

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Domaine : Sciences et Technologie

## THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

### DOCTORAT

Filière : Génie des Procédés

Option : Electrochimie des Matériaux

Par

**KHELLAF Nouredine**

## THEME

Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène

Soutenue le 03/12/2018 devant le Jury:

ABDI Djamila	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Présidente
NAAMOUNE Farid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
KAHOUL Abdelkrim	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Co-Directeur
MERROUCHE Abdallah	Professeur	Univ. M. Boudiaf M'sila	Examineur
TELLI Laid	Professeur	Univ. M. Boudiaf M'sila	Examineur
ALONSO-VANTE Nicolas	Professeur	Univ. Poitiers	Membre invité

## ***Remerciements***

Tout d'abord, je dois remercier Dieu qui m'a donné la santé et la volonté durant la réalisation de ce présent travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Naamoune farid, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS-Sétif 1 pour avoir encadré mes travaux de thèse. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation et pour le suivi de ma thèse et la patience dont il a fait preuve.

Mes vifs remerciements vont également à mon co-encadreur, A. Kahoul, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS-Sétif 1. Je le remercie pour l'aide qu'il a apporté au début de ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de mon profond respect. Il m'a toujours soutenu, même dans les moments les plus difficiles. Qu'il soit certain de ma gratitude. Il était le responsable du côté Algérien de l'accord programme CMEP entre l'Université Ferhat ABBAS-Sétif 1 et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Je tiens aussi à remercier Mme ABDI Djamila, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS-Sétif 1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements aux Professeurs TELLI Laid, et MERROUCHE Abdallah de l'Université Mohamad Boudiaf de M'sila, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

La majorité de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO UMR-CNRS 6503), au sein de l'équipe « Electrocatalyse » à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), sous la direction du Professeur Nicolas Alonso-Vante, responsable du côté Français de l'accord programme CMEP N° 14 MDU 911. Je le remercie chaleureusement, pour m'avoir accueilli durant mes séjours dans son groupe de travail et lui exprime ma reconnaissance pour ses encouragements et précieux conseils. Je le remercie également pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il accordé à ce travail en acceptant de mobiliser son temps et ces compétences pour le juger, sa compétence scientifique est d'une grande part responsable de la réalisation de ce travail.

Je tiens enfin à remercier très vivement tous ceux qui, par leurs aides, encouragements et soutiens, ont directement ou indirectement, contribué à la réussite de ce travail.

## *Dédicaces*

*je dédie ce modeste travail :*

*à*

*mes très chers parents qui m'ont  
toujours soutenu et qui ont sacrifiés leurs  
vies, afin de faire de moi ce que je suis, que*

*Dieu les protège.*

*à*

*mes chers frères.*

*à*

*mes chères sœurs.*

*à*

*tous mes amis.*

*à*

*tous ceux qui ont une relation proche ou  
lointaine avec la réalisation de ce présent  
travail.*

*à tous ceux qui me sont chers*

# SOMMAIRE

## Table des abréviations

## INTRODUCTION

### Chapitre I: Généralités sur les oxydes mixtes

<b>I.1. Généralités sur les oxydes mixtes</b> .....	5
I.1.1. Les perovskites .....	5
I.1.2. Les spinelles .....	5
I.1.3. Les pyrochlores .....	5
<b>I.2. Généralités sur les simples pérovskites <math>ABO_3</math></b> .....	5
I.2.1. Valence des cations A et B .....	6
I.2.2. Stabilité de la phase perovskite .....	6
<b>I.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes</b> .....	7
I.3.1. Synthèse par réaction à l'état solide .....	7
I.3.2. Méthode de co-précipitation d'hydroxydes .....	8
I.3.3. Synthèse par voie hydrothermale .....	9
I.3.4. Synthèse par voie sol-gel.....	9
I.3.4.1. Synthèse par la méthode Pechini.....	9
I.3.4.2. Synthèse par la méthode citrate.....	11
I.3.4.3. Synthèse par la méthode des alcoxydes .....	11
<b>I.4. Propriétés électriques des perovskites</b> .....	13
<b>I.5. Propriétés catalytiques des perovskites</b> .....	13
<b>I.6. Propriétés photocatalytiques des perovskites</b> .....	14
<b>I.7. Utilisation des perovskites comme matériau de cathode dans les piles à combustible</b> .....	15
<b>I.8. Définition d'une pile à combustible</b> .....	16
I.8.1. Différents types de piles à combustibles .....	16
I.8.2. Piles à combustible alcalines et principe de fonctionnement .....	18
<b>I.9. Réduction de l'oxygène sur le matériau de cathode</b> .....	19
I.9.1. Structure et propriétés de l'oxygène.....	19
I.9.2. Aspects thermodynamique et cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène .....	20
<b>I.10. Semi-conducteurs</b> .....	22
I.10.1. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques .....	22
I.10.2. Dioxyde de titane $TiO_2$ .....	23
I.10.2.1. Propriétés électroniques de $TiO_2$ .....	24
I.10.2.2. Propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane .....	25

I.10.2.3.Comportement de $\text{TiO}_2$ à l'obscurité .....	25
I.10.2.4.Comportement de $\text{TiO}_2$ sous éclairage.....	25
<b>I.11.Photocatalyse hétérogène .....</b>	<b>26</b>
I.11.1. Définitions.....	26
I.11.2. Aspect cinétique de la photocatalyse .....	28
I.11.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse.....	29
I.11.3.1.Effet de la température .....	29
I.11.3.2.Effet de la masse de catalyseur .....	29
I.11.3.3.Effet de la concentration initiale des réactifs .....	29
I.11.3.4.Effet de l'intensité de flux lumineux.....	30
I.11.3.5.Effet du pH de la solution .....	30
<b>I.12.Utilisation des perovskites en photocatalyse.....</b>	<b>30</b>

## Chapitre II: Techniques de caractérisations physicochimiques

<b>II.1.Techniques de caractérisations physicochimiques .....</b>	<b>37</b>
II.1.1.Analyse Thermique Gravimétrique (ATG).....	37
II.1.2.Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	38
II.1.3.Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX).....	38
II.1.4.Diffraction des Rayons X (DRX).....	38
II.1.5.Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) .....	40
<b>II.2.Techniques de caractérisations électrochimiques.....</b>	<b>40</b>
II.2.1.Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel .....	40
II.2.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	40
II.2.2.1.Conditions de mesure .....	42
II.2.2.2.Exploitation des résultats .....	42
<b>II.3.Cellule électrochimique.....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.Nettoyage de la verrerie.....</b>	<b>44</b>
<b>II.5.Préparation de l'encre catalytique et de l'électrode de travail .....</b>	<b>45</b>
<b>II.6.Electrode à disque tournante.....</b>	<b>46</b>

## Chapitre III: Synthèse par voie sol gel de la pérovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par différentes méthodes

<b>III.1.Synthèse par voie sol gel de la pérovskite <math>\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3</math> par différentes méthodes .....</b>	<b>48</b>
III.1.1. Synthèse de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par la méthode Pechini .....	48
III.1.2. Synthèse de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par la méthode citrate.....	49

III.1.3. Synthèse de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ par la méthode des alcoxydes.....	49
<b>III.2. Analyses physico-chimiques des oxydes synthétisés</b> .....	50
III.2.1. Analyse Thermique Gravimétrique et Différentielle (ATG- ATD) de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (Pechini).....	50
III.2.2. Caractérisation des gels et des oxydes par IR .....	51
III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX), des oxydes LSMO .....	53
III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X in situ de la simple pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (Pechini).....	53
III.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	55
<b>III.3. Synthèse de <math>\text{LaMnO}_3</math> par la méthode Pechini</b> .....	57
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X de $\text{LaMnO}_3$ Pechini.....	58
<b>III.4. Etude de la réaction de réduction du dioxygène sur LSMO synthétisé par différentes méthodes</b> .....	58
III.4.1. Conditions de mesure.....	58
III.4.2. Voltammétrie cyclique.....	59
III.4.3. Etude du mécanisme de réduction par voltammétrie linéaire .....	60
III.4.4. Etude cinétique de la réaction de réduction du dioxygène sur les différents catalyseurs: modèle de Koutecky-Levich.....	62
III.4.5. Droites de Tafel.....	64
<b>III.5. Etude électrochimique de la simple perovskite LSMO synthétisé par la méthode Pechini</b> .	65
III.5.1. Etude de l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique .....	65
III.5.2. Etude de l'effet de l'électrolyte sur l'activité catalytique de la simple perovskite .....	69
III.5.2.1. Conditions de mesure.....	69
III.5.3. Effet de la masse de LSMO dans le composite sur l'activité catalytique .....	72
III.5.3.1. Conditions de mesure.....	72
<b>III.6. Vérification du critère de Levich</b> .....	76
<b>III.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b> .....	76

<b>Chapitre IV: Méthodes expérimentales</b>
---

<b>IV.1. Méthodes expérimentales</b> .....	83
IV.1.1. Produits chimiques utilisés .....	83
IV.1.2. Réactif Black 5 (RB5) .....	84
<b>IV.2. Synthèse des photocatalyseurs</b> .....	84
IV.2.1. Synthèse du $\text{TiO}_2$ par voie sol gel (SG).....	84
IV.2.2. Synthèse des composites $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ .....	85

<b>IV.3. Caractérisation par diffraction des rayons X de TiO<sub>2</sub> synthétisé par voie so -gel</b> .....	85
<b>IV.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de TiO<sub>2</sub></b> .....	86
<b>IV.5. Etude de la décoloration du réactif black 5 (RB5) en solution aqueuse dans un photo-réacteur</b> .....	87
IV.5.1. environnemental des colorants.....	87
IV.5.2. Spectres d'absorption de colorant étudié .....	88
IV.5.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood .....	88
<b>IV.6. Essais de photodégradation</b> .....	90
IV.6.1. Montage et mode opératoire de l'étude photochimique.....	90
IV.6.2. Dégradation photocatalytique du RB 5 sur les photocatalyseurs TiO <sub>2</sub> (P25), TiO <sub>2</sub> (SG) et LSMO/TiO <sub>2</sub> (0.1%, 1% et 5%).....	91
IV.6.3. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de TiO <sub>2</sub> , 1%LSMO/TiO <sub>2</sub> et 3%LSMO/TiO <sub>2</sub> .....	91
<b>IV.7. Influence de la concentration initiale du colorant sur la cinétique de dégradation</b> .....	92
<b>IV.8. Etude photo électrochimique de TiO<sub>2</sub> modifiée par le LSMO</b> .....	94
IV.8.1. Préparation des photo-électrodes par enduction centrifuge .....	94
IV.8.2. Caractérisation par voltampérométrie à l'obscurité et sous lumière .....	95
IV.8.3. Caractérisation par voltampérométrie à l'obscurité et sous lumière hachée (ON/OFF) .....	98
IV.8.4. Evolution du photocourant avec le temps .....	101
IV.8.5. Evaluation du potentiel à circuit ouvert (ECO).....	102

## Liste des abréviations

**LSMO** :  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ .

**LMO** :  $\text{LaMnO}_3$ .

**IR** : Spectroscopie d'absorption infrarouge.

**UV-vis** : Spectroscopie Ultra Violet visible.

**VL** : Voltammétrie linéaire.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**ATG** : Analyse Thermique Gravimétrique.

**ATD** : Analyse Thermique Différentielle.

**EDX** : Energie dispersive des rayons rayon X.

**MET** : Microscopie Electronique à Transmission.

**RRO** : Réaction de réduction de l'oxygène.

**EDT**: Electrode à disque tournante.

**K-L**: Koutecky-Levich

**FR**: Facteur de rugosité.

$C_{dl}$  : capacité de la double couche ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ).

**E<sub>g</sub>**: Energie de gap.

**CV**: Carbone vitreux.

**SG**: Sol-gel.

**AC**: Acide citrique.

**EG**: Ethylène glycol.

# **Introduction générale**

### Introduction

A l'heure actuelle, l'énergie est un des facteurs déterminants pour le développement et la survie des populations: elle est nécessaire à toute activité humaine et indispensable à la satisfaction des besoins quotidiens (eau, santé, nourriture, etc) mais également pour assurer un minimum de développement économique et social.

Les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel,...) sont limitées et seront bientôt épuisées. La solution viendra sans doute des énergies naturelles renouvelables considérées comme incontournables et inépuisables: l'eau, le vent, le soleil, les plantes, mais en plus elles ne produisent ni déchets toxiques, ni gaz à effet de serres, ni déchets nucléaires. Dans ce contexte, l'élaboration des nanomatériaux présentant une microstructure et une morphologie constitue un enjeu économique très important pour l'exploitation et le développement de ces énergies renouvelables.

Les oxydes mixtes dopés, de structure perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$  (B= Mn, Co, Ni,...) sont des composés semi-conducteurs de type-p, très prometteurs et trouvent de plus en plus des applications dans la dépollution des eaux, les électrolyseurs de l'eau, les cellules photovoltaïques et les piles à combustible. Ils ont présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium [1].

Les critères à prendre en compte pour le choix d'un matériau d'électrode sont nombreux : compatibilité thermique et stabilité vis-à-vis des constituants de la cellule et de l'atmosphère environnante, conductivité électrique et activité électrocatalytique 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.

La méthode de synthèse par réaction à l'état solide repose sur la calcination aux hautes températures ( $>1000^\circ\text{C}$ ) et le broyage a été utilisée pour produire  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $x=0.5$ ) présentant une activité électrocatalytique la plus élevée vis-à-vis de la réduction d'oxygène [2], cette méthode conduisant à des produits moins purs dont la taille des grains est micrométrique et la surface spécifique est faible ( $< 1\text{m}^2$ ) offre une activité catalytique relativement faible. De nouvelle technique d'élaboration des matériaux ont donc été mises au

point comme la voie sol-gel [3], la synthèse hydrothermale [4], la méthode de co-précipitation [5], etc. Les critères retenus sont donc la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination faibles, la pureté de la phase obtenue.

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  phase anatase est un semi-conducteur ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) de type-n et qui possède une grande résistance à la corrosion chimique et la photocorrosion. Ce matériau est largement étudié au sein de la communauté scientifique en raison de sa gamme étendue d'applications, notamment dans le domaine de la photocatalyse. Fujishima et Honda [6] ont été les premiers à décrire une cellule électrochimique comprenant une anode constituée par un cristal semi-conducteur de rutile  $\text{TiO}_2$ . Cette cellule est capable de réaliser l'électrolyse de l'eau lorsque l'anode était exposée au rayonnement UV et montrait la possibilité de produire l'hydrogène à partir de l'énergie solaire, et donc de conversion directe de cette énergie en énergie chimique stockable. Leur dopage par des métaux de transition rend leurs champs d'applications encore plus larges. Les oxydes  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sont caractérisés par leur grande stabilité électrochimique aux conditions de fonctionnement des piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ces oxydes une fois modifiés par des catalyseurs tel que Pt montrent une bonne activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène qui peut être meilleure que celle de Pt/C [7]. Les oxydes de  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  métalliques binaires multifonctionnels sont considérés comme de nouveaux supports co-catalytiques avec le Pt.

Omata [8] ainsi que Jiawei [9] ont montré, respectivement, que des matériaux composites zirconate et titanate de strontium supportées par le dioxyde de titane ( $\text{SrZrO}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ) montraient une activité photocatalytique nettement plus élevée que  $\text{TiO}_2$  seul vis-à-vis de l'oxydation des colorants organiques et de l'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène. Ces résultats peuvent être expliqués par un modèle d'écoulement des électrons et des trous photogénéré à travers les jonctions p-n dans les particules composites.

- D'après la littérature [10], il est important de mettre l'accent sur l'effet des méthodes et des conditions de synthèse sur la morphologie et la microstructure des matériaux obtenus. Ainsi, l'optimisation des propriétés électrocatalytique requises est obtenue par une élucidation de l'effet de ces paramètres de synthèse sur l'élaboration de ces matériaux.

Ce projet soumis s'inscrit dans la directe continuité des activités de recherche déjà existante depuis plusieurs années entre les deux équipes (Laboratoire d'Energétique et

d'Electrochimie du Solide (LEES) de l'université de Sétif 1 et le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO UMR-CNRS 6503), de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)) [11,12] et concrétise une volonté de collaboration sur cette thématique. Dans cette perspective, une étude systématique aura pour objectif la synthèse par voie sol-gel, en utilisant la méthode à l'acide citrique [13] ou la voie "Pechini" [14], des nanomatériaux  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  et nanocomposites  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  en vue de leurs applications respectives comme électrode à oxygène dans les piles à combustible et un photocatalyseur dans la dégradation des colorants organiques.

Notre travail est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives sur les oxydes mixtes de type perovskite, sur les piles à combustible et la réaction de réduction d'oxygène, et d'autre part une présentation bibliographique sur le dioxyde de titane.

Le deuxième chapitre fait l'objet des différentes techniques et dispositifs de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisés au cours de ce travail.

Le troisième chapitre a porté sur la synthèse par différentes méthodes de la simple perovskite dopée ou non au strontium ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ou  $\text{LaMnO}_3$ ) et leurs caractérisations physico-chimiques. Le comportement électrochimique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène a été examiné.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et du composite LSMO/ $\text{TiO}_2$  avec (LSMO = 0,1, 1, 3 et 5%), leurs caractérisations physico-chimiques, ainsi, à l'étude de leurs comportement vis-à-vis de la dégradation des colorants organiques.

Enfin, notre travail se termine par une conclusion générale englobant les principaux résultats obtenus et les perspectives.

*Références bibliographiques*

- [1]. D. M. Smyth, Cryst Latt Def Amorph Mat **18**, 355 (1989).
- [2]. E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, Electrochimica Acta **40**, 1741 (1995).
- [3]. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, Solid State Sci. **4**, 125 (2002).
- [4]. C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, J. Cryst. Growth **295**, 137 (2006).
- [5]. R. F. C. Marques, M. Jafelicci, C. O. Paiva-Santos, R. F. Jardim, J. A. Souza, L. C. Varanda, and R. H. M. Godoi, IEEE Trans. Magn. **38**, 2892 (2002).
- [6]. A. Fujishima and K. Honda, Nature **238**, 37 (1972).
- [7]. C. V. Subban, Q. Zhou, A. Hu, T. E. Moylan, F. T. Wagner, and F. J. DiSalvo, J. Am. Chem. Soc. **132**, 17531 (2010).
- [8]. T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Photochem. Photobiol. Chem. **156**, 243 (2003).
- [9]. J. Ng, S. Xu, X. Zhang, H. Y. Yang, and D. D. Sun, Adv. Funct. Mater. **20**, 4287 (2010).
- [10]. F. Azizi, A. Kahoul, and A. Azizi, J. Alloys Compd. **484**, 555 (2009).
- [11]. M. Cheriti, A. Kahoul, A. Azizi, and N. Alonso-Vante, Ionics **19**, 1155 (2013).
- [12]. S. Mokrane, L. Makhloufi, and N. Alonso-Vante, J. Solid State Electrochem. **12**, 569 (2008).
- [13]. A. Hammouche, A. Kahoul, D. U. Sauer, and R. W. De Doncker, J. Power Sources **153**, 239 (2006).
- [14]. A. Kahoul, P. Nkeng, A. Hammouche, F. Naamoune, and G. Poillerat, J. Solid State Chem. **161**, 379 (2001).

# **CHAPITRE I**

## **Recherche Bibliographique**

## I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. La composition chimique, la nature chimique des cations, ainsi les méthodes de préparation des oxydes sont d'une importance fondamentale. Elles influencent les propriétés physiques des oxydes tels que la conductivité électrique, la structure cristallographique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. Ces derniers sont classés en trois grandes familles :

### I.1.1. Les perovskites

Les perovskites sont des oxydes de formule  $ABO_3$  et sont développés par la suite, exemple:  $CaTiO_3$ .

### I.1.2. Les spinelles

Les spinelles sont des oxydes de formule  $AB_2O_4$ . Ils sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition ; il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  comme  $Co_3O_4$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$   $B^{+2}$  par exemple  $MnCo_2O_4$  [1].

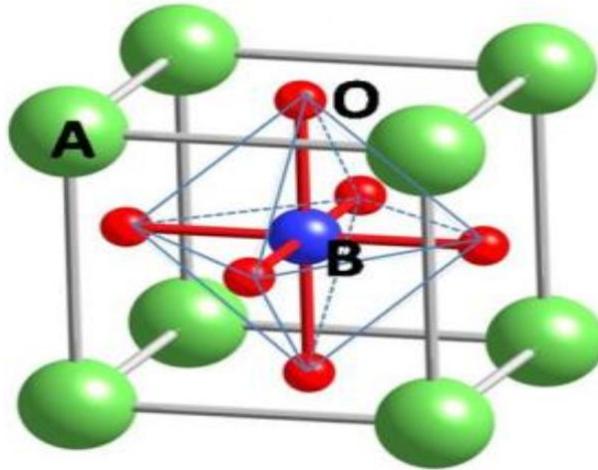
### I.1.3. Les pyrochlores

Les pyrochlores, de formule  $A_2B_2O_7$  ou A et B, sont des cations du degré d'oxydation +3 et +4 respectivement, par exemple  $Bi_2Ru_2O_7$ . Il s'agit le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

## I.2. Généralités sur les simples perovskites $ABO_3$

Les perovskites sont une famille de céramiques cristallines, dont le nom dérive d'un minéral spécifique; le  $CaTiO_3$  nommée perovskite avec une structure cubique simple et qui fut le premier à être caractérisé. Ce dernier, a été décrit en premier par le géologue Gustav Rose en 1830, mais c'est le minéraliste Lev Aleksevich von Perovski qui lui donnera son nom [2]. Le terme perovskite désigne aussi un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $ABX_3$ , ou La composition chimique d'un oxyde à structure perovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux le plus grand (A) avec un nombre de coordination égal à 12, un cation de transition tétravalent le plus petit (B) de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 et X l'anion (généralement  $O^{2-}$  ou  $F^-$ ). En général, les perovskites possèdent une structure cubique à face centrées (C.F.C) où les atomes

A sont localisés sur les sommets, les atomes d'oxygène au centre des faces et l'atome B au centre du cube (Fig I.1).



**Fig. I. 1:** Maille élémentaire idéale de la simple perovskite cubique  $ABO_3$ .

La substitution partielle de A par un ion d'un métal alcalino-terreux A' (cas de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) [3], s'accompagne par une différence de charge positive. Ce dernier est compensé par un changement de valence du métal de transition. Ce qui conduit à la création des lacunes d'oxygène [4,5].

### I.2.1. Valence des cations A et B

Les cations A et B dans une structure  $ABO_3$ , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une perovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes :  $A^I B^V O_3$ ,  $A^{II} B^{IV} O_3$ ,  $A^{IV} B^{II} O_3$  [2].

### I.2.2. Stabilité de la phase perovskite

V. M. Goldschmidt. [6] a défini une condition de stabilité en évoquant le facteur de tolérance (t), qui permet de relier les rayons des cations A, B et de l'anion O selon la relation suivante :

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

$r_A, r_B, r_O$  : sont, respectivement, les rayons des cations A, B et d'oxygène. En effet la structure perovskite n'existe que si  $0.75 < t < 1.06$ . Pour une valeur de  $t=1$ , cas idéal, la structure est

cubique, dès que l'on s'éloigne de cette valeur, on observe des structures cristallines plus ou moins distordues. Le tableau I. 1 résume ces structures.

**Tableau I.1:** Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$  [7].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ perovskite			$t > 1.6$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

### I.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

Différentes méthodes de préparation des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que la température de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique étant le but essentiel par effet géométrique, ce qui leurs confère une activité catalytique plus élevée. La voie sol-gel [8], la synthèse hydrothermale [9], la méthode de co-précipitation [10], la synthèse par réaction à l'état solide,...etc sont des méthodes connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de catalytique. La pureté de la phase obtenue, les températures et les durées de calcination et les surfaces spécifiques sont les critères retenus.

#### I.3.1. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique dans la synthèse des oxydes mixtes ; il est très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se produit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente plusieurs inconvénients [11,12]:

- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu.

- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- faible vitesse des réactions à l'état solide, elle dépend du cycle thermique utilisé.

### **I.3.2. Méthode de co-précipitation d'hydroxydes**

Cette méthode consiste à utiliser des solutions de nitrates de métaux ajoutées à une solution de KOH [13,14]. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés, séchés à une température de 110°C environ sous vide, ensuite, chauffés à l'air entre 600°C et 750°C pendant 24 heures. Les précipités d'hydroxydes sont, en général, très inhomogènes et ne donnent qu'exceptionnellement à des oxydes mixtes. En plus, la substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire.

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel...), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [15].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exempte d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie de la chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Il est nécessaire de maîtriser les vitesses de quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide, afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de taille des particules à l'issue de la co-précipitation, ces étapes sont :

- la génération d'un précurseur apte à se condenser,
- la naissance de germes par condensation,
- la croissance de germes par condensation également,
- le vieillissement des particules,

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration et température.

### **I.3.3. Synthèse par voie hydrothermale**

Cette voie de synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans une autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. La réaction se produit dans un intervalle de température compris entre 100 et 350°C sous une pression à l'intérieur de l'autoclave qui peut atteindre 15 mPa [16]. Il est important de noter que, la pression générée par le système et la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage et des réactifs utilisés. Ainsi le temps de la synthèse, le pH, la température et la nature des réactifs utilisés sont d'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse. Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, le pH du milieu,.... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques.

### **I.3.4. Synthèse par voie sol-gel**

La voie sol-gel a connu une grande importance ces dernières années. Le mot sol-gel composé de sol, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [17,18], l'électronique[19], les biomatériaux[20]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [21].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de l'oxyde  $\text{LaMnO}_3$  par les méthodes Pechini, citrate et la méthode des alcoxydes.

#### **I.3.4.1. Synthèse par la méthode Pechini**

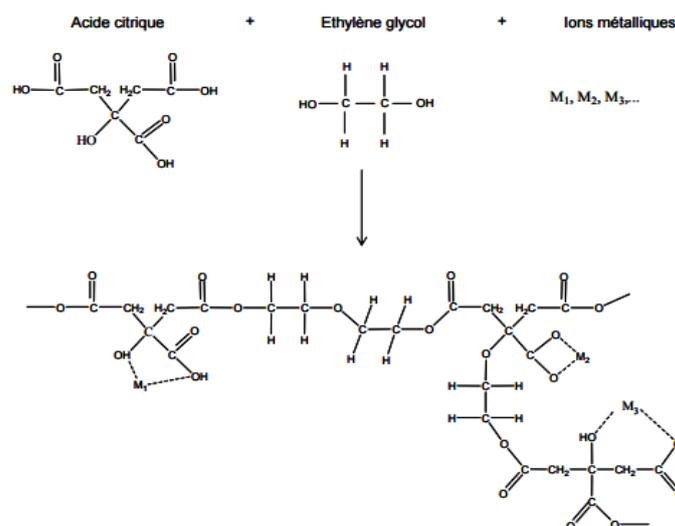
Cette voie a été développée par son inventeur MAGGIO. P. Pechini en 1967 [22]. Elle consiste à incorporer des métaux le long de chaînes polymères organiques dans une solution de précurseurs. Dans le brevet initial, les chaînes polymères, obtenus par une réaction d'estérification entre des acides polycarboxyliques (acide citrique) et des polyalcools (éthylène glycol), sont générées par chauffage de la solution à 80°C. L'obtention d'un

polymère chélatant, qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long de la chaîne polymère, permet d'assurer leur distribution homogène à l'échelle moléculaire, ce qui favorise la formation de la phase désirée, après traitement thermique. C'est l'acide polyfonctionnel qui joue à la fois le rôle d'agent de polymérisation (il forme le corps de la chaîne avec le polyalcool) et l'agent chélatant. Plus précisément, la méthode Pechini est un procédé sol-gel où la solution d'acide citrique et l'éthylène glycol sont utilisés en respectant le rapport molaire de 1:4 [23] respectivement. Ce mélange est chauffé à environ 90°C jusqu'à obtention d'une solution homogène, ensuite, les sels de métaux sont dissous dans cette dernière telle que

$$\left( \frac{\sum \text{eq.g.métaux}}{\text{eq.g.AC}} \right) = \frac{1}{2.8} \quad (\text{Eq. I. 2})$$

Où eq.g = équivalent.gramme.

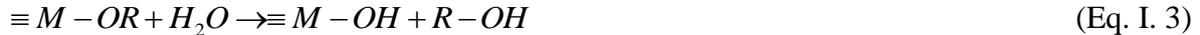
L'ensemble est porté à ébullition à une température de 140°C, puis évaporé sous vide à une température de 180°C. Il y a formation d'un gel visqueux qui est séché à T= 200°C pour l'élimination de l'éthylène glycol résiduel. Le précurseur est ensuite calciné à des températures basses pour obtenir l'oxyde mixte désiré [22]. On outre, la méthode Pechini est très célèbre comme une méthode simple de préparation des poudres d'oxydes des métaux. Cette méthode est basée sur la polymérisation des citrates/nitrates des métaux en utilisant l'éthylène glycol (Fig. I. 2). Ce processus permet aux ions métalliques d'être mixés à l'échelle moléculaire, et la composition stœchiométrique est atteinte par la chélation des ions métalliques en solution par l'acide citrique [24].



**Fig.I. 2:** Processus sol-gel dans la méthode Pechini [24].

### I.3.4.2. Synthèse par la méthode citrate

Tout d'abord, les nitrates des métaux sont dissous dans l'eau ultra pure, avec un rapport molaire (1 : 8) respectivement. L'acide citrique est ajouté de telle façon que le rapport molaire soit  $La/Sr/Mn/Ac = 0.5/0.5/1/4$ . Le procédé s'effectue sous un intervalle de température allant de 80 à 100°C, jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce dernier est ensuite séché pendant 12 heures à 70°C. Finalement, le précurseur obtenu est calciné à 800°C, sous air, pendant trois heures pour obtenir l'oxyde désiré [25]. La synthèse citrate est similaire à celle de Pechini excepte que l'éthylène glycol n'est pas utilisé. Les sels des métaux sont dissous dans l'eau ou un solvant organique. Ils sont recristallisés lorsque le solvant est évaporé; c'est important d'utiliser un ligand organique comme l'acide citrique qui joue le rôle d'un agent chélatant. En général, le procédé sol-gel engendre deux mécanismes réactionnels dont le premier est l'hydrolyse et le second est la condensation. Si on prend les précurseurs sous formes alcoxydes des métaux, durant l'hydrolyse, le groupe (-OR) est remplacé via une attaque nucléophile de l'atome métallique M-OH. Ce dernier se condense par une réaction d'oxalation et conduit à la formation de M-O-M et la libération de H<sub>2</sub>O [26]. Les réactions principales dans le procédé sol-gel sont données ci-après

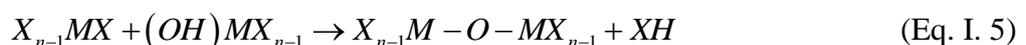


### I.3.4.3. Synthèse par la méthode des alcoxydes

Cette voie de synthèse trouve son origine dans les recherches sur les silicates au XIX<sup>ème</sup> siècle. Par la suite, elle a été principalement développée dans l'industrie du verre [27]. Elle est utilisée pour la synthèse de nombreux oxydes, tels que YSZ [28–30]. Il s'agit de former, en solution, un polymère inorganique ou des colloïdes de taille variable, par hydrolyse-condensation des précurseurs alcoxydes d'après les réactions suivantes :

- La première réaction mise en jeu dans la synthèse alcoxyde est l'hydrolyse du précurseur. Cette réaction correspond à une attaque nucléophile de l'eau pour générer des espèces hydroxylées. Cette étape libère des molécules d'alcool, ROH dans le cas où le précurseur est un alcoxyde, ou des molécules d'acide XH, dans le cas des sels métalliques.

- Réaction d'hydrolyse dans le cas d'un précurseur alcoxyde

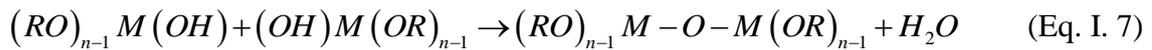


- Réaction d'hydrolyse dans le cas d'un précurseur sous forme d'un sel métallique

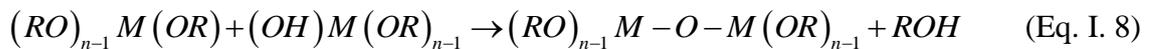


• La deuxième étape est la condensation, elle consiste à faire réagir les espèces hydroxylées entre elle pour former le réseau d'oxyde, c'est-à-dire. des liaisons métal-oxygène-métal.

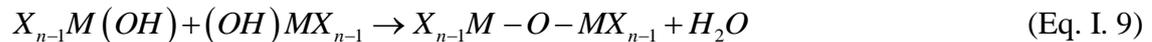
- Réaction de condensation dans le cas d'un précurseur alcoxyde



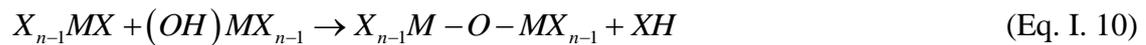
ou



- Réaction de condensation dans le cas d'un précurseur sous forme d'un sel métallique



ou



La nature des espèces formées en solution dépend, en premier lieu, de la nature de l'élément métallique. Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, couplé aux autres conditions expérimentales (concentration, température,...), permet de contrôler les mécanismes de formation du réseau inorganique. La difficulté de cette méthode réside dans la grande réactivité des alcoxydes de métaux de transition, particulièrement le zirconium, avec l'eau [31]. En effet, l'hydrolyse et/ou la condensation peuvent se produire spontanément, conduisant à des espèces insolubles et de taille non contrôlée. Ces réactions sont alors maîtrisées par un contrôle des différents paramètres de synthèse (taux d'hydrolyse, ajout d'un complexant, tel que l'acétylacétone, taux de complexation,...) [28,29,32]. Une étape de traitement thermique est généralement nécessaire pour éliminer les composants organiques et obtenir les espèces désirées.

Nous rappelons que les précurseurs utilisés dans ce type de synthèse sont généralement les alcoxydes métalliques de formule  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ( $-C_nH_{2n+1}$ ).

#### I.4. Propriétés électriques des perovskites

Les perovskites 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 [33]. La conductivité électrique de  $\text{LaMnO}_3$  est très faible à température ambiante ( $<10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [34]. Le manganèse trivalent s'oxyde en manganèse tétravalents pour assurer l'électroneutralité dans le matériau lorsqu'on substitue le  $\text{La}^{3+}$  par des éléments alcalino-terreux ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), ou lorsque l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est sous stœchiométrique en lanthane [35,36]. La présence du couple rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  conduit à l'augmentation de la conductivité électrique.

Ces oxydes peuvent avoir une conductivité ionique par ions oxyde comparable à celle des électrolytes solides connus ( $\approx 0,07 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La figure I. 3 rapporte les courbes publiées par Yamamoto et al. [37] sur une série de composés de structure perovskite.

