

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

**UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE

OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et
propriétés électriques et catalytiques**

Par

Farida Bouremmad

SOUTENUE LE : 17 / 03 / 2010

Devant le Jury :

Président	S. BOUAOUD	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur	A. BENABBAS	Prof. Univ. M. S. Ben Yahia Jijel
Examineurs :	A. DJEMMAL	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	H. MERAZIG	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	B. DJELLOULI	Prof. Univ. Ferhat Abbas Sétif
	I. KHELLILI	Prof. Univ. M. S. Ben Yahia Jijel

REMERCEMENTS

C'est arrivé au sommet d'une montagne qu'on peut apprécier le chemin parcouru et les efforts consentis. Cette thèse a été ma montagne et contrairement à ces grandes traversées solitaires, son ascension a été parsemée de rencontres, comme autant de guides et de garde-fous. Le moment est venu pour moi de rendre hommage à tous ces précieux soutiens.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de l'Interaction des Matériaux et de l'Environnement (LIME), de l'université de Jijel.

Mes premiers remerciements iront tout naturellement à mon directeur de thèse, Benabbas Abderrahim. Au-delà des précieux conseils et du savoir qu'il m'a inculquée, c'est à sa personnalité que je veux ici témoigner toute ma reconnaissance.

Monsieur le professeur S. BOUAOUD de l'université de Constantine a accepté de présider le jury, qu'il en soit vivement remercié.

Messieurs A. DJEMMAL, H. MERAZIG, tous deux, professeurs à l'université de Constantine et I. KHELLILI professeur à l'université de Jijel, ont bien voulu faire partie du jury, qu'ils en soient vivement remerciés.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur B. Djellouli professeur à l'université de Sétif, pour m'avoir mis le pied à l'étrier de la recherche et avoir cru en mes capacités, je n'oublierais jamais que j'ai beaucoup appris de lui, je le remercie aussi d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à monsieur le Professeur J. C. Carru, directeur du Laboratoire des Matériaux pour l'Electronique à l'Université du Littoral à Calais et à Messieurs le Professeur J. Muzart et le Docteur A. Riahi respectivement directeur et membre du Laboratoire de Réactions Sélectives et Applications à l'Université de Champagne Ardenne de Reims en France pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Je remercie aussi Monsieur Patrick Ropa Ingénieur au Laboratoire des Matériaux pour l'Electronique à l'université du Littoral pour avoir réalisé les expériences sur les impédances.

Enfin, je remercie mes collègues K. Rida et N. Bounar, qui sont aussi mes coéquipiers dans l'équipe de synthèse des matériaux au LIME pour leurs aides et soutiens.

Quant à mon mari Nasserdine et mes enfants Khadidja, Ahmed Mehdi et le petit Elyesse, est-il besoin de préciser tout le soutien et le bonheur qu'ils m'apportent ?

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I-1. Introduction	7
I-2. Structure cristalline de la perovskite	8
I-2-1. Structure perovskite idéale	9
I-2-2. Structure perovskite tétragonale	11
I-2-3. Structure perovskite Rhomboédrique	12
I-2-4. Structure perovskite orthorhombique	12
I-2-5. Structure provskite monoclinique et triclinique	12
I-2-6. Cartes de structure des pérovskites	13
I-3. Défauts dans les cristaux	14
I-3-1. Description des défauts dans les cristaux	14
I-3-1-1. Défauts ponctuels	14
I-3-1-2. Association des défauts ponctuels	15
I-3-1-3. Représentations des défauts ponctuels	17
I-3-1-4. Mécanisme de la diffusion des défauts	17
I-3-2. Défauts dans la structure perovskite	17
I-4. Modèle du saut activé	19
I-5. généralités sur les manganites	21
I-6. Conclusion	24
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
II-1. Introduction	25
II.2. Méthodes de synthèse	25
II-2-1. Réaction à l'état solide	25
II-2-2. Synthèse par voie sol-gel	25
II-2-3. Méthode de coprécipitation d'hydroxydes	26
II-2-4. Méthode cryochimique (freeze-drying)	26
II-3. Diffraction de rayons X sur poudres	27
II-3-1. Principe de la méthode	27
II-3-2. Appareil utilisé	28
II-3-3. Affinement de structure	28

II-3-4. Méthode Rietveld.....	29
II-4. Microscopie électronique à balayage	31
II-4-1. Principe de la méthode	31
II-4-2. Appareil utilisé	32
II-5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	32
II-5-1. Principe de la méthode	32
II-5-2. Appareil utilisé	34
II-6. Mesure de la surface spécifique	34
II-6-1. Principe de la méthode	35
II-6-2. Appareil utilisé	36
II-7. Spectroscopie d'impédance et conductivité ionique	36
II-7-1. Principe de la méthode	36
II-7-2. Appareil utilisé	39
II-8. Tests catalytiques	39
CHAPITRE III : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA PEROVSKITE (La,Ce)_{0,92}MnO_{3-δ}	40
III-1. Introduction	40
III-2. Synthèse et caractérisation de la phase (La,Ce)_{0,92}MnO_{3-δ}	40
III-2-1. Synthèse	40
III-2-2. Caractérisation de la phase (La,Ce)MnO ₃	42
III-2-2-1. Caractérisation par Infrarouge	42
III-2-2-2. Spectre de diffraction des rayons X	44
III-2-2-3. Morphologie au MEB	49
III-2-2-4. Spectre d'impédance de l'échantillon	50
III-3. Conclusion	52
CHAPITRE IV : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA PEROVSKITE SrTi_{1-x}Mn_xO₃	53
IV-1. Introduction	53
IV-2. Synthèse et caractérisation de la phase SrTi_{1-x}Mn_xO₃	53
IV-2-1. Synthèse	53
IV-2-2. Caractérisation de la phase	53
IV-3. Diagramme d'impédance des différentes phases	56
IV-3-1. Diagramme d'impédance des différentes phases à température ambiante	57

