédance tracés à différents potentiels effectués sur l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ à hautes fréquences en milieu $NaOH$ $0,5M$ saturé en oxygène à $25^\circ C$.

Les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface peuvent avoir de grandes conséquences sur la vitesse de la réduction de l'oxygène. En effet, elles conditionnent le débit de renouvellement de l'oxygène moléculaire au voisinage de l'interface électrode /électrolyte et agissent sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion de l'électrode de travail.

Les diagrammes de Nyquist correspondant à la réduction de l'oxygène obtenus à différentes vitesses de rotation et à un potentiel imposé de $-0,325$ V/Hg-HgO sont représentés sur la figure III.16. Nous remarquons que ces diagrammes présentent la même allure. Ils se composent, comme nous l'avons mentionné précédemment, de deux boucles capacitives. Une augmentation de la vitesse de rotation entraîne une diminution de l'impédance globale de l'électrode.

Il est à noter que contrairement à la résistance de transfert de charge R_{tc} qui varie très peu, la résistance de diffusion R_d diminue d'une manière très nette en raison de l'élévation de la densité du courant limite de réduction de l'oxygène (Fig.III.7). Ceci est en bon accord avec la loi de Levich (Fig. III. 8) où une vitesse de rotation rapide tend à réduire la couche de diffusion selon la relation:

$$\delta = 1,6 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (III.20)$$

et entraîne une diminution de sa résistance de diffusion R_d conformément à la relation citée précédemment et par conséquent, l'oxygène dissous dans la solution arrive aisément en surface de l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$.

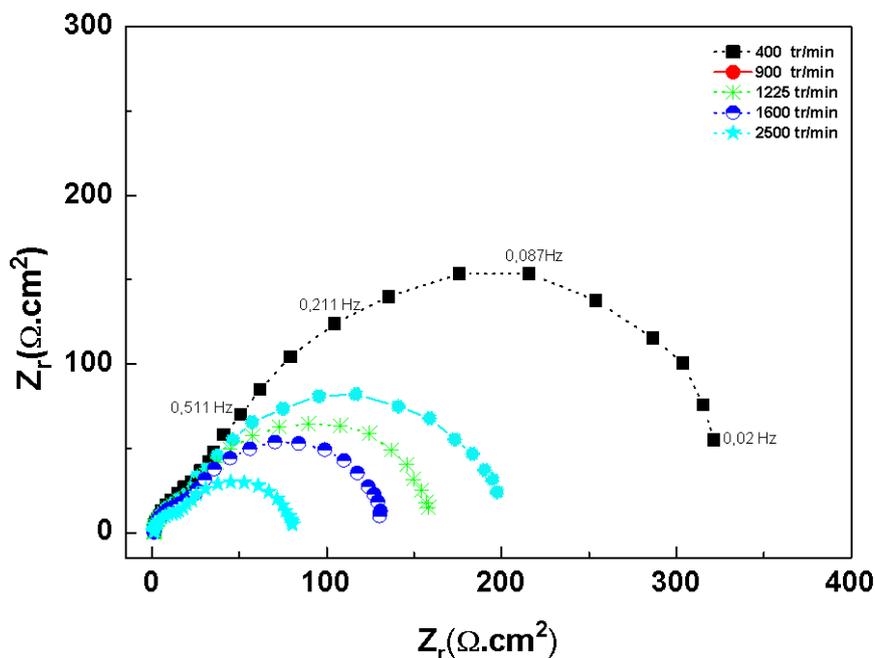


Fig. III. 16: Diagrammes d'impédance tracés sur l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ à différentes vitesses de rotation et à un potentiel imposé de $-0,325 \text{ V}/\text{Hg-HgO}$ en milieu NaOH ($0,5\text{M}$) saturé en oxygène à 25°C .

III.7. Conclusion

L'analyse radiocristallographique après un traitement thermique à 1500°C a montré l'obtention d'un composé $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ pur et cristallin de structure simple pérovskite qui se cristallise dans un système rhomboédrique-hexagonal. Le dosage chimique a permis de déterminer les degrés d'oxydation du manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} indiquant que cet oxyde est sous stœchiométrique. L'activité électrochimique de ce composé supporté sur le Vulcan (LSMO/C) vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire étudiée au moyen d'une électrode à disque tournant a confirmé que le nombre d'électrons échangés est de l'ordre 4 indiquant un processus de réduction direct. Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés pour différents potentiels montrent que le mécanisme de cette réaction est effectué selon deux étapes: un transfert de charge suivi d'un processus de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte.

Références (Chapitre III)

- 1) P.M. Woodward, T. Vogt, D.E. Cox, A. Arulraj, C.N.R. Rao, P. Karen, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3652.
- 2) L. Shi, H. Yang, S. Zhou, J. Zhao, L. He, S. Zhao, Y. Guo, L. Chen, *Solid State Comm.*, 150 (2010) 371.
- 3) J.J. Liang, H.S. Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2563.
- 4) D.Wang, R. Yu, H. Wang, M. Takano, S. Feng, W. Zheng, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112 (2004) S30.
- 5) C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, R. Yang, *J. Power sources*, 241 (2013) 225.
- 6) E.J.W. Verway, E.W. Gorter, F.C. Romeyn, *Z. Phys. Chim.*, 198 (1951) 6.
- 7) H.A. Laitinen, L.W. Burdett, *Anal. Chem.*, 23 (1951)1268.
- 8) G.H. Jonker, J.H. Van Santen, *Physica XVI* (1950) 337.
- 9) D. Furlong, D.E. Yates, T.W. Healy, "Electrodes of Conductive Metal Oxides", Part B, De.S. Trasatti, Elsevier (1981) 367.
- 10) S. Trasatti, *Journée d'études SEE, Paris, Juin 1986, p.9.*
- 11) J.B. Goodenough, R. Manoharan, M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2076.
- 12) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 237.
- 13) C. Pirovano, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984) 171.
- 14) A. Restovic, *Thèse de Doctorat, Strasbourg, 1992.*
- 15) R. Jund, J.F. Koenig, J. Brenet, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 83.
- 16) R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, Oxford, 1985.

- 17) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura,
J. Electroanal. Chem., 83 (1977) 237.
- 18) C. Deslouis, B. Tribollet,
Electrochim. Acta, 23 (1978) 935.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des doubles pérovskites Sr_2BMoO_6 (B = Fe, Co)

**SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES
DOUBLES PEROVSKITES $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1)**

Le but de travail consacré à ce chapitre est de présenter la synthèse, par réaction à l'état solide (voie céramique) et par voie citrate, l'analyse des propriétés physico-chimiques et l'étude du comportement électrochimique des composés double pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) en milieu alcalin et à température ambiante vis à vis de la réaction de réduction de l'oxygène. L'étude en fonction du taux de substitution du Fe par Co a été entreprise pour permettre de sélectionner les compositions présentant les meilleures performances électrocatalytiques vis à vis de cette réaction.

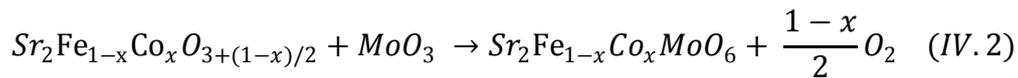
IV.1. Elaboration de $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ par voie céramique

La série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) a été préparée par réaction à l'état solide à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) en utilisant des réactifs $SrCO_3$ (Prolabo), $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ (Aldrich), CoO et MoO_3 (Fluka) d'une grande pureté (99 %). Un processus en deux étapes a été adopté afin d'éviter autant que possible la formation de l'impureté $SrMoO_4$ [1], phase observée lorsque les trois composés réactifs réagissent ensemble selon une seule étape [2]. Tout d'abord, des quantités stœchiométriques appropriées de $SrCO_3$, CoO et $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ ont été mélangées, bien broyées ensemble et calcinées sous air à $1000^\circ C$ pendant 10 heures pour obtenir les oxydes mixtes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xO_{3+(1-x)/2}$. Après un broyage d'homogénéisation, le mélange subit une deuxième calcination à $1000^\circ C$ pendant 10 heures. Cette première étape qui peut être décrite selon la réaction suivante:



permet d'éviter la formation de $SrMoO_4$ dans le produit final, car les composés MoO_3 et $SrCO_3$ ne sont pas mis en contact.

Dans la deuxième étape, les poudres obtenues ont été mélangées avec MoO_3 , bien broyées puis pressées à 4 bars pour obtenir des pastilles. Ces pastilles sont calcinées à $1150^\circ C$ sous une atmosphère réductrice de 95 % N_2 , 5 % H_2 avec un débit de 44,5 ml/min, pendant deux heures. Cette deuxième étape peut être décrite selon la réaction suivante:



Dans tous les cas, la vitesse de chauffe était de $20^\circ C / \text{min}$ de façon à limiter la période de temps pendant laquelle $SrMoO_4$ peut être facilement formé (entre $600^\circ C$ et $900^\circ C$). Enfin les poudres obtenues ont été refroidies lentement à $5^\circ C / \text{min}$ jusqu'à la température ambiante sous le même flux réducteur.

IV.2. Caractérisation des poudres synthétisées

IV.2.1. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX

Les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque SIEMENS D500 à l'IPCMS. Le rayonnement K_α d'une anticathode en Co dont la longueur d'onde est égale à 1.788 \AA a été utilisé. La figure IV.1 présente les spectres DRX des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ obtenus par voie céramique à différentes compositions.

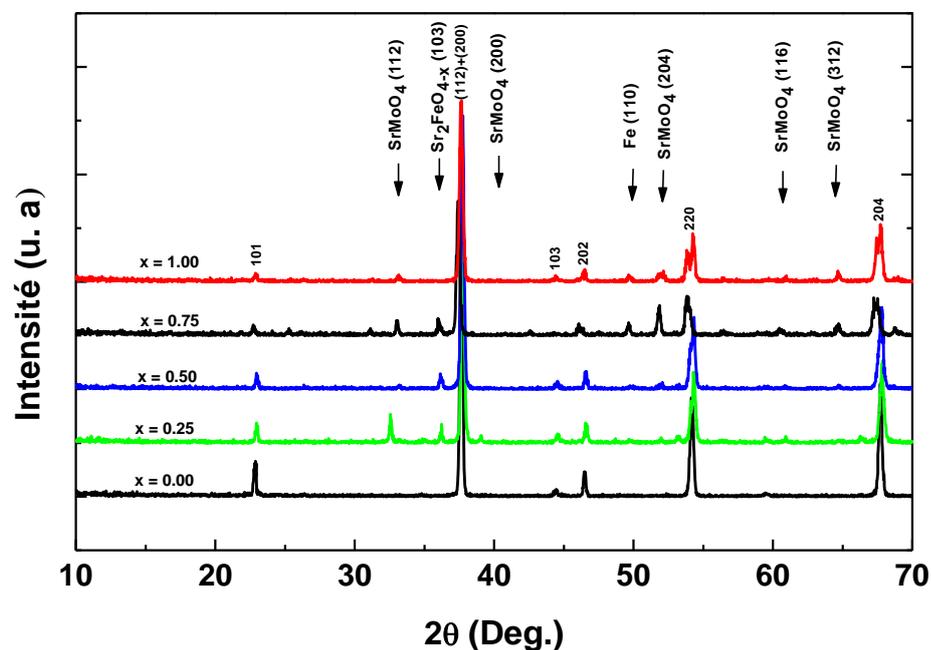


Fig. IV. 1: Diffractogrammes des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) préparées par voie céramique et obtenues après deux heures de calcination à $1150^\circ C$.

Ces diffractogrammes présentent des pics fins et intenses qui sont caractéristiques d'une structure bien cristallisée correspondant aux doubles pérovskites de symétrie tétragonale (groupe d'espace $I4/m$). Le dédoublement de certaines réflexions [(220) et (204)] est

caractéristique d'une distorsion tétragonale. L'analyse de l'ensemble des spectres est en bon accord avec les diffractogrammes des deux composés non substitués Sr_2FeMoO_6 (SFMO) et Sr_2CoMoO_6 (SFMO) rapportés, respectivement, dans la littérature [3, 4]. La présence d'une superstructure de réflexions (101) et (103) correspond à l'ordre Fe/Mo ou Co/Mo dans les sites B de la maille cristalline de la double pérovskite. Des faibles quantités de l'impureté $SrMoO_4$ ont été détectées dans tous les spectres et correspondent à la réflexion la plus intense (112) de cette phase. En effet, l'examen détaillé des données de diffraction des rayons X révèle que des réflexions faibles attribuées à $SrMoO_4$, Sr_2FeO_{4-x} et Fe apparaissent dans les échantillons dopés en Co. On note aussi que l'augmentation de la teneur de cobalt produit l'élargissement des pics de diffraction. Ces pics larges sont bien prononcés aux grands angles 2θ , suggérant que les échantillons riches en Co ont des cristallites de petites tailles [5]. Nous remarquons également que l'intensité de la réflexion de la superstructure (101) diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt, indiquant une augmentation de désordre Fe/Mo ou Co/Mo. Le désordre (appelé défaut d'anti-site) est évalué à partir du rapport entre l'intensité du pic de la superstructure et celles des pics les plus intenses de structure, c'est à dire le rapport entre les intensités du pic (101) (pic de superstructure) et la somme des intensités des pics (200) et (112). L'examen de la figure IV.2 montre que ce rapport $I(101)/[I(112) + I(200)]$ diminue presque linéairement lorsque x augmente. Ceci indique que l'ordre Fe/Mo est réduit et que le défaut d'anti-site augmente avec l'augmentation de la teneur en Co.

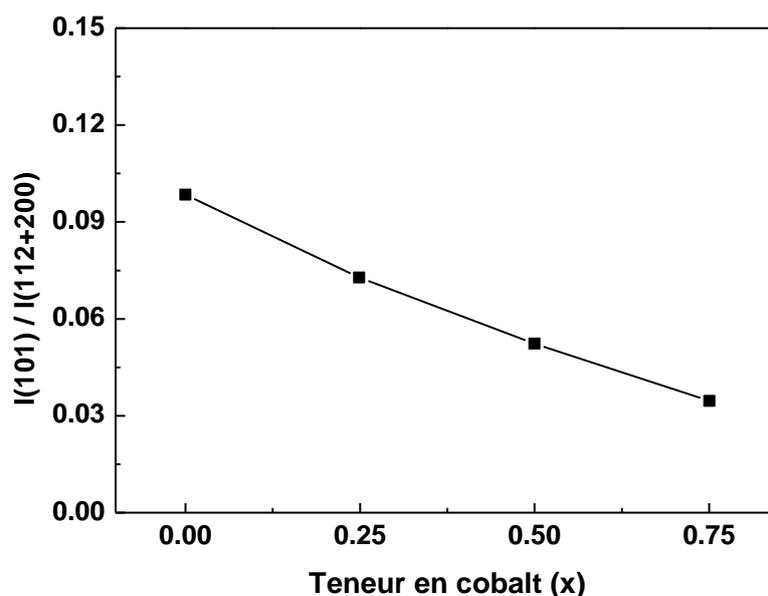


Fig. IV. 2: Variation du rapport $I(101) / [I(112) + I(200)]$ en fonction de la teneur en Co pour la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 0,75$).

IV.2.2. Mesures magnétiques

Nous avons jugé utile d'effectuer des mesures magnétiques afin d'examiner les performances magnétiques et d'évaluer le désordre résultant de la substitution du Fe par Co dans ces composés.

Les propriétés magnétiques des échantillons $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été étudiées par des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à basse température à l'aide d'un magnétomètre SQUID à l'IPCMS. La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à $T = 5$ K dans un champ maximum de 18 kOe est présentée sur la figure IV.3.