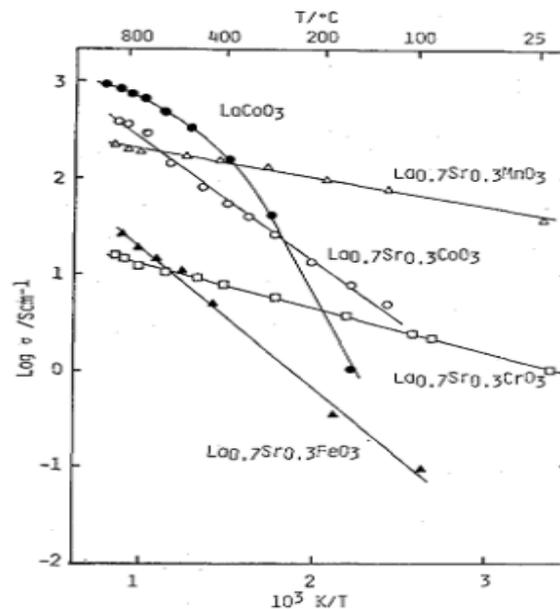


Fig. I. 3: Conductivité des divers perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  avec ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) [37].

#### I.5. Propriétés catalytiques des perovskites

Les perovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [38], notamment, comme des électrocatalyseurs dans les piles à combustibles [39]. Plusieurs 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 alcalin [40–43]. Elles ont révélé un comportement électrocatalytique très important vis-à-vis du dégagement et de réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des perovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes. Récemment, W. S. Kim et al. [44] ont montré que l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des perovskites  $\text{LaMnO}_3$  calcinées à des températures élevées est meilleure que celle des mêmes composés calcinés à des températures basses. Ils ont lié ce comportement, non seulement à la surface spécifique de ces oxydes, mais aussi à leur cristallinité.

### **I.6. Propriétés photocatalytiques des perovskites**

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV[45]. Le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques.

Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes perovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les perovskites fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés perovskites influence fortement la séparation des porteurs de charge photogénérés. Quelques groupes de perovskites tels que les titanates [46–53], les tantalates [54–60], les perovskites à base de vanadium et de niobium [61–66], et les perovskites ferrites [67–71] ont montré une activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

Récemment, il y a quelques articles liés à l'utilisation des oxydes perovskites dans divers domaines[72–74]. J. Shi et L. Guo ont examiné un photocatalyseur à base d'une perovskite pour la décomposition de l'eau. Ils ont mis en évidence l'influence de la structure cristalline et de la composition chimique sur l'activité photocatalytique des perovskites[75].

## I.7. Utilisation des perovskites comme matériau de cathode dans les piles à combustible

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) a été largement étudiée en raison de sa grande importance dans les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie, et étendue aux piles à combustible alcalines [76], aux électrolyseurs [77] et aux piles métal-air [78]. En milieu alcalin, cette réaction se déroule, soit par une voie à deux électrons :



soit par une voie à quatre électrons  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  (Eq. I. 12)

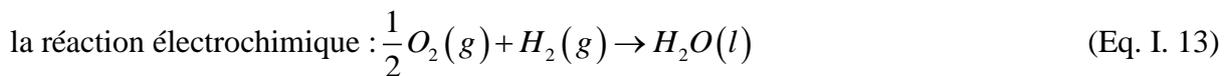
De nombreux chercheurs font de leur mieux pour trouver des électrocatalyseurs appropriés qui pourraient induire le processus de réduction à quatre électrons souhaité, menant à une conversion efficace de l'énergie [79]. Bien que les métaux nobles soient appropriés et se sont révélés être des électrodes à oxygène efficaces, les coûts élevés et la rareté empêchent leur application à grande échelle. Afin de réduire ces coûts, des oxydes de métaux non précieux alternatifs, avec une activité de la RRO comparable aux électrocatalyseurs à base de platine, sont hautement souhaitables pour le développement de piles à combustible. A cet égard, les oxydes mixtes à structure perovskite ( $ABO_3$ ) ont reçu une grande attention, en raison de leur activité élevée et de leur stabilité, lorsqu'ils sont utilisés dans des milieux alcalins [80]. Il a été rapporté que  $LaMnO_3$  présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la RRO et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO) en milieu  $KOH$  6M ; tandis que, le  $LaCoO_3$  présente la meilleure stabilité [81] dans ce milieu. Récemment, une importance considérable a été accordée aux matériaux à base de perovskite dopée au strontium, par exemple,  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSMO) en tant qu'électrocatalyseur de la réduction d'oxygène [82], et aussi considérés comme matériaux d'électrode bifonctionnelle (RRO/RDO) suite à leur bonne activité vis-à-vis de la RDO. La taille des particules et la microstructure jouent un rôle très important dans la performance des électrodes [43,83]. Poux et al. [82], ont étudié l'effet de carbone Vulcan sur les propriétés électrocatalytique des composites  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/C$  et  $LaCoO_3/C$  vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin  $NaOH$  1M. Ils ont trouvé que le carbone Vulcan à deux rôles : il améliore le contact électrique entre les particules et il assure l'utilisation d'une grande surface des deux perovskites étudiées. Notons que l'activité du composite  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/C$  est meilleure que celle de  $LaCoO_3/C$  dans les mêmes conditions. L'oxyde perovskite  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  (LSMO)

c'est avéré prometteur [84], comme l'une des électrodes à oxygène les plus fréquemment utilisées dans les piles à combustibles alcalines et à base d'oxyde [83,84]. Elle présente une activité vis-à-vis de la RRO proche de celle des métaux noble tel que le platine.

### I.8. Définition d'une pile à combustible

Une pile à combustible (PAC) est un convertisseur électrochimique qui transforme directement l'énergie chimique de combustion (oxydo-réduction) en énergie électrique, en utilisant l'hydrogène comme combustible (réaction inverse de l'électrolyse de l'eau).

Entre un combustible généralement l'hydrogène et le comburant l'oxygène de l'air, se produit



qui entraîne une production d'énergie électrique, de la chaleur et de l'eau.

#### I.8.1. Différents types de piles à combustibles

Les piles à combustibles (hydrogène/oxygène) sont classées selon la nature de l'électrolyte utilisé, la puissance et la température de fonctionnement. Il existe deux types de piles à combustibles: les piles à basse température et les piles à haute température.

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

Le tableau (I. 2) rassemble les caractéristiques des différents types des piles à combustible.

**Tableau I. 2:** *Caractéristiques principales des différentes piles à combustible*[85].

Type	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC	DAFC
Electrolyte	KOH	PEM	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mélange de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEM
Charge transformée	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
Température de fonctionnement (°C)	60-80	80-100	180-210	630-650	900-1000	70-100
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> et CO	alcool
Comburant	O <sub>2</sub>	Air/O <sub>2</sub>	Air/O <sub>2</sub>	Air/O <sub>2</sub>	Air/O <sub>2</sub>	Air/O <sub>2</sub>
Puissance (KW)	20-100	40-45	200-10000	100-5000	25-5000	0.001-10
Rendement (%)	65	40-50	40-45	50-55	50-60	30-45

### I.8.2. Piles à combustible alcalines et principe de fonctionnement

Dans la liste des différents types de pile à combustible donnée dans le tableau (I. 2), la pile à combustible alcaline, dont le matériau de cathode fait l'objet de notre étude, fonctionne à basse température, a retenu notre attention. Cette pile à combustible est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte et alimentées chacune par les gaz réactifs (comburant et combustible. Fig I. 4).

Elle produit de l'énergie grâce à une réaction d'oxydo-réduction entre l'hydrogène et l'oxygène.

A l'anode, l'hydrogène est oxydé selon la réaction:



Produisant de l'eau et quatre électrons. Ceux-ci transitent par un circuit électrique externe à la pile jusqu'à la cathode, où ils réduisent l'oxygène selon la réaction :



Produisant des ions hydroxyde.

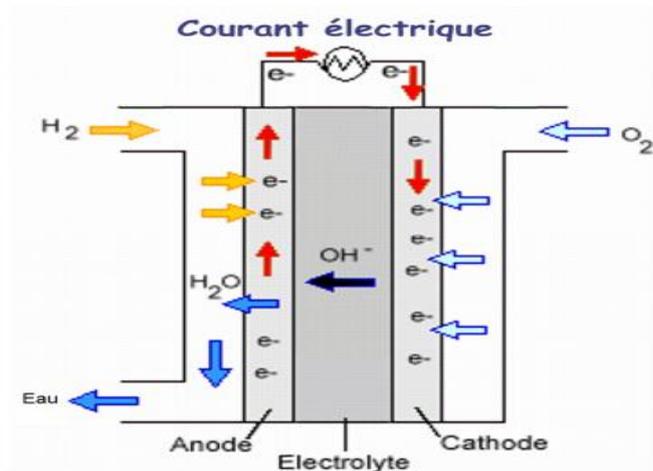
La réaction totale consomme une molécule d'oxygène ( $O_2$ ) et deux d'hydrogène ( $H_2$ ) pour produire deux molécules d'eau ( $H_2O$ ), de l'électricité et de la chaleur sont créés.

Dans ce cas les électrodes sont séparées par une matrice poreuse saturée par une solution alcaline aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration de 30 à 40% en général. Leur rôle est de permettre le transport des ions  $OH^-$ , et, à ce titre d'assurer la continuité du passage du courant au sein de la pile.

On rappelle que dans une pile à combustible l'énergie électrique dépend de l'énergie de la réaction chimique, suivant l'équation suivante :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \text{ avec } \Delta G < 0 \quad (\text{Eq. I. 16})$$

avec,  $\Delta G$ , la variation d'enthalpie libre de la réaction d'oxydation du combustible (l'hydrogène), n, le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires. F, la constante de Faraday (96500 C).  $E_{eq}$ , la force électromotrice de la pile.



**Fig. I. 4:** Schéma d'une pile à combustible alcaline (AFC).

### I.9. Réduction de l'oxygène sur le matériau de cathode

La réaction de réduction du dioxygène est la réaction électrocatalytique la plus importante pour les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) [86]. Malgré les nombreuses études effectuées pour cette réaction, sa cinétique et son mécanisme ne sont pas clairs, même sur les catalyseurs à base de platine qui sont les plus étudiés. A nos jours, 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[87–89].

#### I.9.1. Structure et propriétés de l'oxygène

L'oxygène est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre (49,5% en masse). On le trouve sous forme de corps simple dioxygène dans l'atmosphère (23% en masse) et également en quantité substantielle sous forme dissoute dans l'eau. Le dioxygène est dans les conditions usuelles un gaz incolore et inodore. Sa densité par rapport à l'air est 1,1. C'est un gaz peu soluble dans l'eau ( $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Une faible solubilité qui permet tout de même la vie aquatique. La distribution orbitale de la molécule fait apparaître six orbitales de valence avec deux électrons célibataires dans les orbitales antiliantes. Ces deux électrons étant même spin, cela confère à la molécule un caractère paramagnétique et 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 eux, sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi accepter 1, 2 ou 4 électrons

dans les orbitales antiliantes pour former respectivement l'ion superoxyde  $O_2^-$  l'ion peroxyde  $O_2^{2-}$  et l'espèce  $O^{2-}$ . Ces intermédiaires affaiblissent la liaison oxygène-oxygène et permettent la réduction de l'oxygène. Les longueurs de liaison oxygène-oxygène ( $O-O$ ) dans ces différentes espèces sont respectivement de 1,21 Å, 1,33 Å et 1,49Å pour l'oxygène moléculaire. La molécule d'oxygène est relativement stable et donc la liaison entre ( $O-O$ ) est difficile à rompre (enthalpie de formation  $-498,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [90], ce qui explique la difficulté quant à la réduction de l'oxygène moléculaire [91]. La structure électronique de l'oxygène est comme suit :

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,z})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^2.$$

### I.9.2. Aspects thermodynamique et cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène

La réduction de l'oxygène est une réaction thermodynamiquement favorable mais très lente, de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant les matériaux d'électrode utilisés [92,93]. Selon Yeager. [93], le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde. Ainsi, si la vitesse de désorption sur le matériau est élevée, la réduction se ferait en deux étapes (voie à 2 électrons) avec un intermédiaire peroxydé présent dans la solution. Alors que si la vitesse est faible l'oxygène serait réduit en eau (voie à 4 électrons). Il existe deux grandes classes de matériaux d'électrode, Le tableau I. 3, ci-dessous, donne un aperçu des différents catalyseurs utilisés et de leur efficacité [93].

**Tableau I. 3:** *Différents catalyseurs utilisés pour la RRO, selon la voie à 2 ou 4 électrons.*

Passage directe à 4 électrons	Passage par un peroxyde
Platine, alliage de platine et dérivé du platine	Graphite, plupart des carbones
Autres métaux : argent, palladium	Or, mercure
Oxydes : perovskites, pyrochlores	Oxydes, oxydes de métaux de transition : $MnO_2$
Macrocycles avec des métaux de transition	Macrocycles avec des métaux de transition

Nous donnons-ci-dessous les différentes réactions mises en jeu selon la nature du milieu électrolytique [93].

Réduction directe à 4 électrons

- En milieu alcalin



- En milieu acide

Réduction à 2 électrons

- En milieu alcalin



Suivi soit, de la réaction de réduction



Soit de la réaction de décomposition



- En milieu acide



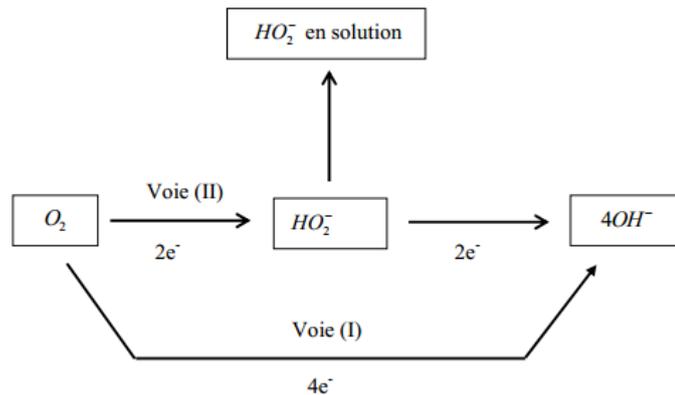
Suivi de



Les potentiels correspondent à la valeur standard par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la majorité des cas, la réaction de réduction de l'oxygène se déroule suivant ces deux mécanismes en parallèle [94]. La figure I. 5 résume le mécanisme de réduction de l'oxygène moléculaire en ions hydroxydes qui peut se produire suivant plusieurs chemins impliquant plusieurs étapes. La voie I correspond à la réduction directe par échange de 4 électrons. Cependant, la réaction peut se poursuivre en suivant deux étapes intermédiaires de réduction avec production d'ions peroxydes, impliquant l'échange de 2 électrons à chaque étape, comme le montre la voie de la réaction II. Les ions peroxydes peuvent, soit se désorber de la surface catalytique, soit se réduire avec deux autres électrons échangés en ions hydroxydes. D'une manière générale, le mécanisme va dépendre de l'activité électrocatalytique du catalyseur utilisé. A cause de sa complexité, le mécanisme de réaction

est difficile à déterminer par les techniques actuelles. L'électrode à disque-anneau est l'outil principal pour déterminer quantitativement la quantité de l'intermédiaire  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit durant la réaction de réduction du dioxygène[94–96].

Récemment, des travaux publiés ont montré que le mécanisme par voie indirecte est le dominant et le plus probable, même pour le platine[97].



**Fig. I. 5:** Voie empruntées par la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

## I.10. Semi-conducteurs

Ils sont caractérisés par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence. Les semi-conducteurs ont des propriétés électriques intermédiaires entre conducteurs et isolants. Leur résistivité électrique est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  ; située entre celle des conducteurs ( $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et celle des isolants ( $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

### I.10.1. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport d'une grande importance. Actuellement, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans

Les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  (nm) donnée par la relation [98]

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E_g(eV)} \quad (\text{Eq. I. 24})$$

Où  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

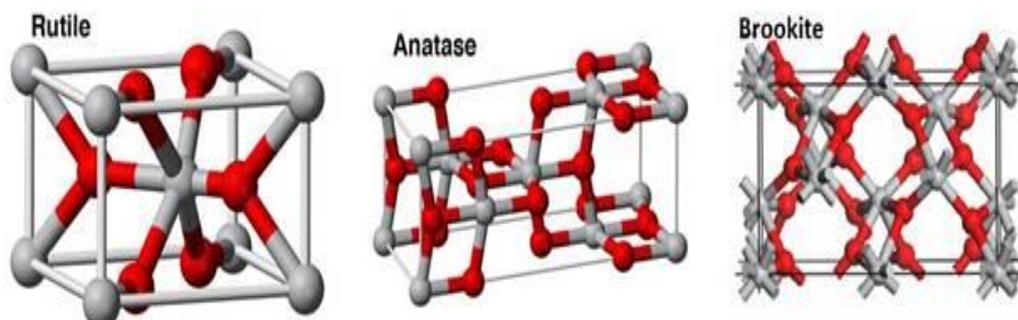
Dans les réactions de photocatalyse les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- être photoactif en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou lumière visible.
- être biologiquement et chimiquement inerte.
- être photostable (non photocorrosif)

Le  $\text{TiO}_2$  répond à la majorité de ces propriétés. C'est le principal photocatalyseur utilisé actuellement dans ce domaine. On souligne que les recherches sur la photocatalyse ont été beaucoup progressées pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxyde métallique à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [99]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la décomposition de l'eau photoinduite par des électrodes de  $\text{TiO}_2$  (rutile) [100,101].

### I.10.2. Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie alimentaire, les peintures ou les crèmes solaires. Il existe sous plusieurs formes allotropiques [102], dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite (Fig. I. 6) est plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ). Seules les phases rutile et anatase sont considérées comme photoactives. La brookite est jamais employée du fait de sa rareté.



**Fig. I. 6:** Structures cristallographiques de  $\text{TiO}_2$ , Gris: atome Ti, Rouge: atome O

Dans le rutile, les ions  $O_2^-$  forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux formes cristallines, les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $TiO_6$  s'enchainent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement des octaèdres [103]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969Å dans le rutile [104], et 1.93Å dans l'anatase [105]. La forme brookite possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes [106]. Les principales caractéristiques des trois formes sont résumées dans le tableau I. 4 :

**Tableau. I. 4:** Principales caractéristiques des trois formes cristallines de  $TiO_2$  [107].

Nom	Dioxyde de titane		
Formule chimique	$TiO_2$		
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	79.89		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Stabilité	métastable	stable	Très étroit
Réseau cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de $TiO_2$ par maille	4	2	8
Masse Volumique ( $g/cm^3$ )	3.79	4.23	4.12
Paramètres de maille (nm)			
a	0.3782	0.4587	0.9184
b	/	/	0.5447
c	0.9502	0.2954	0.5145
Indice de réfraction	2.561-2.488	2.605-2.903	2.583-2.7
Activité en photocatalyse	Plus actif	Moins actif	Non utilisable

#### I.10.2.1. Propriétés électroniques de $TiO_2$

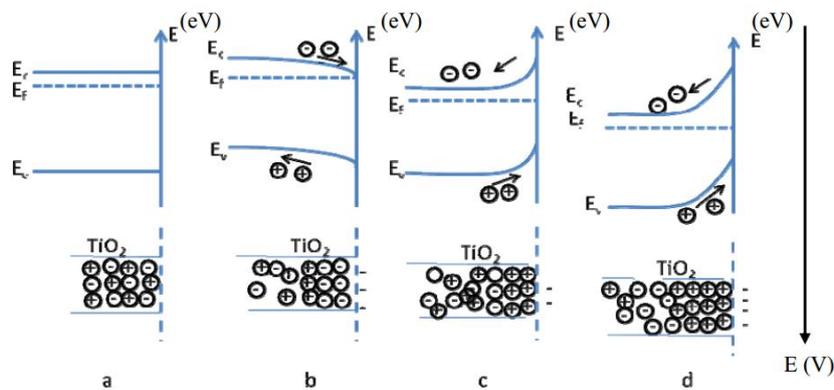
Les deux formes photoactives de dioxyde de titane possèdent des bandes interdites ( $E_g$ ) 3.23 eV ( $\lambda=384$  nm) et 3.02 eV ( $\lambda=411$  nm) respectivement pour l'anatase et le rutile. De ce fait le  $TiO_2$  est un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique, et aussi son utilisation dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

### I.10.2.2. Propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane

Le caractère semi-conducteur de type n de  $\text{TiO}_2$ , s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ion  $\text{Ti}^{3+}$  parmi les cations  $\text{Ti}^{4+}$  du réseau de  $\text{TiO}_2$ .

### I.10.2.3. Comportement de $\text{TiO}_2$ à l'obscurité

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de  $\text{TiO}_2$  s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau de Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur.



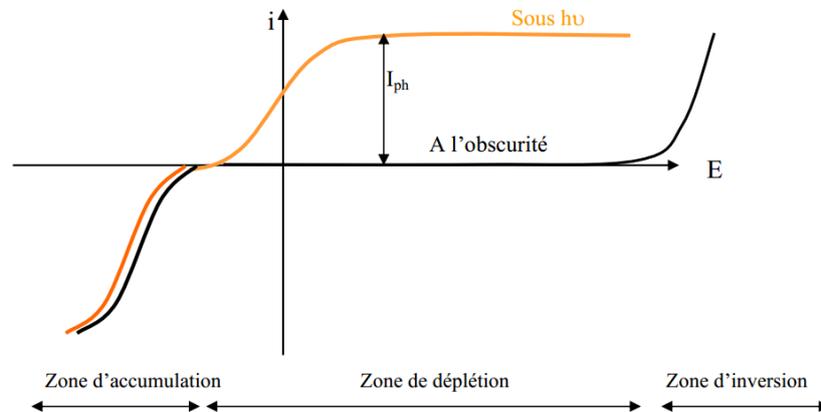
**Fig. I. 7:** Comportement de la jonction semi-conducteur type n/un électrolyte à l'obscurité.

- a) Situation de bande plate ( $E = E_{bp}$ )      b) Situation d'accumulation ( $E < E_{bp}$ )  
 c) Situation de déplétion ( $E > E_{bp}$ )      d) Situation d'inversion ( $E > E_{bp}$ )

### I.10.2.4. Comportement de $\text{TiO}_2$ sous éclaircissement

Lorsqu'un semi-conducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la création de photoélectrons dans la bande de conduction (BC) entraîne un déplacement de niveau de Fermi vers des valeurs de potentiel plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclaircissement est appelée « photopotential ». Simultanément lorsque la courbure des bandes est favorable (en situation de déplétion pour

les porteurs majoritaires), les trous photogénérés sont entraînés vers la surface du semi-conducteur, donnant naissance à un photocourant anodique. La figure I. 8 compare les courbes  $i=f(E)$  obtenues à l'obscurité et sous éclairage.



**Fig. I. 8:** Comportement d'un semi-conducteur type n, à l'obscurité et sous éclairage.

## I.11. Photocatalyse hétérogène

### I.11.1. Définitions

En catalyse, un catalyseur est une substance, qui a les propriétés de diminuer l'énergie d'activation et d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs, car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière [108]. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

La catalyse hétérogène dans ce cas le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent être préalablement adsorbés à sa surface. Tandis que, dans la catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général).

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, pour former une suspension colloïdale. Le photocatalyseur est un semi-conducteur de type oxyde ou sulfure, capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ). Un électron va être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune

électronique appelée un trou dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électrons/trou. Suite à la dissociation de la paire formée, les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation des réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (Fig I. 8). Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le principal photocatalyseur utilisé actuellement dans ce domaine.

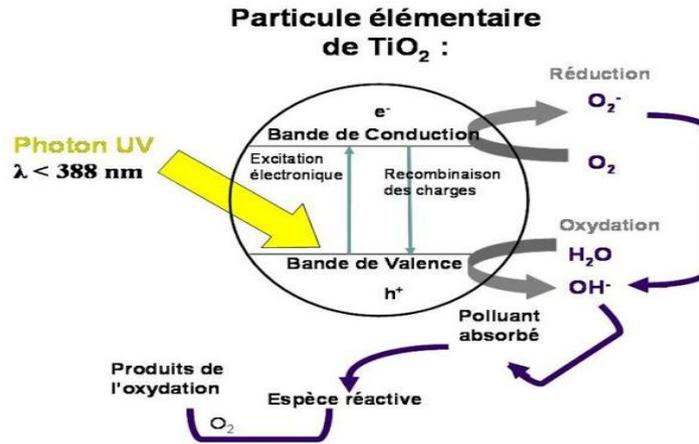


Fig. I. 8: Principe de la photocatalyse sur le  $\text{TiO}_2$ .

Lors de l'excitation du  $\text{TiO}_2$ , un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif ( $h^+$ ), et un site de réduction ( $e^-$ ). Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions I. 26, I. 27 et I. 28 pour former des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\cdot$  et  $R^\cdot$ .



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction I. 29 est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison ( $e^- / h^+$ ), cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde:



La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

En résumé, la réaction globale de dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire:



Toute fois, une utilisation technologique répandue du photocatalyseur  $TiO_2$  est entravée par son gap (3.2 eV pour  $TiO_2$  anatase) d'où la nécessité d'une radiation aux ultraviolet ( $\lambda \leq 380$  nm) pour son activation photocatalytique. Le soleil est une source abondante de photons, mais la fraction en UV dans la lumière est très légère (~5%) comparée à la région visible (45%). Un processus efficace qui déplace la réponse optique active du  $TiO_2$  de la région spectrale UV à celle du visible peut rendre ce matériau d'une plus grande efficacité photocatalytique et solaire [109]. En effet, plusieurs efforts ont été faits dans ce sens en dopant le  $TiO_2$  par différents métaux nobles ou de transition.

### I.11.2. Aspect cinétique de la photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus : un processus physique permet le transport jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Plusieurs travaux ont décrit la cinétique de ce processus en cinq étapes [110,111]:

- 1- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- 2- Adsorption de la matière sur la surface du catalyseur.
- 3- Réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu sur la surface.
- 4- Désorption du produit de la réaction.
- 5- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

Le polluant doit s'adsorber sur le semi-conducteur pour se dégrader, dans la deuxième étape qui est très importante durant la dégradation photocatalytique, il existe deux types d'adsorption:

- physisorption: elle est connue aussi par l'adsorption physique, dans ce type les composés s'adsorbent sur la surface du catalyseur en constituant des couches simples ou multiples.

Généralement elle est due à des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Elle est non spécifique, réversible, rapide et a une enthalpie de 8 à 10 Kcal.mol<sup>-1</sup>.

- la chimisorption induit la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 Kcal.mol<sup>-1</sup>, elle est irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

Le deuxième processus et chimique, il consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite.

### **I.11.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse**

Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique, tel que la température, la masse de catalyseur, la concentration initiale des réactifs, l'intensité du flux lumineux et le pH de la solution. Il y a d'autres paramètres qui ont liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...).

#### **I.11.3.1. Effet de la température**

Une augmentation de la température augmente le mécanisme de recombinaison (trou/électron); ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [112]. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante.

#### **I.11.3.2. Effet de la masse de catalyseur**

L'augmentation de la masse du catalyseur TiO<sub>2</sub> induit à une augmentation de la vitesse initiale de la réaction, jusqu'à une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons par TiO<sub>2</sub> [112–116]. La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photoréacteur utilisé et les conditions expérimentales. En effet, à une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par le rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible [117].

#### **I.11.3.3. Effet de la concentration initiale des réactifs**

Parmi les modèles utilisés pour la modélisation du phénomène d'adsorption des différents réactifs sur le catalyseur, on trouve le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [118]. En appliquant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs  $r = K_{app} \times C$  (cinétique d'ordre 1) jusqu'à une certaine valeur puis

elle devient indépendante et constante  $r = K$  (cinétique d'ordre 0). Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs conduit à une saturation de la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ .

Dans notre travail, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale du réactif black 5(RB5) sur la cinétique (mécanisme, paramètres cinétiques  $r_0$ ,  $k_{app}$  et le taux de dégradation) de dégradation.

#### **I.11.3.4. Effet de l'intensité de flux lumineux**

Malato et al ont montré qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse de la réaction et le flux lumineux [115]. Pour des intensités lumineuses faibles, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique qui traverse le photoréacteur (réaction de 1<sup>er</sup> ordre). Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse s'évolue en fonction de la vitesse carrée du flux  $\Phi$ . Une augmentation du flux photonique va favoriser la recombinaison des paires-électrons/trous [119,120], sans influencer la vitesse de la réaction. Cette conclusion a été confirmée par plusieurs travaux [121–123]. En fin, l'intensité à laquelle le changement d'ordre a lieu est différente suivant les conditions expérimentales de chaque système.

#### **I.11.3.5. Effet du pH de la solution**

En solution aqueuse, le pH affecte énormément les charges de surfaces du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats [124]. Le point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{PZC}$ ) est le pH pour lequel la charge de la surface d'oxyde est nulle. Sa valeur est de 6.5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  Commercial (P25 DEGUSSA), qui est le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée. En milieu acide ou basique, pour que le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  a une charge de surface (en fonction du polluant à éliminer). Cette charge influence de l'adsorption des polluants sur le catalyseur.

### **I.12. Utilisation des perovskites en photocatalyse**

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Récemment les oxydes de type perovskites  $\text{ABO}_3$  ont montré des activités photocatalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants [125–127]. La manganite de lanthane LMO ou LSMO est particulièrement intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes température, haute résistance à la dissolution dans les solvant aqueux ou les milieux acide et basique [128]. De nombreux travaux ont été publiés concernant la

minéralisation des polluants sur des perovskites LMO et/ou LSMO en solutions aqueuses sous éclairage UV-vis. Shaterian et al. [129] ont étudié la dégradation du méthyle orange sur  $\text{LaMnO}_3$ . Taherian et al. [130] ont étudié la minéralisation de p-chlorophenol en utilisant  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Ces deux composés ont révélé respectivement, une activité photocatalytique très importante vis-à-vis de la minéralisation du méthyle orange et p-chlorophenol.

D'autres chercheurs ont étudié l'activité des matériaux composites à base de perovskite/ $\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la dégradation des polluants, Omata et al. [131] ont montré que la dégradation du bleu de méthyle sous UV-Vis sur  $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.90}\text{Y}_{0.10})\text{O}_{3-\delta}/\text{TiO}_2$  est meilleure que celle obtenue sur le  $\text{TiO}_2$  seul. Ils ont interprété ce résultat par le flux des électrons et des trous photogénérés à travers la jonction p-n dans le composite. Guo et al. [132] ont trouvé que l'oxydation de CO sur des nanotubes de  $\text{L}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  est aussi meilleure que celle sur le  $\text{TiO}_2$  seul. Ils ont attribué cette activité à la présence des lacunes d'oxygène dans le réseau LSMO. Xian et al. [133] ont trouvé que le composite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{graphène}$ , sous irradiation lumière visible, présente une activité photocatalytique, vis-à-vis de la dégradation du méthyle orange, est meilleure que celle du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  seul. Ils ont expliqué ce comportement par le fait que les électrons photogénérés sont capturés par le graphène, conduisant à une disponibilité accrue des trous pour la réaction photocatalytique. L'oxydation directe par les trous est suggérée comme le mécanisme principal pour la dégradation du colorant méthyle orange.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du colorant réactif black 5 (RB5) par le composite LSMO/ $\text{TiO}_2$ .

*Références bibliographiques*

- [1]. R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **4**, 317 (1979).
- [2]. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford University Press, 2012).
- [3]. F. Zheng and L. R. Pederson, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2810 (1999).
- [4]. C. Michel and B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 407 (1984).
- [5]. A. N. Petrov, V. I. Voronin, T. Norby, and P. Kofstad, *J. Solid State Chem.* **143**, 52 (1999).
- [6]. V. M. Goldschmidt, *Akad Oslo Mat-Nat K1* **8**, 112 (1926).
- [7]. J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, and W. Mader, *Phys. Rev. B* **68**, 144431 (2003).
- [8]. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, *Solid State Sci.* **4**, 125 (2002).
- [9]. C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, *J. Cryst. Growth* **295**, 137 (2006).
- [10]. R. F. C. Marques, M. Jafelicci, C. O. Paiva-Santos, R. F. Jardim, J. A. Souza, L. C. Varanda, and R. H. M. Godoi, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2892 (2002).
- [11]. L. Smart, E. Moore, and J.-P. Jolivet, *Introduction à la chimie du solide* (Masson, Paris; Milan; Barcelone, 1997).
- [12]. A. Hammouche, Contribution à l'étude de  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$  Comme Matériau d'électrode à Oxygène à Haute Température, Grenoble INPG, 1989.
- [13]. R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, and P. K. Gallagher, *Science* **195**, 827 (1977).
- [14]. K. D. Mandal, L. Behera, and K. Ismail, *J. Alloys Compd.* **325**, L17 (2001).
- [15]. Y. Zhang, S. Andersson, and M. Muhammed, *Appl. Catal. B Environ.* **6**, 325 (1995).
- [16]. W. Maalej, Synthèse, Caractérisations Physicochimiques et Structurales, Propriétés et Structures Magnétiques de Sélénates et Molybdates Basiques de Métaux de Transition, PhD Thesis, Strasbourg, 2011.
- [17]. J. P. Boilot and F. Chaput, *Images Phys.* **44**, (1998).
- [18]. B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, and M. Blanchard-Desce, *Opt. Mater.* **9**, 265 (1998).
- [19]. D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabiny, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2222 (2002).
- [20]. J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, and S. Dong, *Anal. Chim. Acta* **388**, 71 (1999).
- [21]. J. Livage, *L'annuaire Collège Fr. Cours Trav.* 187 (2008).
- [22]. M. P. Pechini, *US Pat. N 3330 697* (1967).
- [23]. W. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 879 (1996).

- [24]. M. Liu and D. Wang, *J. Mater. Res.* **10**, 3210 (1995).
- [25]. M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, *J. Mater. Sci.* **17**, 2757 (1982).
- [26]. M. Niederberger and N. Pinna, *Met. Oxide Nanoparticles Org. Solvents Synth. Form. Assem. Appl.* **7** (2009).
- [27]. J. Brinker and G. W. Scherer, Boston Mass. Google Sch. (1990).
- [28]. C. Viazzi, A. Deboni, J. Z. Ferreira, J.-P. Bonino, and F. Ansart, *Solid State Sci.* **8**, 1023 (2006).
- [29]. B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, and C. Sanchez, *Nanotechnology* **16**, 2707 (2005).
- [30]. J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, and P. Davidson, *Acta Mater.* **46**, 743 (1998).
- [31]. M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez, and J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1**, 233 (1994).
- [32]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65 (1988).
- [33]. R. M. Hazen, *Sci. Am.* **258**, 74 (1988).
- [34]. J. B. Goodenough, *Les Oxydes Des Métaux de Transition (A. Casalot, Éd.) Gauthier Villars* (Paris, 1973).
- [35]. J. Topfer and J. B. Goodenough, *J Solid State Chem* **130**, 117 (1997).
- [36]. J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* **83**, 52 (1989).
- [37]. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, *Solid State Ion.* **22**, 241 (1987).
- [38]. L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, *Adv. Catal.* **36**, 237 (1989).
- [39]. S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *Electrochimica Acta* **39**, 1661 (1994).
- [40]. Y. Matsumoto and E. Sato, *Electrochimica Acta* **24**, 421 (1979).
- [41]. Y. Matsumoto, H. Manabe, and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 811 (1980).
- [42]. J. O. Bockris and T. Otagawa, *J. Phys. Chem.* **87**, 2960 (1983).
- [43]. C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* **241**, 225 (2013).
- [44]. W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* **344**, 578 (2016).
- [45]. R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, *Adv. Nat. Appl. Sci.* **6**, 1030 (2012).
- [46]. T. K. Townsend, N. D. Browning, and F. E. Osterloh, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9543 (2012).
- [47]. R. Konta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8992 (2004).
- [48]. H.-C. Chen, C.-W. Huang, J. C. Wu, and S.-T. Lin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7897 (2012).
- [49]. H. Kato, Y. Sasaki, N. Shirakura, and A. Kudo, *J. Mater. Chem. A* **1**, 12327 (2013).
- [50]. Y. Jia, S. Shen, D. Wang, X. Wang, J. Shi, F. Zhang, H. Han, and C. Li, *J. Mater. Chem. A* **1**, 7905 (2013).
- [51]. K. Maeda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2167 (2014).
- [52]. H. Zhang, G. Chen, Y. Li, and Y. Teng, *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 2713 (2010).
- [53]. Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, S. Du, X. Meng, G. Tian, K. Pan, G. Wang, and H. Fu, *J. Mater. Chem.* **22**, 16471 (2012).