IV-3-2. Diagramme d'impédance des différentes phases en fonction de la température	60
IV-4. Conclusion	65
CHAPITRE V : APPLICATION DE LA PEROVSKITE A BASE DE MANGANESE POUR LA REACTION D'OXYDATION	66
V-1. Introduction	66
V-2. Synthèse et caractérisation de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (x=1, 0.9, 0.6, 0.4)	67
V-2-1. Synthèse	67
V-2-2-Caractérisation	69
V-3. Réaction d'oxydation	71
V-4. Conclusion	74
CONCLUSION GENERALE	75
BIBLIOGRAPHIE	77
RESUME	82
ABSTRACT	83
ملخص	84

INTRODUCTION GENERALE

Les manganites sous forme de pérovskite sont très étudiés voilà plusieurs décennies. De tels systèmes offrent un certain degré de flexibilité chimique ce qui permet une étude systématique de la relation entre la structure de ces oxydes et leurs propriétés magnétiques, électriques et catalytiques.

Au cours des dernières années, les manganites de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ont été largement étudiés, en particulier à cause de l'effet de magnétorésistance colossale qu'ils présentent, ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et en tant que catalyseur de réactions d'oxydoréduction (catalyse automobile) [1,3]. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la nonstoechiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [4-7].

Les matériaux utilisés comme électrolytes solides doivent avoir une conductivité ionique prononcée. Cette dernière est le résultat de la présence de lacunes cationiques ou anioniques (déficiency en ions oxygène) dans la structure chimique du matériau.

Les matériaux manganites sous forme de pérovskite qui font l'objet de ce travail sont dans trois systèmes différents, le premier est dans le système La-Ce-Mn-O, le deuxième dans Sr-Ti-Mn-O et le troisième dans le système La-Ca-Mn-O. Pour les deux premiers, nous avons étudié les propriétés électriques en utilisant la méthode des impédances électrochimiques qui permet de séparer les phénomènes électriques dus aux grains, aux joints de grains et les phénomènes d'interfaces.

Dans la pérovskite $(\text{La,Ce})\text{MnO}_{3-\delta}$, nous avons introduit l'ion Ce^{4+} sur le site de lanthane pour créer des lacunes anioniques tout en gardant le manganèse à l'état d'oxydation 3 et ceci dans le but d'augmenter la conductivité ionique et minimiser la conductivité électronique ce qui permettra d'avoir un bon candidat pour une utilisation comme électrolyte solide.

Dans le même ordre d'idées nous avons substitué le Titane par le manganèse dans la structure SrTiO_3 qui est non conductrice au départ, en vue d'étudier l'évolution de la conductivité ionique en fonction de cette substitution.

Le troisième système très étudié dans le domaine de la catalyse hétérogène en phase gazeuse, nous avons testé sa réactivité vis-à-vis des réactions d'oxydation mais dans la phase liquide.

Le premier chapitre fait une présentation générale des pérovskites du point de vue de leurs structures cristallines ainsi que des généralités sur les manganites.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour synthétiser et caractériser les différents échantillons, ainsi que la présentation de la technique des impédances qui permet de mettre en évidence la conductivité ionique sur différents niveaux du matériau.

Le troisième chapitre est consacré à la phase $(\text{La,Ce})\text{MnO}_{3-\delta}$, la méthode de synthèse par sol-gel, sa caractérisation par différentes techniques ainsi que l'étude de sa conductivité en relation avec la structure cristalline.

Le chapitre IV porte sur l'étude des effets de substitution du titane par le manganèse dans la phase SrTiO_3 sur la structure et la variation des paramètres cristallins ainsi que sur la variation de la conductivité ionique qui a été aussi étudiée en fonction de la température.

Le chapitre V est dédié à la synthèse de la pérovskite dans le système La-Ca-Mn-O, sa caractérisation par différentes méthodes ainsi que l'étude de sa réactivité pour des réactions d'oxydations en milieu organique de certains composés benzyliques en utilisant l'hydroperoxyde de tertio-butyl comme source d'oxygène.

Dans la conclusion générale, nous résumons l'essentiel de notre travail et proposons des perspectives quant à la possibilité d'application de ces matériaux.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement général de ces matériaux [8]. Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on distingue les perovskites dont le nom provient du minéral $CaTiO_3$. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski, [9].

La maille typique d'une perovskite possède une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constituée d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition (B) et des anions Oxygènes. La description $(A^{II}B^{IV}O_3)$ correspond à la composition de référence $CaTiO_3$ dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions $A^{III}B^{III}O_3$ et $A^I B^V O_3$ sont également connues depuis longtemps [9].

Dans ce qui suit, nous présentons une vue générale sur les aspects de base de cristalochimie de ce type de structure afin de lier leur structure à leurs applications.

I-2. Structure cristalline de la perovskite

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

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atomes : elles constituent les **perovskites simples** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- 2- Les structures dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** : $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, $PbMg_{0,33}Nb_{0,67}O_3$, $PbCo_{0,25}Mn_{0,75}O_3$...