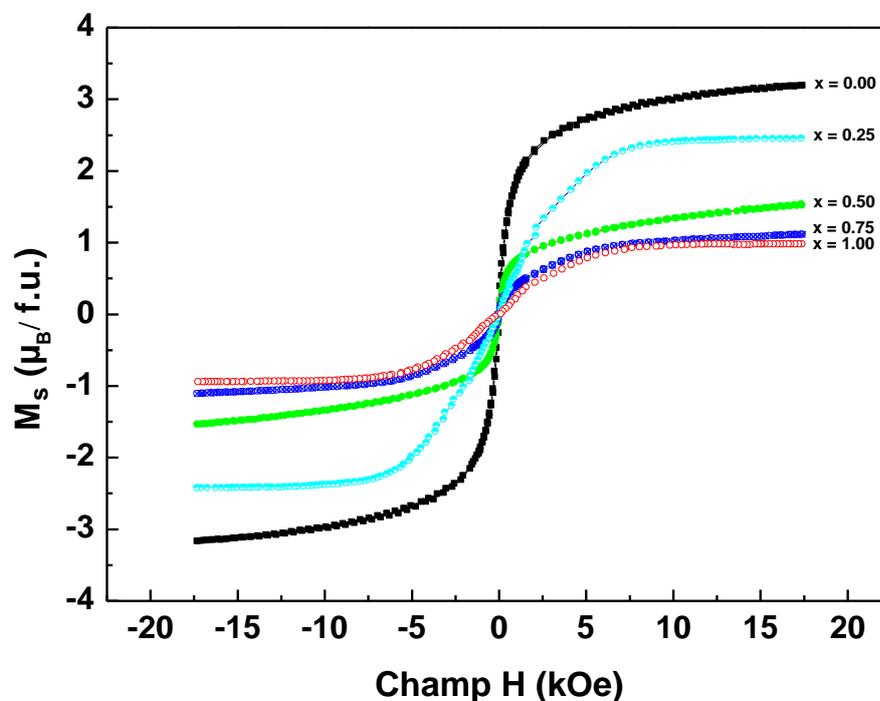


Fig. IV. 3: Evolution en fonction du champ appliqué de l'aimantation des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) à basse température (5K).

La forme des courbes, pour l'ensemble des échantillons, indique un caractère ferromagnétique qui est l'aptitude d'un composé à s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur H . Ces courbes montrent des moments de rémanence (M_r) et des champs coercitifs (H_c) faibles, ce qui indique que ces composés sont dits magnétiquement "doux". L'aimantation augmente rapidement avec les champs externes appliqués, puis devient constante et correspond à la

valeur de l'aimantation saturée M_s . L'aimantation à saturation est rapidement atteinte pour chaque composition x , à un champ magnétique qui n'est pas très fort. On note que les paramètres M_s et M_r , caractérisant la capacité d'un matériau à stocker une information, diminuent systématiquement avec l'augmentation du taux de Co (Tableau IV.1). Une valeur d'aimantation à saturation importante qui est de $3.3 \mu_B / u. f.$ pour le composé non substitué SFMO indique un degré d'ordre Fe/Mo supérieur à ceux des composés substitués. Cette valeur est inférieure au moment magnétique théorique qui est de $4 \mu_B / u. f.$ (issue du couplage antiferromagnétique entre le fer et le molybdène), indiquant un ordre Fe / Mo parfait. Dans la littérature, les valeurs de M_s relatives au composé non substitué SFMO sont généralement comprises entre $1,2 - 3,8 \mu_B$. Une telle diminution d'aimantation par rapport à la valeur théorique de $4 \mu_B$ peut être due à l'existence des parois d'antiphase [6,7], aux lacunes d'oxygène [8] et aux défauts d'anti-site (AS) [9-11]. Navarro et al. [9] montrent que les parois d'antiphase ne sont pas nombreuses et n'influencent pas d'une manière significative les propriétés magnétiques des échantillons. Ogale et al. [8], à l'aide d'une simulation de Monte-Carlo, a démontré qu'un déficit d'oxygène δ entraîne une diminution de l'aimantation à saturation. Blasco et al. [5] ont étudié l'effet de la substitution de Fe par Cr sur les propriétés structurales et magnétiques des composés Sr_2FeMoO_6 , ils ont montré une réduction importante de l'aimantation à saturation (M_s) et du moment de rémanence (M_r) avec l'augmentation du taux de substitution par Cr. Cette réduction est attribuée à la présence de désordre dans la structure et / ou de lacunes pour certains atomes. Par la suite, Sher et al. [12] ont observé un comportement semblable dans les composés $Sr_2Fe_{1-x}Mg_xMoO_6$, en substituant les ions de fer par les ions de magnésium. Pour le composé non substitué Sr_2FeMoO_6 , l'aimantation à saturation est de $3,4 \mu_B / u. f.$ alors que pour le composé substitué $Sr_2Fe_{0,4}Mg_{0,6}MoO_6$, elle diminue jusqu'à la valeur $1,5 \mu_B / u. f.$

Egalement, une réduction de M_s avec l'augmentation du taux de substitution a été observée lors de la substitution des ions Fe^{2+} par les ions Al^{3+} [13] et Ni^{2+} [14], où une diminution de M_s à faible température ($T = 5 K$) avec l'augmentation de la teneur en Al et Ni est attribuée à l'augmentation de désordre B /B'.

Tableau IV.1: Variation des valeurs des paramètres M_s et M_r en fonction de x .

x (taux de Co)	M_s ($\mu_B / u. f.$)	M_r ($\mu_B / u. f.$)
0	3,30	0,22
0,25	2,50	0,11
0,5	1,50	0,06
0,75	1,20	0,04
1	1,00	0,02

Afin de calculer la concentration des défauts d'anti-site (AS) dans les échantillons SFCMO à partir des courbes d'aimantation, nous avons appliqué la relation suivante:

$$M_s(x, AS) = (1 - 2 AS)(4 + x). \quad (IV.3)$$

Lorsque $AS = 0$ (absence désordre), l'aimantation à saturation (M_s) devrait théoriquement augmenter avec l'augmentation de x , la valeur idéale est de $4 \mu_B / f. u.$ pour $x = 0$ (SFMO). Toutefois, le moment mesuré diminue avec l'augmentation de x . Cette diminution peut être causée par les défauts d'anti-site et par d'autres effets tels que la présence de lacunes d'oxygène [8, 9]. Sur la figure. IV.4, nous avons montré l'évolution des défauts d'anti-site obtenu pour la série d'échantillons en fonction de x . En accord avec la tendance déjà observée à partir de la variation du rapport $I(101) / [I(112) + I(200)]$ en fonction du taux de substitution x , l'augmentation de la teneur en Co entraîne un désordre plus grand entre le Fe et le Mo dans la structure cristalline de la double pérovskite Sr_2FeMoO_6 . L'augmentation de AS peut conduire à une diminution de la conductivité électrique des échantillons de SFMO substitués, comme il a été signalé dans nos travaux précédents [15] et indiqué également dans la littérature [16].

Huang et al. [17] et Retuerto et al. [18] ont rapporté récemment que la double pérovskite Sr_2FeMoO_6 pure et ordonnée a été obtenue en utilisant la technique d'encapsulation sous des pressions partielles d'oxygène très faibles et la technique de la voie sol-gel à l'acide citrique, respectivement. La morphologie dont les grains homogènes et le degré d'ordre élevé de Fe/Mo de ces composés sont le résultat d'un mélange intime à l'échelle atomique des réactifs de départ. Plus récemment, des résultats similaires ont également été obtenus pour l'oxyde Sr_2FeMoO_6 préparé sous forme de poudres par la combustion d'un gel précurseur contenant le polyacrylamide [19] où un mélange cationique parfait a été établi à l'échelle atomique. Ainsi, les propriétés structurales, de transport, magnétique et électrochimique sont fortement dépendantes de la procédure de synthèse entreprise pour préparer ces composés.

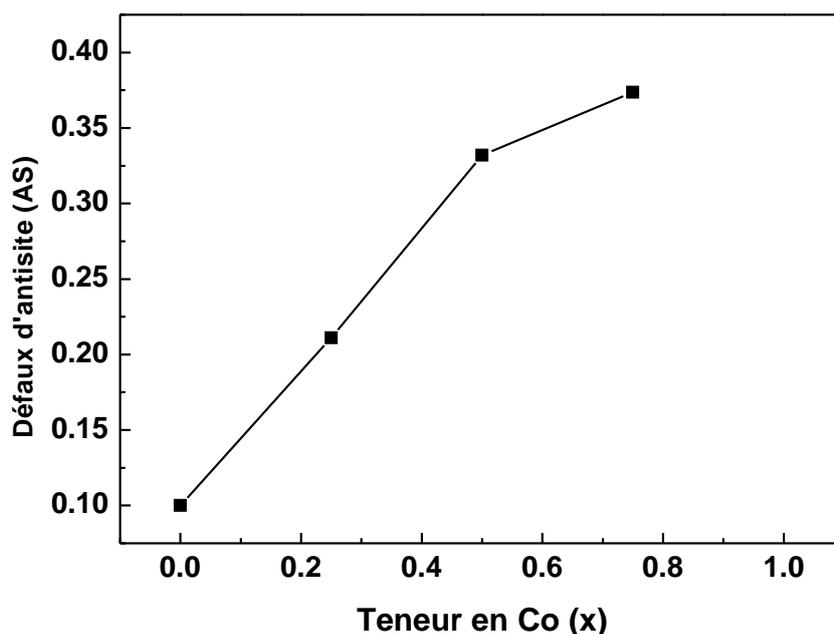


Fig. IV. 4: Variation de la concentration des défauts d'anti-sites (AS) en fonction de la teneur en Co pour la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 0,75$).

IV.2. 3. Mesures électriques

L'effet de la composition sur la résistivité électrique ρ pour les échantillons $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($0 \leq x \leq 0,75$) est indiqué dans la Fig. IV.5. Nous constatons que les valeurs de ρ de nos composés sont nettement inférieures à celles publiées dans la littérature [4, 20, 21] pour la même composition ou compositions proches préparées par réaction à l'état solide. Ceci est vraisemblablement lié à une différence dans les conditions de préparation des échantillons. La résistivité ρ augmente notamment lorsque la teneur en cobalt (x) augmente de $x = 0$ à $x = 0,75$. En effet, en l'absence du désordre ou défaut d'anti-sites, la substitution des cations du fer Fe^{2+} et Fe^{3+} par les cations Co^{2+} dans le composé Sr_2FeMoO_6 ayant les deux configurations électroniques [$Fe^{3+} (3d^5) - Mo^{5+} (4d^1)$ et $Fe^{2+} (3d^6) - Mo^{6+} (4d^0)$] entraîne une diminution du nombre d'électrons délocalisés du molybdène car simultanément $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} (4d^1 \rightarrow 4d^0)$, ce qui entraîne par conséquent une diminution de la conductivité avec le taux de substitution x . Aussi en présence des défauts d'anti-sites résultant du remplacement des cations Fe par ceux de Co, selon le mécanisme de double échange est difficile voire impossible. Bien qu'isolant lorsqu'il est préparé sous air, Sr_2CoMoO_6 traité sous une atmosphère réductrice (5% H_2 , N_2) a montré une certaine conductivité électrique [4, 22]. Cette conductivité électrique résulte du composé sous-stœchiométrique $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$

qui entraîne l'apparition d'une valence mixte $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$, responsable du transfert électronique entre Mo^{5+} et Mo^{6+} et donc la diminution de la résistivité électrique de ce composé.

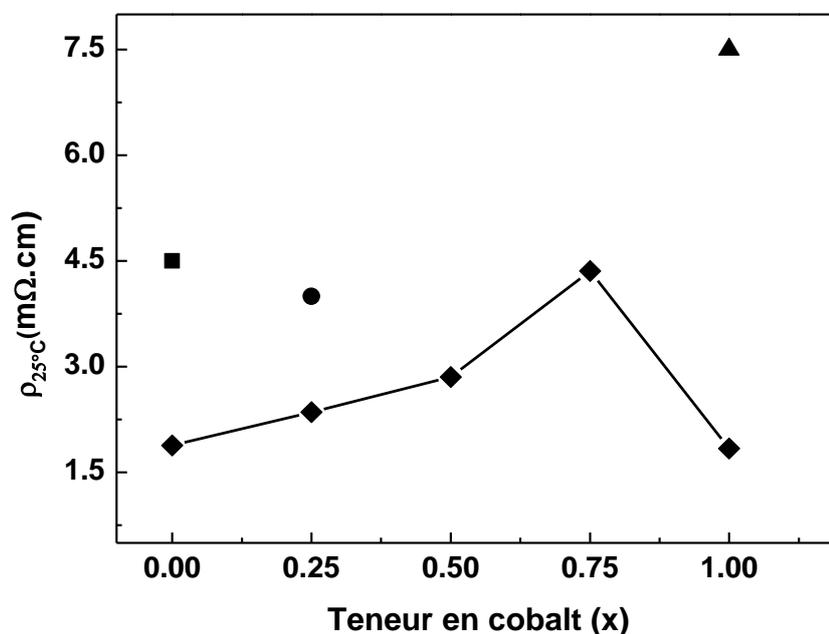


Fig. IV. 5: Influence de la teneur en cobalt sur l'évolution de la résistivité électrique des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) préparées par la voie céramique. (■ selon [20], ● selon [21] et ▲ selon [4]).

IV.2.4. Analyse thermique

Pour mettre en évidence le déficit en oxygène qui pourrait influencer les propriétés magnétiques observées auparavant, nous avons examiné les doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0, 0,5$ et 1) en procédant par analyse thermogravimétrique. Nous avons utilisé un thermo-analyseur de type SETARAM TG 50 équipé d'un processeur de type TG 10 et sous un flux d'air contrôlé et une masse de $0,1$ mg d'oxyde.

Les courbes thermogravimétriques ont été enregistrées dans un domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à une température de $1000^\circ C$, avec une vitesse de chauffe de $5^\circ C/min$. Les composés réduits sont stables jusqu'à une température d'environ $400^\circ C$ (Fig. IV.6). Au-delà de cette température, il y a un processus d'oxydation accompagné d'un gain de masse en oxygène jusqu'à environ $800^\circ C$. Ce gain de masse peut être expliqué par le fait que ces composés, préparés dans une atmosphère réductrice, étaient sous-stœchiométriques et en absorbant des quantités adéquates en oxygènes, ils deviennent stœchiométriques ou sur-stœchiométriques c'est-à-dire $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ou $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_{6+\delta}$. Ce résultat est en bon

accord avec la littérature, En effet, Viola et al. [4], Niebieskikwiat et al. [23] et Zhang et al. [24] ont signalé que l'analyse thermogravimétrique sous air des doubles pérovskites à base de Co et Fe, conduit à un gain d'une certaine quantité d'oxygène qui commence à environ 500°C et se termine à 650° C. Signalons que dans les conditions de notre préparation, il semble que le composé non substitué Sr_2FeMoO_6 présente un déficit en oxygène plus important que celui de $Sr_2Fe_{0,5}Co_{0,5}MoO_6$ et Sr_2CoMoO_6 .

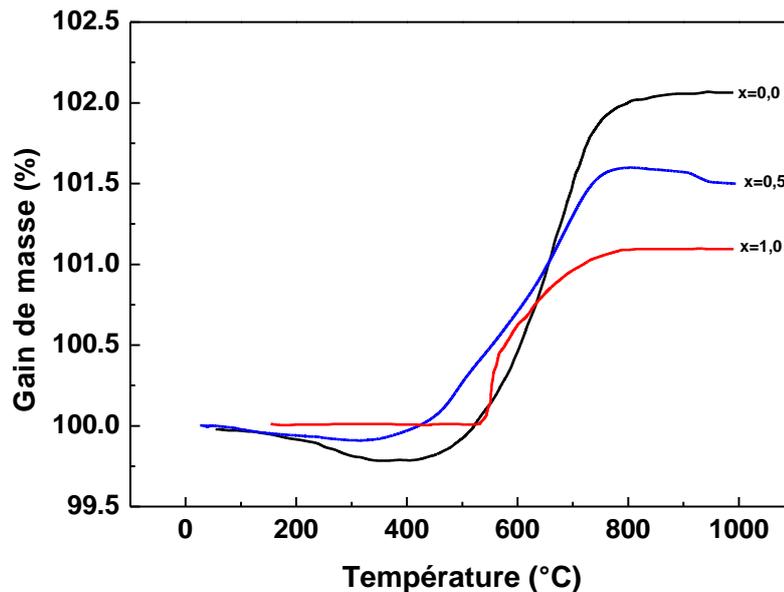


Fig. IV. 6: Courbes thermogravimétriques d'oxydation de la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,5$ et 1) effectuées sous air.

IV. 2. 5. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB

Nous avons examiné la morphologie de nos échantillons préparés par la voie céramique par microscopie électronique à balayage de marque JEOL JSM-5600LV. La figure IV.7 montre une série d'images pour différents composés ($0 \leq x \leq 1$). Ces derniers présentent des grains de forme plus au moins indéfinie qui se connectent les uns aux autres pour former des agrégats. La taille des grains est directement liée au taux de substitution, elle diminue vraisemblablement avec l'augmentation de la teneur en cobalt. A titre de comparaison, l'échantillon $x = 0,25$ présente des grains relativement sphériques et plus petits avec une taille de grains moyenne d'environ 1,5 à 2 μm , tandis que pour la composition $x = 0$, l'échantillon (SFMO) présente des grains d'une forme aléatoire, dont la taille est plus grande (Fig. IV.6 a et b). L'addition de cobalt semble agir comme un centre de nucléation pour la croissance cristalline des grains. Lorsqu'une quantité de Co est ajouté à l'oxyde SFMO, le nombre de nucléons augmente, ce qui augmente effectivement le nombre de grains de petites dimensions.