- [54]. L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, *Chem. Commun.* **49**, 10094 (2013).
- [55]. M. Li, J. Zhang, W. Dang, S. K. Cushing, D. Guo, N. Wu, and P. Yin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16220 (2013).
- [56]. Z. Zhao, R. Li, Z. Li, and Z. Zou, *J. Phys. Appl. Phys.* **44**, 165401 (2011).
- [57]. X. Zhou, J. Shi, and C. Li, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8305 (2011).
- [58]. P. Kanhere, P. Shenai, S. Chakraborty, R. Ahuja, J. Zheng, and Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16085 (2014).
- [59]. M. Marchelek, B. Bajorowicz, P. Mazierski, A. Cybula, T. Klimczuk, M. Winiarski, N. Fijałkowska, and A. Zaleska, *Catal. Today* **252**, 47 (2015).
- [60]. X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, *J. Alloys Compd.* **622**, 894 (2015).
- [61]. J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 2269 (2007).
- [62]. H. Shi, X. Li, H. Iwai, Z. Zou, and J. Ye, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 931 (2009).
- [63]. Q.-P. Ding, Y.-P. Yuan, X. Xiong, R.-P. Li, H.-B. Huang, Z.-S. Li, T. Yu, Z.-G. Zou, and S.-G. Yang, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18846 (2008).
- [64]. G. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, and J. Ye, *Dalton Trans.* 2423 (2009).
- [65]. R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3061 (2003).
- [66]. Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5061 (2014).
- [67]. K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 12161 (2010).
- [68]. S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, *Rsc Adv.* **3**, 7549 (2013).
- [69]. Z.-X. Wei, Y. Wang, J.-P. Liu, C.-M. Xiao, and W.-W. Zeng, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 755 (2012).
- [70]. F. Gao, X. Y. Chen, K. B. Yin, S. Dong, Z. F. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. G. Zou, and J.-M. Liu, *Adv. Mater.* **19**, 2889 (2007).
- [71]. Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin, *Ferromagnetic and Photocatalytic Behaviors Observed in Ca-Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanofibres* (AIP, 2013).
- [72]. D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* **6**, 253 (2005).
- [73]. M. Misono, *Catal. Today* **144**, 285 (2009).
- [74]. M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Elsevier, 2013), pp. 97–155.
- [75]. J. Shi and L. Guo, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 592 (2012).
- [76]. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, *Science* **323**, 760 (2009).
- [77]. E. M. Garcia, H. A. Tarôco, T. Matencio, R. Z. Domingues, and J. A. F. dos Santos, *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 6400 (2012).

- [78]. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **3**, 546 (2011).
- [79]. D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, *Energy Environ. Sci.* **4**, 760 (2011).
- [80]. C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* **241**, 225 (2013).
- [81]. C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa, and T. Akiyama, *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 13238 (2013).
- [82]. T. Poux, F. S. Napolskiy, T. Dintzer, G. Kéranguéven, S. Y. Istomin, G. A. Tsirlina, E. V. Antipov, and E. R. Savinova, *Catal. Today* **189**, 83 (2012).
- [83]. J. Tulloch and S. W. Donne, *J. Power Sources* **188**, 359 (2009).
- [84]. E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, *Electrochimica Acta* **40**, 1741 (1995).
- [85]. C. Lamy, *Waste Gas Treat. Resour. Recovery Eds P Lens C Kennes PL Cloirec M Deshusses IWA Publ. Lond.* 360 (2006).
- [86]. P. Costamagna and S. Srinivasan, *J. Power Sources* **102**, 253 (2001).
- [87]. B. C. Steele and A. Heinzl, *Nature* **414**, 345 (2001).
- [88]. C. Sealy, *Mater. Today* **11**, 65 (2008).
- [89]. N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 183 (2003).
- [90]. M. Yuasa, B. Steiger, and F. C. Anson, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **1**, 181 (1997).
- [91]. S. Glasstone, (1944).
- [92]. E. Yeager, *J. Mol. Catal.* **38**, 5 (1986).
- [93]. E. Yeager, *Electrochimica Acta* **29**, 1527 (1984).
- [94]. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O. Bockris, *J. Chem. Phys.* **45**, 4057 (1966).
- [95]. N. A. Anastasijević, V. Vesović, and R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **229**, 305 (1987).
- [96]. N. A. Anastasijević, V. Vesović, and R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **229**, 317 (1987).
- [97]. N. Alonso-Vante, *ChemPhysChem* **11**, 2732 (2010).
- [98]. A. Hagfeldt and M. Graetzel, *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995).
- [99]. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [100]. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1335 (1976).
- [101]. K. W. Frese and H. O. Finklea, *Semiconductor Electrodes* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [102]. H. le Roux and L. Glasser, *J. Mater. Chem.* **7**, 843 (1997).
- [103]. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [104]. S. Andersson and A. D. Wadsley, *Nature* **211**, 581 (1966).
- [105]. D. T. Cromer and K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4708 (1955).
- [106]. E. P. Meagher and G. A. Lager, *Can. Mineral.* **17**, 77 (1979).

- [107]. C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à Base de TiO<sub>2</sub> Préparés Par Infiltration Chimique En Phase Vapeur (CVI) Sur Supports Microfibreux, 2007.
- [108]. B. Torck, Tech. L'ingénieur J **1200**, (1992).
- [109]. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Science **293**, 269 (2001).
- [110]. S. Chergui–Bouafia and R. Alloune, Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen **163** (2007).
- [111]. J.-M. Herrmann, Appl. Catal. B Environ. **99**, 461 (2010).
- [112]. U. I. Gaya and A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **9**, 1 (2008).
- [113]. J.-M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, and P. Pichat, Catal. Today **54**, 131 (1999).
- [114]. M. M. Haque, M. Muneer, and D. W. Bahnemann, Environ. Sci. Technol. **40**, 4765 (2006).
- [115]. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, Catal. Today **147**, 1 (2009).
- [116]. M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, Water Res. **44**, 2997 (2010).
- [117]. P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, A.-M. A. A. Wahab, and H. Duerr, J. Phys. Chem. B **101**, 7127 (1997).
- [118]. G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, and O. Zahraa, Lavoisier Paris (1996).
- [119]. M. I. Litter, Appl. Catal. B Environ. **23**, 89 (1999).
- [120]. A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, and J.-M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. Chem. **193**, 193 (2008).
- [121]. G. C. Glatzmaier, R. G. Nix, and M. S. Mehos, J. Environ. Sci. Health Part A **25**, 571 (1990).
- [122]. G. C. Glatzmaier, T. A. Milne, C. Tyner, and J. Sprung, Sol. Energy Mater. **24**, 672 (1991).
- [123]. R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, and S. Guittonneau, Rev. Sci. EauJournal Water Sci. **20**, 163 (2007).
- [124]. H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, Environ. Sci. Technol. **30**, 1198 (1996).
- [125]. L. Jia, J. Li, W. Fang, H. Song, Q. Li, and Y. Tang, Catal. Commun. **10**, 1230 (2009).
- [126]. J. Yin, Z. Zou, and J. Ye, J. Mater. Sci. **41**, 1131 (2006).
- [127]. M. Sun, Y. Jiang, F. Li, M. Xia, B. Xue, and D. Liu, Mater. Trans. **51**, 2208 (2010).
- [128]. S. J. Singh and R. V. Jayaram, Catal. Commun. **10**, 2004 (2009).
- [129]. M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, and M. Salavati-Niasari, Appl. Surf. Sci. **318**, 213 (2014).
- [130]. S. Taherian, M. H. Entezari, and N. Ghows, Ultrason. Sonochem. **20**, 1419 (2013).
- [131]. T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Photochem. Photobiol. Chem. **156**, 243 (2003).
- [132]. Y. Guo, Z. Zhang, Z. Ren, H. Gao, and P.-X. Gao, Catal. Today **184**, 178 (2012).
- [133]. T. Xian, H. Yang, D. LJ, and J. JL, Mater. Trans. **55**, 245 (2014).

## **CHAPITRE II**

### **Techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques**

### Techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques

Dans ce chapitre on décrit les différentes techniques physico-chimiques et électrochimiques utilisées pour la caractérisation des oxydes synthétisés, ainsi qu'une brève description du matériel utilisé pour l'étude de la réaction de réduction du dioxygène.

#### II.1. Techniques de caractérisations physicochimiques

On signale que les analyses ATG, DRX in situ et MET ont été effectuées à l'institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP).

##### II.1.1. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre une réaction de décomposition en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de la dégradation des composés et le taux de charge métallique de ces derniers. L'analyse thermique différentielle (ATD) qui en découle permet de suivre les phénomènes exo et/ou endothermique qui ont lieu lorsque le solide est chauffé.

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



**Fig II. 1:** Appareil d'analyse thermique SDT-Q600 (TA INSTRUMENTS).

### II.1.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La morphologie et la taille des particules ont été suivies avec le microscope électronique à transmission JEOL JEM-2001 équipé d'un filament  $\text{LaB}_6$  et couplé avec une source d'énergie dispersive des rayons X (EDX); les échantillons sont caractérisés sous une accélération de 200 KV. Une petite quantité de poudre catalytique est préalablement dispersée dans l'éthanol, grâce au bain à ultrasons, puis une goutte de cette suspension est déposée sur support. Ce dernier est constitué d'une grille de cuivre de 3mm de diamètre recouverte d'une membrane de carbone très mince (quelque nanomètre). Une fois que l'échantillon est sec, l'analyse peut être lancée.

### II.1.3. Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX)

Cette technique se base sur la détection des photons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu. Cette technique permet d'identifier la présence de différents métaux et d'accéder à leur composition relative. Celle-ci est déterminée à partir d'échantillons de référence.



**Fig II. 2:** Microscope électronique à transmission JEOL JEM-2001.

### II.1.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les spectres DRX sur poudres ont été obtenus à température ambiante. Ils ont été réalisés avec des diffractomètres: XPERT-PRO de l'université de Bejaïa et le diffractomètre Bruker D5005 de l'université de Poitiers. L'enregistrement des spectres se fait à l'aide d'un goniomètre monté en focalisation de type Bragg-Brentan. L'utilisation de fentes et d'un monochromateur arrière qui éliminé le rayonnement  $K\beta$  permet de limiter le faisceau. Le

diffractomètre XPERT-PRO utilise un tube à anode de cuivre (doublet  $K\alpha_1-K\alpha_2$  du cuivre,  $\lambda_{Cu} = 1.5418\text{\AA}$ ). L'analyse par diffraction des rayons X in situ (TDXD) a été faite sur le diffractomètre Bruker D5005 dans un domaine de température allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Le spectre est obtenu avec un incrément de  $100^\circ\text{C}$ , avec balayage de  $12$  à  $90^\circ$  ( $15\text{sec}$  pour  $1^\circ$ ) et un taux de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un support de kanthal (FeCrAl) et ( $\lambda_{Cu} = 1.5418\text{\AA}$ ).

Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés grâce à un programme qui donne un spectre  $I=f(2\theta)$ . Ceci permet d'obtenir les valeurs  $2\theta_{hkl}$  liées aux valeurs de  $d_{hkl}$  selon la loi de Bragg :

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

**Avec :**  $n$ , l'ordre de diffraction ( $n=1$  pour le premier ordre,  $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement X incident ( $1.5418\text{\AA}$ ).  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire,  $(h.k.l)$  : les indices de Miller,  $\theta$  : l'angle entre le rayonnement X incident et perpendiculaire au plan de diffraction, soit l'angle de Bragg.

Les phases cristallines présentes peuvent être déterminées grâce aux fiches éditées « ICSD-Inorganic Crystal Structure Data base » disponibles dans le système informatique qui contrôle le diffractomètre (appelées aussi fiches JCPDS-ICDD).

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet d'accéder à la taille des cristallites ( $D$ )

selon la loi de Scherrer[1]: 
$$D = \frac{0.9\lambda}{H_K \cos \theta} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

Avec  $D$  : la taille apparente des particules (en  $\text{\AA}$ ),  $0.9$  : le facteur de forme,  $H_K$  : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians),  $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement X incident ( $1.5418\text{\AA}$ ).

$\theta$  : l'angle, entre le rayonnement X incident est perpendiculaire au plan de diffraction, soit l'angle de Bragg



**Fig II. 3:** Diffractomètre Bruker D5005.

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

L'analyse spectroscopique IR a été réalisée au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaire et des complexes (LEMMC) de l'université de Sétif. Les spectres infrarouges en transmission des précurseurs et des oxydes préparés par différentes méthodes 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  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

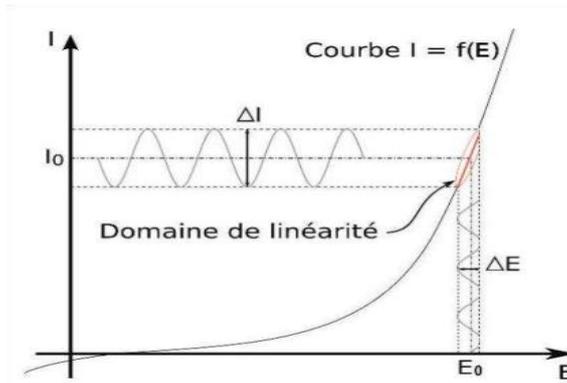
## II.2. Techniques de caractérisations électrochimiques

### II.2.1. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

Le principe de cette technique consiste à appliquer de manière répétitive à l'électrode de travail, un potentiel  $E$ , qui varie linéairement en fonction du temps, entre deux valeurs extrêmes (bornes extérieures  $E_{\text{sup}}$  et inférieures  $E_{\text{inf}}$ ). Le courant qui passe dans le circuit composé par la contre-électrode et l'électrode de travail est alors mesuré. Les courbes intensité-potential enregistrées sont appelées voltammogrammes [2,3]. Lorsqu'une réaction de transfert de charge est limitée par un phénomène de transport de matière, un phénomène d'adsorption, ou un phénomène mixte, le tracé  $I=f(E)$  présente un pic. Par convention, si le pic possède une intensité positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation, si le pic possède une intensité négative, il s'agit d'une réaction de réduction. Ces courbes permettent donc d'étudier la cinétique des réactions étudiés et d'en extraire les paramètres caractéristiques.

### II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), effectuée au laboratoire IC2MP de l'université de Poitiers, est une technique qui permet d'analyser les phénomènes évoluant au sein de la couche catalytique et à l'interface électrode/ électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation au système électrochimique afin d'établir un circuit électrique équivalent modélisant l'interface. Elle est 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 de faible amplitude de quelques millivolts (5 à 20 mV afin de rester dans un domaine de linéarité) autour d'une tension d'équilibre. La réponse à ce signal est donc un signal de courant alternatif, comme elle est indiquée dans la figure II. 4



**Fig. II. 4:** Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)[4].

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

$$U = Z.I \quad (\text{Eq. II. 3})$$

$Z$  représente l'impédance de ce matériau et est la somme de deux composants,  $\text{Re}(Z)$ , la partie réelle de l'impédance, et  $\text{Im}(Z)$  son partie imaginaire. Il s'écrit en général de la façon suivante :

$$Z = \text{Re}(Z) + j.\text{Im}(Z) \quad (\text{Eq. II. 4})$$

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

Sous l'effet d'une perturbation à une fréquence donnée le système donne une réponse en fréquence caractéristique de cette perturbation. Lorsque la perturbation appliquée est sinusoïdale, le signal imposé s'écrit de la manière suivante:

$$E(\omega) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. II. 5})$$

Avec  $\omega$  la pulsation définie par une fréquence  $f$  par  $\omega = 2\pi f$ . La réponse en courant du système à ce signal s'écrit alors de la manière suivante :

$$I(\omega) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Eq. II. 6})$$

Avec  $\varphi$  le déphasage entre les deux oscillations sinusoïdales. L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est définie comme le nombre complexe correspondant au rapport:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{Eq. II. 7})$$

Etant un nombre complexe, l'impédance  $Z(\omega)$  peut également s'écrire sous deux autres formes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \text{ avec } j^2 = -1 \quad (\text{Eq. II. 8})$$

Cette relation peut également s'écrire de la façon suivante:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \text{ avec } j^2 = -1 \quad (\text{Eq. II. 9})$$

Avec  $|Z(\omega)|$  le module de l'impédance permettant de déterminer  $Z_{\text{Re}}$  la partie réelle et  $Z_{\text{Im}}$  la partie imaginaire de l'impédance.

### II.2.2.1. Conditions de mesure

Tout d'abord, les électrodes ont été préparées de la même façon que pour les mesures électrochimiques classiques. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un bi potentiostat Biologic SP-300 équipé du logiciel EC-lab. Les voltamogrammes caractéristiques d'électrode sont tout d'abords enregistrés en milieu KOH (0,1 M) saturé en oxygène. 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 0,05 à 1,2 V / ERH, par pas de 25 mV en appliquant une amplitude du signal alternatif de 10 mV.

Les mesures d'impédance ont été réalisées pour l'étude de la réaction de réduction d'oxygène. Pour cela, cette réaction est tout d'abord étudiée sur l'électrocatalyseur considéré à différentes vitesses de rotations 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.2.2.2. Exploitation des résultats

Pour chacune des mesures, trois types de graphiques peuvent être tracés pour présenter les résultats expérimentaux d'impédance:

- Le diagramme de Nyquist représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle.
- Le premier digramme de Bode représente le module de l'impédance  $|Z(\omega)|$  en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique.
- Le deuxième diagramme de Bode représente le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel  $\varphi(^{\circ})$  en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique.

Pour la modélisation des courbes obtenus par impédance, un circuit électrique équivalent est utilisé comme model. Un tel système est défini par, sa résistance R, sa capacité C et sa fréquence propre d'oscillation  $f_0$  à laquelle est associée la pulsation propre  $\omega_0$ . Electriquement un diélectrique se caractérise par l'association d'une résistance et d'une capacité noté R//C. le tableau (II. 1) représente la liste des éléments de circuit, avec leur

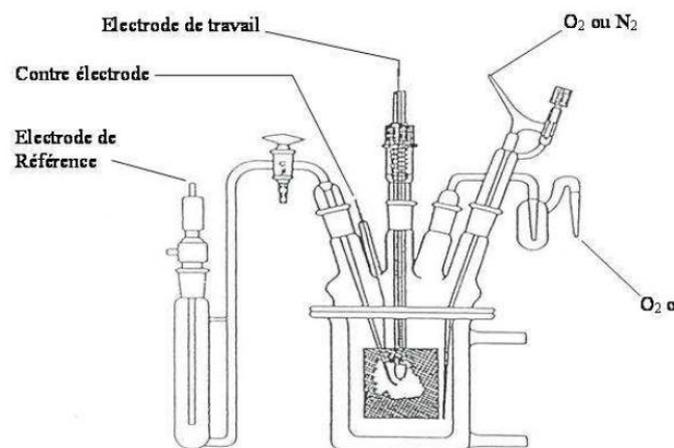
symbole, la relation donnant le courant en fonction du potentiel, le spectre d'impédance et le schéma électrique équivalent d'un système monté en série avec une résistance pure R//C ou deux diélectriques du type R//C branchés en série.

**Tableau II. 1:** liste des éléments de circuit, leur symbole, la relation liant le courant, le potentiel et l'impédance, ainsi le schéma équivalent à un diélectrique R//C ou deux R//C en série.

Composant	symbole	E=f(I)	Impédance/circuit équivalent
Résistance	<b>R</b>	<b>E=RI</b>	<b>Z=R</b>
Capacité	<b>C</b>	<b>I=C DE/dt</b>	<b>Z= 1/jωC</b>
Diélectrique	<b>R//C</b>		
Deux Diélectrique en série	<b>R//C+R//C</b>		

### II.3. Cellule électrochimique

Pour effectuer les mesures voltammétriques et d'impédance, une cellule en pyrex est utilisée (Fig. II. 4). Elle est munie d'une double paroi qui permet le passage d'un fluide (eau), arrivant du bain thermostaté programmable, afin de contrôler la température.



**Fig. II. 4:** Schéma de la cellule utilisée pour les mesures électrochimiques.

- La cellule est munie d'un couvercle portant cinq encolures permettant l'introduction :
- de l'électrode de travail (électrode à disque tournante noté EDT) : constituée d'une tige de carbone vitreux de  $0.071 \text{ cm}^2$  de surface, insérée dans un embout en Téflon, sur laquelle est déposée l'encre catalytique, c'est le siège des réactions électrochimiques étudiées.
  - de la contre électrode (CE) constituée d'une feuille de carbone vitreux d'une grande surface ( $S_{CE} > S_{ET}$ ) permettant le passage du courant vers le circuit extérieur.
  - de l'électrode de référence (ER) : soit une électrode réversible à hydrogène (ERH) préparée au laboratoire, en cas des deux milieux KOH et NaOH, soit l'électrode au sulfate mercurieux  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  dans le cas où l'étude se fait dans le milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Celles-ci préparées avant chaque mesure avec le milieu électrolytique support. On signale que l'électrode réversible à hydrogène est différente de l'électrode standard à hydrogène par le fait que le potentiel mesuré ne varie pas avec le pH, et peut donc être utilisée directement plongée dans l'électrolyte. Notons que, dans toutes les expériences, les résultats obtenus seront donnés par rapport à ERH.
  - d'un pont Luggin, celui-ci permet la connexion entre le corps de la cellule et l'électrode de référence et permet d'éviter les contaminations de la référence (cas de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).
  - d'un dégazeur qui permet de travailler, soit en milieu inerte (sous azote  $\text{N}_2$ , voltammétrie cyclique), soit en milieu saturé (sous oxygène  $\text{O}_2$ , voltammétrie linéaire).
  - d'un bulleur qui permet de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.

Les solutions électrolytiques sont des solutions de KOH, NaOH et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  préparées avec de l'eau ultra pure (qualité MILLIQ).

Les potentiostats utilisés sont soit un Autolab PGSTAT 30 (type II) pour la voltammétrie ou un bi-potentiostat Biologic SP-300 équipé du logiciel EC-lab pour réaliser les impédances et l'étude photochimique.

### II.4. Nettoyage de la verrerie

Il est extrêmement important que le matériel en contact avec l'électrode et l'électrolyte soit propre pour les mesures électrochimiques. En effet la présence de composés organiques au contact de l'électrolyte peut réagir avec le catalyseur au cours d'une réaction. Ceux-ci peuvent être irréversiblement adsorbés à la surface du catalyseur bloquant ainsi ces sites catalytiques. Il est donc nécessaire de faire un nettoyage soigneux de la verrerie avant toute expérience en électrochimie.

En général, le matériel est nettoyé à l'aide de solutions fortement oxydantes. Pour ce faire, tout le matériel est plongé dans une solution acidifiée de permanganate de potassium (Sigma-Aldrich) pendant 24 heures, afin d'éliminer toute trace de composés organiques. Après avoir sorti la verrerie, celle-ci est rincée à l'aide d'une solution contenant en proportion volumique un quart de peroxyde d'hydrogène à 33% vol (VWR), un quart d'acide sulfurique à 95% vol (VWR) et un demi d'eau ultra pur (MilliQ<sup>®</sup>, Millipore) dont la résistivité à 20°C est de 18.2 MΩ.cm. La verrerie est ensuite rincée abondamment à l'eau froide ultra pure.

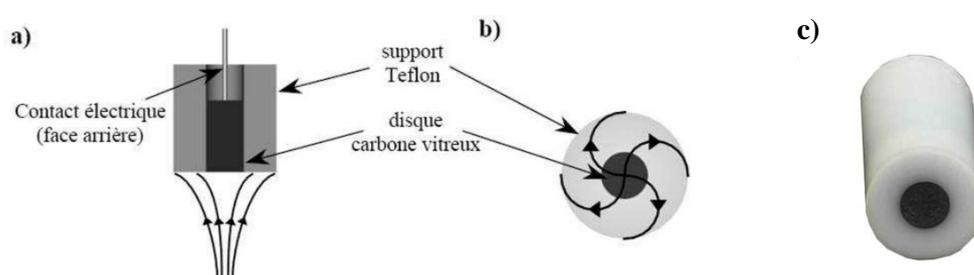
### II.5. Préparation de l'encre catalytique et de l'électrode de travail

Afin de procéder à l'étude des catalyseurs préparés, ces derniers sont déposés sur un substrat en carbone vitreux dont la surface est 0.071cm<sup>2</sup>. Pour cela, une encre catalytique est préparée suivant le protocole suivant : 5mg d'oxyde et carbone Vulcan XC72 est traité thermiquement dans un four à 400°C, sous un flux d'azote (N<sub>2</sub>). Le mélange contenant 20% d'oxyde est mis en suspension dans un mélange de 750 μL H<sub>2</sub>O ultra pure (qualité MILLIQ, dont la résistivité est de 18,2 MΩ.cm), 250 μL d'isopropanol et 40 μL de nafion<sup>®</sup> 5%. L'ensemble est ensuite placé sous ultrasons pendant 2heures afin d'homogénéiser la suspension. Ensuite, un volume 3 μL de cette encre est prélevé et déposé sur le substrat, préalablement poli avec une poudre d'alumine. Une fois le dépôt est réalisé, le solvant est évaporé sous atmosphère d'azote jusqu'au séchage. Ce mode de préparation d'électrode permet d'obtenir une épaisseur de couche de diffusion inférieure à 1μm [5].

Les voltammogrammes cycliques caractéristiques de chaque catalyseur étudié sont enregistrés en milieu alcalin KOH 0.1M, NaOH 0.1M et en milieu neutre K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. Dans tous les cas, la vitesse de balayage en potentiel appliquée est de 50 mV.s<sup>-1</sup>. La température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté et fixée à une valeur de 25°C. Ces voltammogrammes sont enregistrés sous atmosphère inerte d'azote. Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (10 cycles) entre 0,05 et 1,2 V/ERH. Lors de l'étude de la réaction de réduction du dioxygène O<sub>2</sub>, l'électrolyte (KOH, NaOH et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M) est préalablement saturé en O<sub>2</sub> pendant 20 minutes. Des vitesses de rotation sont par la suite imposées à l'électrode (400, 900, 1600 et 2500 tours par minute). Une variation linéaire de potentiel est alors appliquée (vitesse de 5 mV.s<sup>-1</sup>) entre 1 V et 0,2 V/ERH pour les catalyseurs. Les densités de courant correspondantes sont alors enregistrées.

## II.6. Electrode à disque tournante

L'électrode à disque tournante ou EDT (Rotating Disk Electrode ou RDE en anglais) est couramment utilisée pour l'étude de la réaction de réduction du dioxygène. Elle est constituée d'un embout en téflon dans lequel est incrustée une tige de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Une des faces planes de la tige coïncide avec celle de l'embout et peut être polie et nettoyée, l'autre côté de l'embout est vissé sur 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.



**Fig II. 5:** 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, c) embout utilisé pour l'étude de la réaction de réduction du dioxygène.

Cette méthode hydrodynamique permet un écoulement forcé (convection forcée) de la solution électrolytique depuis le cœur jusqu'à la surface de l'électrode comme représente la figure II. 4. La convection contrôle l'épaisseur de la couche et la diffusion commande la vitesse de transport du réactif à travers la couche de diffusion.

La 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 [2].

---

*Références bibliographiques*

- [1]. B. D. Cullity, *Answers to Problems: Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, 1978).
- [2]. L. R. Faulkner and A. J. Bard, *Electrochimie–Principes. Méthodes et Applications* (Masson Edition, 1983).
- [3]. P. M. S. Monk, *Fundam. Electroanal. Chem.* John Wiley Sons Ltd Engl. (2001).
- [4]. J.-B. Jorcin, *Spectroscopie d’Impédance Electrochimique Locale: Caracterisation de La Lamination Des Peintures et de La Corrosion Des Alliages Al-Cu*, PhD Thesis, 2007.
- [5]. F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, and P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **24**, 863 (1994).

## **Chapitre III**

**Synthèse par différentes méthodes, caractérisation physico-chimique et électrochimique de la simple perovskite dopée ou non au strontium**

## But de travail

Ce travail a consisté à l'élaboration par voie sol-gel des oxydes mixtes de types perovskite  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ainsi que le matériau composite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ . Les propriétés structurale, électrique et morphologique de ces matériaux ont été étudiées. L'activité électrochimique et photoélectrochimique de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  et du matériau composite ont été étudiées, respectivement, vis-à-vis des réactions de réduction de l'oxygène et la dégradation des colorants.

### III.1.Synthèse par voie sol gel de la perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par différentes méthodes

#### III.1.1.Synthèse de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par la méthode Pechini [1]

Tout d'abord, 8.11 g d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  sont dissous dans 8.6 mL d'éthylène glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  dans un rapport molaire ( $R=1:4$ ), respectivement, à  $90^\circ\text{C}$ . Puis, des quantités prédéfinies de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{CH}_4\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans un rapport molaire(0.5/0.5/1) respectivement sont ajoutées à la solution d'acide citrique. L'ensemble est chauffé à une température de  $140^\circ\text{C}$ , pendant 30 min, ensuite la solution est portée à une température de  $180^\circ\text{C}$ , sous vide, pour obtenir la formation d'un gel visqueux. Ce gel est séché à  $T=200^\circ\text{C}$  pour l'élimination de l'éthylène glycol résiduel. Le précurseur est ensuite calciné à différentes températures, allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ , avec un pas de  $100^\circ\text{C}$ , pour une heure. Une analyse thermique différentielle des diffractions des rayons-X, in situ, a été faite chaque  $100^\circ\text{C}$  de calcination dans le but de déterminer la température de la formation de l'oxyde. Du fait que la stœchiométrie de l'oxygène n'a pas été quantifiée, l'oxyde ainsi produit sera désigné par la formule  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Le tableau III.1 résume les étapes et les produits utilisés dans la synthèse.

**Tableau.III.1:** Quantités des réactifs et conditions de travail mise en ouvre lors de la synthèse de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  par voie Pechini.

composé	Mélange (rapport molaire) + nombre de mol		Température ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Pechini)	$\text{La(III):Sr(II):Mn(II)}=0.5:0.5:1$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2=1 : 4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 : 90$
	0.0023mol: 0.0023mol :0.0046	0.0193mol :0.0772mol	$\text{La(III):Sr(II):Mn(II)} : (90-180)$
Température et temps de calcination	25 $^\circ\text{C}$ à 800 $^\circ\text{C}$ /1h		

**III.1.2.Synthèse de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  par la méthode citrate [2]**

0.5 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0.244 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et 0.58 g de  $\text{CH}_4\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 5 mL d'eau ultra pure, à température ambiante, pendant deux heures. L'acide citrique est ajouté à la solution dans un rapport ( $\text{La} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{AC}$ ) = (0.5 : 0.5 : 1 : 4) pour une heure. Après, le mélange est porté à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux. Ce gel est séché dans l'étuve à 90°C pendant une nuit et ensuite calciné à 800°C sous air pendant 3 heures avec un rampe de 10°C/min [2]. Le tableau III.2 résume les étapes et les produits utilisés dans la synthèse.

**Tableau.III.2:** *Quantités des réactifs et conditions de travail mise en œuvre lors de la synthèse de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  par voie citrate.*

composé	Mélange (rapport molaire) + nombre de mol		Température (°C)
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Citrate)	$\text{La(III):Sr(II):Mn(II)} = 0.5:0.5:1$ 0.0023mol: 0.0023mol :0.0046	$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 8$ 0.0092mol :0.0736mol	$\text{La(III):Sr(II):Mn(II):}$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : (25-80)$
Température et temps de calcination	800°C /3h avec un rampe de 10°C/min		

**III.1.3.Synthèse de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  par la méthode des alcoxydes [3]**

0.727 g de lanthanum(III) isopropoxide  $\text{La}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_3$  et 0.473 g d' isopropoxide de strontium  $\text{Sr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$  sont dissous dans 2.8 mL d'isopropanol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (R= 1 : 16), pendant 16 heures à une température ambiante. Ensuite 1.127 g d'acétate de manganèse tétrahydraté  $\text{CH}_4\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est dissout dans 4.15 mL d'eau ultra pure (R= 1 : 50) et puis ce dernier est ajouté à la première solution en abaissant la température à 0°C pendant 6 heures. Le gel obtenu est séché à 80°C pendant 48 heures, puis calciné à 800°C sous air pendant 3 heures avec un rampe de 10°C/min. Le tableau III.3 résume les étapes et les produits utilisés dans la synthèse.