Les phases de type perovskite parfaite de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondant à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin (Fig. I-1), c'est à dire comme suit:

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

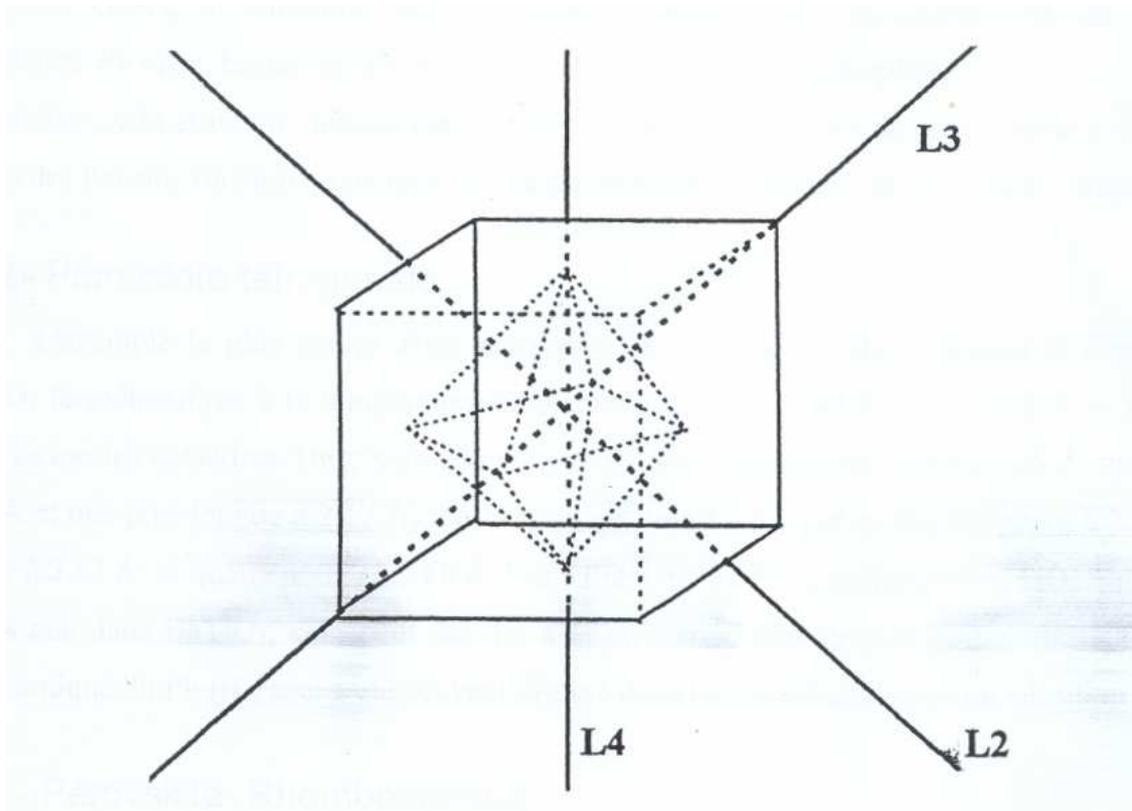


Figure I-1. Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

I-2-1. Structure perovskite idéale

La structure de type perovskite est idéalement cubique où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube et six ions O^{2-} , formant un octaèdre, occupent les centres des faces, cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de $a/2$ selon les trois axes x , y et z , ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille, comme nous pouvons le voir sur la figure I-2.

Le cation A peut représenter un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...), un alcalin (K, Na...) ou tout autre cation de grande taille. Le cation B, plus petit, est un métal de transition 3d, 4d ou 5d (Mn, Co, Mo, Ta). Pratiquement tous les éléments du tableau périodique peuvent se combiner pour donner une structure perovskite, ce qui explique le très grand nombre de composés recensés [10]. La somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique; $A^I B^V O_3$ (KTaO₃), $A^{II} B^{IV} O_3$ (CaMnO₃) et $A^{III} B^{III} O_3$ (LaCoO₃, LaMnO₃). Peu de composés perovskites présentent la structure idéale cubique, la maille est en fait plus ou moins déformée par un effet Jahn-Teller (distorsion orthorhombique ou rhomboédrique, le plus souvent).