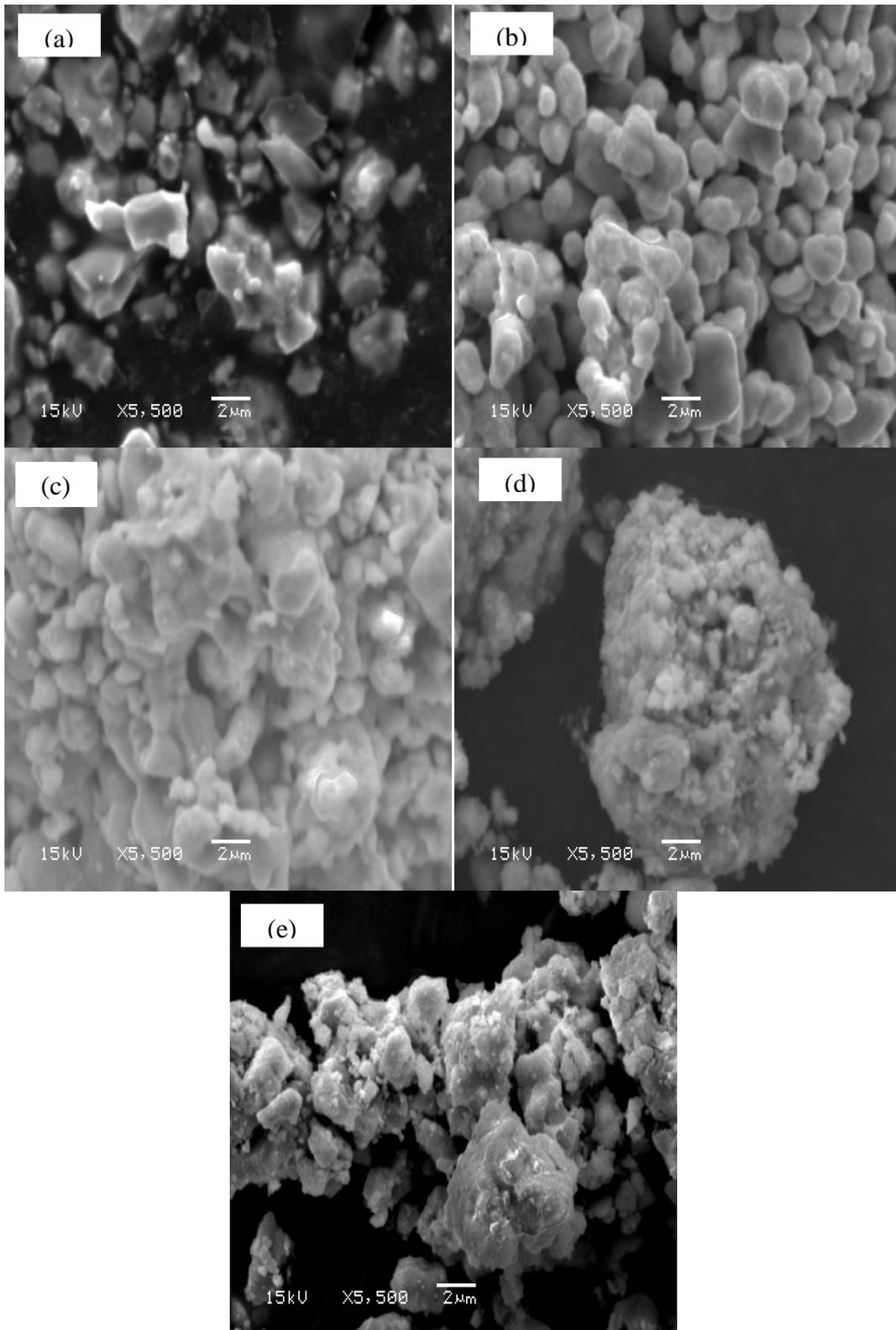


Fig. IV.7: Micrographies obtenues sur la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 1$): a) Sr_2FeMoO_6 , b) $Sr_2Fe_{0,75}Co_{0,25}MoO_6$, c) $Sr_2Fe_{0,50}Co_{0,50}MoO_6$ d) $Sr_2Fe_{0,25}Co_{0,75}MoO_6$ et e) Sr_2CoMoO_6 .

IV.2.6. Caractérisation des poudres synthétisées par infrarouge

Les spectres infrarouges, en transmission des poudres obtenues de la première étape ($Sr_2Fe_{1-x}Co_xO_{3+(1-x)/2}$) mélangées et bien broyées avec l'oxyde MoO_3 avant la deuxième calcination sont présentés sur la figure IV. 8. Ces spectres sont similaires et présentent plusieurs bandes d'absorption. Les plus caractéristiques sont:

- Une bande d'intensité importante et large, se situant à 3435 cm^{-1} , correspond aux vibrations ν_{O-H} de l'eau.
- Deux bandes qui apparaissent, respectivement, à environ 856 et 1470 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations $\nu_{CO_3^{2-}}$ de l'ion carbonate.
- Un doublet de bandes qui apparaît à 472 et 580 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation ν_{Mo-O} de type métal-oxygène.

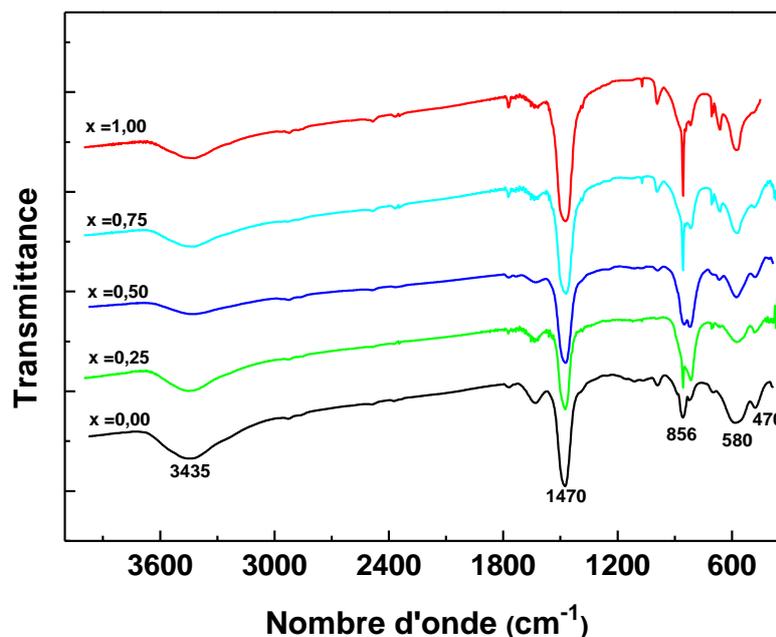


Fig. IV. 8: Spectres infrarouge en transmission des précurseurs de la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_{3+(1-x)/2}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) préparés par la voie céramique.

Egalement, nous avons enregistré dans le domaine $[400-1400\text{ cm}^{-1}]$, les spectres infrarouges relatifs aux oxydes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$, obtenus par la voie céramique et calcinés à 1150°C pendant deux heures. La figure IV. 9 montre que, le traitement thermique accompagné d'une décarbonation des précurseurs conduit donc à des spectres plus simples et similaires montrant deux bandes d'absorption à environ 600 et 820 cm^{-1} , et une bande faible à environ 400 cm^{-1} .

La bande faible située à environ 600 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration antisymétrique de la liaison Mo-O de l'octaèdre MoO_6 et la bande relativement forte à environ 820 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement symétrique de Mo-O [25]. La bande d'absorption vers 400 cm^{-1} est associée au mode de vibration Fe-O de l'octaèdre FeO_6 [26].

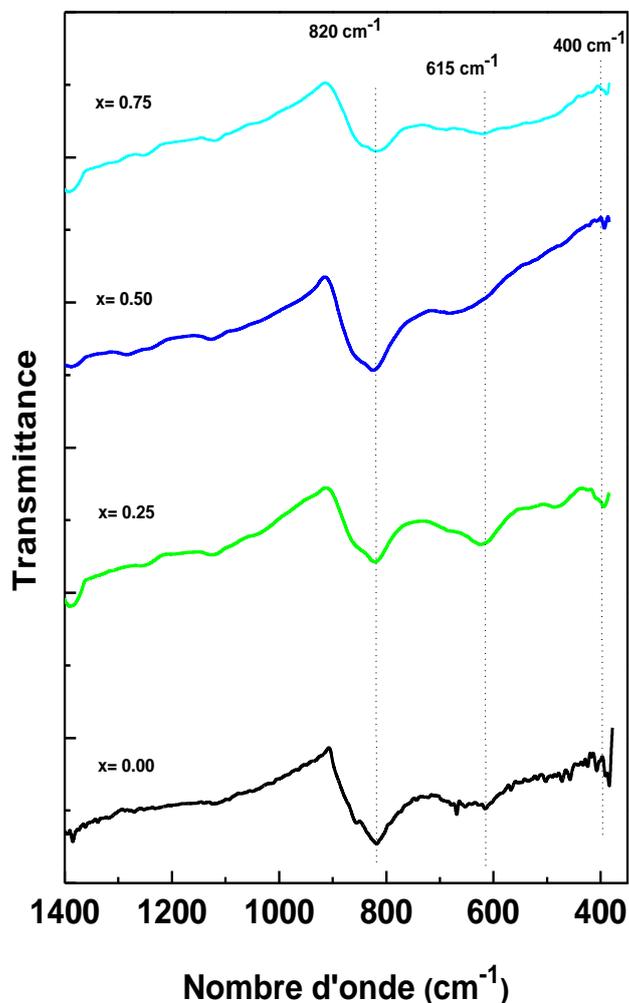


Fig. IV. 9: Spectres infrarouges en transmission des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0.75$ et 1) préparées par la voie céramique.

IV.2.7. Caractérisation électrochimique de la réduction de O_2 sur $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$

IV.2.7. 1. Comportement à l'équilibre

Tout comme $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$, nous avons suivi l'évolution du potentiel à l'abandon (E_{ab}) avant d'entamer les essais électrochimiques sur les matériaux d'électrodes. Cette tension qui met parfois une dizaine d'heures avant de se stabiliser, est considérée constante lorsqu'elle varie de moins 1 mV pendant une demi-heure. Les valeurs obtenues pour l'ensemble des électrodes sont rassemblées sur la figure IV.10.

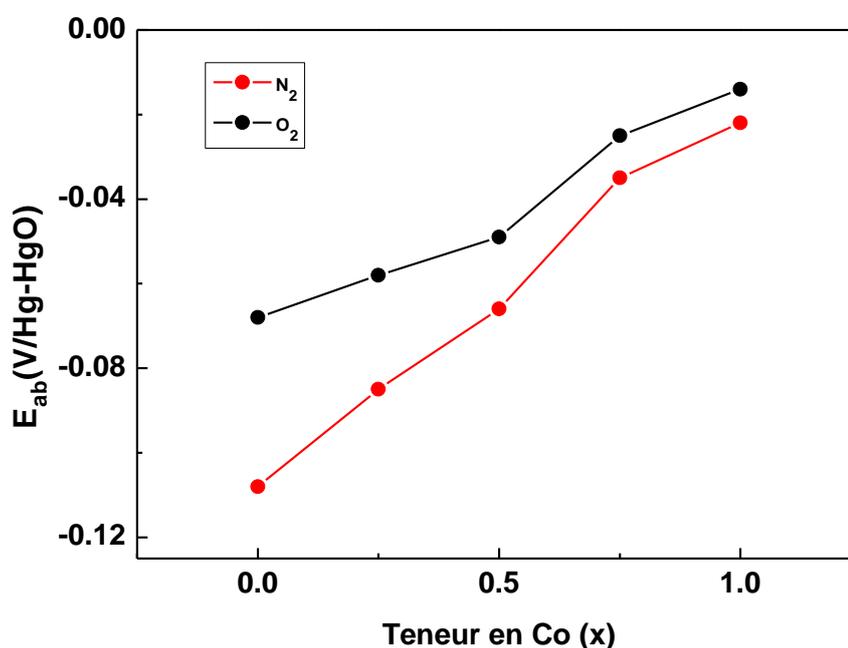
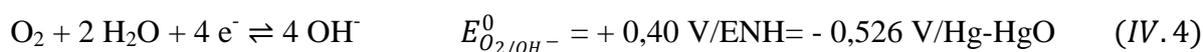
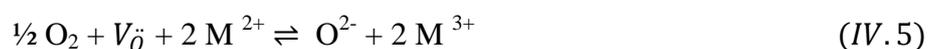


Fig. IV.10: Evolution du potentiel à l'abandon des matériaux d'électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ en fonction de la teneur en cobalt dans $NaOH$ ($0,5M$) à $25^\circ C$.

Nous constatons que la valeur de E_{ab} dépend de la nature et de la composition du matériau d'électrode et aussi de l'environnement de l'électrolyte. Les valeurs de la tension d'abandon, différentes de celle de la tension thermodynamique, suggèrent que l'oxygène dissous en solution électrolytique n'est pas en équilibre uniquement avec les ions OH^- de la solution selon la réaction:



mais il peut s'établir également un équilibre d'échange supplémentaire avec les ions oxydes O^{2-} du matériau d'électrode (simple ou double pérovskite) qu'on peut exprimer ainsi:



où V_0 représente un site lacunaire d'oxygène et M un métal de transition (Fe et Co).

Les valeurs plus positives des potentiels obtenues sous atmosphère d'oxygène peuvent s'interpréter à partir de la loi de Nernst selon:

$$E_{Nernst} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{O_2}}{(OH^-)^4} \quad (IV.6)$$

où E_{O_2/OH^-}^0 est le potentiel standard, P_{O_2} et (OH^-) sont, respectivement, la pression d'oxygène dans l'électrolyte et l'activité des ions hydroxydes.

IV.2.7.2. Etude du mécanisme de réduction par voltammétrie linéaire

De la même manière que dans le cas de l'électrocatalyseur $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$, des courbes de réduction de l'oxygène ont été obtenues en milieu alcalin NaOH (0,5 M) à température ambiante dans le domaine de potentiels compris entre - 0,1 et - 0,9 V/Hg-HgO à 5 mV.s^{-1} pour différentes vitesses de rotation des électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1). A titre comparatif, les voltammogrammes correspondant aux deux électrocatalyseurs Sr_2FeMoO_6/C et Sr_2CoMoO_6/C sont représentés sur la figure IV.11.