**Tableau.III.3:** Quantités des réactifs et conditions de travail mise en œuvre lors de la synthèse de  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  par voie alcoxyde.

composé	Mélange (rapport molaire) + nombre de mol		Température (°C)
$La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	La(III):Sr(II):C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O=0.5:0.5:16	Mn(II):H <sub>2</sub> O =1:50	La(III):Sr(II):C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O =25
(Alcoxyde)	0.0023mol:0.0023mol:0.0368mol	0.0046mol:0.23mol	Mn(II):H <sub>2</sub> O: 0
Température et temps de calcination	800°C /3h avec un rampe de 10°C/min		

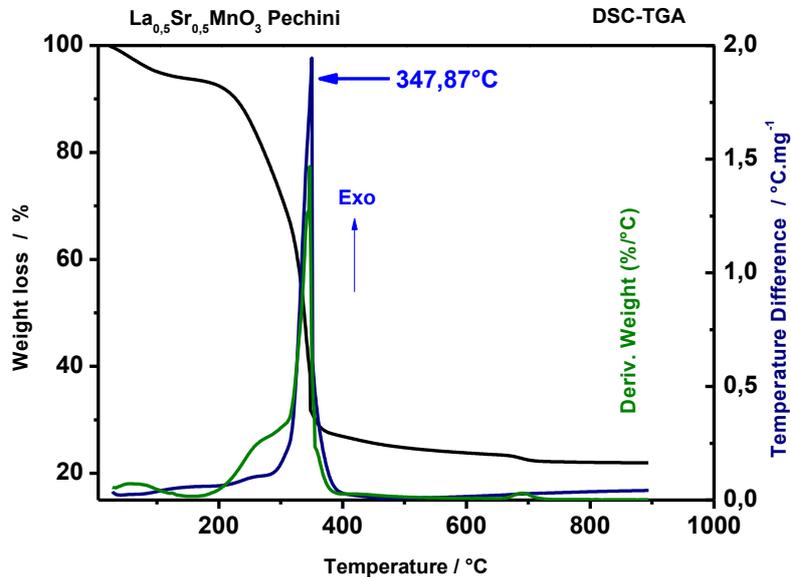
## III.2. Analyses physico-chimiques des oxydes synthétisés

### III.2.1. Analyse Thermogravimétrique et Différentielle (ATG-ATD) de $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (Pechini)

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) du précurseur polymérique, de LSMO sont présentées dans la figure III.1. La perte de masse totale à partir de la température ambiante jusqu'à 900°C est égale à 6 mg, cette dernière peut être subdivisée en trois parties :

- Une première partie comprise entre 22°C et 200°C, celle-ci présente une perte de l'ordre de 7%, qui peut être attribuée à l'évaporation de l'eau dans LSMO.
- Une deuxième partie présente une perte plus importante de 65%, comprise entre 200°C et 350°C, peut être attribuée à l'évaporation de l'éthylène glycol, de l'acide citrique et à l'évaporation totale de l'eau. Ce ci entraîne un pic d'oxydation lors de l'analyse thermique différentielle (ATD) à une température de 348°C. Il s'agit d'un phénomène exothermique.
- Une troisième partie comprise entre 350°C et 700°C présente une perte de 5%, cette perte est due à la décomposition du gel citrate-nitrate et la combustion des résidus organiques. Ce phénomène est typique de la pyrolyse de certains précurseurs citrates [2].
- La décomposition totale des nitrates et citrates à 500°C, induit la formation de la poudre de l'oxyde LSMO.

- La courbe montre qu'aucune perte n'est observée au delà de 700°C et nous pensons que la phase perovskite ne peut être obtenue en dessous de cette température.



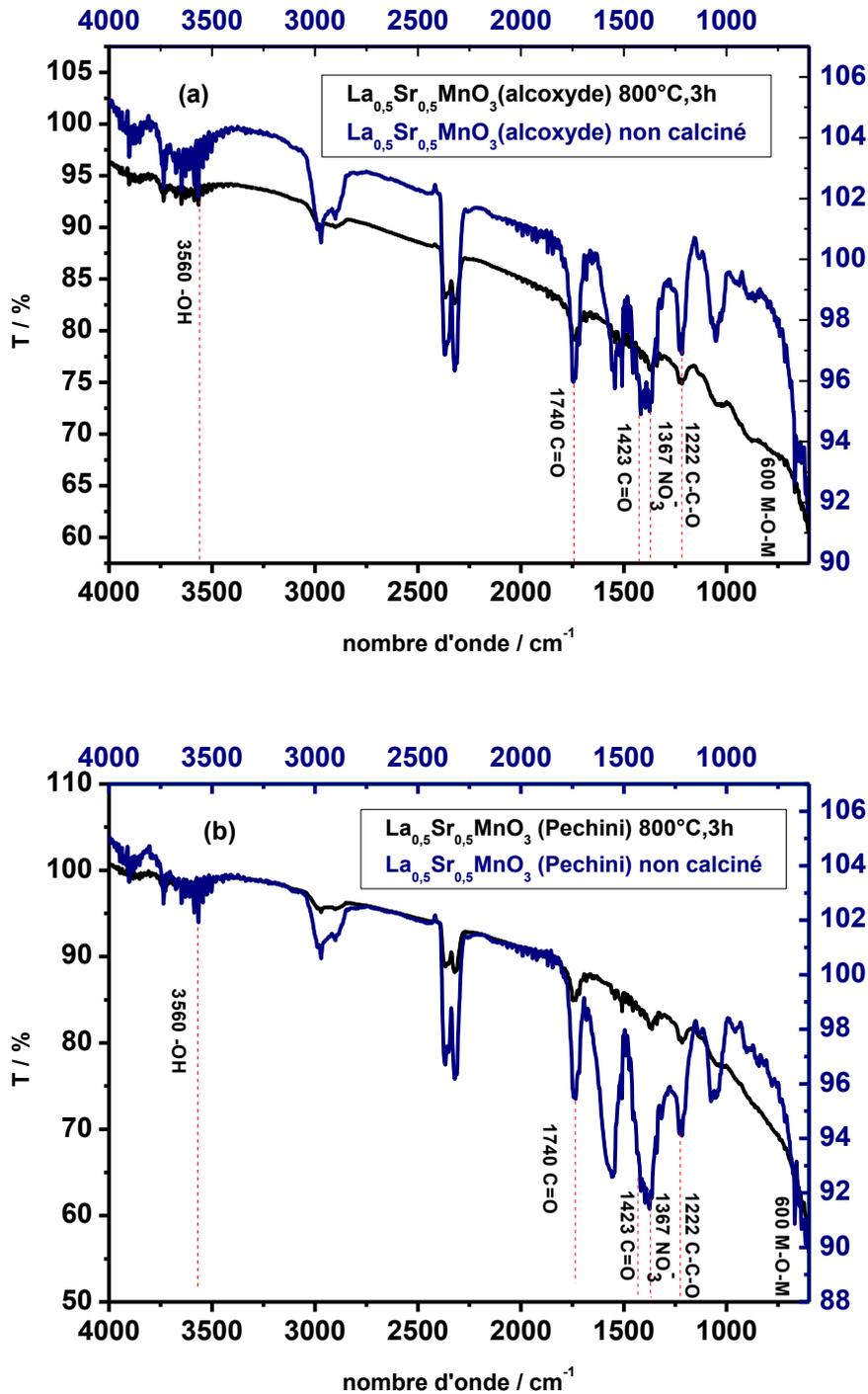
**Fig.III.1** : Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD) du précurseur de l'oxyde  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  synthétisé par la méthode Pechini.

### III.2.2. Caractérisation des gels et des oxydes par IR

L'analyse spectroscopique IR a été réalisée au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaire et des complexes (LEMMC) de l'université de Sétif. Les spectres infrarouges en transmission des précurseurs et des oxydes préparés par différentes méthodes ont été réalisés sur un spectrophotomètre (FTIR-8400S. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer-SHIMADZU), équipé d'un micro-ordinateur. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

On remarque que les spectres de la figure III. 2 (a et b) montrent une large bande autour de 3560  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du groupement hydroxyle. La bande à 1740  $\text{cm}^{-1}$  indique que les éléments inorganiques ont été coordonnés au groupement carbonyle [4], la bande à 1367  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration symétrique des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). La bande à 1423  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration symétrique du groupement carbonyle. La bande à 1222  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la structure C-C-O de l'éthylène glycol, ce qui prouve sa polymérisation [5,6]. La bande à 600  $\text{cm}^{-1}$  est plus fine et est assignée à la liaison oxygène-métal de la

structure perovskite [7]. Pour les échantillons calcinés, on peut constater que toutes les bandes qui correspondent aux phases organiques ont disparues.

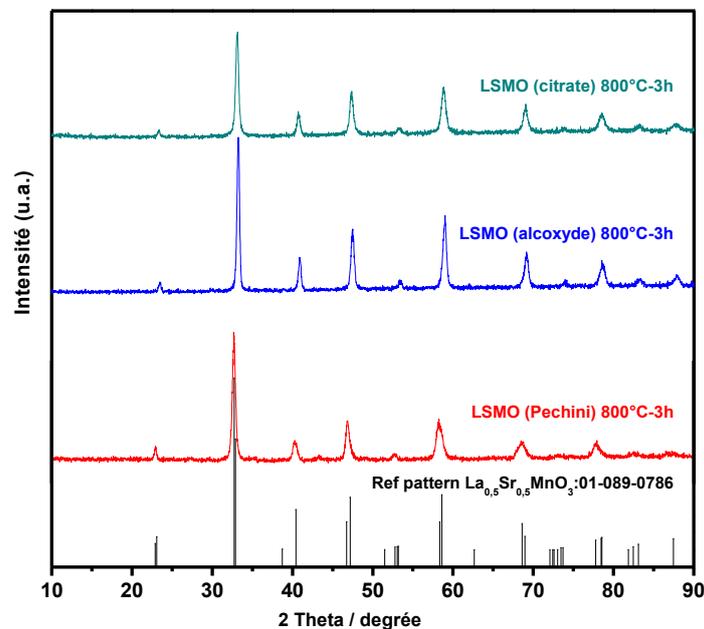


**Fig.III. 2:** Spectres infrarouge (IR) en transmission des gels précurseurs et des oxydes des perovskites:  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (a) alcoxyde et (b) Pechini.

### III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX), des oxydes LSMO

L'analyse DRX de l'oxyde LSMO, synthétisé et calciné à 800°C/3h, montre des spectres similaires quel que soit la méthode de synthèse et que l'oxyde obtenu s'identifie à  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , de phase perovskite pure (fig. III.3). Selon la fiche PDF N° 01-089-0786, ce composé cristallise dans une phase perovskite de structure tétragonale. Les tailles moyennes des grains, calculées par la relation de Scherrer [8] sont égales à 19, 21 et 27 nm pour LSMO synthétisé par voie citrate, Pechini et alcoxyde respectivement, respectivement.

On note que ces diffractogrammes sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [9,10] pour la simple perovskite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .



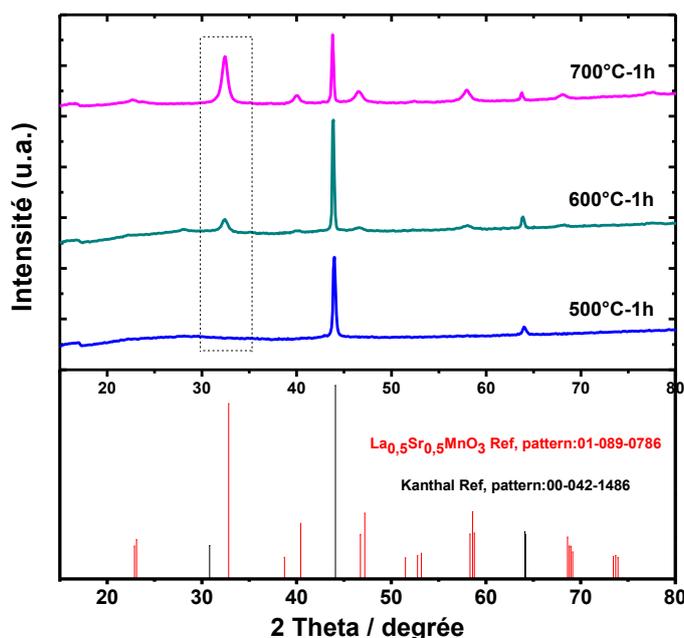
**Fig.III. 3:** Diffractogrammes de LSMO synthétisé par voies citarte, alcoxyde et Pechini, obtenu après 3 heures de calcination à 800 °C sous air.

### III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X in situ de la simple perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Pechini)

Dans le but de déterminer la température minimale de formation de la phase perovskite LSMO, nous avons également fait une analyse par diffraction des rayons X in situ, dans un domaine de température allant de 25°C à 800°C. On obtient un spectre DRX chaque 100°C,

avec balayage de 12 à 90° (15sec pour 1°) et une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les résultats de l'analyse des rayons X in situ sont présentés dans la figure III. 4.

On signale que les spectres obtenus aux basses températures 100-400°C ne sont pas présentés et que seuls les spectres relatifs aux températures 500, 600 et 700°C (12-80°) apparaissent.



**Fig.III.4:** Diffractogrammes de LSMO (Pechini) calciné, de 30 °C à 800 °C/1h avec les références pattern du La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> en rouge comme référence et du support kanthal en noir.

L'analyse par diffraction des rayons X sur l'oxyde LSMO, chaque 100°C, montre que la phase perovskite commence à apparaître à partir de 600°C pour 1 heure de calcination. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse thermogravimétrique. A partir de 700°C, nous obtenons une phase pure de La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>. Selon la fiche PDF N° 01-089-0786. Ce composé cristallise dans une phase perovskite de structure tétragonale [space group *I4/mcm*, *a* = 5.4425 Å, *b* = 5.4425 Å and *c* = 7.7661 Å]. Les pics qui apparaissent à 44° et 64° sont attribués au support kanthal (FeCrAl), selon la fiche PDF N° 00-042-1486. Notons que les tailles de grains calculés par la relation de Scherrer [8] sont égales à 12, 15.8 et 16.4 nm, respectivement, pour LSMO synthétisé par voie Pechini et calciné pour une heure à 600°C, 700°C et 800°C. Ce résultat met en évidence l'état nanométrique des poudres de LSMO préparées par la méthode Pechini. La figure III.5 résume l'influence de la température de calcination sur la taille des grains obtenus.

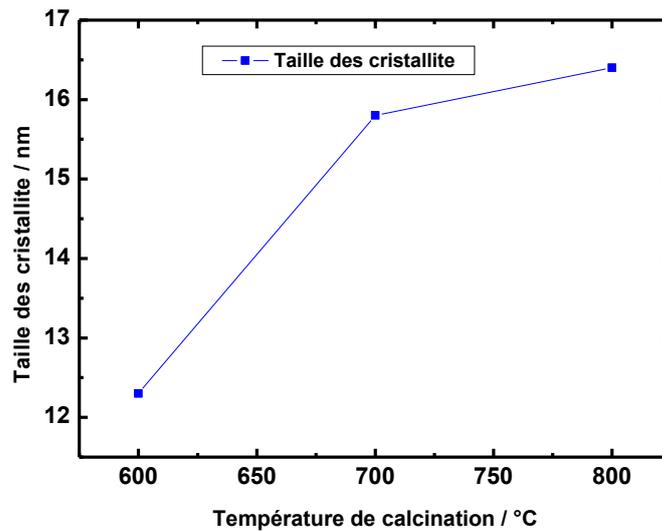


Fig.III. 5: Effet de la température de calcination sur la taille des grains de LSMO Pechini.

### III.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La morphologie et la taille des particules ont été examinées par un microscope électronique à transmission JEOL JEM-2001 équipé d'un filament LaB<sub>6</sub> et couplé avec une source d'énergie dispersive des rayons X (EDX). Les électrons sont soumis à une accélération de 200 KV.

L'analyse élémentaire EDX a été effectuée dans le but de contrôler la répartition des éléments : La, Mn, Sr, O dans LSMO. Les résultats de l'analyse de particules d'échantillon LSMO, calciné à 700°C/1h, montrent une répartition homogène des éléments La, Mn, Sr, O, dans la poudre de LSMO.

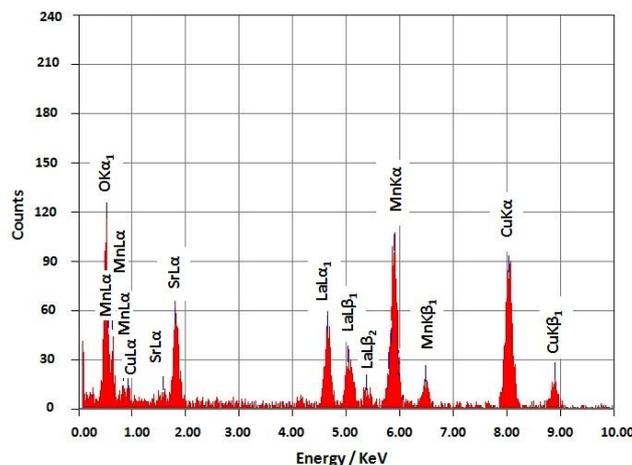
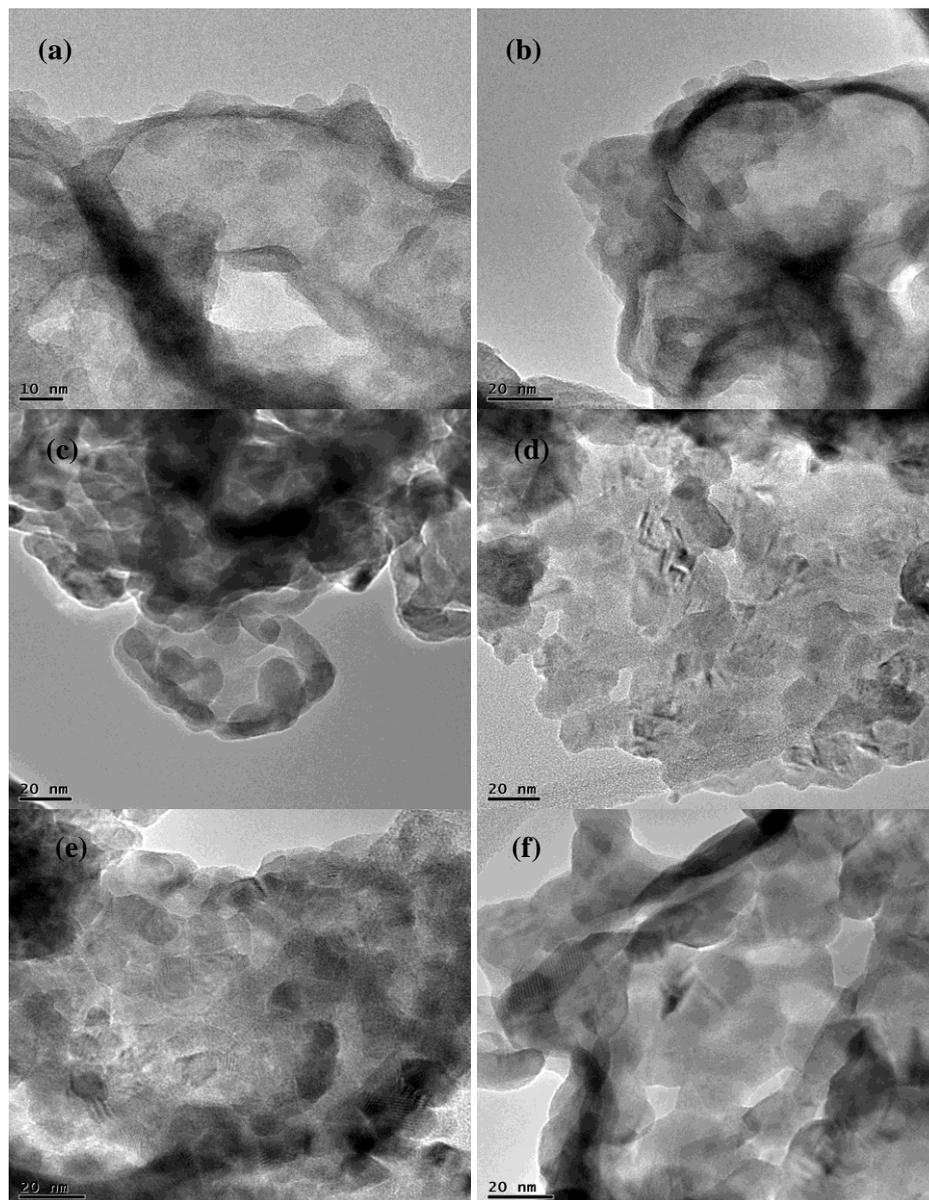


Fig.III.6: Analyse EDX de LSMO (voie Pechini) calciné à 700°C/1h.

Les images TEM des poudres de LSMO calcinées à différentes températures (500-600 et 700°C/1h) sont respectivement présentées sur la figure III.7. Les images montrent que tous les échantillons présentent des grains identiques, sphériques et de taille nanométrique. On note la présence d'agglomérats de particules. Les tailles de ces nanoparticules (entre 12-15nm) sont en bon accord avec celles obtenues par DRX et calculée en utilisant la relation de Scherrer avec des tailles de 12 et 15.8nm, respectivement, pour le LSMO 600°C/1et 700°C/1h.



**Fig.III.7:** Images MET de différents agrandissements de LSMO (voie Pechini) calciné à: 500°/1h (a et b), 600°C/1h (c et d), 700°C/1h (e et f)

### III.3.Synthèse de $\text{LaMnO}_3$ par la méthode Pechini [1]

7.338 g d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  sont dissous dans 8.521 mL d'éthylène glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  avec un rapport molaire (AC : EG = 1 : 4), à 90 °C jusqu'à obtention d'une solution homogène. 3.55 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 2.001 g de  $\text{CH}_4\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans un rapport molaire (1 :1) y sont dissous et l'ensemble est chauffé à une température de 140°C pendant 30 min. On procède, ensuite, à porter la solution à une température de 180°C sous vide pour obtenir la formation d'un gel visqueux qui est séché à  $T=200^\circ\text{C}$  pour l'élimination de l'éthylène glycol résiduel. Le précurseur est ensuite calciné à 800°C pendant trois heures avec un rampe de 10°C/min pour obtenir l'oxyde mixte désiré.

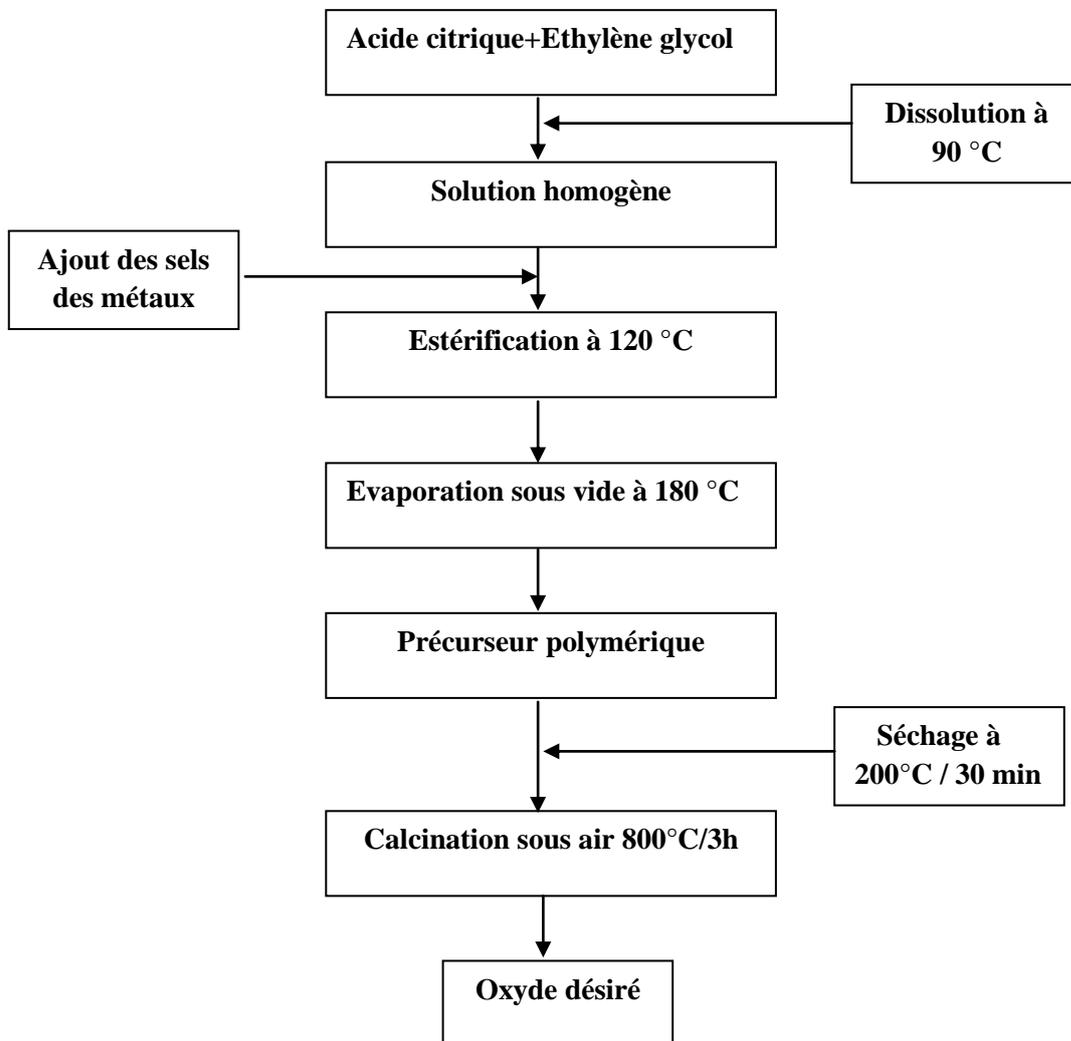


Fig III.8: Procédure de synthèse de  $\text{LaMnO}_3$  par la méthode Pechini.

### III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X de $\text{LaMnO}_3$ Pechini

L'analyse par diffraction des rayons X de l'oxyde, synthétisé et calciné à  $800^\circ\text{C}$ , pendant trois heures, montre des pics aigus à différents angles de diffraction, mettant en évidence que l'oxyde obtenu est le  $\text{LaMnO}_{3,15}$  (fiche PDF N° 00-032-0484). La taille des cristallites obtenues par la relation de Scherrer est égale à 30 nm. Par la suite, on va le noter  $\text{LaMnO}_3$ .

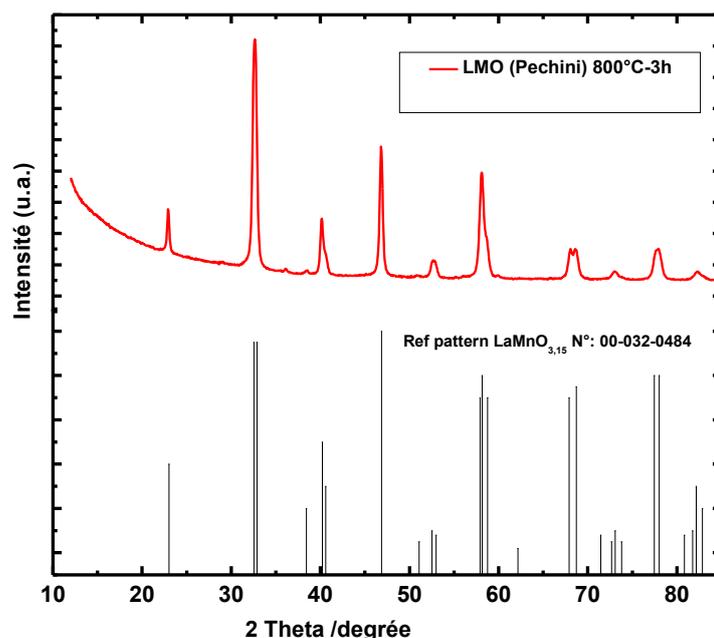


Fig.III. 9: diffractogramme de  $\text{LaMnO}_3$  (voie Pechini) calciné à  $800^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

### III.4. Etude de la réaction de réduction du dioxygène sur LSMO synthétisé par différentes méthodes

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement électrochimique de la simple perovskite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (LSMO) synthétisée par les méthodes Pechini, citrate et alcoxyde et de comparer leur activité avec celle du platine et au  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) non dopé.

#### III.4.1. Conditions de mesure

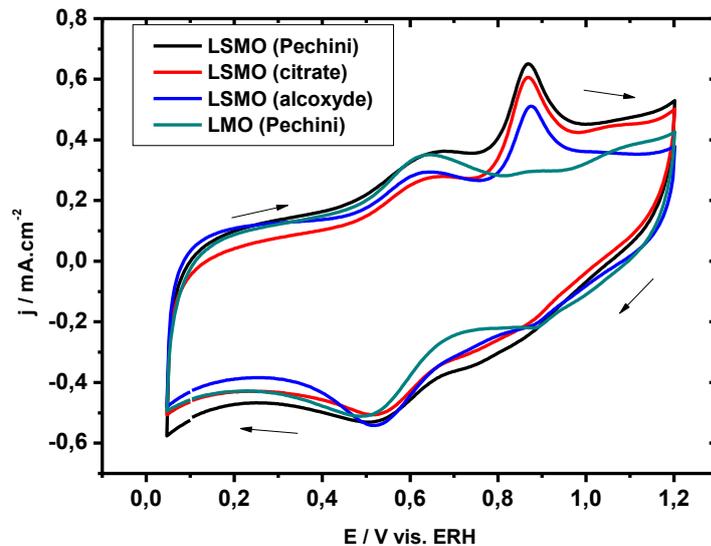
Afin de procéder à l'étude des oxydes catalyseurs préparés, ces derniers sont déposés sur un substrat en carbone vitreux dont la surface est  $0.071\text{cm}^2$ . Pour cela, une encre catalytique est préparée suivant le protocole suivant : 5mg d'oxyde et carbone Vulcan XC72 (environ  $250\text{ m}^2/\text{g}$ ), contenant un pourcentage d'oxyde (20%), sont mis en suspension dans un mélange de  $750\ \mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  ultra pure (qualité MILLIQ),  $250\ \mu\text{L}$  d'isopropanol et  $40\ \mu\text{L}$  de

nafion<sup>®</sup> 5%. L'ensemble est ensuite placé sous ultrasons pendant 2 heures afin d'homogénéiser la suspension. Ensuite, 5  $\mu\text{L}$  de cette encre est prélevé et déposé sur le substrat préalablement poli avec une poudre d'alumine. Une fois le dépôt est réalisé, le solvant est évaporé sous atmosphère d'azote jusqu'au séchage. Les voltammogrammes cycliques caractéristiques de chaque catalyseur étudié sont enregistrés en milieu alcalin NaOH 1M. La vitesse de balayage du potentiel appliquée est de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté et est fixée à une valeur de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les voltammogrammes sont enregistrés en milieu électrocatalytique inerte (bullage d'azote). Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (10 cycles) entre 0,05 et 1,2 V/ERH.

Lors de l'étude de la réaction de réduction du dioxygène  $\text{O}_2$ , l'électrolyte (NaOH 1 M) est préalablement saturé en dioxygène pendant 20 minutes. Des vitesses de rotation sont, par la suite, imposées à l'électrode (400, 900, 1600 et 2500 tours par minute). Une variation linéaire de potentiel est alors appliquée (vitesse de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) entre 1 V et 0,2 V/ERH pour les catalyseurs. Les densités de courant correspondantes sont alors enregistrées.

#### **III.4.2. Voltammétrie cyclique**

Aux potentiels élevés, les courbes montrent deux épaulements : le premier vers 0,65 V et le deuxième vers 0,86 V/ERH. Le premier épaulement, apparaissant souvent sous forme d'un pic large, est attribué à une oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . Le deuxième pic est assigné à une oxydation des ions  $\text{Mn}^{3+}$  (produits dans la première réaction électrochimique) en  $\text{Mn}^{4+}$  [11]. Au cours du balayage retour, il apparaît en réduction deux pics larges aux potentiels 0,86 V et 0,55 V/ERH. Ces pics sont vraisemblablement liés à la réduction des cations  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  et des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .



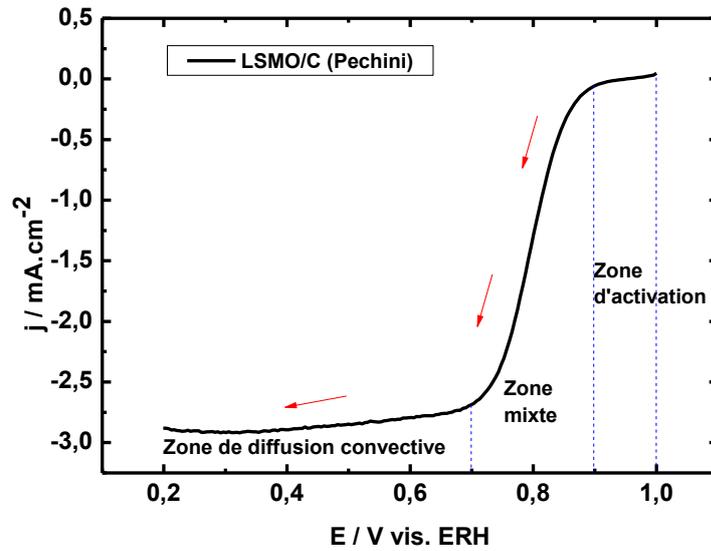
**Fig.III.10:** Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes LSMO/C et LMO/C, synthétisées par différentes méthodes, obtenues en milieu NaOH 1M ; à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  ;  $10^{\text{ème}}$  cycle ; sous azote.

#### III.4.3. Etude du mécanisme de réduction par voltammétrie linéaire

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à comparer le comportement catalytique de l'oxyde LSMO préparé par différentes méthodes avec le LMO (non dopé), vis-à-vis de la réduction de l'oxygène moléculaire. Le nombre d'électrons échangés est déterminé à partir de la relation de Koutecky-Levich [12].

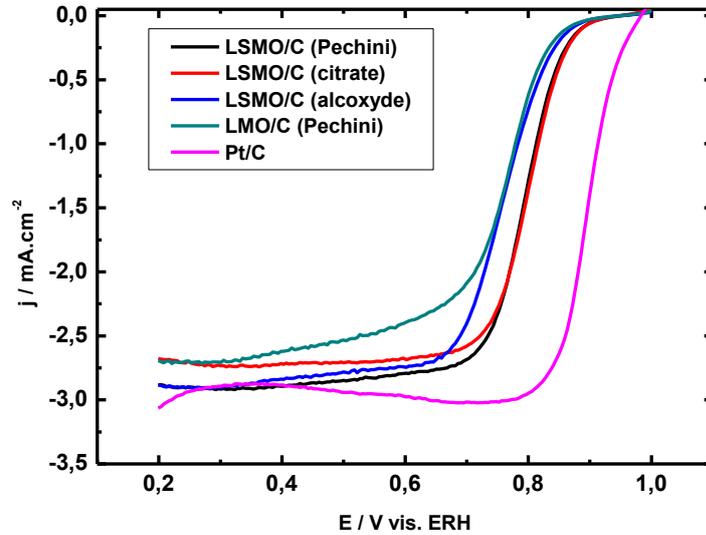
La courbe de réduction de l'oxygène est décomposée en trois parties:

- Pour des faibles surtensions (0,9 et 1 V/ERH), les densités de courant sont indépendantes du potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode; il s'agit du domaine d'activation.
- Pour des fortes surtensions ( $< 0,7 \text{ V/ERH}$ ), les densités de courant varient avec la vitesse de rotation de l'électrode, mais pas avec le potentiel (obtention d'un plateau) ; il s'agit du domaine de diffusion.
- Entre ces deux domaines se trouve la zone de contrôle mixte : activation-diffusion



**Fig.III.11:** Courbe de voltammétrie linéaire (VL) de l'électrode LSMO/C synthétisé par voie Pechini obtenue en milieu NaOH 1M ; à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  : sous oxygène. 900 tr/min.

La figure III.12 rassemble les courbes de la réduction de l'oxygène, obtenues en milieu alcalin NaOH 1M, à température ambiante, sur les différents catalyseurs. On peut constater que, pour tous les catalyseurs LSMO/C, la réduction d'oxygène débute à 0,95V vs. ERH. Mais à partir du domaine mixte, on observe que l'activité catalytique des électrodes LSMO/C Pechini et citrate sont meilleures que celle du même composé synthétisé par la méthode alcoxyde. On note que l'activité du LSMO/C est plus élevée que celle du composé LMO. Nous avons tracé également, dans les mêmes conditions, la courbe de polarisation de platine à 900 tr/min. L'oxyde LSMO est moins performant que le platine, mais toute fois, il présente activité proche de ce dernier.