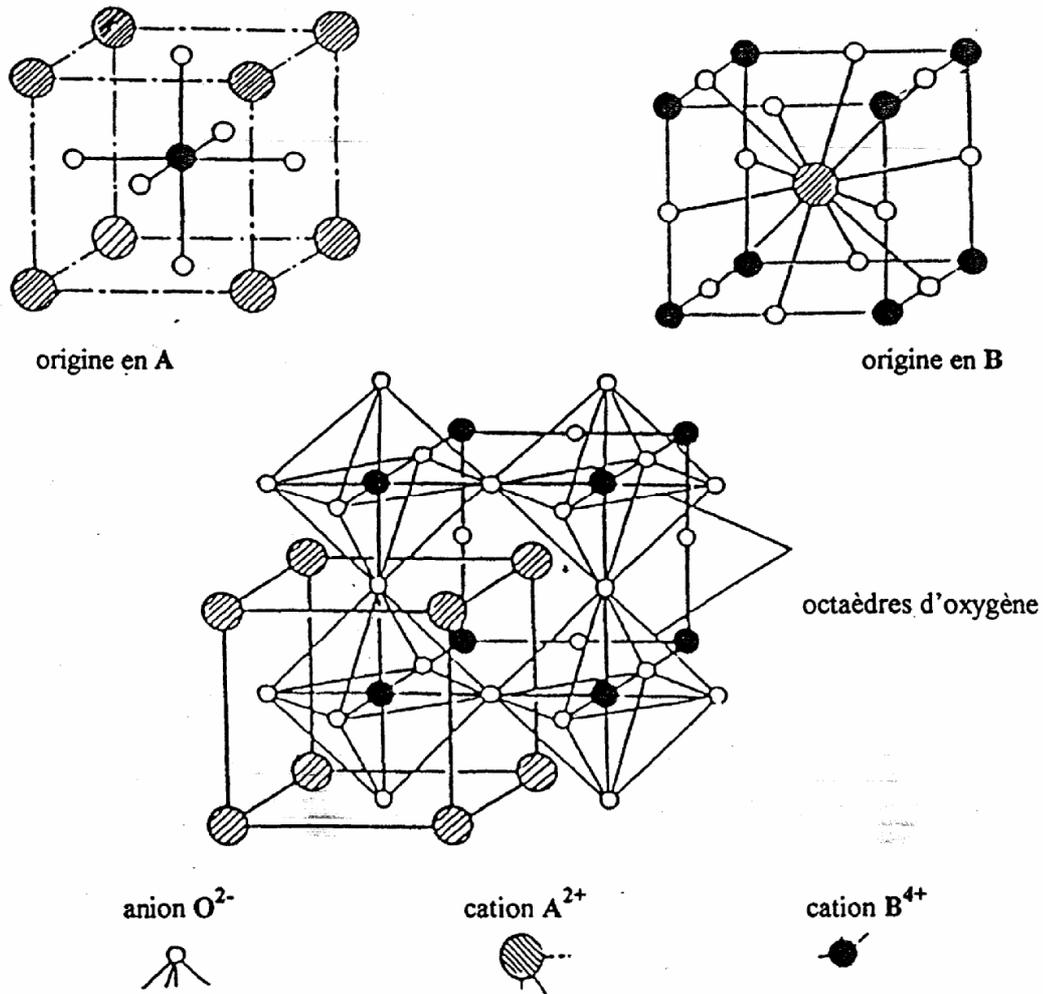


Figure I-2. Schéma de la structure pérovskite idéale

Sur la base de critères géométriques, Goldschmidt [11], a défini un facteur de tolérance t , permettant d'apprécier l'existence ou non de la structure. Ce facteur est donné par l'équation suivante :

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

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions.

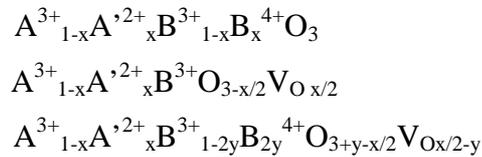
La structure existe si $0,75 < t \leq 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues. Quand la structure cubique est idéale, t est égal à 1 (ex : BaTiO_3 , NaNbO_3).

$0,95 > t > 0,9$: distorsion quadratique (ex : RbTaO_3 , KNbO_3)

$0,9 > t > 0,75$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3)

Notons que les limites du facteur de tolérance t varient avec la charge des cations A et B.

La structure cubique idéale des perovskites n'est stable que si les rayons ioniques r_A et r_B sont respectivement supérieurs à 0,09 et 0,051 nm. Le paramètre de maille dans ce cas, est de l'ordre de 0,38 - 0,46 nm. Cette structure peut être modifiée par la substitution partielle de A par A' : $(A_{1-x}A'_xBO_3)$ ou de B par B' : $(AB_{1-x}B'_xO_3)$, A' et B' sont des cations bivalents. Le réseau peut se déformer en hexagonal ($BaSr_{0,33}Ta_{0,67}O_3$) [12], orthorhombique [13] ou rhomboédrique [14,15]. Les perovskites présentent souvent une non-stoechiométrie de cation en position A. Par contre la non-stoechiométrie de cations en B est très rare. Celle des anions est la plus courante, et provient des lacunes d'oxygène et non d'un excès. Yamazoe et al. [16] ont établi trois possibilités pour équilibrer la compensation de charge :



Où V_O désigne une lacune anionique.

Cette compensation se fait donc soit par la présence d'ions B tétravalents, soit par la formation de lacunes d'oxygène [17], soit par la présence des deux simultanément [18], comme l'illustrent les formules chimiques précédentes.

Un grand nombre de matériaux de type perovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et leurs applications. Par exemple dans $BaTiO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation de température :



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

1-2-2. Structure perovskite tétragonale

La forme $BaTiO_3$ représente l'exemple type d'une perovskite tétragonale, qui présente le caractère ferroélectrique à température ambiante, les paramètres cristallographiques de cette perovskite sont : $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Cette structure présente des octaèdres TiO_6 légèrement distordus, il existe une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une à 2.17 Å. Le Baryum est coordonné par quatre Oxygènes à 2.80 Å, quatre autres à 2.83 Å et encore quatre à 2.88 Å [19].

1-2-3. Structure perovskite rhomboédrique

Les exemples types d'une perovskite à structure rhomboédrique sont ; $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$, (Fig. I-3).

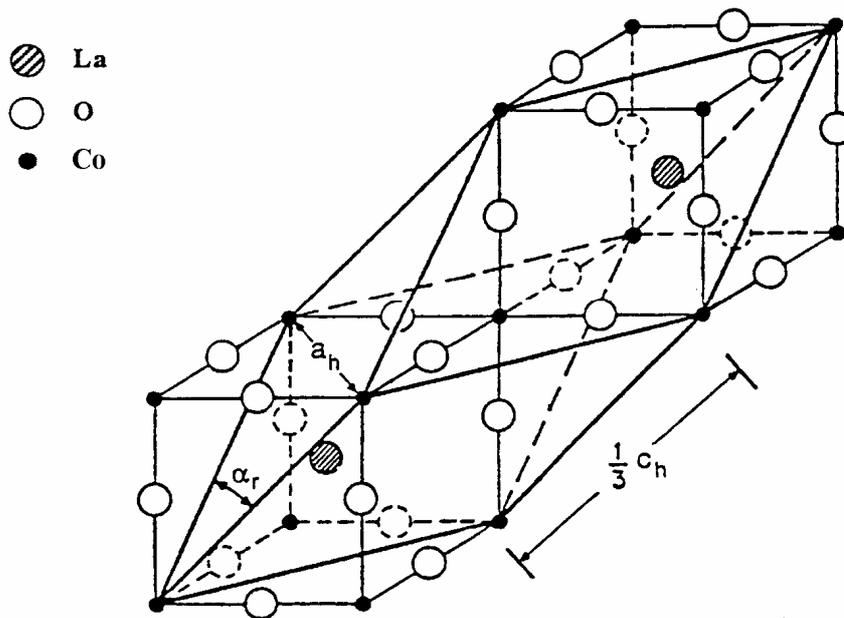


Figure I-3. Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte $LaCoO_3$.