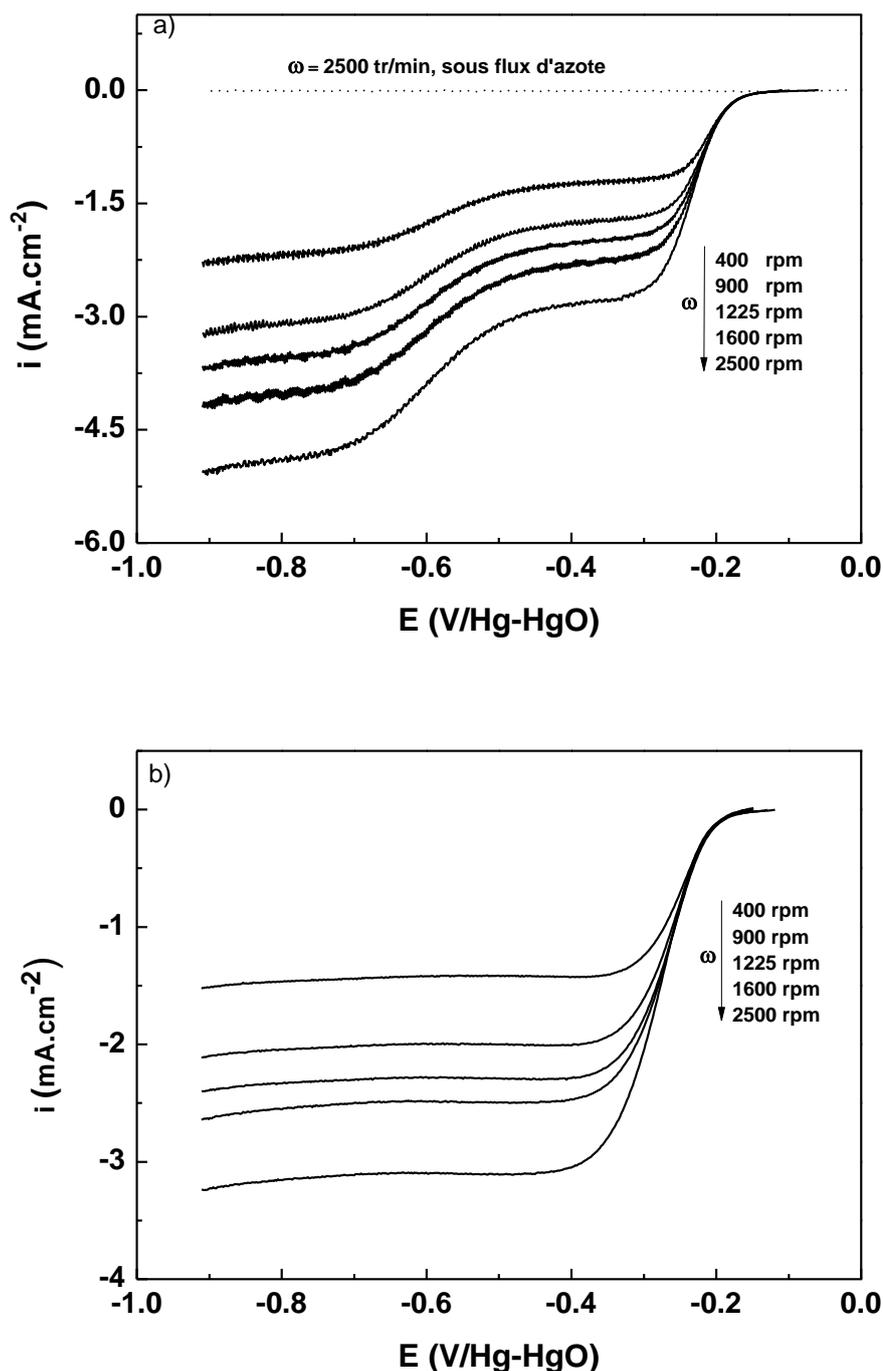
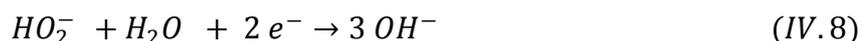
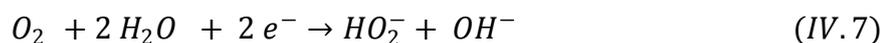


Fig. IV. 11: Voltammogrammes linéaires de réduction de l'oxygène sur l'électrode a) Sr_2FeMoO_6/C et b) Sr_2CoMoO_6/C en milieu $NaOH$ (0,5M) saturé en oxygène, tracés à 5 mV/s.

On remarque que la densité de courant sous atmosphère d'azote est extrêmement faible même pour une vitesse de rotation de 2500 tr/min (courbe en pointillés), ceci montre que la réduction de l'oxyde Sr_2FeMoO_6 lui-même est très stable et ne subit aucune réduction dans ces conditions. Par contre lorsque la solution électrolytique est saturée en oxygène, la

réduction de l'oxygène commence à environ - 0,150 V/Hg-HgO sur les deux électrocatalyseurs SFMO/C et SCMO/C. La courbe correspondant à l'électrode SFMO/C atteint un premier palier limite débutant à environ - 0,28 V et un deuxième à - 0,7 V. Ceci indique que la réduction dans ce cas peut avoir lieu en deux étapes: une première réduction de l'oxygène avec formation de l'espèce intermédiaire peroxyde HO_2^- puis une deuxième réduction de HO_2^- en OH^- .



Dans le cas de l'électrocatalyseur SCMO/C, il n'y a qu'un seul plateau qui débute à - 0,4 V/Hg-HgO, indiquant que la réduction d'oxygène se fait essentiellement par une seule voie directe, sans produire des espèces de peroxyde à l'interface électrode/électrolyte, c'est à dire, une réduction direct de O_2 en OH^- mettant en jeu 4 électrons.



Ce comportement différent de ces deux électrocatalyseurs vis-à-vis de la réaction de l'oxygène laisse penser au mode d'adsorption et au type d'interactions de l'oxygène moléculaire avec les sites actifs des métaux de transition Fe et Co se trouvant à la surface des électrodes. En effet, sur l'électrode SFMO/C, la molécule d'oxygène peut interagir avec la surface de l'électrode selon le modèle de Pauling, ou l'orbital π de la molécule O_2 interagissant avec les orbitales d_z^2 de Fe, tandis que sur l'oxyde SCMO/C, l'interaction se fait latéralement entre les orbitales π de l'oxygène et les orbitales vides d_z^2 de l'élément Co (modèle de Griffiths ou de pont) favorisant ainsi la voie directe à 4 électrons [27].

Pour les deux électrocatalyseurs SCMO/C et SFMO/C, la densité du courant limite i_{lim} , mesurée à - 0,5 V / Hg-HgO est tracée en fonction de $\omega^{1/2}$ (Fig. IV.12). Une ligne droite est obtenue dans les deux cas, indiquant que la relation de Levich

$$i_{lim} = 0,62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (IV.10)$$

est vérifiée et que la réaction de réduction de l'oxygène est contrôlée par la diffusion [28]. Notons que ces droites ne passent pas par l'origine et présentent des valeurs de l'ordre de 0,22 et 0,31 mA.cm⁻², respectivement, pour SFMO/C et SCMO/C. Cet écart par rapport à la droite théorique de Levich suggère la présence d'une cinétique mixte de diffusion et de transfert de charge. Ce dernier phénomène peut être lié au transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène. A partir de la pente de la droite de Levich, le coefficient de diffusion D_{O_2} dans NaOH (0,5 M) a été calculé selon la relation suivante:

$$B = 0,62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (IV. 10)$$

où,

n : nombre d'électrons transférés par molécule d'oxygène, supposé 4,

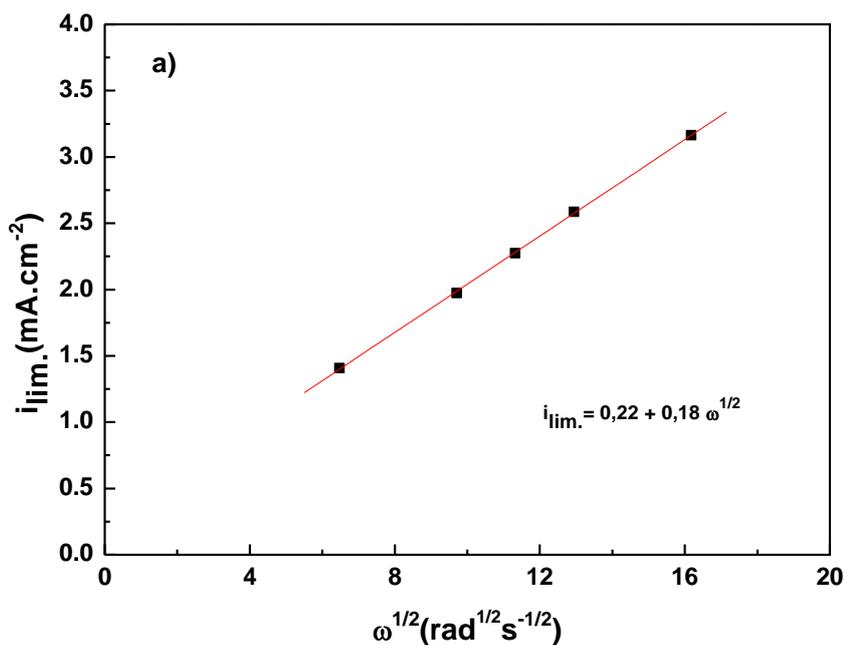
F : constante de Faraday (96500 C mol⁻¹),

C_{O_2} : concentration d'oxygène dans NaOH (0,5 M) ($0,843 \times 10^{-6}$ mol cm² s⁻¹),

D_{O_2} : coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution alcaline NaOH 0,5 M

et ν est la viscosité cinématique de la solution de NaOH (0,5 M) ($9,784 \times 10^{-3}$ cm² s⁻¹) [29].

En considérant $n = 4$, une valeur de $0,173 \times 10^{-3}$ A.cm⁻².rad^{-1/2} s^{-1/2} de la pente B est obtenue pour l'électrode SCMO/C, ce qui donne une valeur de $D_{O_2} = 0,25 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, située dans le même ordre de grandeur que celui cité dans la littérature ($1,43 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹) [30].



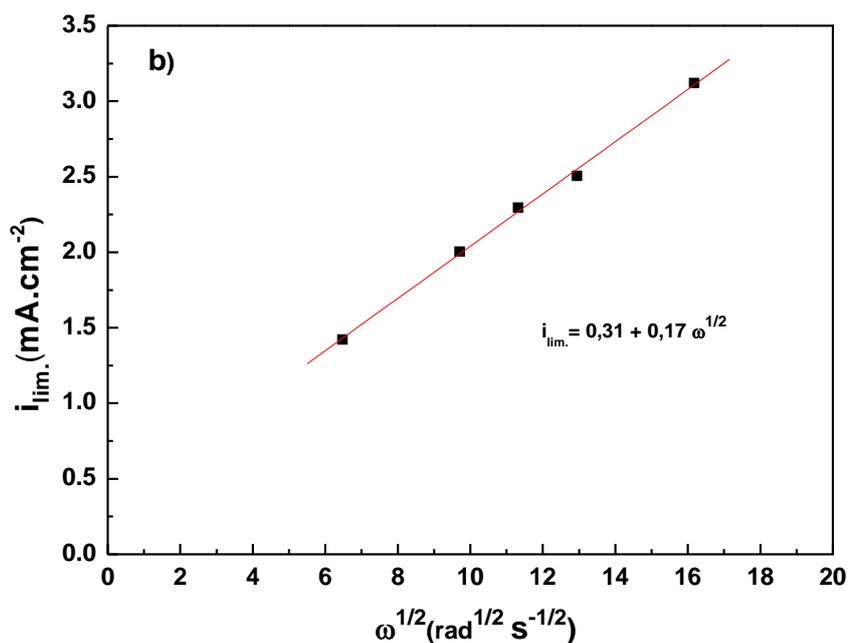


Fig. IV. 12: Variation du courant limite de réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode a) Sr_2FeMoO_6/C et b) Sr_2CoMoO_6/C en milieu $NaOH$ ($0,5M$) saturé en oxygène.

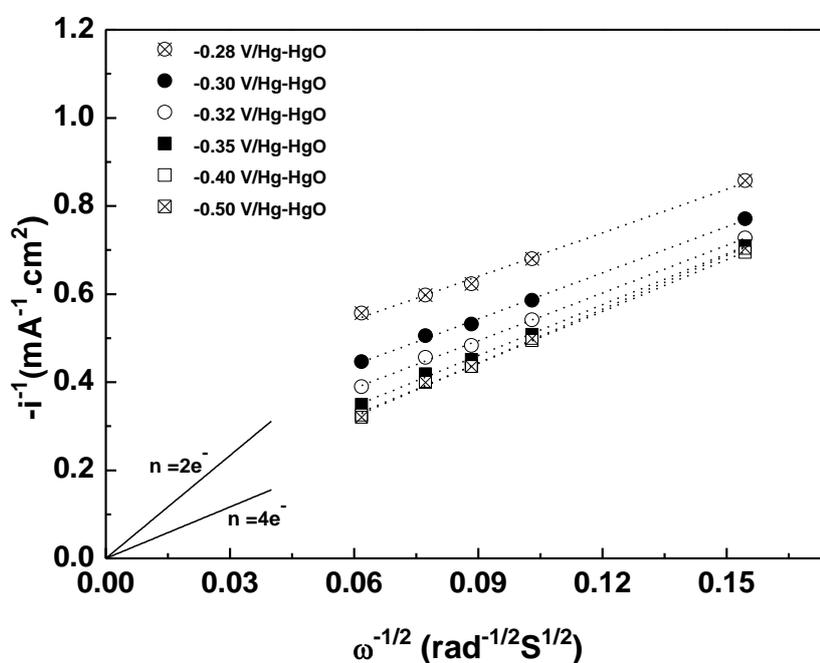


Fig. IV. 13: Droites de Koutecky-Levich relatives à la réduction de l'oxygène sur une électrode Sr_2CoMoO_6/C en milieu $NaOH$ $0,5M$ saturé en oxygène, obtenus pour différents potentiels.

La figure IV.13 montre également le tracé $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^{1/2}}\right)$ de l'oxyde Sr_2CoMoO_6/C en fonction des potentiels appliqués. Les résultats expérimentaux donnent des droites parallèles et vérifient la relation linéaire:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n B \sqrt{\omega}} + \frac{1}{i_k} \quad (IV.11)$$

Leur pente est très proche de la pente théorique correspondant à un échange à 4 électrons. La réduction de l'oxygène moléculaire sur Sr_2CoMoO_6/C passe donc par la voie directe à 4 électrons.

L'influence du taux de substitution x sur la réduction de l'oxygène a été étudiée par voltammétrie pour différentes compositions $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ avec x variant de 0 à 1. Les courbes de polarisation cathodique $i = f(E)$ sont représentées sur la figure IV.14. On note que les voltammogrammes présentent des allures différentes. En effet, les composés avec $x = 0$; 0,5 et 0,75 présentent deux paliers alors que les composés avec $x = 0,25$ et $x = 1$ montrent seulement un seul palier.

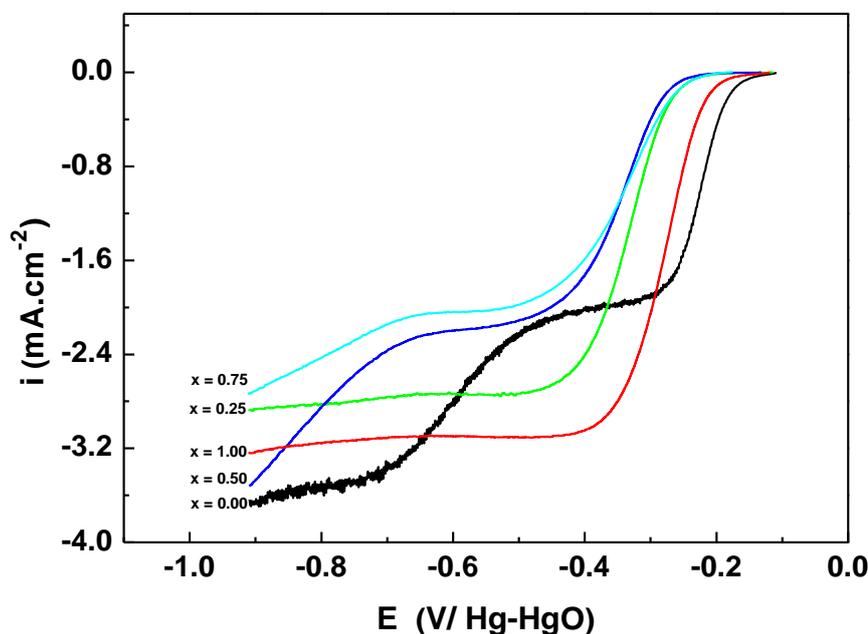


Fig. IV. 14: Voltammogrammes linéaires de réduction de l'oxygène sur les électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) préparées par la voie céramique en milieu $NaOH$ ($0,5M$) saturé en oxygène, obtenus à 5 mV/s , pour une vitesse de rotation de 2500 tr/min à 25°C .

On remarque aussi un déplacement du potentiel de début de réduction de l'oxygène vers des valeurs plus cathodiques, de l'ordre d'une cinquantaine de millivolts pour les électrodes SFCMO/C avec $x = 0,75; 0,50$ et $0,25$. Parmi ces composés, le matériau SCMO/C ($x=1$) paraît le plus actif sur lequel la réduction d'oxygène s'effectue par une voie directe à $4e^-$ et débute à une faible surtension en fournissant un courant relativement plus grand. En termes d'efficacité ces composés peuvent être classés comme suit:

SCMO ($x=1$) > SFCMO ($x =0,25$) > SFCMO > SFMO($x =0$) > SFCMO ($x =0,5$) > SFCMO ($x = 0,75$).

En comparant les voltammogrammes des oxydes SCMO et de LSMO (§.III.6.3) obtenus dans les mêmes conditions, nous pouvons observer que ce dernier présente un courant de réduction plus élevé et donc il est plus performant que l'oxyde SCMO.

La Figure. IV. 15, représente la variation logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel cathodique correspondant à la réduction d'oxygène. Deux pentes de Tafel pour chacun des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($0 \leq x \leq 1$) peuvent être observées. La première à des surtensions faibles (d'environ $-0,10$ à $- 0,23$ V), la valeur de cette pente est d'environ $- 0.056$ V dec^{-1} , tandis que pour les fortes surtensions ($< - 0,30$ V), elle est de l'ordre de $- 0,20$ V dec^{-1} . Un comportement similaire des droites de Tafel a été signalé pour la réduction de l'oxygène par Matsumoto et al. [31] sur une électrode en platine et par Prakash et al. [32] sur le ruthénium où des valeurs $- 0.06$ et $- 0.08$ V dec^{-1} aux faibles surtensions et $- 0,20$ et $- 0.18$ V dec^{-1} aux fortes surtensions sont rapportées. Également une valeur de $- 0.047$ V dec^{-1} dans la région d'activation a été obtenue sur des simples pérovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [33].