**Fig.III.12:** Courbes VL de l'électrode LSMO/C et LMO/C, synthétisés par différentes méthodes, obtenues en milieu NaOH 1M ; à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  : sous oxygène. 900 tr/min.

#### III.4.4. Etude cinétique de la réaction de réduction du dioxygène sur les différents catalyseurs: modèle de Koutecky-Levich

L'étude de la réaction de réduction de l'oxygène, se caractérise par une variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Le courant total  $j$  de réduction est donné par l'expression suivante :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{\text{lim}}} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

avec  $j_{\text{lim}}$ , le courant limite de diffusion, qui dépend seulement de la vitesse de rotation de l'électrode,  $j_k$ , le courant cinétique ou courant de transfert de charge, il dépend de la diffusion des espèces et du transfert de charge électronique. Le courant cinétique  $j_k$ , ainsi le nombre d'électrons échangés ( $n$ ) lors de la réduction de l'oxygène peuvent être déduits à partir de l'équation de Koutecky-Levich [12] :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Eq. III. 2}) \quad \text{avec } B = 0.62nFAC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}$$

où  $n$  : le nombre d'électrons échangés,  
 $F$  : la constante de Faraday (96500 C),  
 $A$  : l'aire géométrique de l'électrode ( $0,071 \text{ cm}^2$ ),

$D_{O_2}$  : coefficient de diffusion de l'oxygène ( $1,64 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), dans NaOH 1M [13].

$\nu$  : viscosité cinématique de l'eau ( $0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$C_{O_2}$  : concentration d'oxygène dans la solution NaOH 1M ( $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [13].

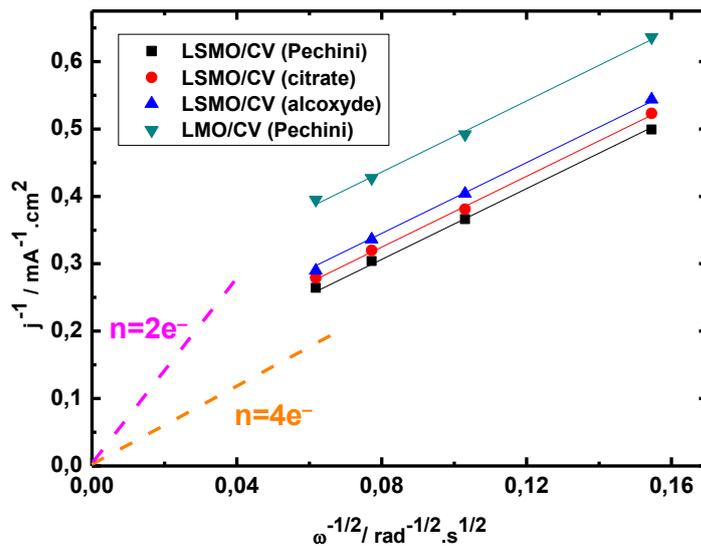
$\omega$  : vitesse de rotation, en ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La représentation  $\frac{1}{j} = f\left(\frac{1}{\omega^2}\right)$  est tracée pour des valeurs de potentiel fixées. Il s'agit de

droite appelée droite Koutecky-Levich. La pente de cette droite  $p = \frac{1}{nB}$  permet de déterminer

le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du dioxygène sur le catalyseur étudié ( $B = 0.2FAC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}$ ). L'ordonnée à l'origine de cette droite nous donne la valeur

de l'inverse du courant cinétique  $\frac{1}{j_k}$ .



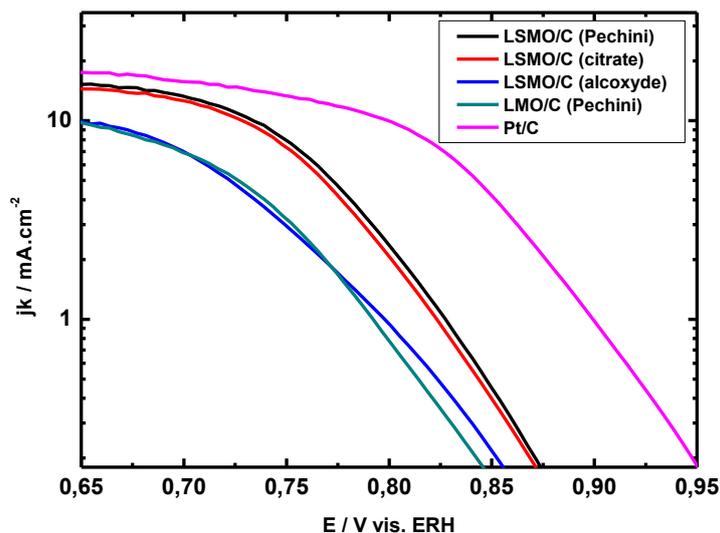
**Fig.III.13:** Droites de Koutecky-Levich pour les catalyseurs LSMO/C et LMO/C synthétisés par différentes méthodes, déduites des courbes de réduction du dioxygène, à une valeur de potentiel 0,7 V/ERH, les droites en discontinu se rapportent à des pentes des droites théoriques de 2 et 4 électrons.

Les droites de Koutecky-Levich présentées dans la figure III.13 sont déduites des courbes de la voltammétrie linéaire sur les différentes électrodes LSMO/C et LMO/C, pour quatre vitesses de rotations (400, 900, 1600 et 2500 tr/min) et une valeur de potentiel fixe (0,7

V/ERH), située dans la zone de diffusion. Le nombre moyen d'électrons échangés lors de la réduction du dioxygène peut être déterminé à partir des pentes de ces droites. Dans le cas étudié le nombre d'électrons échangés déterminé est de l'ordre de 4. Ce comportement indique que la réduction de l'oxygène en eau suit la voie à 4 électrons. Ce résultat est en bon accord avec celui publié dans la littérature sur une série de composés de la même famille des perovskites [14–19]. L'intersection des droites de Koutecky-Levich avec l'axe des ordonnées permet d'extraire la valeur de l'inverse du courant cinétique ( $j_k$ ), et par conséquent la valeur de ( $j_k$ ).

### III.4.5. Droites de Tafel

Dans le but de voir si la méthode de synthèse a une influence sur l'activité de la simple perovskite vis-à-vis du transfert de charge de la réduction de l'oxygène, les courbes de Tafel  $\text{Log}|j_k| = f(E)$  sont présentées sur la figure III. 14. Si l'on se place à un régime de transport la densité de courant cinétique de réduction  $j_k$  est alors liée à la surtension  $\eta$  par la relation de Tafel  $\eta = a - b \text{Log}|j_k|$ , 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 grandes indiquent une cinétique de transfert de charge rapide.



**Fig.III.14:** Courbes de Tafel  $\log(j_k)=f(E)$  pour la réaction de réduction de l'oxygène sur  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{C}$ ,  $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  et  $\text{Pt}/\text{C}$  en milieu  $\text{NaOH}$  1M saturé en oxygène, enregistrés à  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 900 tr/min et à  $25^\circ\text{C}$ .

La figure III.14 rassemble les droites de Tafel pour tous les catalyseurs dans la région de potentiel comprise entre 0.7V et 1V/ERH. Les valeurs des pentes de ces dernières sont calculées dans la zone d'activation des courbes. Elles sont de 89 mV/dec, 83 mV/dec, 82 mV/dec et 79 mV/dec, respectivement, pour le Pt/C, pour le LSMO/C synthétisé par voie Pechini, citrate et alcoxyde, et 78 mV/dec pour le LMO/C non dopé. Ces valeurs sont supérieures à celles publiées dans la littérature pour une série des perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  et qui est de l'ordre de 45 mV/dec [20]. Ce résultat indique que l'activité catalytique de la simple perovskite synthétisé par voie Pechini est très proche de celle du platine.

### **Conclusion**

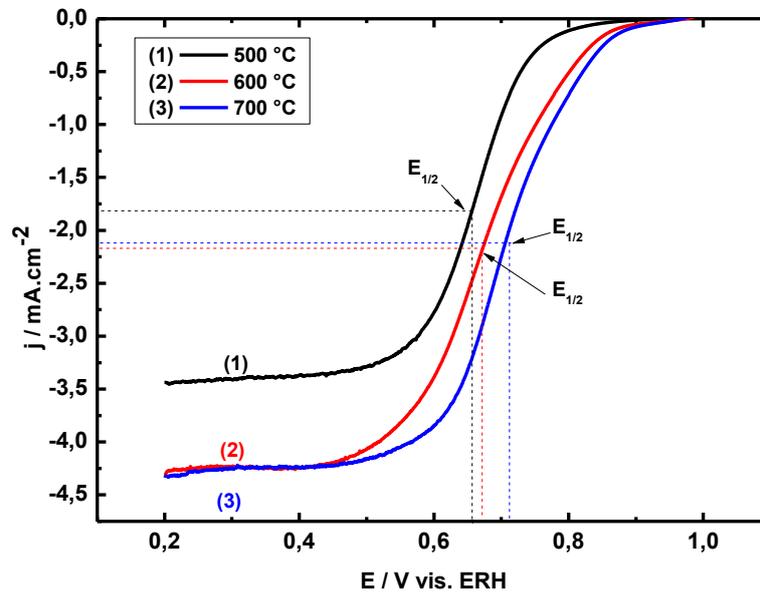
Cette partie nous a permis de mettre en évidence l'effet de la méthode de synthèse, ainsi que du dopage sur le comportement électrocatalytique de la simple perovskite LSMO dopé ou non au strontium. On peut conclure que le dopage diminue la taille des cristallites et améliore l'activité électrocatalytique. Nous avons sélectionné le composé LSMO synthétisé par la méthode Pechini, pour effectuer la suite de travail de recherche.

## **III.5. Etude électrochimique de la simple perovskite LSMO synthétisé par la méthode Pechini**

### **III.5.1. Etude de l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique**

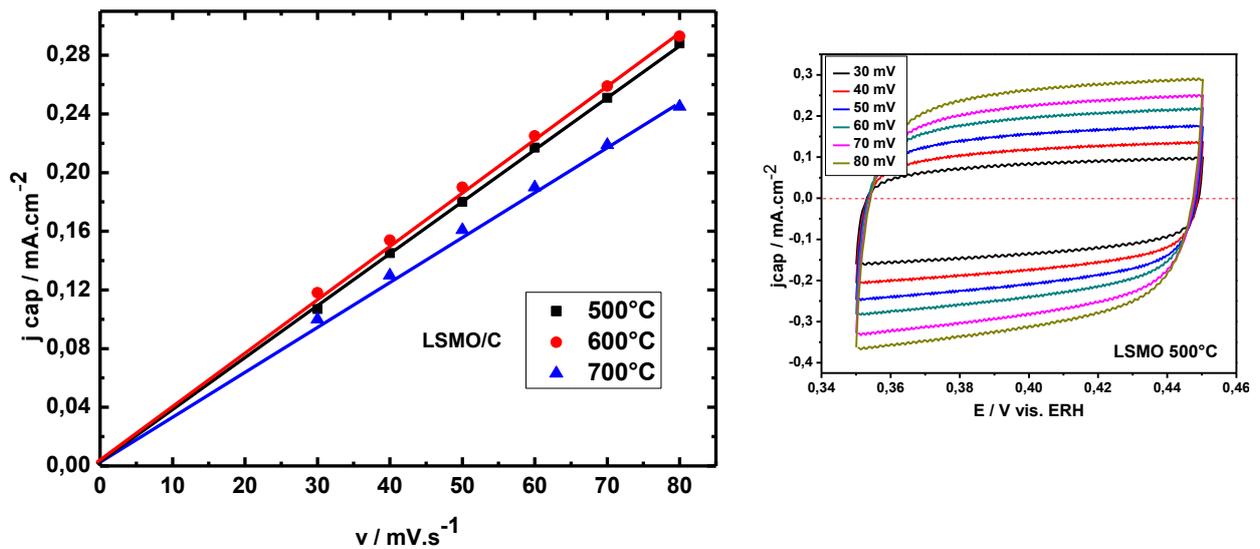
L'activité catalytique du composé LSMO, traité à différentes températures, vis-à-vis de la réduction du dioxygène, a été étudiée avec une électrode à disque tournante (EDT). On dépose la même masse du catalyseur LSMO ( $68.5\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$ ) sur le substrat de carbone vitreux (CV). Les courbes de la voltammétrie linéaire présentent une région de diffusion cinétique mixte contrôlée à des potentiels élevés et une région de diffusion de courant limite ( $j_{\text{lim}}$ ) à faibles potentiels (voir Figure III.15). Les courbes indiquent que l'échantillon LSMO/C traité à 700°C présente la meilleure activité catalytique, avec un potentiel de demi-vague ( $E_{1/2}$ ) déplacé vers des valeurs plus positives. Il présente une densité de courant limite,  $j_{\text{lim}}$ , la plus grande par rapport aux échantillons traités à 500°C et 600°C. Ce résultat, met en évidence l'effet de l'état cristallin des composés étudié [21]. Par conséquent, la température de calcination de 700°C a été choisie pour d'autres expériences. La courbe de réduction de l'oxygène sur LSMO, traité thermiquement à 500 °C, fournit la surface électroactive la plus

élevée, mais, il présente une activité catalytique avec un potentiel de demi-vague le plus faible.



**Fig.III. 15:** Courbes VL de l'électrode LSMO/C calciné à : (1) 500°C, (2) 600°C et (3) 700°C, obtenus en milieu KOH 0,1M ; à 5 mV.s<sup>-1</sup> : sous oxygène. 900 tr/min et 25°C.

Pour comprendre si l'activité est attribuée à l'état nanocristallin ou non de l'échantillon, la surface électrochimique active a été mesurée, comme il est décrit en référence [22]. Pour les trois échantillons, nous avons évalué le facteur de rugosité de l'oxyde (RF). La densité de courant capacitif,  $j_{cap}$ , a été déterminée en fonction de la vitesse de balayage (30 à 80 mV.s<sup>-1</sup>). Nous avons enregistré les voltammogrammes cycliques pour des trois échantillons traités thermiquement à 500°C, 600°C et 700°C, dans une petite plage de potentiel de 100 mV entre 0.35V-0.45V/ERH. Un exemple typique est représenté sur la figure III.16.



**Fig. III. 16:** Courbes de  $j_{cap}$  (estimé à 0.43 V) en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ) pour les électrocatalyseurs LSMO calcinés à 500, 600 et 700°C, dans KOH 0.1M (à gauche), voltammogrammes cycliques typiques insérés pour l'électrode LSMO/C calciné à 500°C (à droite).

La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) a été estimée à partir de la pente des droites présentées dans la figure III. 17. La valeur de RF a été calculée en supposant une capacité de double couche  $60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  dans le cas de la surface d'un  $\text{cm}^2$  d'un oxyde lisse [23]. Les valeurs de  $C_{dl}$  et RF des trios échantillons sont rassemblées dans le tableau III.4.

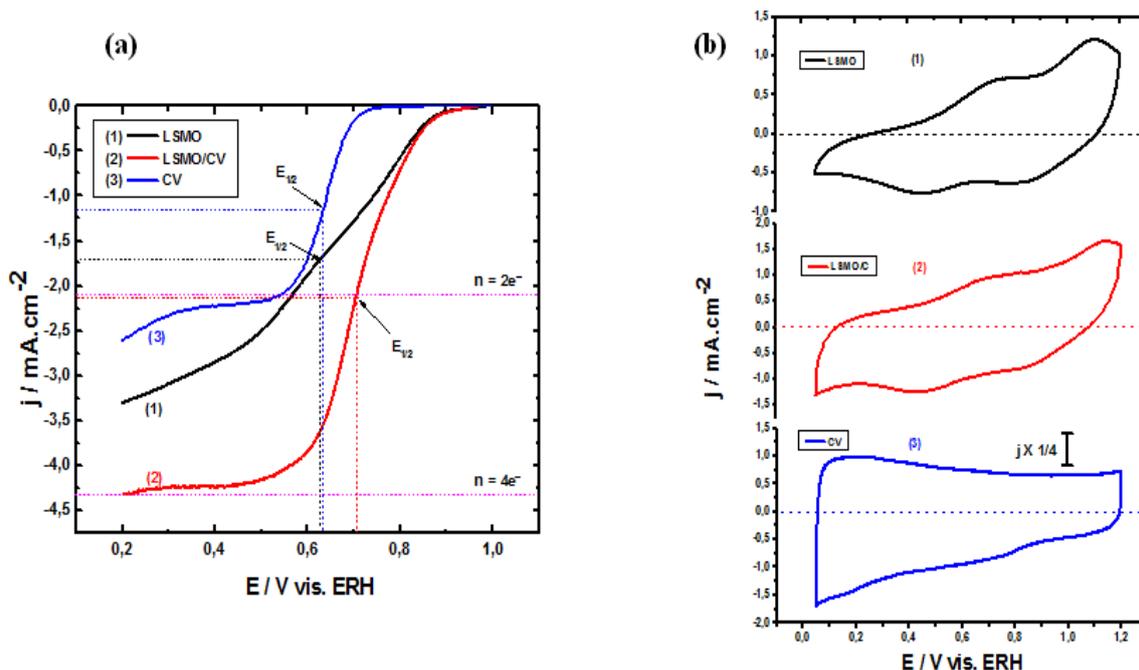
**Tableau. III. 4:** Valeurs de  $C_{dl}$ , de RF, et densité de courant cinétique ( $j_k$ ) de la réduction de l'oxygène à 0,7 V/ERH dans KOH 0,1M pour les échantillons LSMO calcinés à différentes températures.

Température de calcination	$C_{dl} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	RF	$j_k$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{géom}}$ )	$j_k$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{LSMO}}$ )
700 °C	2880	48	5	104
600 °C	3480	58	3	51
500 °C	3600	60	1.028	21

D'après le tableau, la valeur de RF de l'oxyde LSMO, calciné à 500°C, est la plus importante. Bien que la valeur de surface de LSMO/C/500°C semble être la plus élevée, elle révèle

l'activité électrocatalytique la plus faible. Ce résultat montre que le processus de réduction de l'oxygène sur LSMO/C est donc lié au degré de cristallinité plutôt qu'à la surface.

Pour évaluer l'effet du carbone Vulcan sur l'activité catalytique de la perovskite LSMO, les voltammogrammes linéaires de la réduction de l'oxygène sur la perovskite supportée par le carbone ont été comparés à ceux de perovskite non supportée (Fig.III. 17 a). On présente également les voltammogrammes cycliques effectués à 50 mV/s sur le carbone Vulcan (Fig.III. 17 b).



**Fig III.17:** (a) courbes de voltammétrie linéaire pour la réduction de l'oxygène pour (1) LSMO, (2) LSMO/C, et (3) carbone Vulcan dans une solution de KOH 0,1 M saturée en  $O_2$  à 900 tr/min, vitesse de balayage  $5 mV \cdot s^{-1}$  et  $25^\circ C$ . (b) Les voltammogrammes cycliques correspondant au (1) LSMO, (2) LSMO/C et (3) au carbone Vulcan dans une solution de KOH 0,1 M saturée en  $N_2$  à une vitesse de balayage de  $50 mV \cdot s^{-1}$  et  $25^\circ C$ .

On peut constater que, selon les courbes de la réduction de l'oxygène, dans l'électrolyte KOH 0.1M saturé en  $O_2$  ou en  $N_2$ , le carbone Vulcan contribue activement dans cette réduction sur les électrodes LSMO/C. les électrodes composites comme LSMO/C activent la réduction via une voie à quatre électrons, alors que le carbone Vulcan tous seul n'est capable de catalyser qu'à deux électrons [16]. Il ressort clairement que l'utilisation du carbone Vulcan comme support du LSMO améliore le transfert de charge du LSMO nanoparticulé au-delà de la région d'activation. Comparativement, le LSMO non supporté,

présente l'activité catalytique la plus faible. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [24,25].

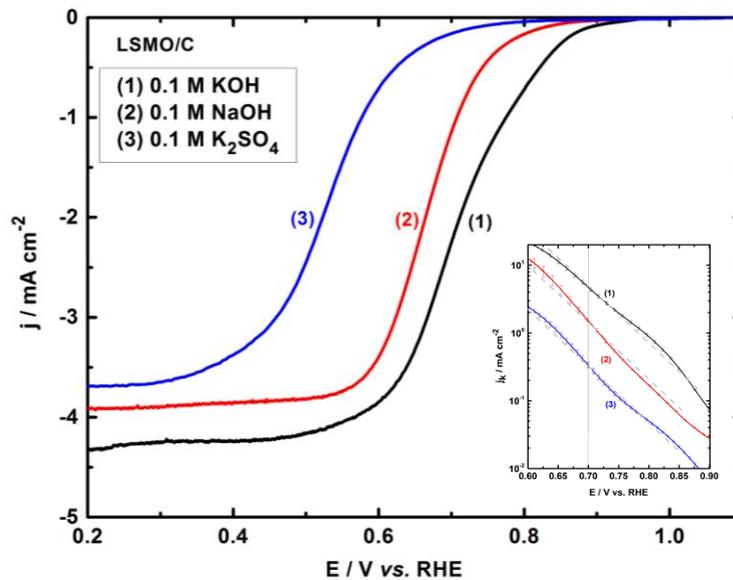
Dans l'intervalle de potentiel dans lequel la réduction d'O<sub>2</sub> est enregistrée, nous constatons l'augmentation de E<sub>1/2</sub> et j<sub>lim</sub> selon l'ordre suivant : CV<LSMO< LSMO/C. En comparaison avec la littérature, l'électrocatalyseur LSMO/C fournit une densité de courant limite semblable pour la réduction d'oxygène [16,26].

### **III.5.2. Etude de l'effet de l'électrolyte sur l'activité catalytique de la simple perovskite**

#### **III.5.2.1. Conditions de mesure**

Toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à température ambiante (25°C), contrôlée par un bain thermostaté. Nous avons utilisé un Potentiostat PGSTAT 30. La contre électrode utilisée est une plaque de carbone vitreux de grande surface. L'électrode réversible à hydrogène (ERH) a été utilisée dans les électrolytes KOH 0,1 M, pH=13,35. NaOH 0,1M, pH=13,25. Dans le cas de l'électrolyte K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, pH=7,2, l'électrode de référence au sulfate mercureux, MSE (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M), avec un potentiel de 0.64 V/ERH, a été utilisée. Les résultats obtenus par rapport à l'électrode MSE sont transformés par rapport à l'ERH par la relation suivante :  $E(\text{ERH}) / \text{V} = E(\text{MSE}) + 0.059 \text{ pH} + 0,64$ .

Lors de l'étude de la réaction de réduction du dioxygène O<sub>2</sub>, les électrolytes KOH, NaOH et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont préalablement saturés en O<sub>2</sub>, pendant 20 minutes. Des vitesses de rotation sont par la suite imposées à l'électrode (400, 900, 1600 et 2500 tr/min). Une variation linéaire de potentiel est alors appliquée (vitesse de 5 mV.s<sup>-1</sup>) entre 0.05 V et 1,2 V/ERH. Les densités de courant correspondantes sont alors enregistrées. La figure III.18 rassemble les résultats obtenus.



**Fig. III. 18** : Courbes VL de l'électrode  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{C}$  (Pechini) calciné à  $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ , obtenues dans les électrolytes ;(1) 0.1 M KOH (pH 13.35), (2) 0.1 M NaOH (pH 13.25), et (3) 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH 7.2) saturés en oxygène à 900 tr/min,  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , et  $25^\circ\text{C}$ . Les droites de Tafel corrigés par rapport à la masse sont insérées.

Dans le domaine d'activation des courbes, on peut observer que le début de la réaction de réduction de l'oxygène, pour les catalyseurs LSMO/C, débute à 0,75, 0,8 et 0,85V/ERH, respectivement, en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , NaOH et KOH 0.1M.. A partir du domaine mixte, en milieu KOH, on observe que l'activité catalytique de l'oxyde LSMO est meilleure que celles en milieux NaOH et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ce résultat est nettement apparent dans le domaine de diffusion.

Pour mettre en évidence l'influence des cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  et l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la réaction de réduction de l'oxygène dans différents électrolytes, les courbes de la voltammétrie linéaire sont tracées dans le cas d'une masse d'oxyde égale à  $68.5\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$ .

L'allure des courbes courant-potential est semblable pour tous les électrolytes (fig. III. 18).

L'analyse montre que le potentiel demi-vague  $E_{1/2}$  ainsi la densité de courant limite  $j_{\text{lim}}$ , et le courant cinétique  $j_k$  augmentent selon l'ordre suivant  $\text{K}_2\text{SO}_4 < \text{NaOH} < \text{KOH}$ . En tenant compte les valeurs de  $j_k$  réelles sont respectivement 96,7, 49,3, et 14,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{LSMO}}$  pour les électrolytes KOH, NaOH et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ceci indique que l'électrolyte KOH est le meilleur électrolyte pour la réduction d'oxygène ; ce résultat est en bon accord avec la littérature [27].

Cependant, l'activité élevée d'ORR sur l'électrode de platine est attribuée à la solubilité de l'oxygène et la diffusivité élevée et la viscosité petite de la solution selon Jin et autres [28]. La

diffusivité de l'oxygène est liée à la viscosité  $\eta$ , de l'électrolyte et du coefficient de diffusion  $D_{O_2}$  qui est donné par l'équation Stokes-Einstein [29]:

$$D_{O_2} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

où  $r$  est le rayon hydrodynamique effectif de la molécule de l'oxygène,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue. Vu que la viscosité de l'électrolyte NaOH est plus grande que celle du KOH [28], donc, le coefficient de diffusion  $D_{O_2}$  de NaOH est inférieur que celui de KOH. A partir de cette constatation, une faible densité de courant limite en milieu NaOH est prévue selon l'équation de Levich [12]. En outre, parce que l'ion  $Na^+$  est petit en taille et sa densité de charge est élevée que celle du  $K^+$ , l'effet de salage basé sur l'interaction de l'électrolyte-oxygène, est plus fort en milieu NaOH que dans KOH [30]. De ce fait, il y a inhibition de la dissolution de l'oxygène et par conséquent, à une plus petite densité de courant limite dans la solution de NaOH, comme il observé sur la figure (III.18). Suntivich et al. [31] et Strmcnik et al. [32] ont proposé que l'interaction non-covalente entre les cations ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) et l'oxyde ne conduit pas seulement au blocage des sites actifs de réduction d'oxygène, mais plutôt à la modification de l'énergie de la réaction intermédiaire. Dans le cas de  $K^+$  qui a l'interaction la plus faible avec les  $OH_{ad}$ , la modification est minimale, et ainsi, la réduction d'oxygène procède comme si le cation n'était pas présent. Dans le cas des sulfates  $SO_4^{2-}$ , on constate une perte de potentiel de la réduction d'oxygène et une augmentation de l'électroactivité. En général, la présence d'anions fortement adsorbés dans les électrolytes, tels que  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , conduit à l'apparition de surtensions élevées pour la réduction d'oxygène sur la cathode Pt. Cependant, cet effet n'est pas observé dans des électrolytes non adsorbants tels que  $HClO_4$  ou dans des électrolytes alcalins [33]. Par exemple, une performance plus faible des cathodes Pt pour l'ORR dans  $H_3PO_4$  concentré que dans KOH, qui peut être attribuée à des limitations découlant d'adsorption d'anions d'acide phosphorique [34]. Selon Dominguez et al. [35], l'effet négatifs des sulfates, observé pour la réduction d'oxygène sur les composites Fe / N / C et Fe / N / CNT en 0,5M  $H_2SO_4$ , est dû à la fois à l'élimination des espèces de Fe solubles dans l'acide et à la présence de sulfates sur les sites actifs. Ces anions restent liés aux sites actifs plutôt que de simplement bloquer l'accès d' $O_2$  dans les sites actifs.

### III.5.3. Effet de la masse de LSMO dans le composite sur l'activité catalytique

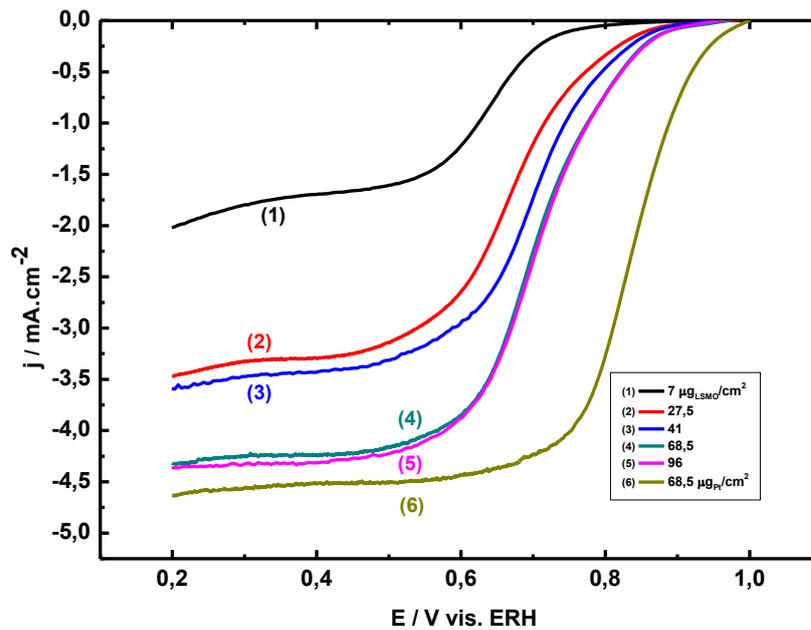
#### III.5.3.1. Conditions de mesure

Le noir de carbone commercial (Vulcan XC-72) a été mélangé avec la perovskite et puis utilisé comme support pour la réaction de réduction de l'oxygène. L'utilisation du noir de carbone améliore significativement la conductivité, favorisant ainsi l'activité électrocatalytique des électrodes à base d'oxyde [16,36]. Les encres contenant du LSMO dispersé ont été préparés en mélangeant 1 mg de poudre de LSMO (20% en masse) et 4 mg de carbone (80% en masse) avec 40  $\mu\text{L}$  de solution de Nafion<sup>®</sup> (5% dans un mélange d'alcools aliphatiques dilué dans d'eau, Aldrich). 750  $\mu\text{L}$  d'eau ultra pure (qualité MILLIQ 18M $\Omega$ .cm) et 250  $\mu\text{L}$  d'isopropanol y ont été ajoutés et mise dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. La concentration finale de LSMO dans la suspension est d'environ, 1  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ . Le disque de carbone vitreux (CV) a été poli avec une suspension d'alumine (3 $\text{\AA}$ ) pour obtenir une surface miroir. Des volumes de 0,5, 2, 3, 5, et 7  $\mu\text{L}$  d'encre, correspondant aux charges d'électrocatalyseurs LSMO de 7, 27,5, 41, 68,5 et 96  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$ , ont été pipetés et déposées en couches minces sur la surface de carbone vitreux préalablement polie (0.07 $\text{cm}^2$ ) de l'électrode à disque tournante (EDT).

Dans le but de déterminer la quantité optimale de LSMO dans le composite LSMO/C, pour une meilleure activité RRO, des électrolyseurs LSMO/C, avec diverses charges massiques de l'oxyde LSMO (traité thermiquement à 700°C), ont été étudiés, évalués et comparés aux performances du matériau de référence qui est le Pt/C commercial (20% masse Pt par apport au carbone, Johnson-Matthey). La figure III. 19 représente les courbes de la réduction d'oxygène obtenues sur des électrodes LSMO/C.

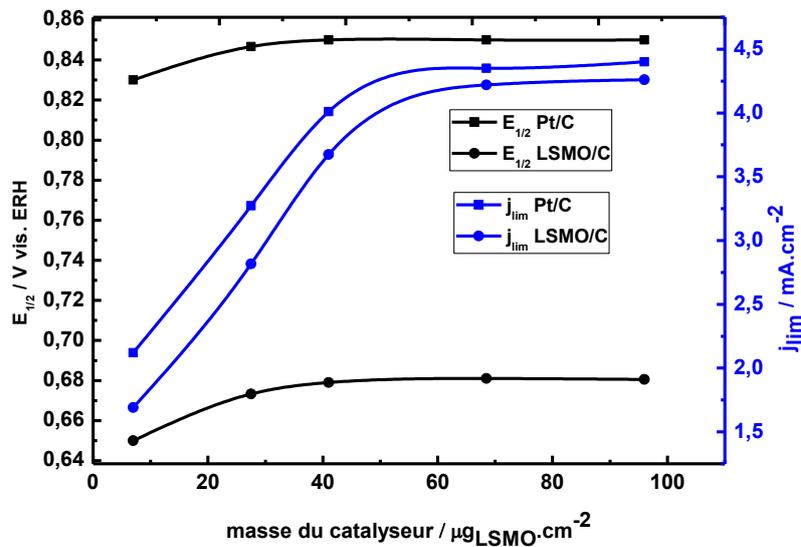
Les expériences ont été réalisées dans KOH 0.1M dans les mêmes conditions, c'est-à-dire un électrolyte saturé en oxygène à 25°C et une vitesse de rotation ( $\omega$ ) de l'électrode à disque tournante égale à 900 tr/min.

Dans l'intervalle des masses étudiées, on observe que plus la charge LSMO/C est élevée, plus que les  $E_{1/2}$ , les  $j_{\text{lim}}$  et les  $j_k$  sont élevés. Les charges massiques de LSMO/C de 68,5  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$  et 96  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$  ont donné le même résultat. Les charges massiques entre 70 et 90  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$  peuvent être considérées comme optimales de réduction d'oxygène. Cependant, sous les mêmes conditions, cette charge de masse reste moins électroactive que celle de l'électrocatalyseur Pt/C.



**Fig III. 19:** Caractéristiques du courant-potential pour la réduction d'oxygène sur différentes charges massiques de LSMO/C, à 900 tr/min dans une solution de KOH 0,1M, saturée en  $\text{O}_2$ , vitesse de balayage à  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les courbes d' $E_{1/2}$  et  $j_{\text{lim}}$ , en fonction de la masse du catalyseur LSMO déposée et celle de Pt, sont rassemblées dans la figure III.20. Il est clairement observé que, pour les deux électrocatalyseurs, lorsque la charge augmente, le  $E_{1/2}$  augmente d'abord et atteint un plateau.  $j_{\text{lim}}$  croît significativement jusqu'à  $41 \mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$  et reste constant. En outre, les  $E_{1/2}$  de l'électrocatalyseur Pt/C sont considérablement plus positifs que ceux de LSMO/C. Les  $j_{\text{lim}}$  de Pt/C sont légèrement plus grands que ceux relatifs au LSMO/C, ceci indique que l'électroactivité de LSMO/C, vis-à-vis de la réduction d'oxygène dans KOH 0.1M est proche de celle de l'électrocatalyseur Pt/C.