1-2-4. Structure perovskite orthorhombique

Parmi toutes les perovskites orthorhombiques distordues la structure de $GdFeO_3$ est probablement la plus représentative, elle présente le groupe d'espace $Pbnm$ avec les paramètres de maille suivants ; $a = 5.346$ Å, $b = 5.616$ Å et $c = 7.666$ Å avec $Z = 4$. Un grand nombre de lanthanides adoptent cette structure tels que $LnMnO_3$, $LnFeO_3$ [20]...etc.

1-2-5. Structure perovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$, $CsPbI_3$, $PbSnO_3$,...etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par

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

I-2-6. Cartes de structure des pérovskites

La figure I-4 représente la carte de structure des pérovskites $A^{3+}B^{3+}O_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{3+} et B^{3+} exprimés en Å [21]. Les domaines [rh], [qu] représentent respectivement les structures rhomboédrique et quadratique.

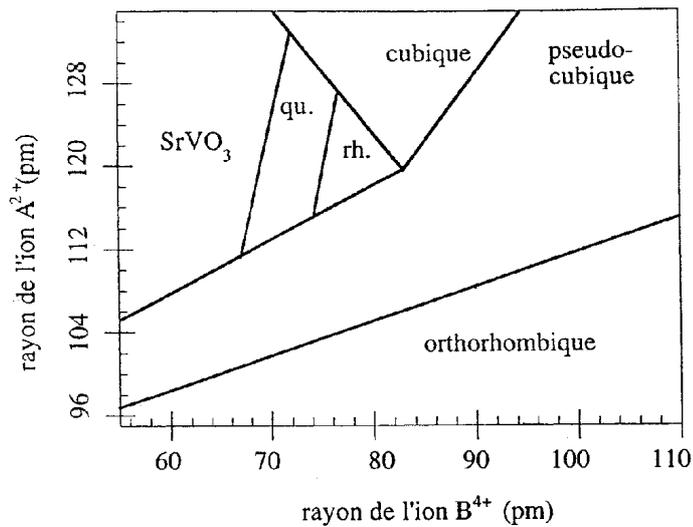


Figure I-4. Carte de structure des pérovskites $A^{3+}B^{3+}O_3$

La figure I-5 représente la carte de structure des pérovskites $A^{2+}B^{4+}O_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{2+} et B^{4+} exprimés en Å.

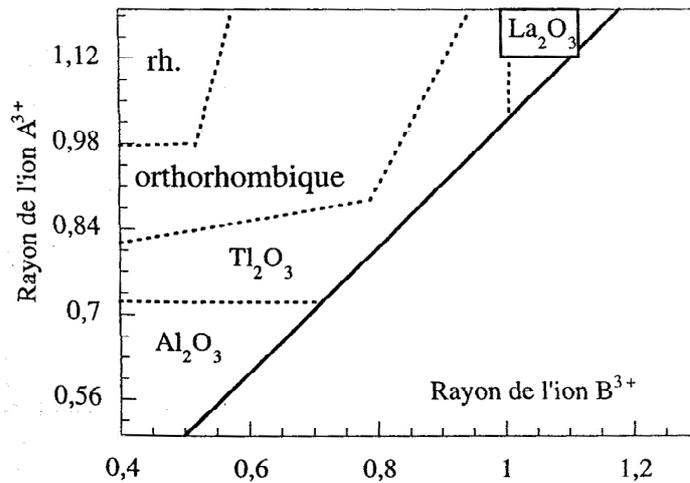


Figure I-5. Carte de structure des pérovskites $A^{2+}B^{4+}O_3$

I-3. Défauts dans les cristaux

Les défauts dans les perovskites peuvent résulter aussi bien de l'insuffisance de cations dans les sites de A ou de B que de l'insuffisance et/ou de l'excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux est nécessaire.

I-3-1. Description des défauts dans les cristaux

En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut, les défauts créés dans un solide supposé idéalement pur au point de vue chimique sont appelés intrinsèques. Par contre, un élément étranger apparaissant comme impureté dans la matrice d'un constituant majoritaire sera un défaut extrinsèque.

Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont ponctuels, par opposition aux défauts ordonnés formant des défauts étendus (plans de cisaillement cristallographiques).

Cette notion de défauts est fondamentale pour expliquer les différents comportements des matériaux. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, tandis que la conductivité électronique peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèques créés par le dopage [21].