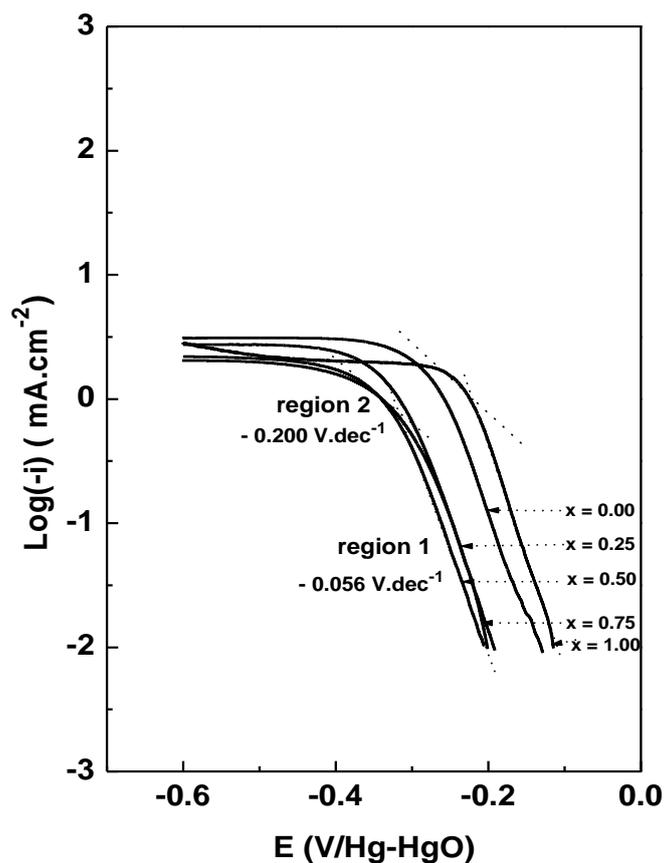


Fig. IV. 15: Courbes de Tafel $\log(i)$ (E) tracées à partir des courbes (Fig. IV.14) pour la réaction de réduction de l'oxygène sur les électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1).

IV. 2.7.3. Courbes $i = f(E)$ tracées en régime stationnaire

Afin de confirmer les résultats obtenus par voltammétrie, nous avons effectué des mesures électrochimiques sur l'ensemble des électrodes d'oxydes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ de différentes compositions ($x = 0; 0,25, 0,5; 0,75$ et 1) préparées par la méthode céramique, en traçant des courbes de polarisation en régime stationnaire. Les densités de courant relevées en mode potentiostatique représentent des valeurs stables après 10 à 20 minutes de polarisation. Sur la figure IV.16, les courbes courant-tension $i(E)$ obtenues confirment celles obtenues par voltammétrie. Les petites et les grandes densités de courant observées, respectivement, pour le substrat en carbone vitreux (GC) et le platine indiquent que le premier est un matériau relativement inactif alors que lors que le platine présente la meilleure activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. On note que les densités de courant de réduction sont d'autant plus petites que le taux de substitution x dans le matériau d'électrode est élevé ($x = 0,5$ et $0,75$). Le composé SCMO demeure le plus actif. Nous pouvons associer ce comportement de l'activité

électrocatalytique de ces électrodes parmi d'autres facteurs, à une diminution de la conductivité électrique. Il est très intéressant de signaler l'évolution parallèle entre la résistivité électrique et l'activité électrochimique vis-à-vis de la réduction d'oxygène des compositions étudiées, ce qui nous permet d'attribuer principalement cette évolution d'activité à celle de la résistivité électrique (§.IV.2.3). Jiang et al. [34] ont rapporté que l'activité des oxydes peut être associée non seulement à la conductivité électrique mais d'autres facteurs comme la surface spécifique, la distribution interfaciale des sites actifs et la stœchiométrie en oxygène peuvent jouer un rôle important dans le mécanisme de la réduction de l'oxygène.

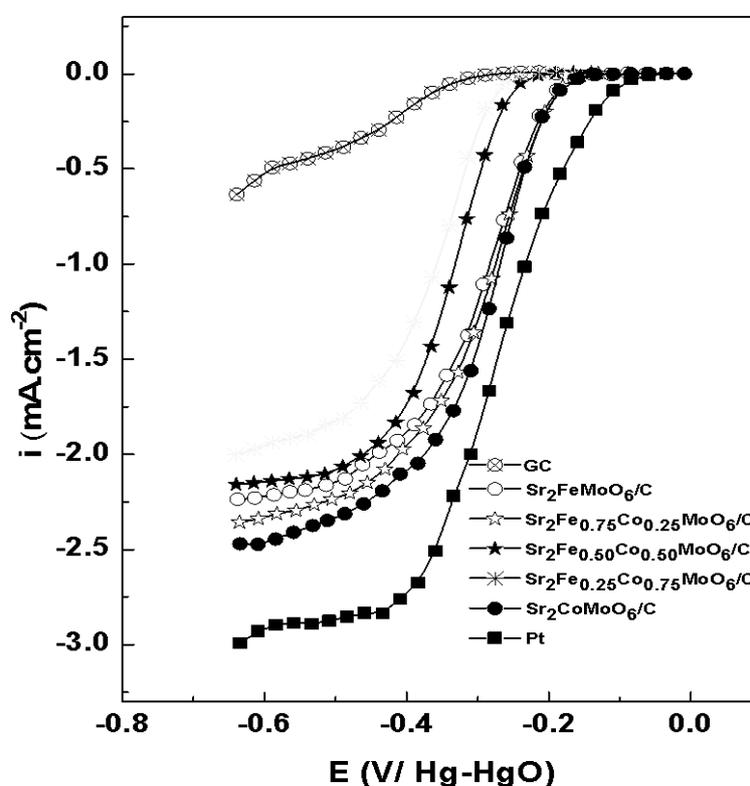


Fig. IV. 16: Courbes de polarisation stationnaire pour la réduction de l'oxygène sur les électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) obtenues en milieu $NaOH$ ($0,5M$) saturé en oxygène à 5 mV/s et 2500 tr/min à $25^\circ C$.

IV. 2.7.4. Analyse par spectroscopie d'impédance

Pour examiner le mécanisme de réduction de l'oxygène à l'interface, nous avons mis en œuvre la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique sous polarisation cathodique. Les diagrammes de Nyquist correspondant au composé SFMO supporté sur le Vulcan (Sr_2FeMoO_6/C) à -0.6 $V/Hg-HgO$ sont représentés sur la figure IV. 17. Ces

diagrammes montrent une même allure et se caractérisent par une grande boucle constitué de deux boucles capacitives qui se chevauchent, voir figure IV.17 (spectre à 2500 tr/min). Selon Deslouis et al. [35] et Devos et al. [36], la première boucle observée dans la gamme des hautes fréquences est due à un processus de transfert de charge de l'oxygène, tandis que la seconde boucle, observée aux basses fréquences, est due à la convection c'est-à-dire au processus de diffusion de l'oxygène à l'interface électrode / électrolyte. On note que la taille de la première boucle masquée, correspondant au processus d'activation, reste constante, alors que la taille de la boucle de diffusion diminue nettement avec l'augmentation de la vitesse de rotation ω . Ceci suggère que la réaction de réduction de l'oxygène est limitée par le phénomène de diffusion de l'oxygène moléculaire à l'interface électrode / électrolyte. D'après Drossbach et al. [37], les processus électrochimiques limités par un transfert de charge ou une diffusion des espèces électroactives se manifestent, respectivement, par un angle de 90° ou 45° au début des spectres d'impédance. Aux hautes fréquences, les spectres commencent avec un angle d'environ 60° par rapport à l'axe réel dans le plan complexe, ce qui signifie que l'impédance de diffusion prédomine dans notre système. Aux basses fréquences, les diagrammes se bouclent pour former un demi-cercle, ceci affirme que la diffusion s'effectue dans une couche limite avec une impédance de diffusion Z_d .

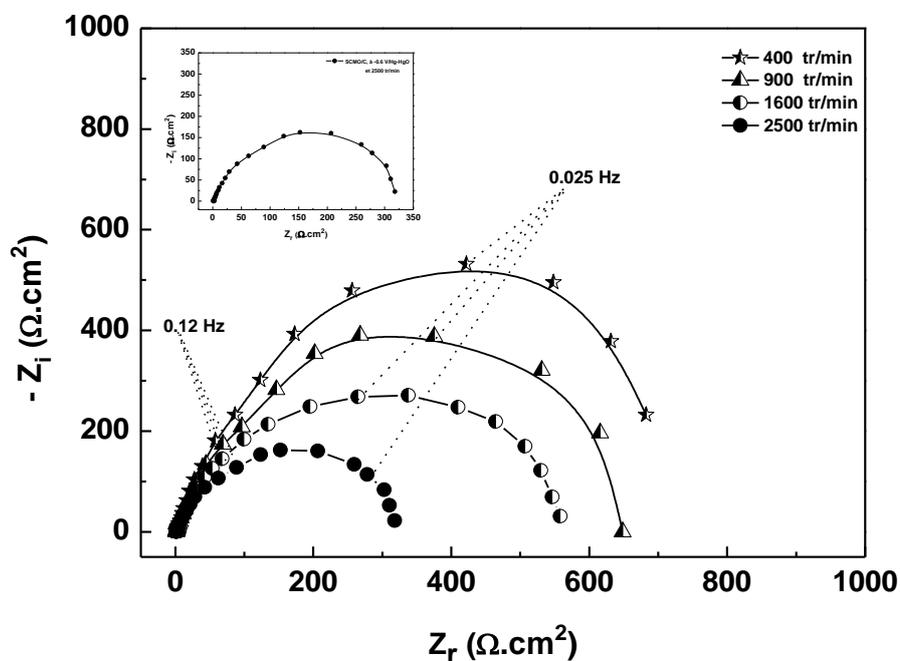


Fig. IV. 17: Diagrammes d'impédance tracés à différentes vitesses de rotation ω à un potentiel imposé de -0.6 V/Hg-HgO, effectués sur l'électrode Sr_2FeMoO_6/C en milieu NaOH (0,5M) saturé en oxygène à $25^\circ C$.

La figure IV. 18 rassemble les diagrammes d'impédance électrochimique relatifs aux différentes compositions $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0; 0,25, 0,5; 0,75$ et 1) obtenus à $- 0.6$ V/Hg-HgO pour une vitesse de rotation constante de 2500 tr/min. L'examen de cette figure montre que l'ensemble des diagrammes de Nyquist présente deux boucles capacitives, les valeurs des impédances totales (relevée à 20 mHz) augmentent fortement avec la teneur en cobalt. Ceci est en bon accord avec l'évolution des densités de courants limites observées sur les courbes de polarisation stationnaire des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($0 \leq x \leq 0.75$) et confirme les résultats de la variation de la résistivité en fonction du taux de substitution en cobalt (§.IV.1.1.3).

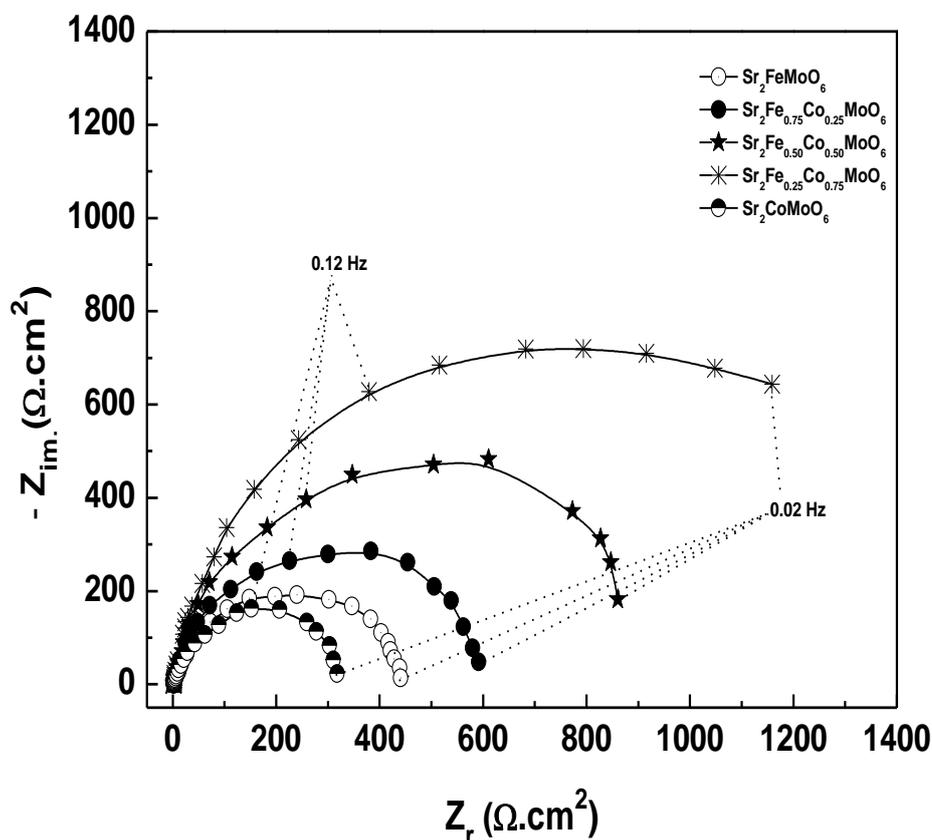


Fig. IV. 18: Diagrammes d'impédance obtenus sur les électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) à une vitesse de rotation de 2500 tr/min à un potentiel imposé de $- 0.6$ V/Hg-HgO en milieu NaOH (0,5M) saturé en oxygène à $25^\circ C$.

IV.3. Synthèse de $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ par voie citrate

La méthode classique d'obtention des oxydes mixtes est une méthode par réaction à l'état solide [38]. Elle présente des inconvénients parce qu'elle entraîne une croissance des grains et de la taille des joint de grains réduisant ainsi la surface active du matériau et par conséquent les performances électrique et électrochimique diminuent. Les procédés sol-gel sont des voies de synthèse d'oxydes dans lesquels le sol est une suspension colloïdale ou polymère dans un solvant qui conduit à l'obtention de l'oxyde sous forme de poudre après des étapes de traitement thermique. L'obtention d'un polymère qui complexe aléatoirement les métaux le long des chaînes polymères permet d'obtenir une homogénéité de la phase d'oxyde résultante et des grains de petite taille conduisant à une amélioration des propriétés électrochimiques des oxydes. Cette étude que nous menons s'appuie sur les travaux de Kahoul et al. [39], qui a élaboré et mis en forme des poudres d'oxyde pérovskite $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ par voie sol-gel. Nous utilisons le même procédé sol-gel à l'acide citrique pour préparer les doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) comme matériaux actifs et prometteur de cathode pour la réduction d'oxygène.

Pour la synthèse des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1), des poudres de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Prolabo), de $Sr(NO_3)_2$ (Fluka chimie), de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Prolabo France), de $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (Janssen chimica) et de heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Prolabo. Paris) sont utilisées en tant que produits de départ. Des quantités prédéfinies de nitrates de strontium $Sr(NO_3)_2$, de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, de cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et le $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, sont dissous séparément en respectant les rapports stœchiométriques chacun dans 10 ml d'eau distillée. Une quantité d'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (4.20 g) est dissoute dans 20 ml d'eau distillée. On note que la quantité d'acide citrique monohydraté ajouté est d'une mole de fonction acide par mole de l'ensemble des métaux. Le rapport est par définition, égal à :

$$R = \frac{\text{Nombre de mole de l'acide citrique}}{\sum \text{Nombre de moles de nitrates des métaux}} \quad (IV.12)$$

Le choix de $R=1$ est basé sur les résultats des travaux de H. Zhang [40], En préparant une série d'oxydes appartenant à la famille des simples pérovskites et contenant des éléments de transitions tels que le manganèse, le cobalt et le fer, par décomposition thermique d'une solution de mélange des nitrates et d'acide citrique, il a montré que ces oxydes peuvent être obtenus aux basses températures (entre 550 et 650° C) et que leurs surfaces spécifiques sont importantes.

Nous avons mélangé les solutions en obtenant une solution homogène de pH = 0,5. Le mélange est évaporé sous air à 80° C dans un bécher pendant 3 heures jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel), d'une couleur orange. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, ce gel est chauffé à une température de 120° C puis à 600° C pendant 15h dans un four. Le précurseur est bien broyé et ensuite calciné sous air pendant 10 h à 900° C. Enfin le produit est broyé encore une fois et pastillé afin de subir un dernier traitement thermique à 1150° C pendant 2 h sous azote. En principe toutes les matières organiques et les nitrates ont été éliminés pendant ce traitement. Le résumé du protocole expérimental suivi pour la préparation de cette série de composés est représenté sur la figure IV.19.