**Fig. III. 20:** Potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  et densité de courant limite  $j_{lim}$  de réduction d'oxygène (à 0,4V/ ERH) pour les électrodes LSMO/C et Pt/C par rapport aux charges massiques de LSMO et Pt dans une solution de KOH 0.1M saturée en  $\text{O}_2$  à 900 tr/min et à  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les surfaces actives des échantillons avec diverses masses de LSMO ont été estimées en évaluant les facteurs de rugosité. Les valeurs calculées sont 39, 45 et 48, respectivement, pour les masses de LSMO 27,5, 41 et 68,5  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$ . Comme prévu, le FR augmente avec la masse de LSMO. Sur la base des résultats fournis par les courbes de la voltammétrie linéaire de la réduction de l'oxygène et les courbes capacitives, il convient de souligner que l'activité de réduction dépend intimement de la densité des sites catalytiques. L'influence de la charge catalytique sur l'activité électrocatalytique a été récemment rapportée sur des centres de métaux précieux et non précieux, tel que le Pt/C [37],  $\text{CoSe}_2$  dans les milieux acides [38] et alcalins [39]. Il convient de mentionner qu'une augmentation du volume de dépôt de catalyseur de 0,5 à 7  $\mu\text{L}$  suggère une épaisseur plus élevée de film LSMO/C contenant une densité importante des sites actifs. Comme discuté précédemment en détail [40], l'activité du catalyseur est directement liée à la densité des sites.

Pour examiner si la voie de réduction d'oxygène se fait par un mécanisme à deux ou quatre électrons, les courbes de voltammétrie linéaire à différentes vitesses de rotation ont été tracées. La figure III.21.a, montre que pour un LSMO calciné à  $700^\circ\text{C}$  et chargé d'une masse de 68,5  $\mu\text{g}_{\text{LSMO}}/\text{cm}^2$ , le  $j_{lim}$  augmente avec  $\omega$  ce qui induit une augmentation du transport de l'oxygène à la surface de l'électrode, comme c'est mentionné dans la littérature [38–41].

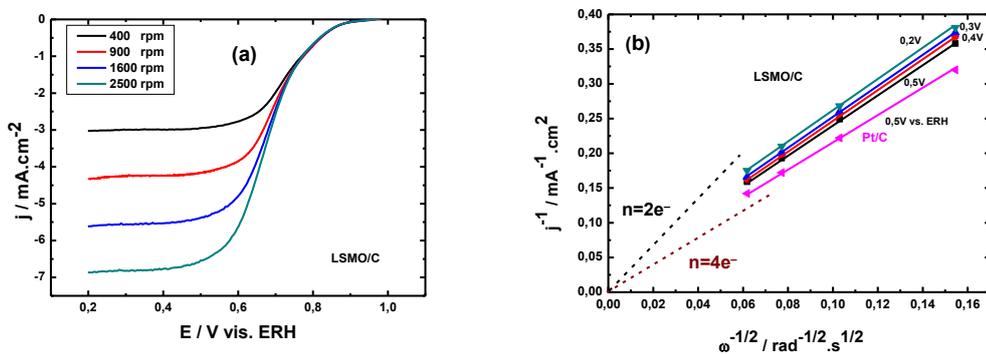
La caractéristique désirée d'un bon catalyseur, vis-à-vis de la réduction d'oxygène, serait de réduire l'oxygène moléculaire à  $OH^-$  à travers le processus direct à quatre électrons [42]. Une réduction à deux électrons d' $O_2$  via le peroxyde  $HO_2^-$  [43] conduit à une efficacité de conversion d'énergie faible. Afin d'identifier le mécanisme de réduction, les courbes de Koutecky-Levich (K-L) sont présentées sur les figure III. 21. a et b.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{lim}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Eq. III. 4})$$

Avec:  $B = 0.62nFAC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}$

où  $j$ ,  $j_k$  et  $j_{lim}$  sont la densité de courant de disque mesurée, la densité de courant cinétique, et la densité de courant limite de diffusion, respectivement,  $\omega$ : la vitesse de rotation de l'électrode, en ( $rad.s^{-1}$ ). En outre,  $n$ : le nombre d'électrons échangés,  $F$ : la constante de Faraday (96500 C),  $A$ : l'aire géométrique de l'électrode ( $0,07 \text{ cm}^2$ ).  $C_{O_2}$ : Concentration d'oxygène dans la solution KOH 0.1M ( $1.14 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ )[14].  $D_{O_2}$ : Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans KOH 0.1M ( $1.73 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$ )[14].  $\nu$ : viscosité cinématique de l'eau ( $0,01 \text{ cm}^2.s^{-1}$ ).

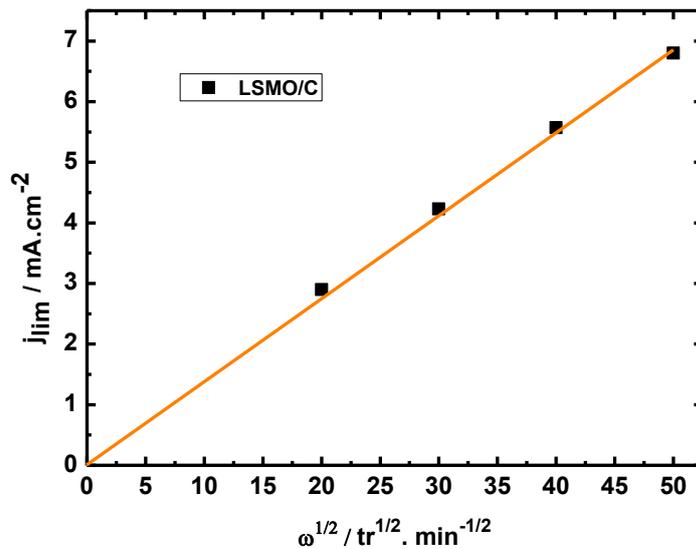
Toutes les courbes de la figure III. 21. b montrent des droites linéaires et parallèles entre  $j_{lim}$  et  $\omega^{-1/2}$ , à 4 potentiels sélectionnés et appliqués sur d'électrode, ce qui implique donc des caractéristiques de diffusion cohérentes de la cinétique de réduction sur l'électrocatalyseur LSMO/C. A partir des pentes,  $B$ , des courbes K-L, le calcul du nombre d'électrons échangés est de quatre électrons que se soit le pour le composé Pt/C ou pour le LSMO/C.



**Fig. III. 21:** (a) Courbes de courant-potential de réduction d'oxygène sur LSMO/C à différentes vitesses de rotation, dans une solution KOH 0.1M, saturée en O<sub>2</sub> à 5mV.s<sup>-1</sup> et à 25°C, (b)tracés de Koutecky- Levich (y compris Pt/C composite)à différents potentiels, les lignes pointillées représentent des valeurs de courant théorique à deux et quatre électrons.

### III.6. Vérification du critère de Levich

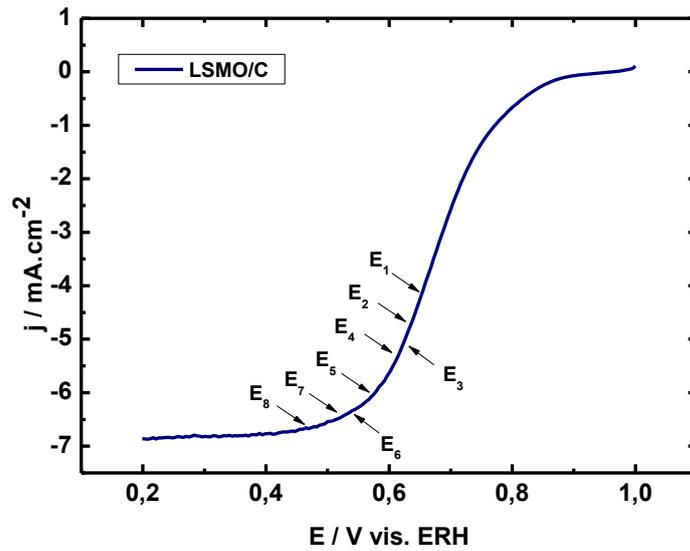
Le tracé  $j_{lim} = f\left(\omega^{1/2}\right)$  de la figure III. 22 montre que  $j_{lim}$  cathodique vérifie une relation linéaire, donc le critère de Levich est vérifié et par conséquent la réduction de l'oxygène en surface de l'électrode est un processus purement diffusionnel.



**Fig III. 22:** Variation de  $j_{lim}$  de réduction de l'oxygène en fonction de  $\omega^{1/2}$  la vitesse de rotation pour LSMO/C Pechini 700°C-1h, en milieu KOH 0,1M, saturé en oxygène, à 0.3 V/ERH, et à 25°C.

### III.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique

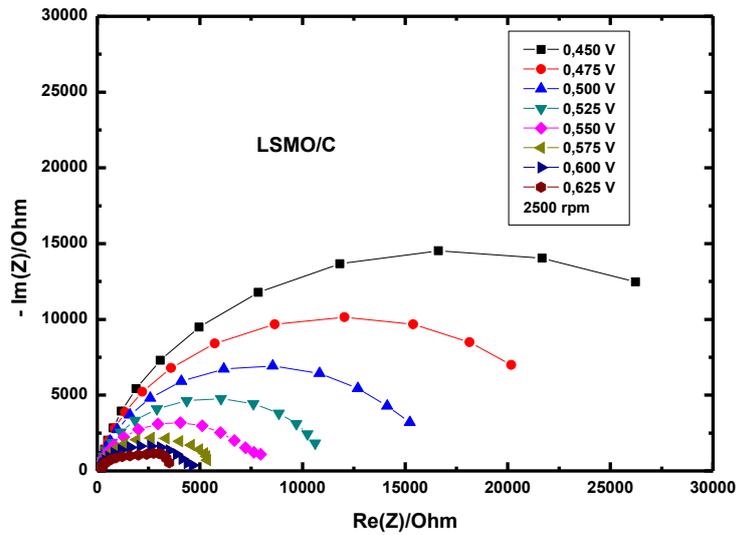
A partir de la courbe de la réduction de l'oxygène, obtenue en milieu KOH 0,1M saturé en oxygène (fig. III. 23), des potentiels ont été sélectionnés pour tracer des diagrammes d'impédance électrochimique. La figure III. 24 présente l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel appliqué.



**Fig III. 23:** Courbe courant-potential, obtenue sur l'électrode LSMO/C, dans une solution KOH 0,1M saturée en O<sub>2</sub> à 25°C, tracée à 5mV.s<sup>-1</sup> et une vitesse de rotation de 2500 tr/min.

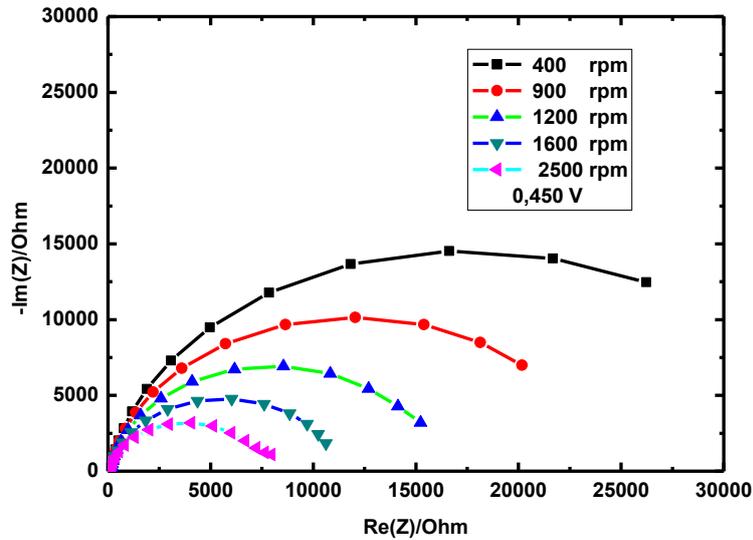
Les diagrammes de Nyquist représentés sur la figure III. 24 ont la même forme. Ils sont caractérisés par une grande boucle capacitive constituée de deux boucles capacitives qui se chevauchent. La première boucle observée dans la gamme des hautes fréquences est due à l'activation (processus de transfert de charge de l'oxygène). La deuxième, observée à basse fréquence, est due à la convection (processus de diffusion de l'oxygène à l'interface électrode / électrolyte) [44].

On remarque que la taille de la deuxième boucle qui exprime l'impédance de diffusion  $Z_{dif}$  augmente lorsque le potentiel appliqué devient de plus en plus négatif en raison d'une limitation par la diffusion où l'approvisionnement en oxygène dissous à l'interface.

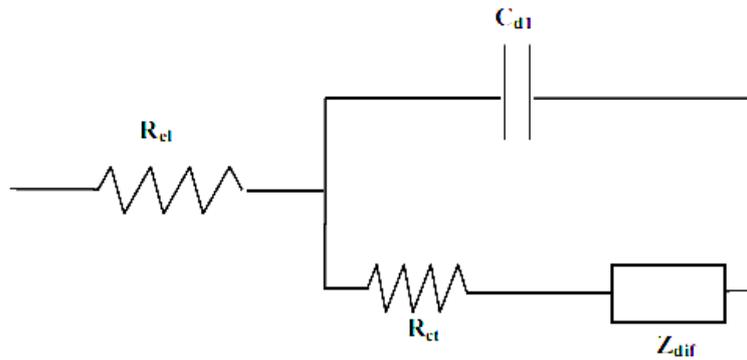


**Fig. III. 24:** Diagrammes de Nyquist pour la réduction d’oxygène, obtenus sur l’électrode LSMO/C, dans une solution de KOH 0,1 M saturée en O<sub>2</sub>, à 2500 tr/min et pour différents potentiels appliqués.

Pour confirmer le processus de diffusion d’oxygène, les diagrammes de Nyquist sont tracés, pour l’électrode LSMO/C, en fonction de  $\omega$  (Fig. III. 25). La taille de l’impédance de la première boucle, reste constante, alors que la taille de la seconde boucle diminue avec la vitesse de rotation  $\omega$ . L’impédance a, par conséquent, nettement diminuée avec l’apport du dioxygène. La figure (III. 26) montre le circuit équivalent proposé qui correspond à l’électrode décrit ci-dessus et qui consiste en une résistance d’électrolyte ( $R_{el}$ ), une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) en parallèle avec une capacité double couche ( $C_{dl}$ ) et une impédance de diffusion ( $Z_{dif}$ ).



**Fig. III. 25:** Diagrammes de Nyquist pour la réduction d'oxygène, obtenus sur l'électrode LSMO/C dans une solution de KOH 0,1 M saturée en O<sub>2</sub>, à 0.450V/ERH et pour différentes vitesses de rotation.



**Fig. III. 26:** Circuit équivalent contenant la résistance de l'électrolyte ( $R_{el}$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une impédance de diffusion ( $Z_{dif}$ ) en parallèle à la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ).

*Références Bibliographiques*

- [1]. M. P. Pechini, US Pat. N 3330 697 (1967).
- [2]. M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, J. Mater. Sci. **17**, 2757 (1982).
- [3]. J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, and P. Davidson, Acta Mater. **46**, 743 (1998).
- [4]. A. Worayingyong, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, and P. Prasertthdam, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **315**, 217 (2008).
- [5]. W.-D. Yang, Y.-H. Chang, and S.-H. Huang, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 3611 (2005).
- [6]. Z. Shao, G. Li, G. Xiong, and W. Yang, Powder Technol. **122**, 26 (2002).
- [7]. R. Kamel, Synthèse, Caractérisation et Propriétés Catalytiques Des Oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M= Sr et Ce), PhD Thesis, Thèse doctorat, Université MentouriCanstantine, 2008.
- [8]. B. D. Cullity, *Answers to Problems: Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, 1978).
- [9]. P. M. Woodward, T. Vogt, D. E. Cox, A. Arulraj, C. N. R. Rao, P. Karen, and A. K. Cheetham, Chem. Mater. **10**, 3652 (1998).
- [10]. L. Shi, H. Yang, S. Zhou, J. Zhao, L. He, S. Zhao, Y. Guo, and L. Chen, Solid State Commun. **150**, 371 (2010).
- [11]. R. Jund, J. F. Koenig, and J. Brenet, Electrochimica Acta **26**, 83 (1981).
- [12]. A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Wiley New York, 1980).
- [13]. J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications* (Springer Science & Business Media, 2008).
- [14]. C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, J. Power Sources **241**, 225 (2013).
- [15]. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, Nat. Chem. **3**, 546 (2011).
- [16]. T. Poux, F. S. Napolskiy, T. Dintzer, G. Kéranguéven, S. Y. Istomin, G. A. Tsirlina, E. V. Antipov, and E. R. Savinova, Catal. Today **189**, 83 (2012).
- [17]. T. Poux, A. Bonnefont, G. Kéranguéven, G. A. Tsirlina, and E. R. Savinova, ChemPhysChem **15**, 2108 (2014).
- [18]. E. Fabbri, R. Mohamed, P. Levecque, O. Conrad, R. Kötz, and T. J. Schmidt, Acs Catal. **4**, 1061 (2014).

- [19]. S. Malkhandi, P. Trinh, A. K. Manohar, K. C. Jayachandrababu, A. Kindler, G. S. Prakash, and S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **160**, F943 (2013).
- [20]. Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **83**, 237 (1977).
- [21]. W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* **344**, 578 (2016).
- [22]. S. K. Tiwari, P. Chartier, and R. N. Singh, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 148 (1995).
- [23]. S. Levine and A. L. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* **52**, 290 (1971).
- [24]. G. Kéranguéven, S. Royer, and E. Savinova, *Electrochem. Commun.* **50**, 28 (2015).
- [25]. M. Bursell, M. Pirjamali, and Y. Kiros, *Electrochimica Acta* **47**, 1651 (2002).
- [26]. J. Tulloch and S. W. Donne, *J. Power Sources* **188**, 359 (2009).
- [27]. D. Strmcnik, D. F. van der Vliet, K.-C. Chang, V. Komanicky, K. Kodama, H. You, V. R. Stamenkovic, and N. M. Marković, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2733 (2011).
- [28]. W. Jin, H. Du, S. Zheng, H. Xu, and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6542 (2010).
- [29]. J. C. Li and P. Chang, *J. Chem. Phys.* **23**, 518 (1955).
- [30]. M. Görgényi, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and K. Héberger, *Chemosphere* **65**, 802 (2006).
- [31]. J. Suntivich, E. E. Perry, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, *Electrocatalysis* **4**, 49 (2013).
- [32]. D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, and N. M. Marković, *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).
- [33]. K. L. Hsueh, E. R. Gonzalez, and S. Srinivasan, *Electrochimica Acta* **28**, 691 (1983).
- [34]. K. F. Blurton and E. McMullin, *Energy Convers.* **9**, 141 (1969).
- [35]. C. Domínguez, F. J. Pérez-Alonso, J. L. Gómez de la Fuente, S. A. Al-Thabaiti, S. N. Basahel, A. O. Alyoubi, A. A. Alshehri, M. A. Peña, and S. Rojas, *J. Power Sources* **271**, 87 (2014).
- [36]. D. Thiele and A. Züttel, *J. Power Sources* **183**, 590 (2008).
- [37]. L. Timperman, Y. J. Feng, W. Vogel, and N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta* **55**, 7558 (2010).
- [38]. Y. Feng, T. He, and N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta* **54**, 5252 (2009).
- [39]. Y. Feng, T. He, and N. Alonso-Vante, *Chem. Mater.* **20**, 26 (2008).
- [40]. N. Alonso-Vante, *ChemPhysChem* **11**, 2732 (2010).

- [41]. T. Poux, A. Bonnefont, A. Ryabova, G. Kéranguéven, G. A. Tsirlina, and E. R. Savinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13595 (2014).
- [42]. L. Demarconnay, C. Coutanceau, and J.-M. Léger, *Electrochimica Acta* **49**, 4513 (2004).
- [43]. E. Yeager, *J. Mol. Catal.* **38**, 5 (1986).
- [44]. C. Deslouis and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* **23**, 935 (1978).

## **CHAPITRE IV**

### **Synthèse et caractérisation du TiO<sub>2</sub> et du composite LSMO/TiO<sub>2</sub>**

L'objectif de cette partie est la préparation d'un photocatalyseur composite ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ ) à différents pourcentages en perovskite en vue de son utilisation dans la dégradation des colorants. Le processus de fabrication s'inspire du travail réalisé par L. Xiong et A. Manthiram [1], développé et modifié par Laure TIMPERMAN [2]. La préparation de ce composite par cette méthode attiré une grande attention ces dernières années. La disponibilité de tous types de précurseurs et la facilité relative du processus (basse température, équipement de synthèse non compliqué et moins cher) a fait de cette méthode une technologie très polyvalente.

## IV.1. Méthodes expérimentales

### IV.1.1. Produits chimiques utilisés

Nous avons utilisé le dioxyde de titane (P25) commercial et le dioxyde de titane sol-gel que nous avons synthétisé nous même. Le dioxyde de titane (P25) commercial est une poudre blanche mésoporeuse de surface spécifique  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Il est utilisé directement sans aucune modification préalable. Cette poudre est généralement connue sous le nom de  $\text{TiO}_2$  Degussa, et est constituée de 80% de la phase anatase et de 20% de rutile.

Pour la synthèse sol-gel, nous avons utilisé :

- Le tétra-iso-propoxyde (TIP) de titane qui est le précurseur du dioxyde de titane utilisé dans ce travail. Ce précurseur a été retenu car il est stable et peu onéreux. Il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane et ses sous-produits de décomposition ne sont pas nocifs. Le TIP utilisé de marque Fluka est de pureté analytique ( $M=284.26\text{g/mol}$ ,  $d=0.96\text{g/L}$  et  $^{\circ}\text{T}_{\text{eb}}=232^{\circ}\text{C}$ ).
- Un solvant dans lequel a lieu la synthèse, qui est l'isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) extra-pure (Accros Organics).
- Dans le cas de la synthèse de la perovskite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , nous avons utilisé comme précurseur le nitrate de lanthane(III) hexahydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de pureté 99% (SIGMA ADRICH), le nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  de pureté 99% (SIGMA ADRICH), l'acétate de Manganèse(II) tétrahydraté ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de pureté 99%, l'éthylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) et l'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  de pureté 99.5% .

### IV.1.2. Réactif Black 5 (RB5)

Le RB5 est un colorant textile, la formule brute de ce colorant est C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>,4Na (M = 991,82 g.mol<sup>-1</sup>). Soluble dans l'eau, il donne une coloration bleue sombre. Le Réactif Black 5 de pureté 55% que nous avons utilisé est de marque Sigma Aldrich. Sa structure moléculaire se présente comme suit :

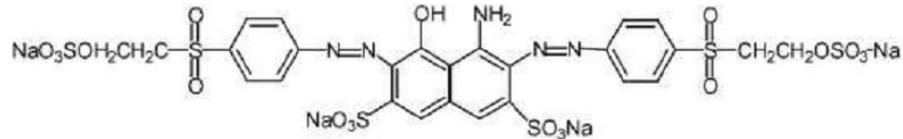


Fig. IV. 1: Structure moléculaire du Réactif Black 5 (RB5,  $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$ ).

## IV.2. Synthèse des photocatalyseurs

### IV.2.1. Synthèse du TiO<sub>2</sub> par voie sol gel (SG)

Une solution de 10 mL de TIP: Ti (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et 10 mL d'isopropanol est agitée pendant 16 heures à température ambiante. 10 mL d'eau ultra pure est ajoutée à cette solution goutte a goutte; ensuite; le mélange est porté à une température proche de 0°C pendant 6 heures. Le gel obtenu est séché à 80°C pendant 48 heures, puis calciné à 450°C sous air pendant une heure avec un rampe de 10°C/min. Le tableau IV. 1 résume les étapes et les produits utilisés dans la synthèse.

Tableau IV. 1: Réactifs utilisés et conditions suivies lors de synthèse du TiO<sub>2</sub> (SG).

composé	Mélange (rapport molaire) + volume	Température (°C)	Temps (h)
TiO <sub>2</sub>	TIP: C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O :H <sub>2</sub> O=1: 1 :1	TIP:C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O:25	16
	10 mL :10 mL :10 mL	H <sub>2</sub> O:TIP:C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O: 0	6
Température et temps de calcination	450°C /1h avec un rampe de 10°C/min		

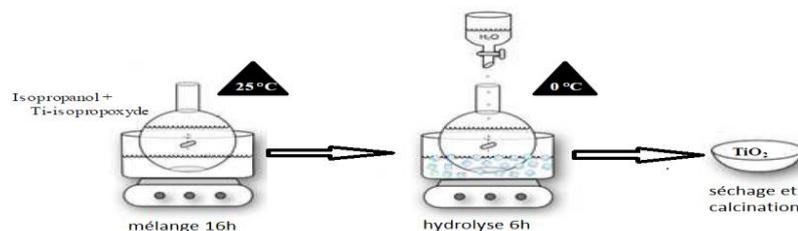


Fig IV. 2: Schéma de synthèse par voie sol-gel de TiO<sub>2</sub>.

### IV.2.2. Synthèse des composites La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Tout d'abord, une quantité de perovskite, représentant 1% en masse par rapport à la masse du composite est mise en suspension dans l'isopropanol et est placée dans un bain à ultra-sons pendant 2 heures. La suspension est ensuite placée dans un bain de glace pendant environ 20 minutes. Pendant ce temps, une solution contenant l'isopropanol, et le TIP est placée dans un bain de glace pendant 20 min, ainsi, la solution contenant le mélange d'isopropanol et le TIP est ajouté à la suspension. Celle-ci est maintenue sous agitation magnétique pendant 1 heure. Enfin, un volume en excès d'eau, préalablement ajusté à la température de 0°C, est ajouté à la suspension, qui est alors maintenue 24 heures sous agitation magnétique. La poudre est obtenue après filtration et lavage à l'eau, suivi d'un séchage pendant une nuit dans l'étuve à 80 °C et une calcination à 450 °C sous air pendant une heure.

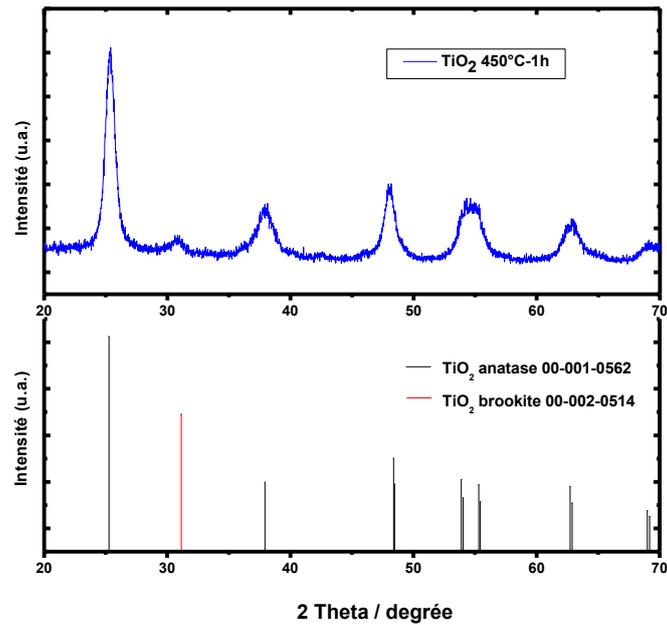
**Tableau IV. 2:** Réactifs utilisés et conditions de synthèse du composite La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Composite	%	Réactifs		Température (°C)
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1%	Solution (A)	Solution (B)	Solution (A) : 0 °C / 20 min Solution (B) : 0 °C / 20 min
		TIP : 3.7 mL	LSMO: 0.01g	
		Isopropanol: 1 mL	Isopropanol : 2.7 mL	
		H <sub>2</sub> O: 3.7 mL		
		De même pour 0.1%, 1%, 3% et 5%		
Température et temps de calcination	450°C / 1h avec un rampe de 10°C/min			

La même procédure a été appliquée à la préparation du même composite à différents pourcentage en perovskite à savoir 0.1%, 1%, 3% et 5%.

### IV.3. Caractérisation par diffraction des rayons X de TiO<sub>2</sub> synthétisé par voie sol-gel

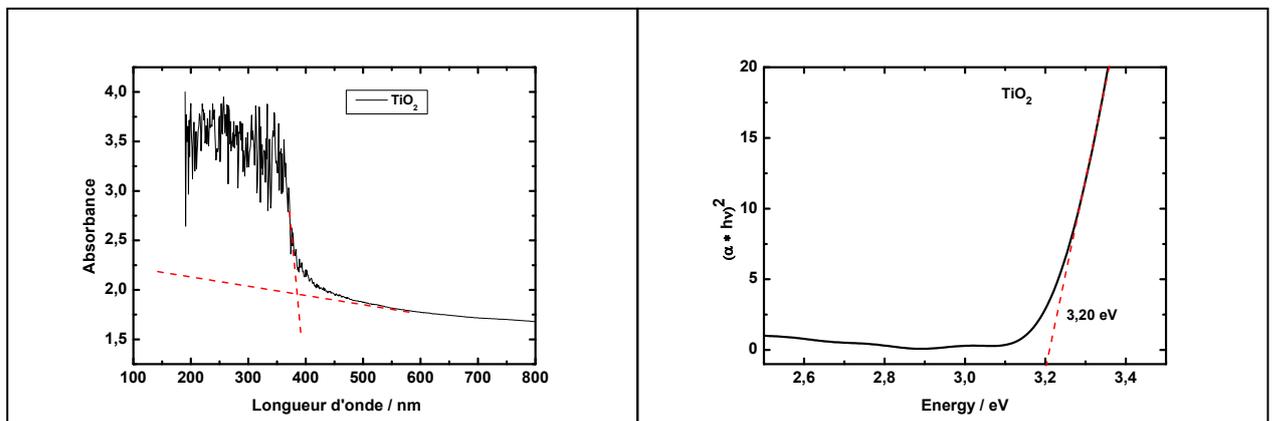
L'analyse par diffraction des rayons X de l'oxyde synthétisé et calciné à 450°C pendant 1 heure montre des pics aigus caractéristiques de l'oxyde obtenu c'est le TiO<sub>2</sub> (PDF N° 00-001-0562). Dans ce cas, la phase prédominante est l'anatase. On note qu'un pic relatif à la brookite (fichier PDF N° 00-002-0514) est enregistré à 31°. La taille moyenne des particules de TiO<sub>2</sub> obtenu, en appliquant la relation de Scherrer est égale à 21 nm environ.



**Fig IV. 3:** Diffractogramme de TiO<sub>2</sub> synthétisé par la méthode des alcoxydes, obtenu après 1 heure de calcination à 450 °C sous air.

#### IV.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de TiO<sub>2</sub>

L'analyse spectrophotométrique UV-Vis de TiO<sub>2</sub> a été réalisée par un appareil JASCO FTIR-4200 équipé d'un micro-ordinateur. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est tracé en vue de déterminer l'énergie de gap du TiO<sub>2</sub>.



**Fig. IV. 4:** Spectre d'absorbance UV-Vis à gauche et tracé du transformé de Kubelka-Munk du TiO<sub>2</sub>.

Cette mesure a permis de déterminer l'énergie du gap ( $E_g$ ) pour le TiO<sub>2</sub>. Le  $E_g$  est obtenu en prenant, par extrapolation avec l'axe des abscisses, le point d'intersection des deux tangentes du tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La valeur obtenue de  $E_g$  pour le TiO<sub>2</sub> est égale à 3.2 eV.

## IV.5. Etude de la décoloration du réactif black 5 (RB5) en solution aqueuse dans un photo-réacteur

### IV.5.1. Environnemental des colorants

Les colorants organiques de synthèse sont difficilement biodégradables et par conséquent, ils peuvent persister dans le milieu naturel. Dans ce cas, il s'en suit une bioaccumulation dans les organismes. Les produits d'oxydation (par exemple, les amines) des colorants peuvent présenter des effets cancérigène, mutagène et tératogène. Il est important, au vu des effets nocifs des colorants sur l'environnement et la santé publique, de les éliminer des eaux aussi bien naturelles qu'usées. La photodégradation avec le  $\text{TiO}_2$  et les composites (LSMO/ $\text{TiO}_2$ ) peut être une voie écologiquement viable et efficace.

Le réactif black 5 a servi de molécule modèle, pour l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux. Cette étude est faite sur le  $\text{TiO}_2$  (P25), le  $\text{TiO}_2$  préparé par la méthode sol-gel et les autres photocatalyseurs (LSMO/ $\text{TiO}_2$ ).

La figure IV. 5, montre le processus photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  modifié par la perovskite.

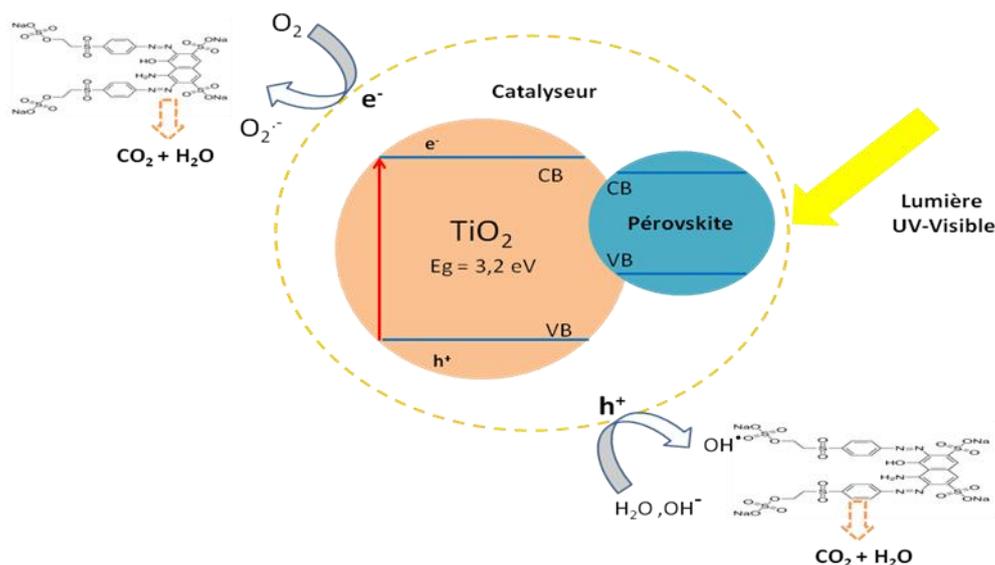


Fig. IV. 5: Processus photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  modifié par la perovskite.

### IV.5.2. Spectres d'absorption de colorant étudié

Une solution de 20 mg/L de colorant a servi à la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Le spectre obtenu est représenté sur la figure IV. 6:

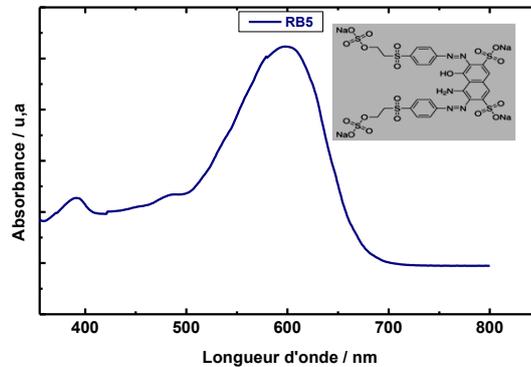


Fig. IV. 6: Spectre d'absorption du Réactif Black 5.