I-3-1-1. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB, on peut décrire plusieurs types de défauts, ces défauts sont montrés sur la figure I-6 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autre sites du même type.
- **Défauts d'antisite** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte, alors il peut y avoir des défauts

d'antisite, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

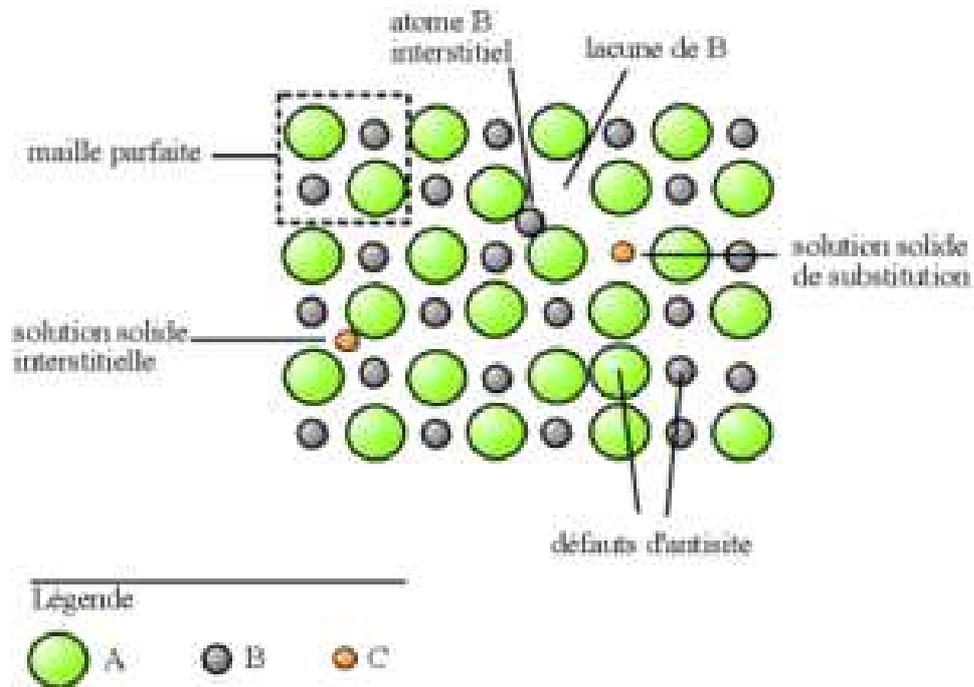


Figure I-6. Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

I-3-1-2. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky-Wagner** : Il représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques tels que NaCl, CsCl, TiO,....Ce processus est schématisé sur la figure I-7.

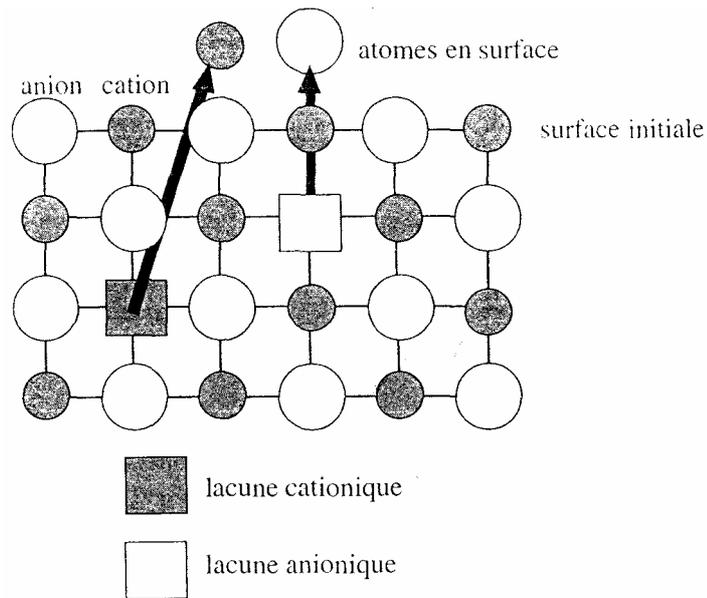


Figure I-7. Processus de formation d'une paire de lacunes anionique et cationique

- **Défaut de Frenkel :** un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions, figure 1-8.

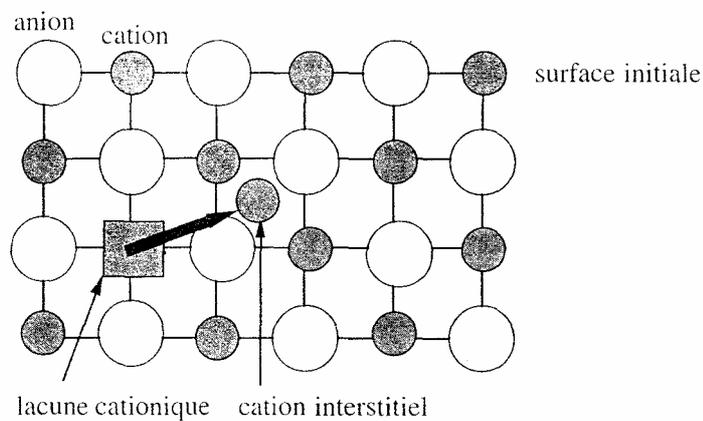


Figure I-8. Processus de formation d'un cation interstitiel par départ de ce cation du site cristallographique dans le cristal parfait vers un site interstitiel.

- **Amas de défauts :** Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou « complexes ».

I-3-1-3. Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kroger et Vink, qui décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion).
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel).
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc X_cY avec :

- **X** : la nature chimique, « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre.
- **Y** : la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel.
- **c** : la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre.

I-3-1-4. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle.