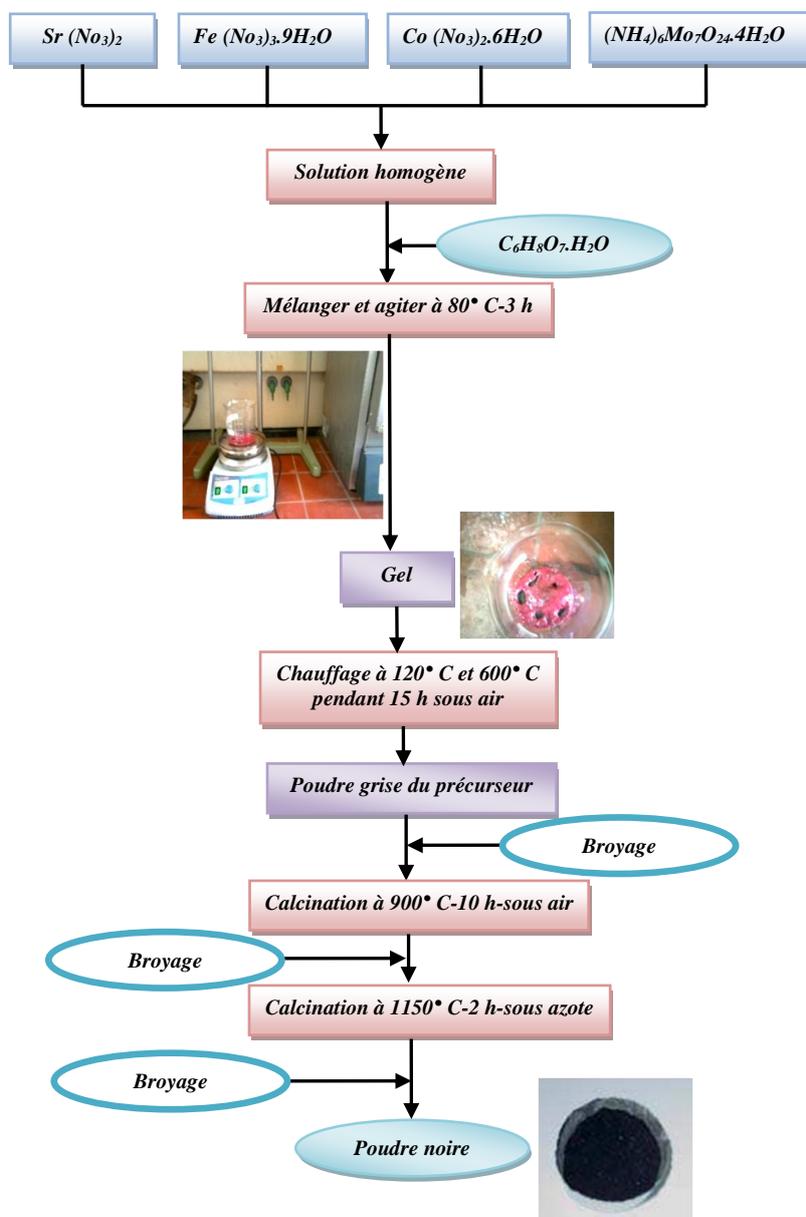


Fig. IV.19: Schéma représentatif de la procédure de synthèse des doubles pérovskites par la voie citrate.

Les molarités des nitrates des métaux ainsi que celles de l'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ sont consignés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Quantités (en moles n) des nitrates de métaux, de l'heptamolybdate d'ammonium et de l'acide citrique.

Oxyde	$n_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$	$n_{Sr(NO_3)_2}$	$n_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	$n_{C_6H_8O_7 \cdot H_2O}$	$n_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}$
Sr_2FeMoO_6	0,005	0,01	0	0,02	$7,1428 \times 10^{-4}$
$Sr_2Fe_{0,25}Co_{0,75}MoO_6$	0,00125	0,01	0,00375	0,02	$7,1428 \times 10^{-4}$
$Sr_2Fe_{0,50}Co_{0,50}MoO_6$	0,0025	0,01	0,0025	0,02	$7,1428 \times 10^{-4}$
$Sr_2Fe_{0,75}Co_{0,25}MoO_6$	0,00375	0,01	0,00125	0,02	$7,1428 \times 10^{-4}$
Sr_2CoMoO_6	0	0,01	0,005	0,02	$7,1428 \times 10^{-4}$

IV.4. Caractérisation physicochimique des poudres synthétisées

IV.4.1. Caractérisation des poudres synthétisées par DRX

L'ensemble des diffractogrammes relatifs à la série des oxydes mixtes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ a été enregistré sur un diffractomètre Bruker D5005. Les diffractogrammes de la figure IV.22 sont caractéristique de la famille des doubles pérovskites. Les raies de ces spectres sont fins et étroites signe d'une meilleure cristallinité. La comparaison des différents spectres de la figure IV.20 avec les fiches JCPDS-ICDD (01-070-8133 et 01-074-9051) permet d'identifier les oxydes préparés de $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$. Ces composés cristallisent dans une phase double pérovskite de structure tétragonale (groupe d'espace $I4/mmm$). On note également la présence de certaines raies supplémentaires indiquant la présence d'impuretés telles que $SrMoO_4$ et Sr_2FeO_{4-x} . Ces raies deviennent moins intenses au fur et à mesure que le taux de substitution du fer par le cobalt augmente.

Signalons que la préparation des échantillons par cette voie à été effectuée au laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des Solides de Sétif où nous ne disposons pas d'un mélange de gaz réducteur permettant d'éviter l'apparition d'impuretés telles que $SrMoO_4$.

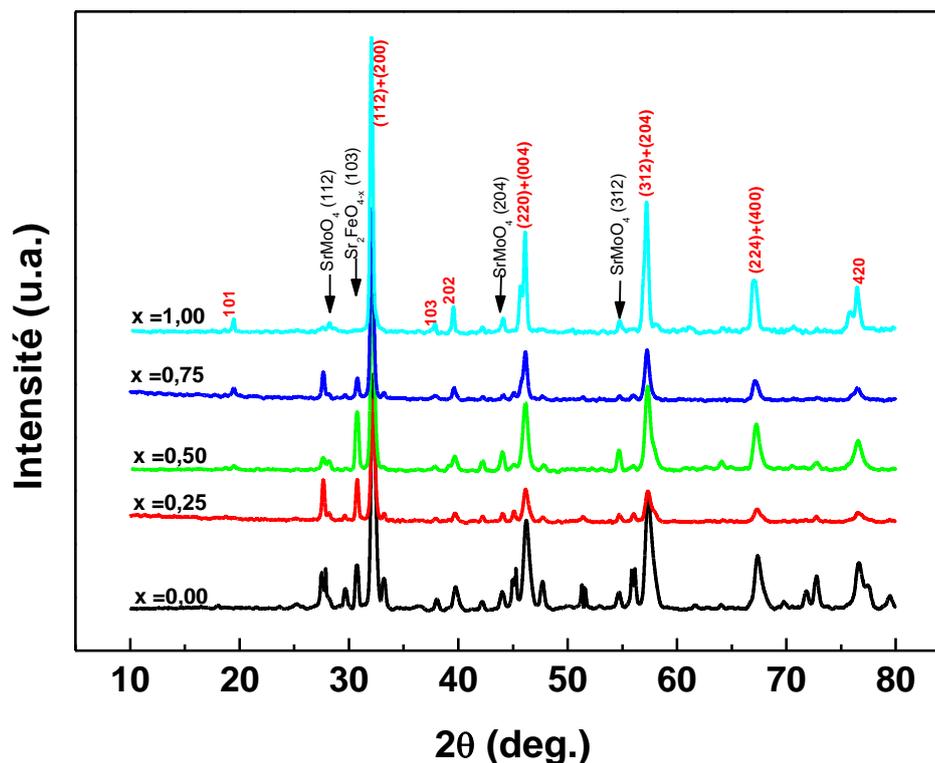


Fig. IV.20: Diffractogrammes des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) préparées par voie citrate et obtenu après les différentes traitements thermiques.

IV.4. 2. Caractérisation des poudres synthétisées par MEB

Afin de déterminer la morphologie et la taille des grains, les oxydes mixtes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) calcinés à $1150^\circ C$ et préparées sous forme de poudres, ont été examinés par Microscopie Electronique à Balayage. Les microphotographies obtenues sont présentées sur la figure IV.21. L'analyse de ces images montre en général des poudres présentant une grande porosité avec des grains plus ou moins sphérique de petites tailles allant de $0,5-2 \mu m$. Il semble que cette taille augmente lorsque la teneur en cobalt augmente. On note également que cette série d'oxydes présente des grains de tailles nettement plus petites que celles des grains de la même série préparée par la voie céramique. Ceci montre bien la dépendance de la morphologie et de la taille des grains des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) avec la méthode de préparation.

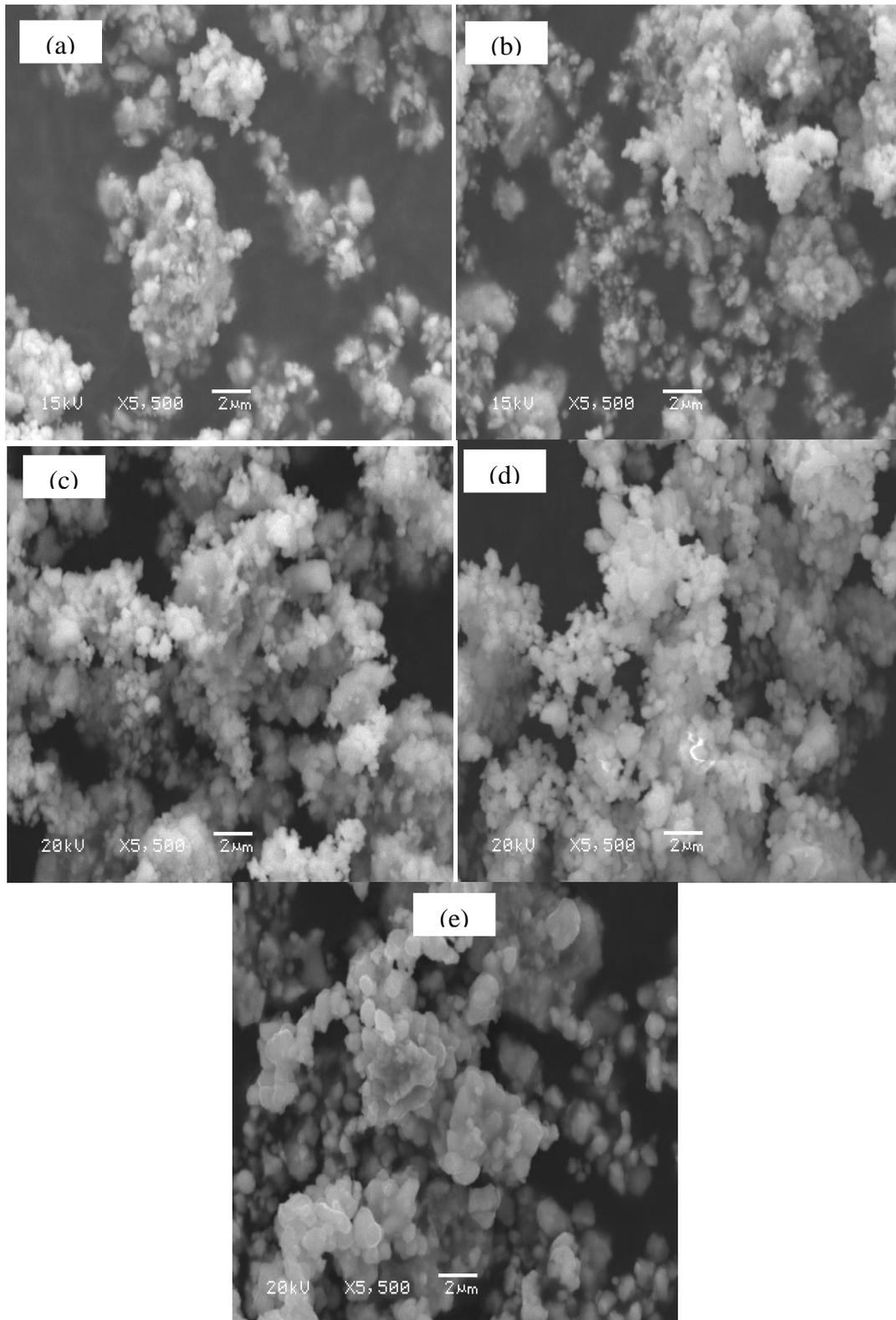


Fig. IV.21: Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) pour la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 1$): a) Sr_2FeMoO_6 , b) $Sr_2Fe_{0,75}Co_{0,25}MoO_6$, c) $Sr_2Fe_{0,50}Co_{0,50}MoO_6$ d) $Sr_2Fe_{0,25}Co_{0,75}MoO_6$ et e) Sr_2CoMoO_6 préparées par la voie citrate à $1150^\circ C$.

IV.4. 3. Caractérisation des gels et des oxydes par IR

Les spectres infrarouges en transmission des précurseurs et des oxydes préparés par la méthode citrate ont été réalisés sur un spectrophotomètre (FTIR-8400S. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer-SHIMADZU), équipé avec un micro-ordinateur. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (infrarouge moyen). On a utilisé 1mg de chaque échantillon synthétisé pour 100 mg de KBr.

Les bandes d'absorption les plus caractéristiques dans les spectres infrarouges en transmission des gels précurseurs (Fig. IV.22.a) sont:

- Une petite bande large, se situant à environ 3448 cm^{-1} , correspondant à la vibration ν_{O-H} de l'eau dans le gel.
- Les deux bandes aiguës qui apparaissent à 1454 et 823 cm^{-1} caractérisent la présence des ions nitrates NO_3^- dans le gel du précurseur.
- Une bande qui apparait vers 2345 cm^{-1} dans tous les spectres est caractéristique du dioxyde de carbone présent dans l'air et on observe finalement la vibration de la liaison métal-oxygène (M-O) à 823 cm^{-1} et 610 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges en transmission des poudres oxydes de la série des composés $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$, préparés par la voie citrate, obtenus dans le domaine $400-1500 \text{ cm}^{-1}$ sont présentés sur la figure IV.22.b. Ces spectres sont simples et très similaires et montrent trois bandes principales ν_1 (400 cm^{-1}), ν_2 (650 cm^{-1}) et ν_3 (823 cm^{-1}). Tout comme pour les simples pérovskites [41, 42], ces bandes sont principalement attribuées aux modes de vibrations d'étirement et de déformation antisymétriques des groupements octaédriques BO_6 [43]. Les positions de ces bandes d'absorption sont en accord avec les données de la littérature [14, 15].