Ce spectre, réalisé dans le domaine allant de l'UV au visible, montre deux pics d'absorption à 385 nm et à 599 nm. Les densités optiques sont plus élevées pour les longueurs d'onde du visible. Ce sont ces longueurs d'onde qui sont utilisées pour exploiter la dégradation de colorant par mesure de la densité optique.

### IV.5.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

De nombreux résultats des expériences portant sur la dégradation photocatalytique des colorants, utilisant le système TiO<sub>2</sub> sous la lumière (UV ou visible), montrent que la vitesse de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [3, 4]. Ce modèle de Langmuir-Hinshelwood est très souvent utilisé en catalyse hétérogène. La vitesse de dégradation du colorant est proportionnelle dans le cas d'une monocouche (le composé étudié s'adsorbe à la surface du catalyseur en formant une mono-couche) à la surface du catalyseur  $\theta$  et suit l'équation de premier ordre suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_r \theta = K_r \frac{KC}{(1+KC)} \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

où  $r$  est la vitesse de la réaction (mg/L/min ou mol/L/min),  $\theta$  est la surface du catalyseur,  $C$  : la concentration instantanée du réactif (mg/L ou mol/L),  $t$  : le temps en min et  $K$  : la constante d'adsorption à l'équilibre (L/mg ou L/mol).

Cette équation est valable dans le cas où il n'y a pas de compétition entre le polluant et le solvant à s'adsorber à la surface du catalyseur [5]. Lorsque la concentration initiale est très petite ( $C < 10^{-3}$  mol/l), il s'en suit que 1 est très grand devant  $KC$  d'où l'équation précédente devient une équation de premier ordre apparent [3, 6]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_r \theta = K_r \frac{KC}{(1+KC)} \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

$$\text{Soit : } r = -\frac{dC}{dt} = K_r \theta = K_r KC \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

$$-\ln C = K_{app} \times t + cste \quad (\text{Eq. IV. 4})$$

$$t = 0, C = C_0 \text{ et } cste = -\ln C_0 \quad (\text{Eq. IV. 5})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \times t \text{ ou } \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{app} \times t \quad (\text{Eq. IV. 6})$$

La représentation de  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  en fonction du temps  $t$  (min) donne une droite dont la pente est

égale à  $-k_{app}$ ;  $k_{app}$  s'exprime en  $\text{min}^{-1}$ . La photo-minéralisation des composés organiques tels que les colorants suivent la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dans quatre cas possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'équation utilisée est similaire à celle du modèle L-H qui est approprié à la modélisation d'un tel processus, bien qu'il soit difficile de cerner clairement les réactions à la surface du catalyseur ou l'interface avec la solution. En accord avec le modèle L-H, la vitesse initiale de dégradation du colorant peut être calculée par la formule simple [7]:

$$r_0 = K_{app} \times C_0 \quad (\text{Eq. IV. 7})$$

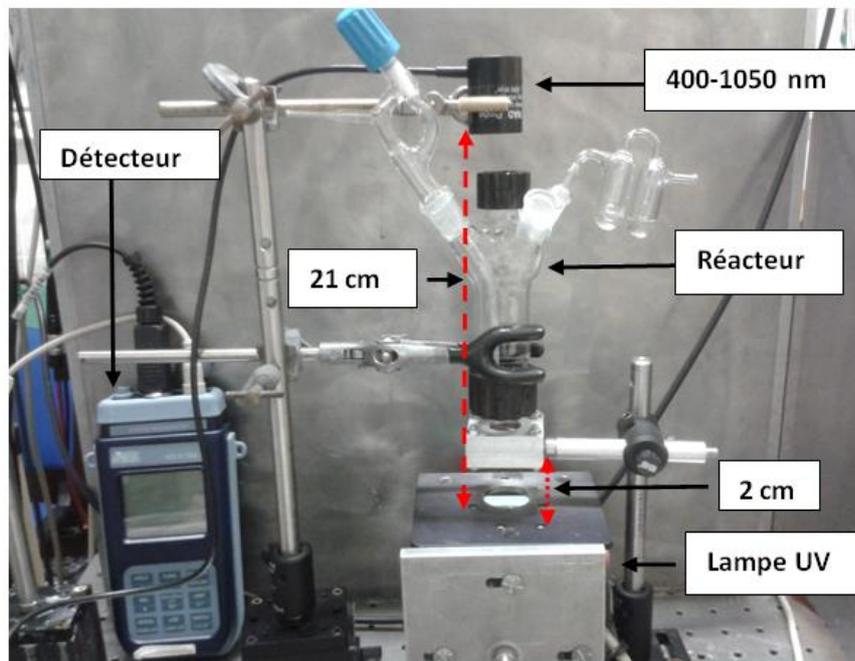
$r_0$  est la vitesse initiale et  $C_0$  la concentration initiale en colorant.

La constante apparente et la vitesse de réaction sont des paramètres importants que nous avons utilisés pour la détermination des conditions optimales de dégradation des molécules modèles utilisées dans ce travail.

## IV.6. Essais de photodégradation

### IV.6.1. Montage et mode opératoire de l'étude photochimique

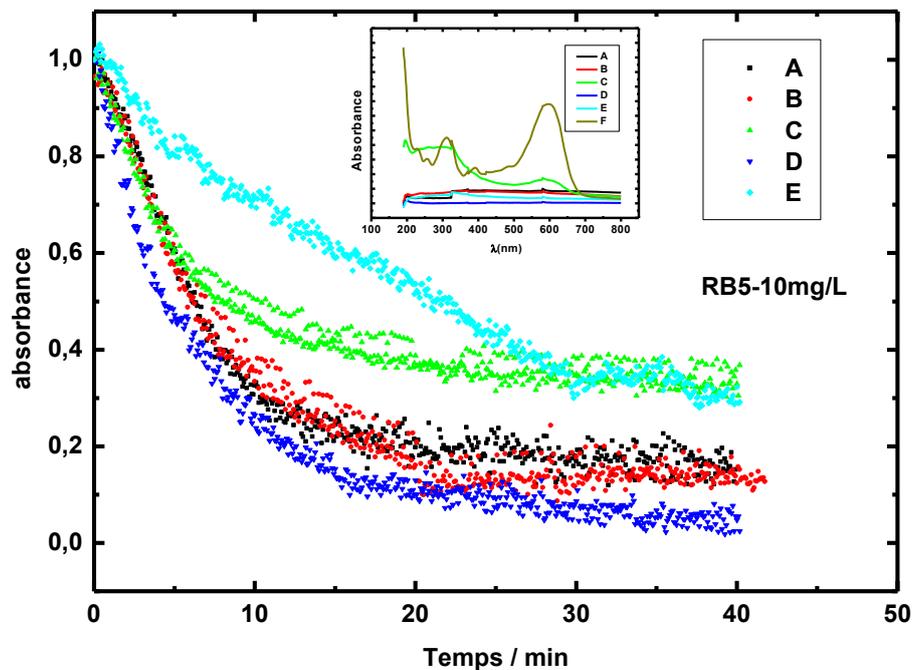
L'étude de l'activité photocatalytique a été réalisée dans le but d'analyser le comportement photocatalytique des composites testés sous irradiation de la lumière UV visible. Pour cela des expériences ont été effectuées en mettant en contact 20 mL d'eau irradiée pendant 22 min jusqu'à la stabilisation thermique de la lampe. Ensuite, on ajoute des solutions de colorant et d'eau de telle façon à obtenir des concentrations de 5, 13 et 20 mg/L, en barbotant avec l'oxygène pendant toute l'expérience. Pour sa dispersion, la suspension est d'abord agitée sous ultra son pendant 5 min. Les mesures de l'absorbance en fonction du temps ont été effectuées à l'aide d'un appareil portable photo-radiomètre (HD2102.2) ou détecteur. Cet instrument mesure l'éclairement lumineux, la luminance et l'éclairement énergétique (dans les régions spectrales, UVA, UVB et UVC). Il est doté d'un port série RS232C qui peut transférer, en temps réel, les mesures acquises à un ordinateur en utilisant un logiciel DELTALOG 9. La distance entre la lampe et le détecteur est fixée à 20 cm. Les mesures sont données en  $\text{W.m}^2$ . Le dispositif expérimental utilisé est détaillé dans la figure IV. 7:



**Fig. IV. 7:** Dispositif expérimental de photodégradation sous UV-Visible.

#### IV.6.2. Dégradation photocatalytique du RB 5 sur les photocatalyseurs $\text{TiO}_2$ (P25), $\text{TiO}_2$ (SG) et LSMO/ $\text{TiO}_2$ (0.1%, 1% et 5%)

La figure IV. 8 montre les résultats de dégradation du colorant black 5 pour une concentration initiale égale à 10 mg/L, obtenus sur différents photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{TiO}_2$  (SG), LSMO/ $\text{TiO}_2$  (0,1%, 1% et 5% en LSMO).

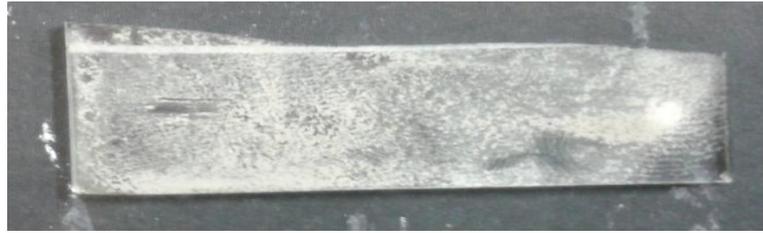


**Fig. IV. 8:** Spectres d'absorbance final du RB5 en fonction du temps sur différents photocatalyseurs (A) 0.1% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , (B) 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , (C) 5% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , (D) $\text{TiO}_2$  SG et (E)P25, RB5 10mg/L, sous la lumière UV-vis, milieu  $\text{H}_2\text{O}$ .

La figure IV. 8, montre que l'activité photocatalytique du photocatalyseur composite (1% LSMO/ $\text{TiO}_2$ ) est significativement plus élevée que celles des composés  $\text{TiO}_2$ (P25), 0,1% et 5% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , mais plus faible que celle du  $\text{TiO}_2$  (SG). Ainsi, la teneur optimale du LSMO dans le  $\text{TiO}_2$  est donc de 1%. Ceci confirme la nature photocatalytique du composite.

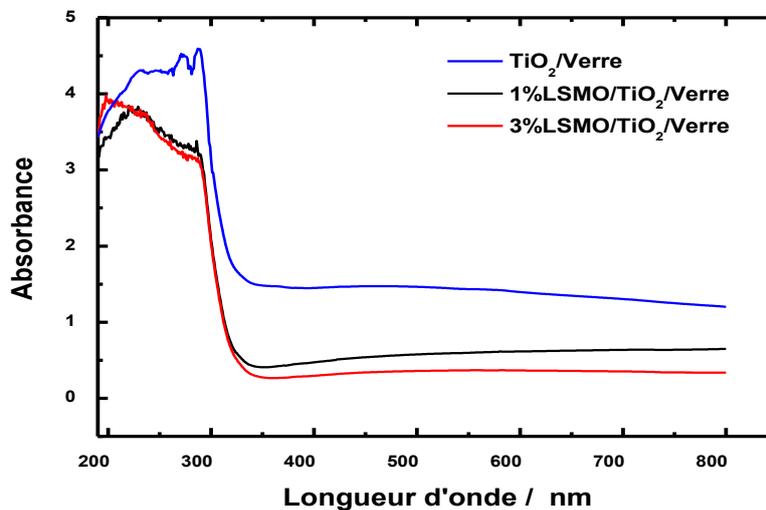
#### IV.6.3. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de $\text{TiO}_2$ , 1%LSMO/ $\text{TiO}_2$ et 3%LSMO/ $\text{TiO}_2$

Des masses données des photocatalyseurs ont été déposées sur une plaque de verre non conductrice figure IV. 9.



**Fig. IV. 9:** Photocatalyseur déposé sur une plaque de verre.

Les mesures de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées en utilisant comme référence une plaque de verre sans photocatalyseur. La figure IV. 10 montre les résultats obtenus.



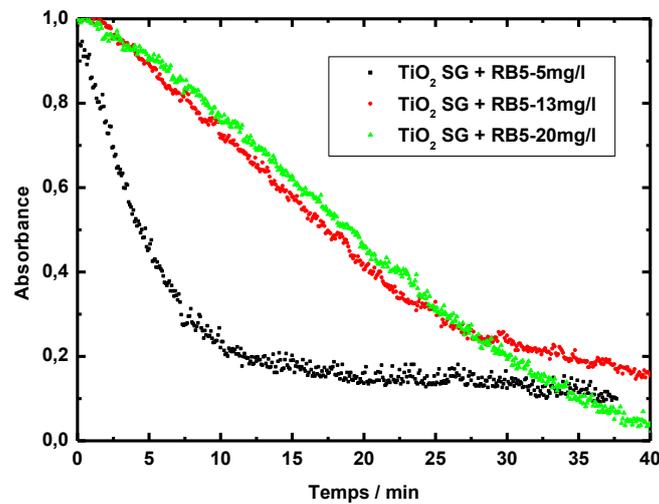
**Fig. IV. 10:** Spectre UV-Vis de  $\text{TiO}_2$ , 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$  et 3% LSMO/ $\text{TiO}_2$ .

D'après cette figure, on remarque que le  $\text{TiO}_2$  absorbe mieux les photons émis par la lampe. La diminution de l'absorbance pour les composites LSMO/ $\text{TiO}_2$  peut être due à la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de lumière par diffusion.

#### **IV.7. Influence de la concentration initiale du colorant sur la cinétique de dégradation**

L'influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation du colorant a été étudiée. Cette influence provient du fait que le contact ou le recouvrement de la surface du photocatalyseur n'est pas identique d'une concentration à une autre. La figure IV. 11 montre

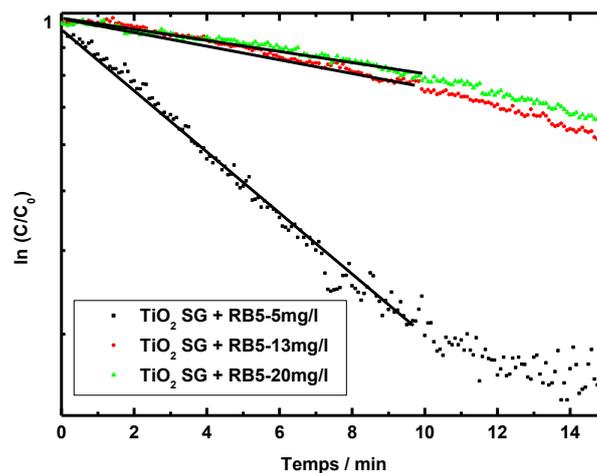
les courbes de photodégradation du colorant RB5 sur le  $\text{TiO}_2$  (SG) pour trois concentrations différentes.



**Fig. IV. 11:** Influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation du colorant RB5 par le  $\text{TiO}_2$ (SG).

Le taux d'abattement,  $\zeta$ , est calculé suivant l'équation:  $\zeta = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$  (Eq. IV. 8)

où:  $A_0$  est l'absorbance initiale et  $A_t$  celle du temps  $t$  pour lequel on veut connaître le taux de décoloration. La figure IV. 12 montre le tracé de  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$  pendant 10min



**Fig. IV. 12:** Tracé de  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  en fonction du temps de la dégradation de RB5 sur  $\text{TiO}_2$  (SG) à différentes concentrations.

**Tableaux. IV. 3:** Paramètres cinétiques du Modèle L-H de la dégradation du colorant RB5 sur TiO<sub>2</sub>(SG).

Paramètres	5mg/L	13 mg/L	20 mg/L
K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	7,4.10 <sup>-2</sup>	3,01.10 <sup>-2</sup>	2,38.10 <sup>-2</sup>
ζ (%) après 10min	76,6	27,6	24,5
r <sub>0</sub> (g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	3,7.10 <sup>-4</sup>	3,9.10 <sup>-4</sup>	4,7.10 <sup>-4</sup>

Il apparaît clairement que la valeur de la constante apparente de vitesse, K<sub>app</sub>, augmente lorsque la concentration en colorant diminue. Par contre, la vitesse initiale, r<sub>0</sub>, augmente avec la concentration. Ces observations sont en accord avec les travaux publiés par de nombreux chercheurs [4, 6, 8, 9]. Dans le cas d'une dégradation indirecte, cette augmentation de r<sub>0</sub> s'explique par le fait que, plus la concentration du colorant augmente, plus la probabilité de collision entre un radical HO° et une molécule est grande. Cela peut être lié aussi à l'adsorption du colorant qui est plus importante quand la concentration est grande. Dans ce dernier cas, c'est la photocatalyse directe, caractérisée par la dégradation par les trous, qui est favorisée. Avec les concentrations très élevées en colorant, la très forte occupation des sites actifs du TiO<sub>2</sub> et l'opacité de la solution aux rayonnements utilisés peuvent être la raison pour laquelle une diminution de la constante apparente de vitesse a été obtenue.

## IV.8. Etude photo électrochimique de TiO<sub>2</sub> modifiée par le LSMO

### IV.8.1. Préparation des photo-électrodes par enduction centrifuge

Dans un premier temps, un système de dépôt par enduction centrifuge, « spincoating », a été mis au point au sein du laboratoire. Tout d'abord un morceau de SnO<sub>2</sub>:F/verre (Solemn Asahi 100) ayant une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup> a été coupé et ensuite collé à l'embout d'une électrode à disque tournant à l'aide du Scotch<sup>®</sup> double collant. L'électrode a été mise à l'envers par la suite et tenue fermement avec une pince. Grâce à un moteur électrique et un système d'asservissement, l'électrode peut tourner à une vitesse contrôlée, dans une gamme de 50 – 5000 tr/min.

Dans un deuxième temps, une suspension à base de la poudre de TiO<sub>2</sub> synthétisé par la voie sol-gel et de l'isopropanol, a été préparée avec une concentration de 20 g.L<sup>-1</sup>. Une quantité

fixée de celle-ci a été déposée goutte à goutte à l'aide d'une pompe pousse-seringue, sur le substrat qui tournait à 3000 rpm. Des couches à base de  $\text{TiO}_2$  et de LSMO ( $\text{TiO}_2/\text{LSMO}$ ), ainsi préparées, ont été thermiquement traitées dans un four à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sous air, pendant 2 heures. La rampe d'augmentation de température a été de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Elles ont été refroidies par la suite, sans rampe de descente, jusqu'à température ambiante.

Des photoélectrodes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{LSMO}$  ont été élaborées, en collant le bout d'un fil électrique de cuivre (50 mm de long et de 2,5 mm de diamètre) à la couche conductrice de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ . Pour ce faire, une peinture colloïdale d'argent (Radiospares 496-265) a été utilisée. À noter qu'une partie de poudre des couches déposées est détachée de la couche afin de laisser à découvert une zone de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$  et y faire le contact électrique. Dès que le solvant de la peinture d'argent s'est évaporé, une colle époxy (Scotch-Weld<sup>®</sup> DP 190) a été mise dans le but de couvrir toutes les zones de la photoélectrode ayant la couche conductrice de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{verre}$ , l'argent ou le cuivre.

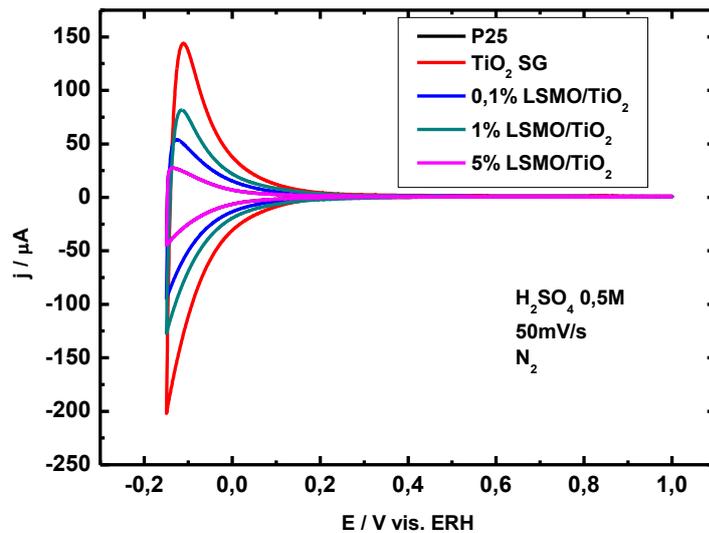


**Fig. IV. 13 :** Cellule photoélectrochimique (à gauche et au milieu) et des photoélectrodes (à droite).

#### IV.8.2. Caractérisation par voltampérométrie à l'obscurité et sous lumière

Dans le but d'étudier l'activité photo-électrocatalytique des photo électrodes préparées en couche minces (déposées par spin coating) de  $\text{TiO}_2$ , LSMO/ $\text{TiO}_2$  et P25 des essais photo électrochimique ont été menés en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, sous illumination UV-Vis. Le photo courant a été mesuré en fonction du potentiel. Les caractéristiques ainsi obtenues sont montrées dans les figures IV. 14 et IV. 15.

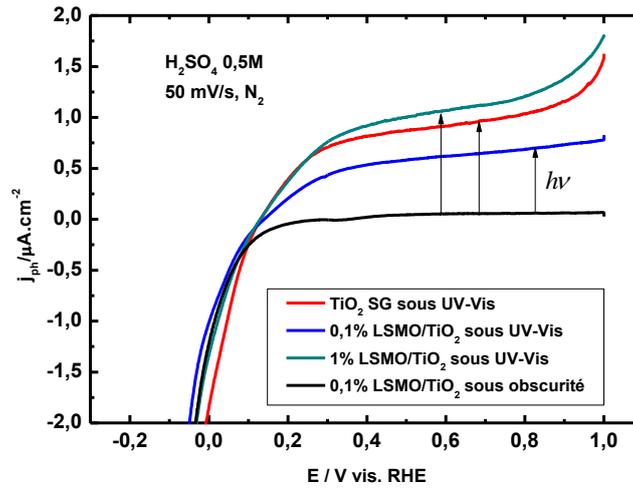
Avant de mettre le système sous illumination, on procède chaque fois par activation des photo électrodes dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M saturé en azote à une température ambiante et une vitesse de balayage égale à  $50\text{ mV/s}$ . comme il est montré dans la figure IV. 14.



**Fig. IV. 14 :** Courbes de courant-potentiel enregistrées sur des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , (0.1, 1 et 5%) LSMO/ $\text{TiO}_2$  et P25 déposées par spin coating, en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturé en azote, à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

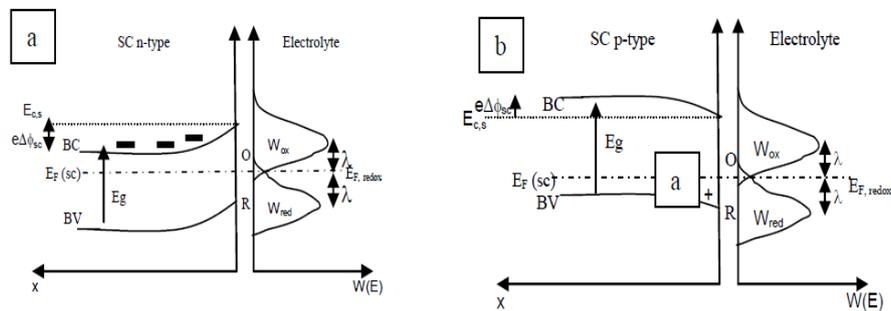
La figure IV. 14 représente les caractéristiques courant-potentiel à une vitesse de balayage égale à  $50 \text{ mV/s}$ . Le balayage de potentiel est fait cycliquement entre  $1 \text{ V}$  et  $-0,2 \text{ V}$ . A l'aller de  $1 \text{ V}$  à  $-0,2 \text{ V/ERH}$ , nous obtenons un courant positif de l'ordre du  $\mu\text{A}$ . Un courant négatif apparaît et croît au fur et à mesure que le potentiel tend vers  $-0,2 \text{ V}$ . Ce courant de réduction provient de la réduction des ions  $\text{H}^+$  (milieu acide) et d'autres espèces dans le  $\text{TiO}_2$  telles que les ions  $\text{Ti}^{4+}$  par les électrons créés dans les nanoparticules [10].

On note que l'intensité de densité de courant dépend fortement de la nature du milieu dans lequel fait l'étude (l'obscurité ou en présence de la lumière). La figure IV. 15 présente ces caractéristiques courant-potentiel dans les deux cas.



**Fig. IV. 15:** Courbes de photocourant-potential enregistrées sur des couches minces de TiO<sub>2</sub> et (0.1, 1 et 5%) LSMO/TiO<sub>2</sub>, déposées par spin coating, en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturé en N<sub>2</sub>, à 50 mV.s<sup>-1</sup> et 25 °C, sous illumination UV-Vis (30.5 mW/cm<sup>2</sup>).

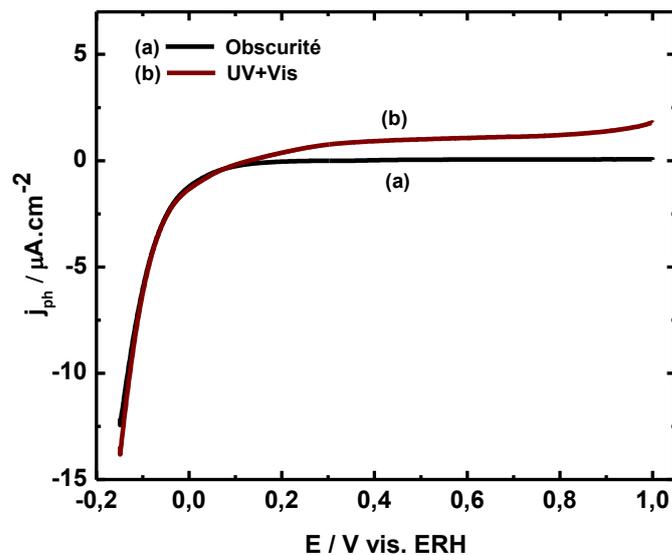
Comme la figure ci-dessus le montre, on observe un saut de courant sous illumination avec une lumière d'énergie  $h\nu \geq E_g$ , par rapport à celui dans l'obscurité et la différence entre le courant sous irradiation et le courant à obscurité est le photocourant. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à une électrode semi-conductrice, la position des bandes de valence et de conduction aux bords de ces bandes ne varie pas mais seulement leur courbure change à l'intérieur. Si la polarisation est positive (anodique), les trous s'accumulent dans la bande de valence par contre pour une polarisation cathodique, les électrons s'accumulent dans la bande de conduction [11].



**Fig. IV. 16:** Diagramme énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte dans les conditions d'équilibre (a) : semi-conducteur de type n, (b) : semi-conducteur de type p,  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation,  $e\Delta\phi_{sc}$  est l'énergie liée à la courbure de la zone de charge d'espace.

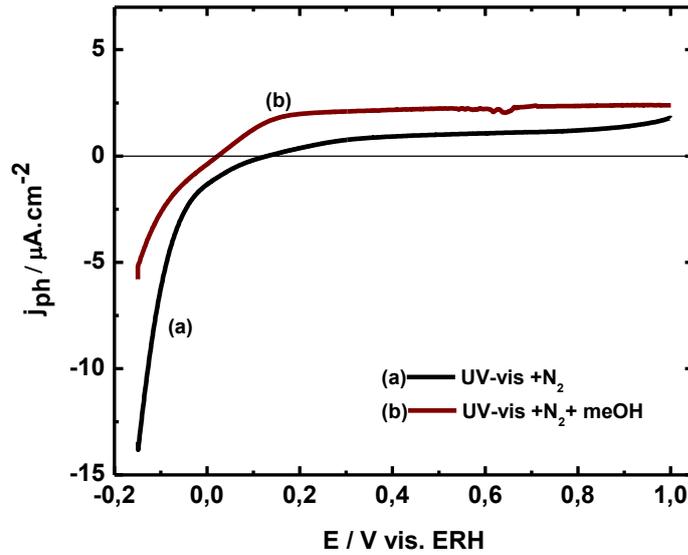
### IV.8.3. Caractérisation par voltampérométrie à l'obscurité et sous lumière hachée (ON/OFF)

Dans cette partie nous présentons les caractéristiques j-E d'un seul système 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$  qui est le plus actif soit en photo dégradation ou en photo électrochimie. La figure IV. 17 montre le photo-effet obtenu sur la photo électrode, sous illumination UV-Vis et à l'obscurité.



**Fig. IV. 17:** Courbes de photocourant-potential enregistrées sur des couches minces de 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , déposées par spin coating (0,2 mg), en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturé en  $\text{N}_2$ , à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , à l'obscurité et sous illumination UV-Vis ( $30.5 \text{ mW/cm}^2$ ).

En présence du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , une augmentation très significative du photocourant apparaît.



**Fig. IV. 18** : Courbes de photocourant-potential enregistrées sur des couches minces de 1% LSMO/TiO<sub>2</sub>, déposées par spin coating (0,2 mg), en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturé en N<sub>2</sub>, à 50 mV.s<sup>-1</sup> et 25 °C, sous illumination UV-Vis (30.5 mW/cm<sup>2</sup>) : (a) sans et (b) en présence de Méthanol (MeOH) 0,5M.

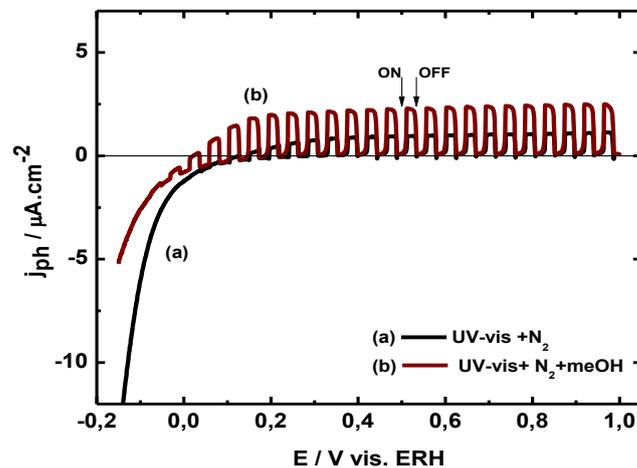
Les différentes réactions d'oxydation, dans une couche de TiO<sub>2</sub>, en présence du méthanol, sont à l'origine de cette augmentation et peuvent être résumées comme suit :



Au regard des équations ci-dessus, on peut constater que l'oxydation d'un composé organique RH (n'absorbant pas la lumière dans l'intervalle spectral d'étude) en solution ou adsorbé à la surface du catalyseur peut injecter des électrons supplémentaires dans la bande de conduction du semi conducteur. Ce phénomène engendre le dédoublement du courant d'oxydation. C'est ce qui a été observé lorsque nous ajoutons du méthanol à l'électrolyte qui est l'acide sulfurique. Une étude minutieuse réalisée par Villarreal et al. [12] a montré que le méthanol est oxydé de façon indirecte, c'est-à-dire, que ce ne sont pas les trous qui l'oxydent (oxydation directe) mais plutôt les radicaux hydroxyles générés comme l'indiquent les

réactions ci-dessus. En présence de méthanol on peut noter aussi une amélioration très nette du photocourant près de la position du potentiel de bande plate, car il y a un déplacement négatif du potentiel. Ce courant d'oxydation en deçà du potentiel  $V_{ZC}$  provient de l'oxydation du méthanol dont la vitesse devient ainsi plus importante que la recombinaison. Dans leurs travaux, Wahl et al. [13] ont constaté un décalage très grand entre le potentiel de courant nul en absence et en présence du méthanol. L'amplitude peut atteindre quelque fois 0,3 V/ERH vers les potentiels négatifs.

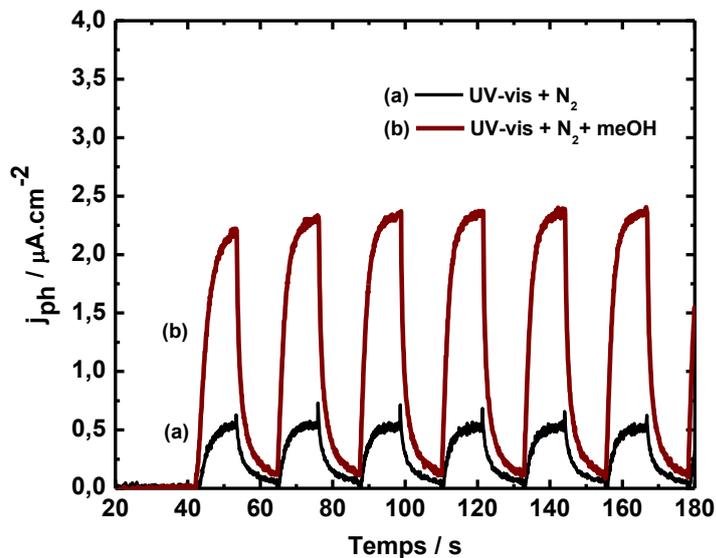
La figure IV. 19 présente les caractéristiques photocourant-potential sous illumination UV-Vis hachée « On-Off » sur une électrode 1%LSMO/ $\text{TiO}_2$ , en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M en absence et en présence du méthanol. Il est clair que le photocourant obtenu en présence du méthanol est le plus important. Ceci peut être expliqué probablement par le phénomène d'oxydation du méthanol. Le photocourant caractéristique de la réaction de dégagement d' $\text{O}_2$  (photo-oxydation de l'eau) commence à 0,18 V/ERH. Pourtant, il faut diminuer la vitesse de balayage et hacher la lumière (voir Figure IV. 19) pour se rendre compte que la séparation des charges commence, effectivement, à un potentiel plus négatif. Par contre, la recombinaison des électrons et trous est très rapide et le potentiel n'est pas suffisamment élevé pour séparer ces porteurs de charge.



**Fig. IV. 19** : Courbes de photocourant-potential, sous illumination UV-Vis ( $30.5 \text{ mW/cm}^2$ ) hachée « **On-Off** » chaque 20 secondes, enregistrée sur une couche mince de 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$  déposée par spin coating ( $0,2 \text{ mg}$ ), en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturé en  $\text{N}_2$ , à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , (a) sans et (b) en présence de méthanol 0,5M.

## IV.8.4. Evolution du photocourant avec le temps

Cette étude a permis de suivre l'évolution du courant en fonction du temps (figure IV. 20). Le potentiel 0,6 V/ERH est suffisamment élevé pour induire un champ électrique permettant une bonne séparation.