Une variante possible de ce mécanisme : si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

I-3-2. Défauts dans la structure perovskite

En utilisant un exemple spécifique : $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$ ($M = Sr/Ca$) dans cette partie, la théorie des défauts est étendue à l'oxyde pérovskite ABO_3 , Ling [23] a proposé que les

défauts dans l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ soient dominés par cinq espèces différentes comme c'est montré sur la figure I.9 dans laquelle les notations suivantes sont adoptées:

Sr'_{La} : substitution (Sr^{2+} dans le site La^{3+}) ;	La_{La} : site La^{3+}
Cr_{Cr} : oxydation (Cr^{4+} dans le site Cr^{3+}) ;	Cr_{Cr} : site Cr^{3+}
(SrV_O) : association entre Sr'_{La} et V_O ;	O_O : site O^{2-}
$(\text{SrCr})^x$: association entre Sr'_{La} et Cr_{Cr} ;	V_O : oxygène lacunaire

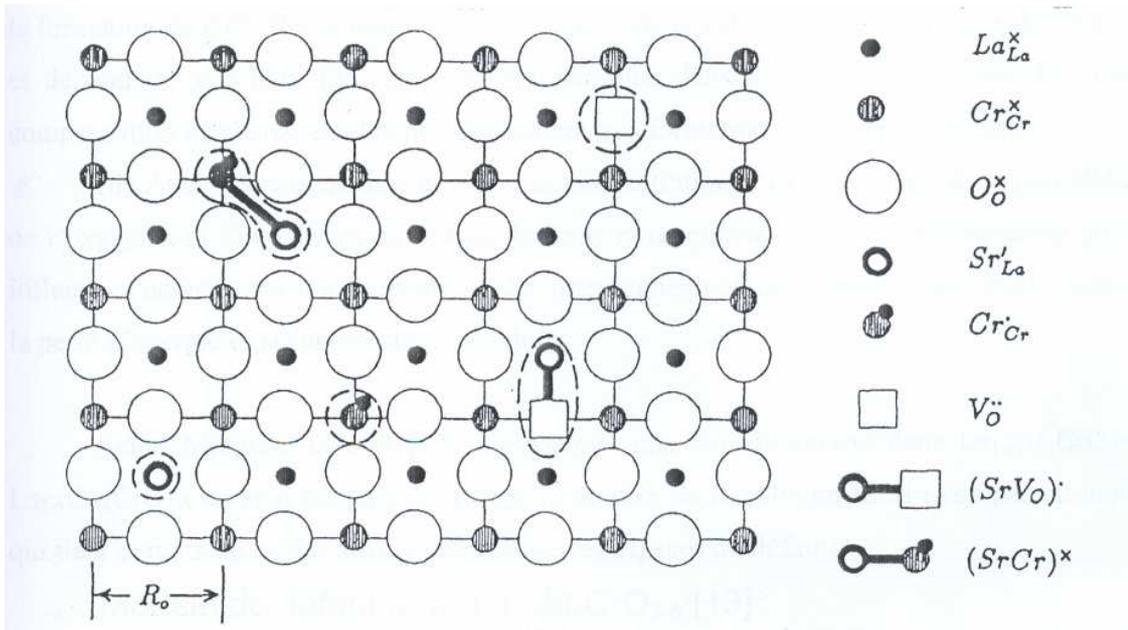


Figure I-9. Défauts ponctuels dans la perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$

Les réactions entre ces espèces peuvent être décrites par :



L'équation (I.1) décrit l'incorporation de l'oxygène de la phase gazeuse dans le réseau d'oxyde, ce processus élimine l'oxygène de la phase lacunaire et va créer deux vide polaires ; les équations (I.2) et (I.3) décrivent respectivement la formation des paires (SrV_O) et (SrCr) .

Les défauts de l'oxygène, dans la perovskite de lanthane substituée par Sr ou Ca, ont été traités par plusieurs chercheurs [24-29]. Sur la base de ces travaux, la relation entre la non stoechiométrie δ , et les propriétés électriques et mécaniques de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ peut être décrite comme suit :

- Quand une fraction La^{3+} dans $\text{LaCrO}_{3-\delta}$ est remplacée par des alcalins terreux, tels que Ca ou Sr, la diminution de la charge positive est compensée par la création de l'oxygène vacant ou le changement de la valence des ions du chrome de Cr^{3+} à Cr^{4+} , où le Cr^{4+} est localisé dans le vide de Cr^{3+} et qui contribue par la suite à la conduction électrique. La grande concentration des vides localisés mène à la haute conduction électrique. Dans le domaine de grand P_{O_2} , l'oxygène non stoechiométrique de δ , dans $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ est négligeable, et la concentration de Cr^{4+} est presque constante, c'est-à-dire que la compensation est assurée par la formation du Cr^{4+} . Par conséquent, la conductivité σ est pratiquement indépendante de P_{O_2} et dépend de x à haut P_{O_2} , alors qu'elle diminue dans le domaine de faible P_{O_2} car la compensation de charge est due principalement à la formation de l'oxygène vacant.
- Avec l'augmentation de δ (ou de la concentration d'oxygène vacant), la perméabilité de l'oxygène et l'expansion du réseau deviennent remarquables. Ces deux phénomènes ont des influences néfastes sur les applications des interconnexions de la technologie SOFC, telles que la perte d'énergie et la rupture de la cellule.

Selon Mizusaki et coll [30], l'oxygène non stoechiométrique dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ne peut pas être décrit par le modèle de la solution idéal mais par un modèle qui tient compte de l'effet d'interaction entre les espèces ou défauts.

I-4. Modèle du saut activé

Le modèle du saut activé rend compte entre autres de l'évolution thermique de la conductivité ionique dans les solides et tient compte de paramètres physiques essentiels tels que la longueur du saut ou la charge du porteur.

Dans l'approche la plus simple, on considère une direction x et une fréquence de saut ν uniques. L'espèce ionique est soumise dans le solide aux champs électriques locaux dus à ses voisins proches. Elle oscille donc dans un puits de potentiel avec une fréquence ν_0 (de l'ordre de 10^{13} Hz) qui dépend de son environnement.