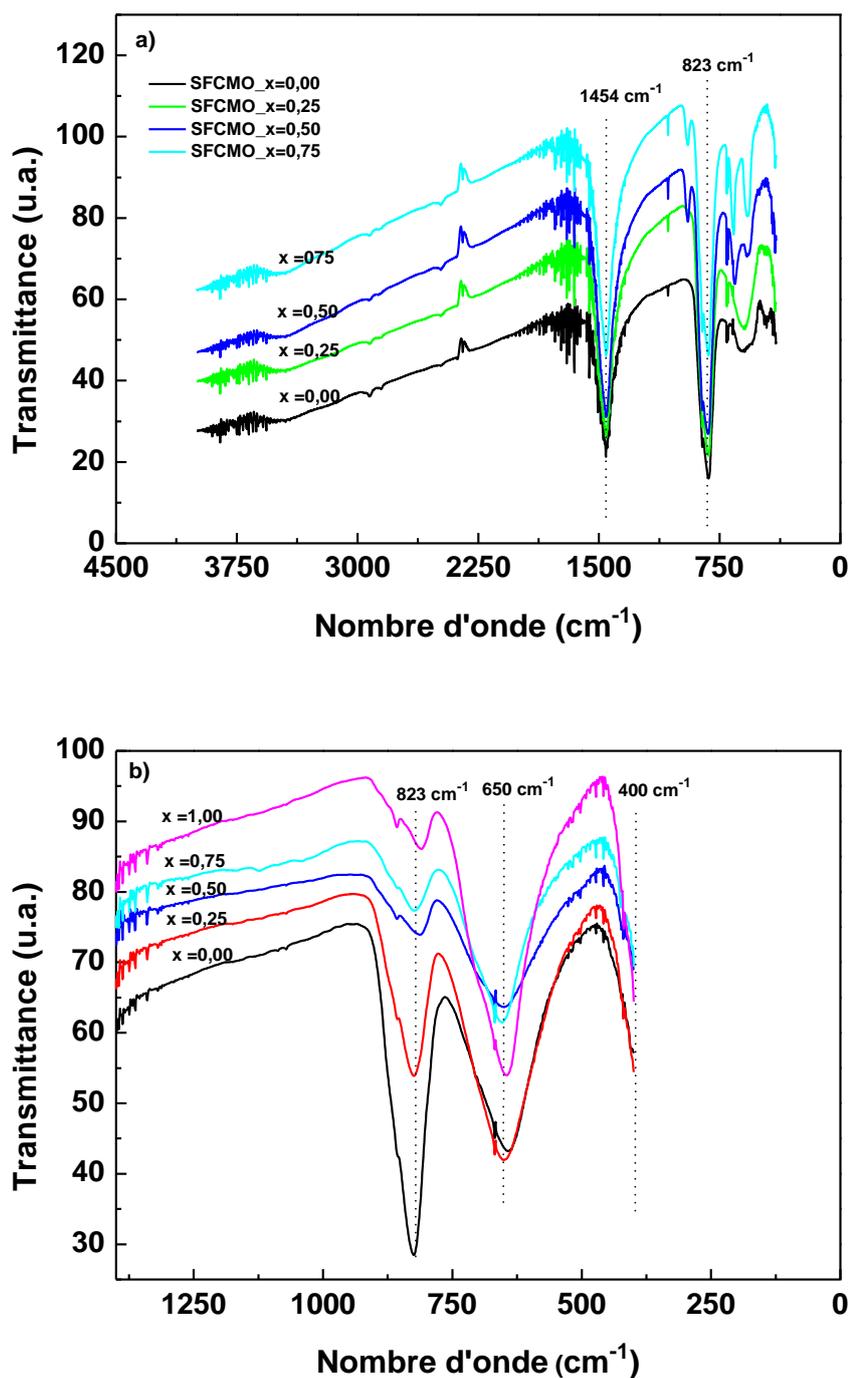


Fig. IV. 22: a) Spectres infrarouge (IR) en transmission des gels précurseurs de la série des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ b) Spectres des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) préparées par la voie citrate.

IV.4. 4. Mesures des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des oxydes SFCMO ont été déterminées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) à l'aide d'un appareil Micromeritics Instrument Corporation Tristar 3000. Selon cette méthode, un flux continu du gaz d'azote passe sur l'échantillon en poudre refroidi à l'azote liquide. Les surfaces S_{BET} obtenues sont portées sur la figure IV. 23. On constate que ces valeurs sont relativement faibles. Ceci est probablement dû au traitement thermique effectué à une température de calcination élevée. La variation de la surface S_{BET} en fonction de la teneur en cobalt n'est pas significative et le composé $Sr_2Fe_{0,5}Co_{0,5}MoO_6$ présente une surface légèrement plus élevée. On note que la taille des pores diminue lorsque le taux de substitution en cobalt augmente, ce qui signifie que les deux compositions dont $x = 0,5$ et $x = 1$ sont vraisemblablement plus compactes que les deux compositions avec $x = 0$ et $x = 0,25$. En préparant la double pérovskite $(La_{0,5}Sr_{0,5})_2FeNiO_{6-\delta}$ par voie Pécini à l'acide citrique et la glycine, Yin et al.[44] ont montré que l'augmentation de la température de calcination de $800^\circ C$ jusqu'à $1200^\circ C$ entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une diminution de leur surface spécifique de 19 à $2 m^2/g$.

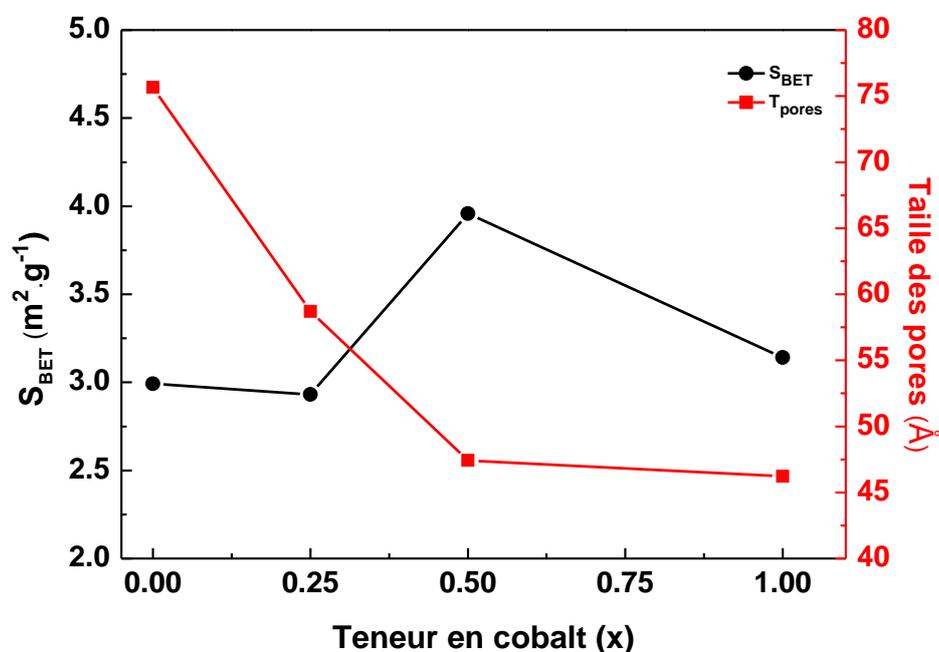


Fig. IV. 23: Surfaces spécifiques S_{BET} et taille des pores des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5$ et 1) préparées par la voie citrate à $1150^\circ C$.

IV.5. Caractérisation électrochimique de la réduction de O_2 sur $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$

Le tracé des courbes de polarisation des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) préparées par la voie citrate est représenté sur la figure IV.24. Cette série de doubles pérovskites présentent en général un comportement semblable aux doubles pérovskites préparées par la voie céramique, ce qui implique que la résistivité électrique est également un facteur déterminant dans l'activité électrocatalytique de cette série de composés. On note une augmentation de la densité de courant pour des faibles substitutions par le cobalt ($x = 0,25$) puis sa diminution pour les fortes substitutions en cobalt ($x = 0,50$ et $0,75$). Toutefois le matériau Sr_2CoMoO_6/C demeure toujours le plus actif et présente une activité électrochimique légèrement supérieure à celle observée par son homologue préparé par la voie céramique.

Les performances électrocatalytiques de cette série de composés sont comparables à celles de la série préparée par la voie céramique. Un tel comportement est lié principalement aux valeurs faibles de leurs surfaces spécifiques.

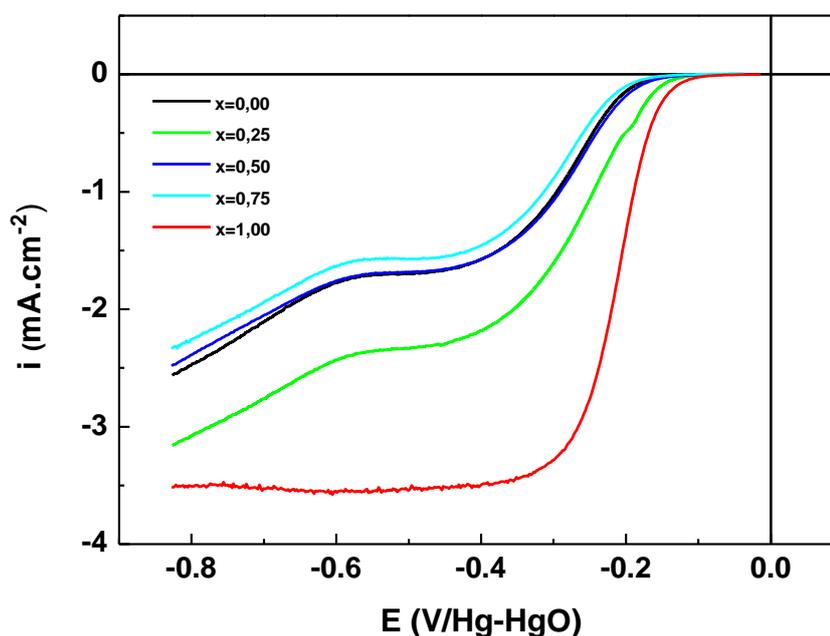


Fig. IV. 24: Voltammogrammes linéaires de réduction de l'oxygène sur les électrodes $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) préparées par la voie citrate en milieu $NaOH$ ($0,5M$) saturé en oxygène, enregistrés à $5 mV/s$, pour une vitesse de rotation de $2500 tr/min$ à $25^\circ C$.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la préparation des composés double pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) sous un flux réducteur par deux voies: voie céramique et voie citrate à l'acide citrique.

L'étude structurale des composés indique que tous les pics de diffraction intenses peuvent être indexés dans une structure double pérovskites à symétrie tétragonale ($I4/mmm$) et que Sr_2MoO_4 apparaît dans les échantillons dopés comme impuretés mineures.

L'examen de la morphologie des oxydes synthétisés effectué montre que la taille des grains dépend de la méthode de préparation et aussi de la teneur en cobalt.

La résistivité ρ des double pérovskites préparées par la voie céramique augmente notamment lorsque la teneur en cobalt (x) augmente de $x = 0$ à $x = 0,75$.

Les voltammogrammes des différentes compositions $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6/C$ avec x variant de 0 à 1 présentent des allures différentes. Les composés avec $x = 0; 0,5$ et $0,75$ présentent probablement deux paliers successifs, les composés avec $x = 0,25$ et $x = 1$ montrent seulement un seul palier.

La diminution de l'activité avec l'augmentation de x jusqu'à $0,75$ peut être attribuée à l'augmentation de la résistivité qui devient en fait le facteur déterminant dans le processus de la réduction de l'oxygène moléculaire. L'électrode SCMO/C présente la meilleure activité vis à vis de la réduction de l'oxygène.

Références (Chapitre IV)

- 1) C.L. Yuan, Y. Zhu, P.P. Ong, Z.X. Shen, C.K. Ong, *Solid State Commun.*, 129 (2004) 551.
- 2) T.T. Fang, M.S. Wu, T.F. Ko, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20 (2001) 1609.
- 3) A. Dinia, J. Vénuat, S. Colis, G. Pourroy, *Catal. Today* 89 (2004) 297.
- 4) M.C. Viola, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, P. Velsco, J.L. Martinez, J.C. Pedregasa, R.E. Carbonio, M.T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 812.
- 5) J. Blasco, C. Ritter, L. Morellon, P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, D. Serrate, J. García, M.R. Ibarra, *Solid State Sci.*, 4 (2002) 651
- 6) J. B. Goodenough, R. I. Dass, *Internat. J. Inorg. Mat.*, 2 (2000) 3.
- 7) J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez, J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 13 (2001) 8481.
- 8) A.S. Ogale, S.B. Ogale, R. Ramesh, T. Venkatesan *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 537.
- 9) Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez, J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 781.
- 10) K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, I. Tokura, *Nature*, 395 (1998) 677.
- 11) Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, B 61 (2000) 422.
- 12) F. Sher, A. Venimaldhav, M.G. Blamire, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J.P. Attfield, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 912.
- 13) A. Peña, J. Gutiérrez, L.M. Rodríguez-Martínez, J.M. Barandiarán, T. Hernández, T. Rojo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 254–255 (2003) 586.
- 14) L. Chen, C. Yuan, J. Xue, J. Wang, *J. Electroceram.*, 16 (2006) 351.
- 15) A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 123903.

- 16) Q. Zhang, G.H. Rao, H.Z. Dong, Y.G. Xiao, X.M. Feng, G.Y. Liu, Y. Zhang, J.K. Liang ,
Physica B, 370 (2005) 228
- 17) Y.H. Huang, J. Lindén, H. Yamouchi, M. Karpinnen ,
Chem. Mater., 16 (2004) 4337.
- 18) M. Retuerto, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, M. García-Hernández,
Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 266.
- 19) A. Calleja, X.G. Capdevila, M. Segarra, C. Frontera, F. Espiell,
J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011) 121.
- 20) L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, T. He,
J. Power Sources, 195 (2010) 6356.
- 21) X. Wang, Y. Sui, J. Cheng, Z. Qian, J. Miao, Z. Liu, R. Zhu, W. Su, J. Tang, C.K. Ong,
J. Phys.: Condens. Matter., 19 (2007) 026215 (7 pp).
- 22) A. Azizi, A. Kahoul, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia,
Int. J. Modern Phy. B, 22 (2008) 3579.
- 23) D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, A. Caneiro, L. Morales, M. Vásquez-Mansilla, F.
Rivadulla, L. E. Hueso,
Phys. Rev., B 62 (2000) 3340.
- 24) H. Chang, M. García-Hernández, M. Retuerto, J.A. Alonso,
Phys. Rev., B 73 (2006) 104417.
- 25) A.E. Lavat, E.J. Baran,
Vib. Spectrosc., 32 (2003) 167.
- 26) Y.Q. Zhai, J. Qiao, M.D. Qiu,
E-J. Chem., 9 (2012) 818.
- 27) K. Kinoshita,
Electrochemical oxygen technology, John Wiley & Sons, New York, 1992, pp. 21-112.
- 28) A.J. Bard, L.R. Faulkner,
Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, Second Edition (2001), John
Wiley & Sons, Inc, New York.
- 29) D.R. Lide,
Handbook of chemistry and physics, 90th Edition (2010), CRC Press, Boca Raton.
- 30) L. Geniès, R. Faure, R. Durand,
Electrochim. Acta 44 (1998) 1317.
- 31) E.H. Yu, K. Scott, R.W. Reeve,
Fuel Cells 3 (2003) 169.

- 32) N.M. Marković, P.N. Ross,
J. Electrochem Soc., 141 (1994) 2590.
- 33) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura,
J. Electroanal. Chem., 83 (1977) 237.
- 34) S.P. Jiang, Z.G. Lin, A.C.C.Tseung,
J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 764.
- 35) C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Ruis, S. Touzain, B. Tribollet,
Electrochim. Acta, 43 (1996) 1891.
- 36) O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet,
Electrochim. Acta, 51 (2006) 1413.
- 37) P. Drossbach, J. Schultz,
Electrochim. Acta 9 (1964) 1391.
- 38) J. O'M. Bockris, T. Otagawa, V. Young,
J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 633.
- 39) A. Kahoul, A. Hammouche, F. Naamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig,
Mater. Reseach. Bul., 35 (2000) 1955.
- 40) H-M Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe,
Chem. Lett. 16 (1987) 665.
- 41) J.T. Last,
Phys. Rev., 105 (1957) 1740.
- 42) E.J. Baran,
Catal. Today 8 (1990) 133.
- 43) S.D. Ross,
Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, London, 1972.
- 44) X. Yin, L. Hong,
Appl. Catal. A: Gen., 371 (2009) 153.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la synthèse de la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$ et de la série des doubles pérovskites, de formule $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et $1,00$) dans l'optique de leur utilisation comme matériau d'électrode à oxygène en milieu alcalin NaOH ($0,5 \text{ M}$) à température ambiante.

Dans la première partie expérimentale nous avons décrit la préparation de la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$ par la voie céramique et les différentes techniques physico-chimiques de caractérisation. Des testes électrochimiques ont été effectués sur l'oxyde $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (LSMO) en tant que matériau de cathode pour la réduction de l'oxygène moléculaire. Les résultats obtenus indiquent clairement que:

L'analyse radiocristallographique de ce composé nous a permis de déterminer sa structure cristalline et sa pureté à 1500° C . L'analyse chimique a permis également la détermination des degrés d'oxydation de manganèse et de proposer la formule $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Mn}^{3+}_{0,563} \text{Mn}^{4+}_{0,437}) \text{O}_{2,968}$ indiquant que cet oxyde est sous stœchiométrique. L'étude du comportement électrochimique de l'électrode $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$ vis-à-vis de la réduction de l'oxygène a montré un mécanisme direct par la voie à 4 électrons de la réduction de l'oxygène en OH^- . Les diagrammes d'impédance tracés sous polarisation cathodiques montrent que le processus de réduction d'oxygène englobe deux étapes; un transfert de charge suivi d'un processus de diffusion.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de la série des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et $1,00$) par les voies céramique et citrate et leurs caractérisations par différentes méthodes physico-chimiques et électrochimiques. Les principaux résultats obtenus montrent que

L'étude structurale des composés indique que tous les pics de diffraction intenses peuvent être indexés dans une structure double pérovskites à symétrie tétragonale ($I4/mmm$) et que Sr_2MoO_4 apparaît dans les échantillons dopés comme impuretés mineures.