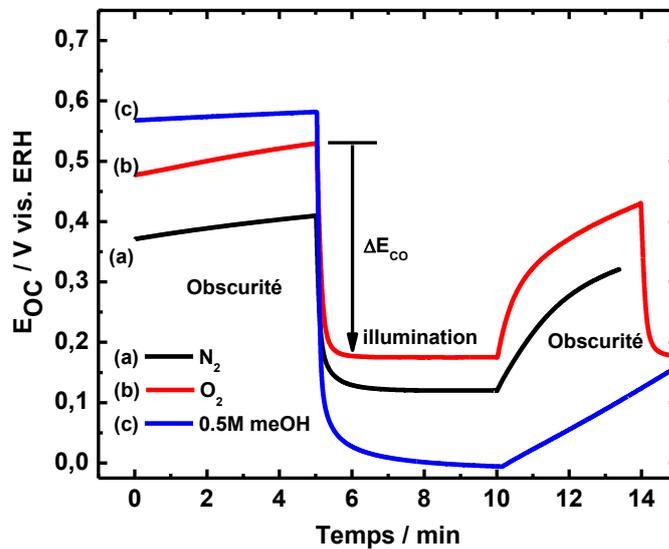


**Fig. IV. 20:** Evolution du photocourant en fonction du temps sous illumination UV-Vis (30.5 mW/cm<sup>2</sup>) hachée « On-Off » chaque 20 secondes, enregistrée sur une couche mince de 1% LSMO/TiO<sub>2</sub> déposée par spin coating (0,2 mg), en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturé en N<sub>2</sub>, à 50 mV.s<sup>-1</sup> et 25 °C, (a) sans et (b) en présence de méthanol 0,5M. E = 0,6 V/ERH.

En présence du méthanol, Le photocourant de l'électrode de 1%LSMO/TiO<sub>2</sub> est positif, et nettement plus important que celui obtenu en absence du méthanol. Lorsqu'on coupe la lumière, le photocourant chute presque instantanément et tend vers le courant d'obscurité.. Cependant, nous voyons apparaître un photocourant montrant qu'il y a bien une génération de paires électron-trou. En présence du méthanol, la chute du courant est plus rapide que dans l'acide sulfurique seul suite à l'interruption de la lumière. La lenteur de la chute du courant fait que le courant n'a pas atteint le courant d'obscurité quand l'illumination intervient. Ce comportement explique l'existence des sites de piégeage dans la couche de 1%LSMO/TiO<sub>2</sub>, qui retarde la séparation des paires électron-trou.

IV.8.5. Evaluation du potentiel à circuit ouvert ( $E_{CO}$ )

Les mesures du potentiel à circuit ouvert ( $E_{CO}$ ) sont montrées dans la figure IV. 21. D'abord nous considérons le système dans l'obscurité. A noter que, le  $E_{CO}$  en absence de la lumière ne change pas de manière significative quand les différents gaz ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ ) sont barbotés quoi qu'il dépend de couples redox  $\Phi_{redox}$  ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) [14]. Ce phénomène est attribué au changement du niveau de fermi qui est modifié à l'interface semi-conducteur/électrolyte résultat de changement de l'état de surface [15]. On peut constater aussi que le  $E_{CO}$  décalé vers des valeurs plus positives lorsqu'on ajoute le méthanol à la solution électrolytique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M). En considérant le système sous l'illumination, les bandes peuvent être complètement aplaties si le taux de recombinaison intrinsèque est lent comparé au taux de nouvelle génération de porteurs de charge. Dans ces conditions le  $E_{CO}$  se décalé vers des valeurs les plus négatives reflétant une variation dans le niveau de Fermi sous l'illumination). Le  $E_{CO}$  est décalé de 0.522 V à 0.176 V dans le cas où on barbote l'oxygène, et de 0.404 V à 0.121 V dans le cas d'azote. Notons qu'en présence du méthanol, le décalage est très important passant de 0.58V à 0.003 V.



**Fig. IV. 21:** Evaluation du potentiel à circuit ouvert ( $E_{CO}$ ) de l'électrode 1% LSMO/ $\text{TiO}_2$ , dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, (a) sous azote, (b) sous oxygène et (c) en présence du méthanol, sous illumination UV-Vis ( $30.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ).

*Références bibliographiques*

- [1]. L. Xiong and A. Manthiram, *Electrochimica Acta* **49**, 4163 (2004).
- [2]. L. Timperman, *Matériaux Electrocatalytiques Nanostructurés Pour La Réduction de l'oxygène Moléculaire et Tolérants Aux Polluants*, PhD Thesis, Poitiers, 2010.
- [3]. M. Haouas, S. Bernasconi, A. Kogelbauer, and R. Prins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5067 (2001).
- [4]. T. Sauer, G. C. Neto, H. J. Jose, and R. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **149**, 147 (2002).
- [5]. Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, and A. H. Abdullah, *J. Hazard. Mater.* **164**, 138 (2009).
- [6]. I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B Environ.* **49**, 1 (2004).
- [7]. N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, and Y. A. Ichou, *J. Hazard. Mater.* **152**, 1054 (2008).
- [8]. T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, L. M. Bawa, B. Gombert, and N. Alonso-Vante, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **5**, (2011).
- [9]. F. Li, S. Sun, Y. Jiang, M. Xia, M. Sun, and B. Xue, *J. Hazard. Mater.* **152**, 1037 (2008).
- [10]. F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, and O. R. Cámara, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **146**, 175 (2002).
- [11]. T. Kodom, *Études et Caractérisations de Couches Minces de Semi-Conducteurs Nanostructurés Dopés et Non Dopés En Vue de Leur Utilisation Pour La Dépollution Des Eaux*, PhD Thesis, Poitiers, 2011.
- [12]. T. L. Villarreal, P. Bogdanoff, P. Salvador, and N. Alonso-Vante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 347 (2004).
- [13]. A. Wahl, M. Ulmann, A. Carroy, B. Jermann, M. Dolata, P. Kedzierzawski, C. Chatelain, A. Monnier, and J. Augustynski, *J. Electroanal. Chem.* **396**, 41 (1995).
- [14]. A. J. Nozik and R. Memming, *J. Phys. Chem.* **100**, 13061 (1996).
- [15]. S. M. Sze and K. K. Ng, *N. J. John Wiley* **163**, 8 (2007).

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion Générale

L'objectif du travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse concerne la synthèse de la simple perovskite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et du composite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  (LSMO= 0,1 ; 1 ; 3 et 5%) par différentes méthodes pour une éventuelle utilisation, respectivement, comme matériau d'électrode à oxygène dans les piles à combustible et comme photoélectrolyseur dans la dégradation des colorants organiques.

Dans la partie expérimentale nous avons décrit la préparation de nos composés par différentes méthodes : Pechini, citrate et alcoxyde, ainsi que les différentes techniques physico-chimiques de caractérisation. La réaction de réduction de l'oxygène, RRO, sur la surface de l'électrocatalyseur LSMO/C a été étudiée en utilisant la technique de voltampérométrie linéaire. Les paramètres de la température de calcination, la charge en masse et la nature de l'électrolyte sur l'activité électrocatalytique de LSMO vis-à-vis de la RRO ont été également examinés. Des tests photochimiques et photo-électrochimiques, vis-à-vis de la dégradation des colorants organiques, ont été effectués sur les photo-catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ . Les résultats obtenus ont permis les conclusions suivantes:

(i) La synthèse de l'oxyde mixte  $\text{LaMnO}_3$  dopé ou non au Sr par les différentes méthodes a permis l'obtention des matériaux nanométriques homogènes  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  et  $\text{LaMnO}_3$  de grande pureté. L'analyse radiocristallographique in situ et thermogravimétrie pour l'oxyde LSMO ont montré que la méthode Pechini a été utilisée avec succès à basse température pour produire un matériau de taille nanométrique homogène  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  de grande pureté. La température minimale de formation de l'oxyde est au delà de  $700^\circ\text{C}$  pendant une heure de calcination et nous pensons que la phase perovskite ne peut être obtenue en dessous de cette température.

(ii) Les LSMO/C présentent une activité électrocatalytique encourageante, proche de celle de la cathode la plus onéreuse Pt/C des piles à combustible, examinée dans les mêmes conditions.

(iii) La perovskite, dopée au strontium, synthétisée par la voie Pechini, a montré une activité catalytique plus élevée, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dans NaOH 1M, par rapport aux mêmes oxydes préparés par les autres méthodes.

iv) le LSMO calciné à 700°C pendant une heure a montré une électroactivité meilleure (un potentiel de demi-vague plus élevé) dans KOH 0,1M par rapport à ceux calcinés à 500°C et 600°C. Ce résultat montre que l'activité des perovskites ne dépend pas uniquement de la surface spécifique mais aussi de la cristallinité.

(v) Les performances pour l'RRO de l'electrocatalyseur LSMO/C dans différents électrolytes: KOH, NaOH et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été examinés. L'électroactivité élevée a été observée dans l'électrolyte KOH par rapport aux électrolytes NaOH et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(vi) L'électroactivité RRO augmente avec la charge LSMO ajoutée au composite LSMO/C. Bien que légèrement moins performant que le platine, il semble que l'oxyde La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>, plus abondant et beaucoup moins cher que le platine, peut être un électrolyseur prometteur pour la réaction de réduction de l'oxygène.

(vii) En examinant les tracés de Koutecky-Levich, l'activité RRO des matériaux est due à un transfert de charge à quatre électrons.

(viii) les diagrammes d'impédances 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.

(viii) L'analyse par diffraction des rayons X pour le TiO<sub>2</sub> synthétisé par la méthode alcoxyde a montré que l'oxyde est de taille nanométrique, dans sa variété anatase, avec la présence d'un pic attribué à la phase brookite. La mesure spectrométrie UV-vis a permis de calculer leur énergie de gap qui est égale à 3,2 eV.

(vv) L'activité photochimique vis-à-vis de la dégradation des colorants organiques en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a été étudiée au moyen d'un photoréacteur en utilisant le P25, le TiO<sub>2</sub> (SG) et le composite LSMO/TiO<sub>2</sub> (0,1, 1, 3 et 5% en LSMO) en suspension. Les courbes d'absorbance ainsi que les courbes photocourant- potentiel de ces composés ont montré que: le composite 1% LSMO/TiO<sub>2</sub> présente la meilleure activité par rapport à ceux de 0.1%, 3% et 5% , cependant, cette activité reste inférieure à celle de TiO<sub>2</sub> (sol-gel).

En perspectives, afin de mieux évaluer la performance des photocatalyseurs, nous proposons de faire une étude photochimique et photoélectrochimique détaillée de l'effet des paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse (pH de la solution, concentration initiale des réactifs, masse du catalyseur, température...).

## **Annexe et publications**

**Annexe et production scientifique****Name and formula**

Reference code: 01-089-0786  
 ICSD name: Lanthanum Strontium Manganese Oxide  
 Empirical formula:  $\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3\text{Sr}_{0.5}$   
 Chemical formula:  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{MnO}_3)$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 Space group: I4/mcm  
 Space group number: 140  
 a (Å): 5,4425  
 b (Å): 5,4425  
 c (Å): 7,7661  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6,24  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 230,04  
 Z: 4,00  
 RIR: 7,02

**Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature  
 Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Quality: Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code: 085641  
 Test from ICSD: At least one TF implausible.

**References**

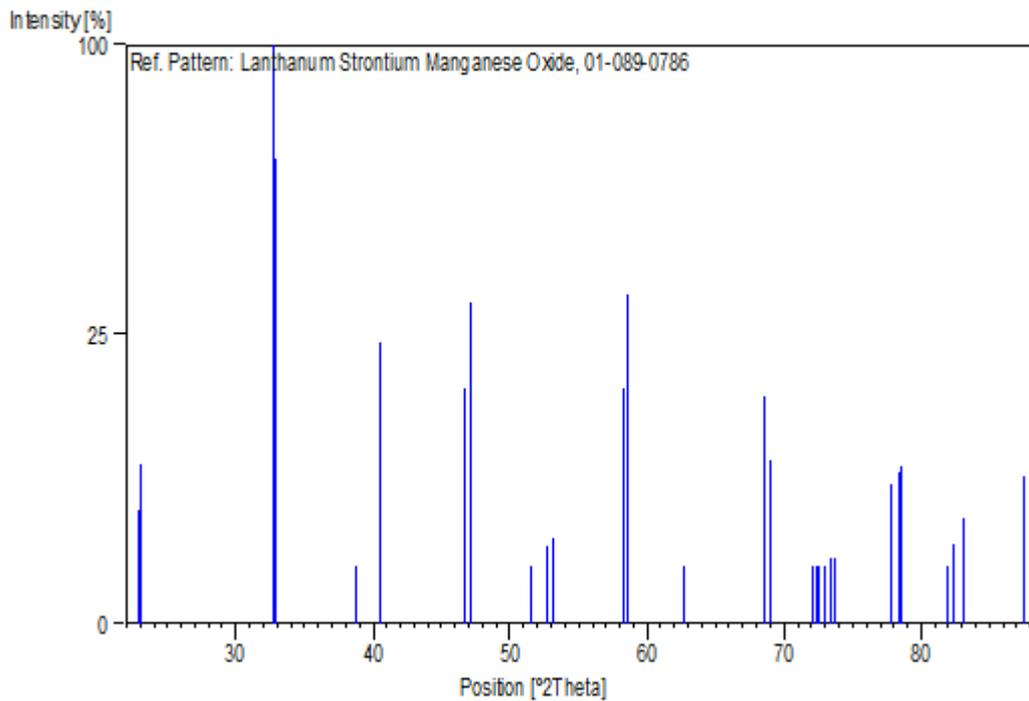
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
 Structure: Woodward, P.M., Vogt, T., Cox, D.E., Arulraj, A., Rao, C.N.R., Karen, P., Cheetham, A.K., *Chem. Mater.*, **10**, 3652, (1998)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	3,88307	22,884	3,8
2	1	1	0	3,84841	23,093	7,6

3	1	1	2	2,73341	32,736	100,0
4	2	0	0	2,72124	32,887	64,5
5	2	1	1	2,32255	38,739	0,6
6	2	0	2	2,22849	40,444	23,6
7	0	0	4	1,94153	46,750	16,5
8	2	2	0	1,92420	47,197	30,7
9	2	1	3	1,77325	51,494	0,2
10	1	1	4	1,73343	52,767	1,8
11	2	2	2	1,72413	53,074	2,1
12	3	1	0	1,72106	53,176	2,2
13	2	0	4	1,58050	58,337	16,5
14	3	1	2	1,57344	58,624	32,2
15	3	2	1	1,48174	62,646	0,1
16	2	2	4	1,36670	68,613	15,4
17	4	0	0	1,36062	68,963	7,9
18	2	1	5	1,30934	72,075	0,1
19	3	2	3	1,30398	72,418	0,1
20	4	1	1	1,30133	72,589	0,1
21	0	0	6	1,29436	73,042	0,2
22	3	1	4	1,28790	73,469	1,3
23	4	0	2	1,28407	73,724	1,3
24	1	1	6	1,22682	77,788	5,8
25	3	3	2	1,21806	78,455	6,8
26	4	2	0	1,21697	78,539	7,4
27	4	1	3	1,17594	81,847	0,1
28	2	0	6	1,16887	82,449	1,9
29	4	2	2	1,16128	83,107	3,3
30	4	0	4	1,11424	87,470	6,5

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 00-032-0484  
 PDF index name: Lanthanum Manganese Oxide  
 Empirical formula:  $\text{LaMnO}_{3,15}$   
 Chemical formula:  $\text{LaMnO}_{3,15}$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 a (Å): 5,5230  
 b (Å): 5,5230  
 c (Å): 13,3240  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000  
 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 351,98  
 RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Quality: Blank (B)

**Comments**

Deleted by: Deleted by 50-298, higher  $F_N$ , LCA 5/99.  
 General comments: Rhombohedrally distorted perovskite.  
 Low temperature phase, stable below ~1000 C.  
 Sample preparation: Specimen made at 900 C, in oxygen.

**References**

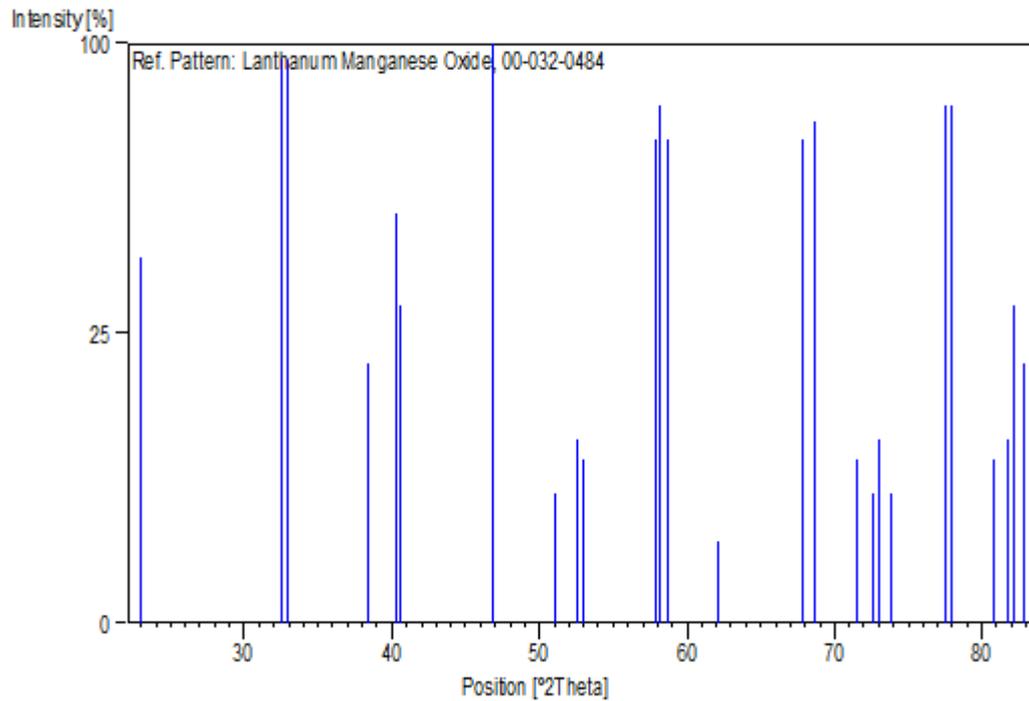
Primary reference: Cooper, A., Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, USA., *Private Communication*, (1976)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	2	3,86000	23,022	40,0
2	1	1	0	2,75000	32,533	95,0
3	1	0	4	2,72000	32,902	95,0
4	1	1	3	2,34000	38,439	20,0
5	2	0	2	2,24000	40,227	50,0

6	0	0	6	2,22000	40,606	30,0
7	2	0	4	1,93700	46,866	100,0
8	2	1	1	1,78700	51,069	5,0
9	2	1	2	1,74100	52,520	10,0
10	1	1	6	1,72700	52,979	8,0
11	2	1	4	1,59100	57,915	70,0
12	3	0	1	1,58500	58,155	80,0
13	1	1	7	1,57000	58,765	70,0
14	2	0	7	1,49200	62,167	2,0
15	2	2	0	1,37900	67,917	70,0
16	2	0	8	1,36500	68,710	75,0
17	2	2	3	1,31900	71,465	8,0
18	3	1	2	1,30000	72,675	5,0
19	3	0	6	1,29400	73,066	10,0
20	1	0	10	1,28300	73,796	5,0
21	3	1	4	1,23100	77,475	80,0
22	2	1	8	1,22400	78,001	80,0
23	3	1	5	1,18800	80,842	8,0
24	4	0	2	1,17700	81,758	10,0
25	2	2	6	1,17200	82,181	30,0
26	2	0	10	1,16400	82,870	20,0

### Stick Pattern



### Name and formula

Reference code: 00-001-0562

Mineral name: Anatase

PDF index name: Titanium Oxide  
 Empirical formula: O<sub>2</sub>Ti  
 Chemical formula: TiO<sub>2</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 Space group: I41/amd  
 Space group number: 141

a (Å): 3,7300  
 b (Å): 3,7300  
 c (Å): 9,3700  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,90  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 130,36  
 Z: 4,00

RIR: -

### **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Quality: Blank (B)

### **Comments**

Deleted by: Deleted by NBS card 21-1272, see 4-477.  
 Color: Brown  
 General comments: T.P. to a-anatase at 642 C.  
 To rutile at 915.  
 Optical data: A=2.4880, B=2.561, Sign=-

### **References**

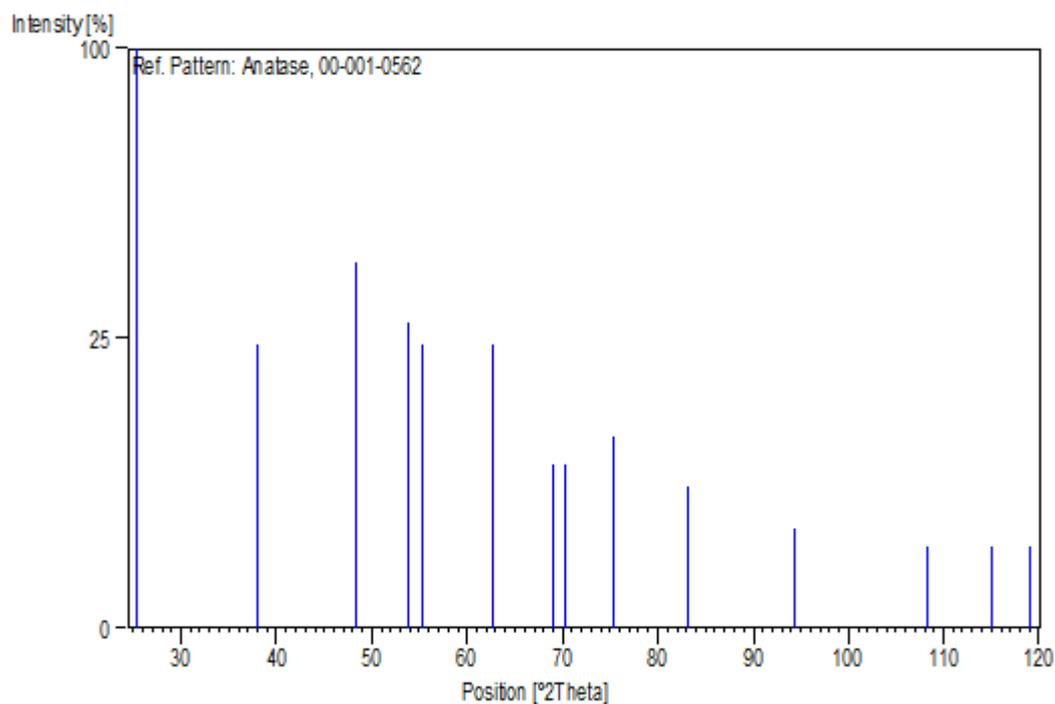
Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*  
 Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	3,52000	25,281	100,0
2	1	0	3	2,37000	37,934	24,0
3	2	0	0	1,88000	48,376	40,0
4	1	0	5	1,70000	53,888	28,0
5				1,66000	55,296	24,0
6	2	1	3	1,48000	62,728	24,0

7	1	1	6	1,36000	68,999	8,0
8				1,34000	70,178	8,0
9	1	0	7	1,26000	75,374	11,0
10	3	0	3	1,16000	83,219	6,0
11	3	1	4	1,05000	94,381	3,0
12	3	1	6	0,95000	108,357	2,0
13	4	0	2	0,91300	115,066	2,0
14	4	1	1	0,89400	119,001	2,0

### Stick Pattern



### Name and formula

Reference code:	00-002-0514
Mineral name:	Brookite
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O <sub>2</sub> Ti
Chemical formula:	TiO <sub>2</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pbca
Space group number:	61

a (Å): 9,1660  
 b (Å): 5,4360  
 c (Å): 5,1350  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,14  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 255,86  
 Z: 8,00

RIR: -

### **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Quality: Doubtful (O)

### **Comments**

Deleted by: see A. Pabst letter of July 4, 1953.  
 Color: Yellow, blue  
 General comments: Transforms to tetragonal at 700 C.  
 Decomposes at 2227 C.  
 Optical data: A=2.5831, B=2.5843, Q=2.7004, Sign=+  
 Melting point: 1825

### **References**

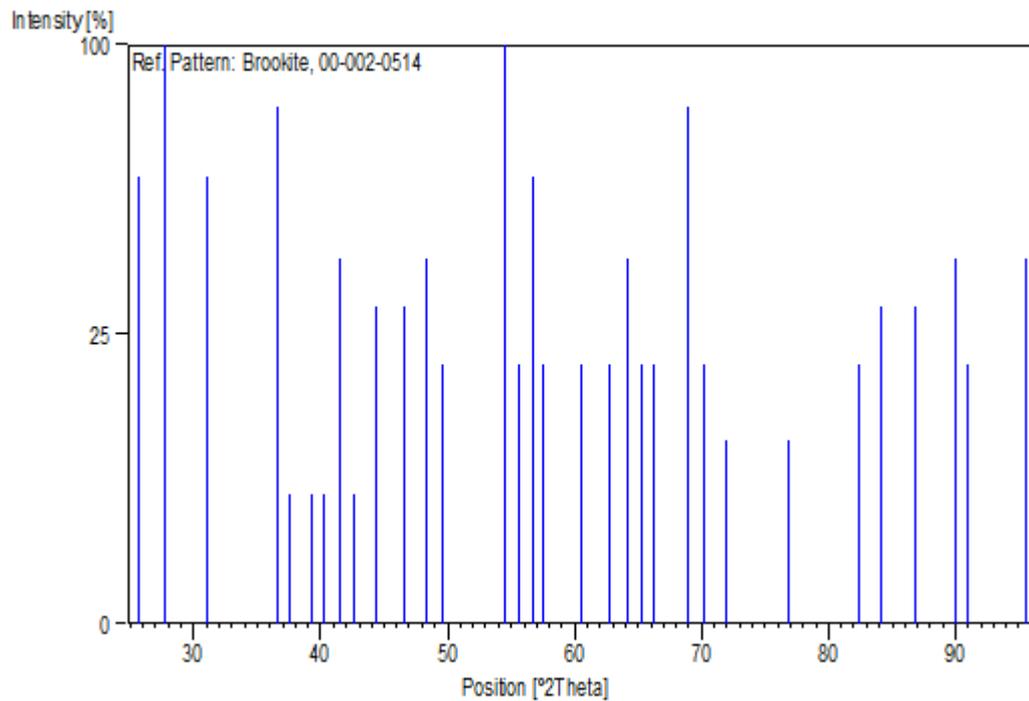
Primary reference: Crystallographic Laboratory, Cambridge, England, UK., *Private Communication*  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

### **Peak list**

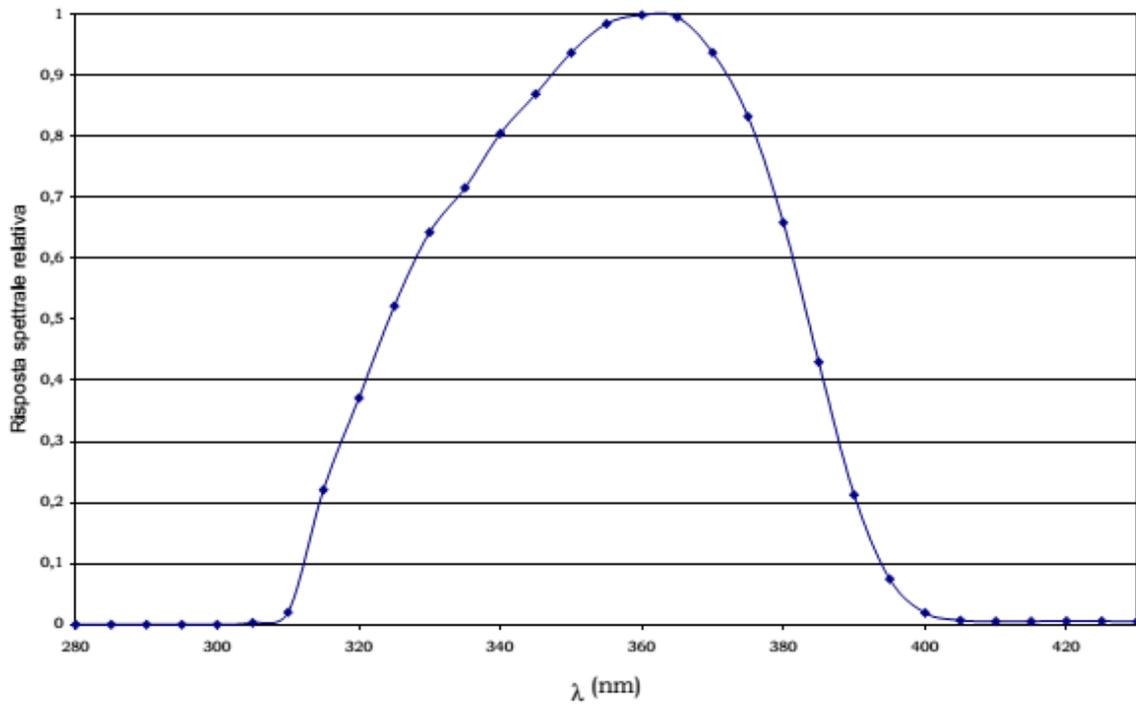
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,46000	25,727	60,0
2				3,22000	27,681	100,0
3	2	1	1	2,87000	31,138	60,0
4	1	0	2	2,45000	36,650	80,0
5	0	2	1	2,39000	37,604	5,0
6	4	0	0	2,29000	39,312	5,0
7	2	0	2	2,24000	40,227	5,0
8				2,17000	41,584	40,0
9	2	2	1	2,12000	42,612	5,0
10				2,04000	44,370	30,0
11	4	1	1	1,95000	46,535	30,0
12	3	2	1	1,88000	48,376	40,0
13	3	1	2	1,84000	49,498	20,0
14	1	3	1	1,68000	54,582	100,0
15	5	1	1	1,65000	55,660	20,0
16	4	1	2	1,62000	56,783	60,0
17	2	3	1	1,60000	57,559	20,0

18	6	0	0	1,53000	60,459	20,0
19	6	1	0	1,48000	62,728	20,0
20	0	2	3	1,45000	64,179	40,0
21	1	2	3	1,43000	65,186	20,0
22	2	3	2	1,41000	66,229	20,0
23	0	4	0	1,36000	68,999	80,0
24	3	3	2	1,34000	70,178	20,0
25	3	2	3	1,31000	72,033	10,0
26	1	1	4	1,24000	76,809	10,0
27	4	4	0	1,17000	82,352	20,0
28	7	2	1	1,15000	84,107	30,0
29	4	0	4	1,12000	86,907	30,0
30	4	3	3	1,09000	89,934	40,0
31				1,08000	90,998	20,0
32	7	3	1	1,04000	95,578	40,0

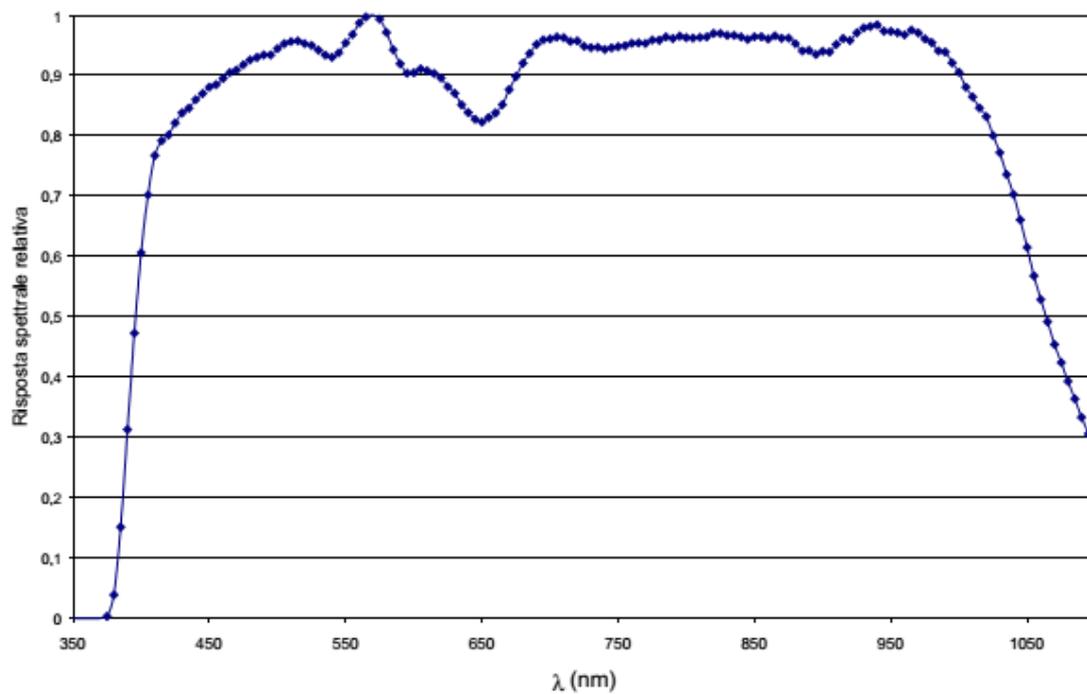
### Stick Pattern



Spectre du détecteur UV (315-400 nm).



Spectre du détecteur Visible (400-1050 nm).



**Publication scientifique**

- Nouredine Khellaf, Abdelkrim Kahoul, Farid Naamoune, Nicolas Alonso-Vante

“Electrochemistry of nanocrystalline  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  perovskite for the oxygen reduction reaction in alkaline medium” *Electrocatalysis*, 2017, Volume 8, Issue 5, pp 450–458.

## Résumé:

Le présent travail consiste à l'élaboration de la perovskite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ , de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  et du composite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  (0,1 ; 1 ; 3 et 5%) par les voies Pechini, citrate et alcoxyde pour une utilisation respective comme matériau d'électrode à oxygène dans les piles à combustible et photoélectrolyseur dans la dégradation des colorants organiques.

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique et microscopie électronique à transmission.

L'étude du comportement vis-à-vis de la réduction de l'oxygène montre que  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$  offre une activité électrocatalytique élevée.

L'étude photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du colorant Black 5 montre que le composite LSMO/  $\text{TiO}_2$  présente une activité similaire à celle de  $\text{TiO}_2$  (SG).

**Mots Clés:** Perovskite, Réduction de l'oxygène, Dégradation du colorant.

## Abstract:

The aim of this work is the synthesis of the perovskite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  oxide and the composite  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  (0,1 ; 1 ; 3 and 5%) using Pechini, citrate and alcoxides methods, for their respective application, as oxygen electrode material in fuel cells and photoelectrocatalyst for the degradation of organic dyes.

The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy.

The electrochemical study towards oxygen reduction shows that  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$  provides a high electrocatalytic activity

The photocatalytic study towards degradation of the dye Black 5 shows that the LSMO/ $\text{TiO}_2$  composite has an activity similar to that of  $\text{TiO}_2$  (SG).

**Keywords:** Perovskite, Oxygen Reduction, Degradation, Dye.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير البيروفسكيت  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  ، أكسيد التيتان  $\text{TiO}_2$  والمركب  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  (0,1 ، 1 ، 3 و 5%) بطريقة بيكيني، السيترات والألكوكسيد من أجل استعمالها على التوالي في بطارية المحروقات وإزالة الملونات العضوية. تم تحديد مميزات هذه المواد بواسطة الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري والمجهر الإلكتروني النافذ. دراسة سلوكها اتجاه إرجاع الأكسجين بين أن  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{C}$  لها نشاط تفاعلي كبير. دراسة سلوكها اتجاه إزالة الملونات بين أن المركب  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  لديه نشاط تفاعلي مماثل لأكسيد التيتان  $\text{TiO}_2$ .

**كلمات مفتاحية:** بيروفسكيت، إرجاع الأكسجين، إزالة، الملونات.