L'étude magnétique effectuée à basse température (5 K) montre que les échantillons préparés par la voie céramique ont un caractère ferromagnétique et que les paramètres M_s et M_r , caractérisant la capacité d'un matériau à stocker une information, diminuent systématiquement avec l'augmentation du taux de Co .

L'examen de la morphologie des oxydes synthétisés effectué montre que la taille des grains dépend de la méthode de préparation et aussi de la teneur en cobalt. Cette taille diminue lorsque le taux de substitution x augmente. La substitution partielle du fer par le cobalt provoque une augmentation des défauts d'anti-site (AS) et conduit à une augmentation du nombre de centres de nucléation. Cette nucléation augmente le nombre de grains de petites dimensions.

L'étude par spectroscopie infrarouge montre la présence de deux bandes d'absorption principales à environ 600 et 800 cm^{-1} . Ces bandes caractérisent la liaison métal oxygène (M-O).

La résistivité ρ des double pérovskites préparées par la voie céramique augmente notamment lorsque la teneur en cobalt (x) augmente de $x = 0$ à $x = 0,75$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la substitution des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} par les cations Co^{2+} dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ provoque une diminution du nombre d'électrons délocalisés du molybdène $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ($4d^1 \rightarrow 4d^0$), ce qui entraîne par conséquent une diminution de la conductivité avec le taux de substitution x .

Les mesures des surfaces S_{BET} obtenues pour les composés préparés par la voie sol-gel sont relativement faibles. Ceci est probablement dû à un traitement thermique effectué à élevée.

L'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin NaOH ($0,5 \text{ M}$) a été étudiée au moyen de la technique de l'électrode tournante à disque. Les voltammogrammes des différentes compositions $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6/\text{C}$ avec x variant de 0 à 1 présentent des allures différentes. Les composés avec $x = 0$; $0,5$ et $0,75$ présentent probablement deux paliers successifs, les composés avec $x = 0,25$ et $x = 1$ montrent seulement un seul palier. Dans ce dernier cas, l'échange électronique est amélioré, ce qui conduit à une meilleure électroactivité de ces deux électrodes vis à vis de la réduction de l'oxygène par voie directe à 4 électrons.

Un lien entre les propriétés structurales (défauts des anti-sites), les propriétés électriques et le comportement électrochimique de ces composés semble être établi. En effet, la diminution de l'activité avec l'augmentation de x jusqu'à $0,75$ peut être attribuée à l'augmentation de la résistivité qui devient en fait le facteur déterminant dans le processus de la réduction de l'oxygène moléculaire. L'électrode SCMO/C présente la meilleure activité vis à vis de la réduction de l'oxygène. Bien que légèrement moins performant que le platine, il semble que l'oxyde $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$, plus abondant et beaucoup moins cher que le platine, peut être un électrocatalyseur prometteur pour la réaction de réduction de l'oxygène.

Perspectives

Le présent travail montre que certains points restent à approfondir ou à améliorer. L'un d'eux est d'entreprendre une étude détaillée des oxydes conditions de synthèse par voie sol-gel. Si celles-ci pourraient être optimisées, elles conduisent à l'obtention de nanoparticules et une amélioration de l'activité électrocatalytique de ces oxydes.

Etant donné que l'oxyde $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_3$ présente une bonne activité vis à vis de la réduction d'oxygène, sa synthèse par voie sol-sel est souhaitée et ce afin d'augmenter d'avantage son activité. Cette électroactivité mérite également d'être bien testée dans des cellules de décharge ou des piles à combustible.

Annexe et publications

Pattern : 01-089-0786		Radiation = 1.540598		Quality : High		
(La _{0.5} Sr _{0.5})(MnO ₃)		2θ	i	h	k	l
Lanthanum Strontium Manganese Oxide		22.884	38	0	0	2
Also called: lanthanum strontium manganate		23.093	76	1	1	0
		32.736	999	1	1	2
		32.887	644	2	0	0
		38.739	6	2	1	1
		40.444	236	2	0	2
		46.750	165	0	0	4
		47.197	307	2	2	0
		51.494	2	2	1	3
		52.767	18	1	1	4
		53.074	21	2	2	2
		53.176	22	3	1	0
		58.337	165	2	0	4
		58.624	322	3	1	2
		62.646	1	3	2	1
		68.613	154	2	2	4
		68.963	79	4	0	0
		72.074	1	2	1	5
		72.418	1	3	2	3
		72.588	1	4	1	1
		73.042	2	0	0	6
		73.469	13	3	1	4
		73.724	13	4	0	2
		77.788	58	1	1	6
		78.455	68	3	3	2
		78.538	74	4	2	0
		81.847	1	4	1	3
		82.449	19	2	0	6
		83.107	33	4	2	2
		87.470	65	4	0	4
		90.730	1	3	2	5
		91.219	1	4	3	1
		91.654	4	2	2	6
		92.061	5	3	3	4
		92.388	6	5	1	0
		96.256	66	3	1	6
		96.667	78	4	2	4
		96.914	76	5	1	2
		99.465	1	2	1	7
		99.963	1	4	1	5
		100.294	1	4	3	3
		105.027	11	0	0	8
		106.383	20	4	4	0
		109.840	3	1	1	8
		*109.840	3	5	2	3
		110.449	4	4	0	6
		110.885	8	5	1	4
		111.147	5	4	4	2
		111.234	5	5	3	0
		114.805	25	2	0	8
		115.436	25	3	3	6
		116.161	58	6	0	0
		*116.161	58	5	3	2
		119.010	1	3	2	7
		119.571	1	4	3	5
		120.136	1	6	1	1
		120.639	16	4	2	6
		121.401	8	6	0	2
		125.435	36	2	2	8
		126.646	35	4	4	4
		127.054	37	6	2	0
		130.182	1	4	1	7
		130.826	1	5	2	5
		131.293	6	6	1	3
		*131.293	6	3	1	8
		132.610	5	5	3	4
		132.943	8	6	2	2
		138.591	44	5	1	6
		139.212	33	6	0	4
		142.569	1	2	1	9
		145.057	1	5	4	3
		145.343	1	6	3	1
Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I4/mcm (140)		Mol. weight = 216.20 Volume [CD] = 230.04				
a = 5.44247 c = 7.76613		Dx = 6.243 l/cor = 7.02		Z = 4		
ANX: ABX3. ICSD Collection Code: 85641. Note: Rietveld profile refinement applied. Atomic coordinates were abstracted by ICDD from the original article. Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM Mentioned. REM SNP. Temperature Factor: ITF. Wyckoff Sequence: h c b a (I4/MCM). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Woodward, P.M., Vogt, T., Cox, D.E., Arulraj, A., Rao, C.N.R., Karen, P., Cheetham, A.K., Chem. Mater., volume 10, page 3652 (1998)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0004,31)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Pattern : 01-074-9051		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Sr ₂ (CoMoO ₆)		2th	i	h	k	l
Strontium Cobalt Molybdenum Oxide		19.465	105	1	0	1
		22.356	4	0	0	2
		22.591	5	1	1	0
		31.994	999	1	1	2
		32.163	600	2	0	0
		37.579	13	1	0	3
		37.873	31	1	2	1
		39.523	71	2	0	2
		45.625	165	0	0	4
		46.126	303	2	2	0
		50.279	10	1	2	3
		50.512	5	3	0	1
		51.493	1	1	1	4
		51.837	1	2	2	2
		51.951	1	1	3	0
		56.915	163	2	0	4
		57.236	323	1	3	2
		60.537	4	1	0	5
		60.949	2	3	0	3
		61.155	10	2	3	1
		66.895	148	2	2	4
		67.285	73	4	0	0
		70.220	5	1	2	5
		70.602	5	2	3	3
		70.793	9	4	1	1
		71.598	1	1	3	4
		71.882	1	4	0	2
		75.712	57	1	1	6
		76.453	62	3	3	2
		76.545	71	4	2	0
		79.343	1	3	0	5
		79.709	4	4	1	3
		80.208	3	2	0	6
		80.938	4	2	4	2
		85.096	59	4	0	4
		87.656	1	1	0	7
		88.196	3	2	3	5
		88.737	4	5	0	1
		89.048	2	2	2	6
		89.498	1	3	3	4
		89.858	1	5	1	0
		93.448	62	1	3	6
		93.898	68	4	2	4
		94.168	83	5	1	2
		96.464	2	1	2	7
		97.007	3	4	1	5
		97.369	4	3	4	3
		97.551	2	5	2	1
		101.689	10	0	0	8
		103.163	17	4	4	0
		105.429	1	3	0	7
		106.364	1	5	2	3
		107.348	1	5	1	4
		107.725	1	3	5	0
		110.859	21	2	0	8
		111.534	21	3	3	6
		112.310	50	6	0	0
		*112.310	50	3	5	2
		114.803	2	2	3	7
		115.399	3	3	4	5
		115.998	2	1	6	1
		116.346	1	2	4	6
		117.152	1	6	0	2
		120.633	29	2	2	8
		121.895	27	4	4	4
		122.320	32	2	6	0
		124.084	1	1	0	9
		124.957	2	4	1	7
		125.619	2	5	2	5
		126.062	2	1	6	3
		126.285	3	4	5	1
		127.236	1	3	5	4
		127.576	1	6	2	2
		132.376	36	5	1	6
		132.987	37	6	0	4
		135.551	2	1	2	9
		137.913	2	4	5	3
		138.182	3	6	3	1
		144.732	26	4	0	8
		146.647	48	2	6	4
Lattice : Body-centered tetragonal		Mol. weight = 426.11				
S.G. : I4/m (87)		Volume [CD] = 245.81				
a = 5.56160		Dx = 5.757				
c = 7.94700	Z = 2	l/lor = 6.95				
ANX: ABC2X6. ICSD Collection Code: 153544. Calculated Pattern Original Remarks: Ferroelectric below 560 K. Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: h e d b a(I4/M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Ivanov, S.A., Eriksson, S.G., Tellgren, R., Rundloef, H., Tsegai, M., Mater. Res. Bull., volume 40, page 840 (2005)						
Radiation : CuKα1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F30=1000(0.0001,32)						

Pattern : 01-070-8133		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed			
Sr ₂ FeMoO ₆		<i>d</i> (Å)		<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Strontium Iron Molybdenum Oxide		4.55532	54	1	0	1	
Also called: distronium iron(III) molybdenum oxide		3.94063	6	1	1	0	
		*3.94063	6	0	0	2	
		2.79111	999	1	1	2	
		2.78645	933	2	0	0	
		2.38281	17	1	0	3	
		2.37701	27	2	1	1	
		2.27766	71	2	0	2	
		1.97693	146	0	0	4	
		1.97032	303	2	2	0	
		1.81095	13	2	1	3	
		*1.81095	13	3	0	1	
		1.76703	1	1	1	4	
		1.76348	1	3	1	0	
		*1.76348	1	2	2	2	
		1.61235	152	2	0	4	
		1.60965	282	3	1	2	
		1.52146	1	1	0	5	
		1.51694	5	3	2	1	
		*1.51694	5	3	0	3	
		1.39556	125	2	2	4	
		1.39322	90	4	0	0	
		1.33536	2	2	1	5	
		1.33332	4	4	1	1	
		*1.33332	4	3	2	3	
		1.31795	1	0	0	6	
		1.31550	1	3	1	4	
		1.31403	1	3	3	0	
		*1.31403	1	4	0	2	
		1.24990	45	1	1	6	
		1.24655	92	3	3	2	
		*1.24655	92	4	2	0	
		1.20422	1	3	0	5	
		1.20272	2	4	1	3	
		1.19140	4	2	0	6	
		1.18851	9	4	2	2	
		1.13883	47	4	0	4	
		1.10715	1	1	0	7	
		1.10541	1	3	2	5	
		1.10367	2	4	3	1	
		1.09547	1	2	2	6	
		1.09406	1	3	3	4	
		1.09294	1	5	1	0	
		1.05545	48	3	1	6	
		1.05418	57	4	2	4	
		1.05343	60	5	1	2	
		1.02891	2	2	1	7	
		1.02658	3	4	3	3	
		*1.02658	3	5	2	1	
		0.98846	7	0	0	8	
		0.98516	14	4	4	0	
		0.96521	1	3	0	7	
		0.96328	1	5	2	3	
		0.95876	1	1	1	8	
		0.95744	1	4	0	6	
		0.95650	1	5	3	0	
		*0.95650	1	5	1	4	
		0.93158	15	2	0	8	
		0.93037	17	3	3	6	
		0.92899	39	6	0	0	
		*0.92899	39	5	3	2	
		0.91204	1	3	2	7	
		0.91106	1	4	3	5	
		0.91009	1	6	1	1	
		0.90548	3	4	2	6	
		0.90420	2	6	0	2	
		0.88351	20	2	2	8	
		0.88115	33	4	4	4	
		*0.88115	33	6	2	0	
		0.86791	1	1	0	9	
		0.86679	1	4	1	7	
		0.86540	2	5	4	1	
		*0.86540	2	6	1	3	
		0.86211	1	3	1	8	
		0.86046	1	6	2	2	
		*0.86046	1	5	3	4	
		0.84130	25	5	1	6	
		0.84066	15	6	0	4	
		0.82865	1	2	1	9	
		0.82645	1	6	3	1	
		*0.82645	1	5	4	3	
		0.80617	18	4	0	8	
		0.80483	35	6	2	4	
Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I4/mmm (139) a = 5.57290 c = 7.90770 Z = 2		Mol. weight = 423.02 Volume [CD] = 245.59 Dx = 5.720 I/lor = 6.87		ANX: ABC2X6. ICSD Collection Code: 094079. Minor Warning: No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: h e d b a (I4/MMM). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.			
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30= 80(0.0109,37)		Filter : d-sp : Calculated spacings		Calculated from ICSD using POWD-12++ Kim, S.B., Kim, C.S., Sae Mulli., volume 43, page 341 (2001)			

Publications scientifiques

1. Mabrouk Cheriti, Abdelkrim Kahoul "Double perovskite oxides Sr_2MMoO_6 (M = Fe and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium". *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 135–141.
2. Mabrouk Cheriti, Abdelkrim Kahoul, Amor Azizi, Nicolas Alonso-Vante "Effect of Co substitution for Fe in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ on electrocatalytic properties for oxygen reduction in alkaline medium". *Ionics* **19** (2013) 1155–1162.

Résumé

Le présent travail s'intéresse à la synthèse de la simple pérovskite $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ et des doubles pérovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) par voie céramique et citrate et l'étude de leurs comportements électrochimiques en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrode à oxygène dans les piles à combustible, dans les électrolyseurs de l'eau et dans les capteurs à oxygène.

Les poudres préparées sont caractérisées par diffraction aux rayons X, spectroscopie IR et conductivité électrique. Leur morphologie est examinée par microscopie électronique à balayage. L'étude de leurs comportements électrochimiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène montre que l'électrode $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ et Sr_2CoMoO_6/C présente une bonne activité électrocatalytique.

Mots Clés: Pérovskite, Réduction de l'oxygène, Electrode tournante à disque.

Abstract

This work focuses on the synthesis of the simple perovskite $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ and double perovskites $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ and 1) using solid state and citrate methods and the study of their electrochemical behavior for their application as oxygen electrode material in the fuel cells, in water electrolyzers and in oxygen sensors.

The prepared powders were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and electrical conductivity. Their morphology was examined by scanning electron microscopy. The study of their electrochemical behavior towards oxygen reduction reaction shows that both $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ and Sr_2CoMoO_6/C electrodes have a good electrocatalytic activity.

Keywords: perovskite, oxygen reduction, rotating disk electrode.

ملخص

يهتم هذا العمل بتحضير مركبات أحادي البيروفسكيت $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ وثنائي البيروفسكيت ذات الصيغة الكيميائية $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ بحيث ($0 \leq x \leq 1$) بطريقة السيراميك والسيترات. ودراسة سلوكها الكهروكيميائي لاستخدامها في بطارية المحروقات، في خلية التحليل الكهربائي للماء وفي أجهزة استشعار الأكسجين (مجسات الأكسجين). تم تحديد مميزات هذه المواد بواسطة الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء والناقلية الكهربائية. كما تم فحص مورفولوجيا هذه المواد باستعمال المجهر الإلكتروني.

دراسة سلوكها الكهروكيميائي اتجاه إرجاع الأوكسجين بين أن للمركبين $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3/C$ و Sr_2CoMoO_6 /C نشاطا تفاعليا جيدا.

كلمات البحث: البيروفسكيت، إرجاع الأكسجين، الالكترود ذو القرص الدوارة.