La figure I-10 présente la variation d'enthalpie libre de l'espèce ionique i dans le réseau cristallin en fonction de la distance x qui la sépare de ses proches voisins.

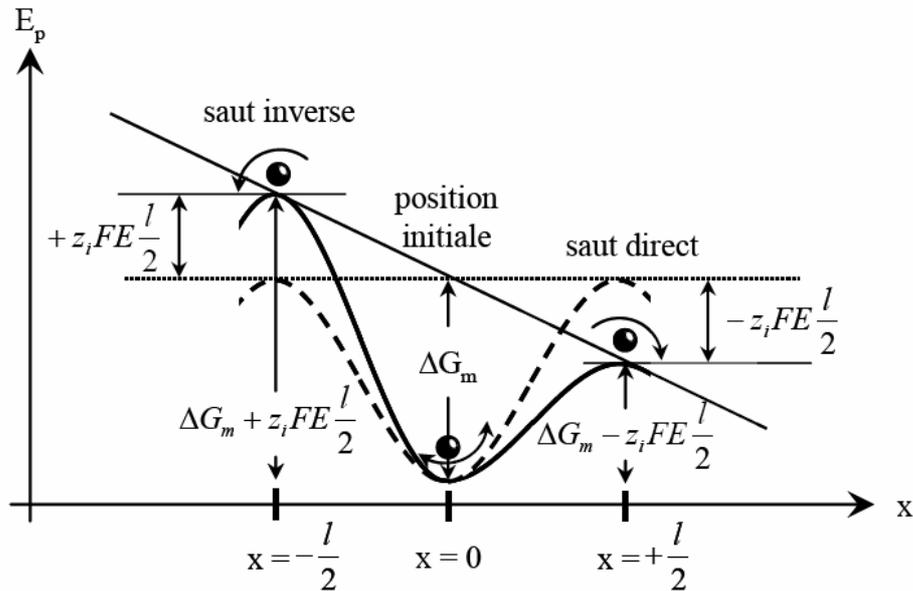


Figure I-10. Diagramme d'énergie potentielle d'une espèce chargée dans son environnement

En l'absence de champ électrique extérieur, on définit une fréquence de saut ν par :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

ΔG_m est l'enthalpie libre de passage à l'état de "complexe activé" : c'est l'énergie à fournir pour sortir du puits de potentiel, qui est essentiellement d'origine électrostatique. En présence d'un champ électrique appliqué dans la direction x , la courbe d'énergie potentielle se déforme. Le champ électrique "aide" l'espèce ionique à migrer dans la direction x . Il existe alors deux fréquences de saut, dites directe " ν_d " et inverse " ν_i " :

$$\nu_d = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m + z_i FE \frac{l}{2}}{RT}\right)$$

Et,

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m - z_i F E \frac{1}{2}}{RT}\right)$$

La fréquence de saut est alors :

$$v = v_d - v_i.$$

Le modèle du saut activé conduit finalement à la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{ac}}{KT}\right)$$

Où E_{ac} appelée énergie d'activation représente l'enthalpie de migration de l'espèce ionique. La constante σ_0 est le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius, qui englobe tous les paramètres physiques à la base du modèle du saut activé :

$$\sigma_0 = f \frac{v_0 F^2 l^2 z_i^2}{R} N c_i (1 - c_i) \exp \frac{\Delta S_m}{R}$$

Où f est le facteur de corrélation (de l'ordre de 1), c_i est la densité molaire des sites i (cm^{-3}) et ΔS_m l'entropie de migration de l'espèce i [22].

1-5. Généralités sur les manganites

Les manganites ont été étudiés pendant plusieurs années, la recherche sur les manganites a révélé que ceux-ci possèdent plusieurs propriétés intéressantes telles que la magnéto-résistance qui a permis la formulation de nouveaux concepts physiques comme le double échange et l'effet Jahn-Teller.

Les manganites ont un potentiel d'application variable, les recherches visent à les appliquer comme électrolytes solides, catalyseurs, capteurs et comme matériaux pour l'électronique. Ils sont aussi des oxydes très intéressants pour le dégagement [31,32] et la réduction [33] de l'oxygène que ce soit de manière séparée ou combinée [34].

Le manganite de lanthane pur a une très faible conductivité électrique ($< 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) à la température ambiante [35], lorsque des éléments alcalino-terreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) sont

substitués à La^{3+} dans LaMnO_3 ou lorsque l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ est sous-stoechiométrique en lanthane, le manganèse trivalent s'oxyde facilement en manganèse tétravalent pour assurer l'électroneutralité dans le matériau. Sous certaines conditions de préparation, l'électroneutralité peut également être assurée simultanément par la présence de cations Mn^{4+} et la création de lacunes d'oxygène.

A haute température, ces matériaux peuvent alors avoir une conductivité ionique par ions oxygène semblables à celle de la zircone stabilisée à l'Yttrium [36]. Cette conductivité ionique s'ajoute à leur conductivité électronique élevée. Cette conduction mixte est extrêmement importante pour l'utilisation de ces matériaux dans diverses applications. Cependant, pour leur application comme électrolyte solide, il faut que la conductivité ionique l'emporte sur la conductivité électronique.

Dans le domaine de la catalyse, les manganites de type pérovskite ont été utilisés comme catalyseur de réactions d'oxydation de CO, d'hydrogénation et d'hydrogénolyse. Les résultats obtenus ont enclenché par la suite beaucoup d'études, destinées à expliquer le potentiel des catalyseurs pour l'usage dans l'électrocatalyse, le traitement des gaz d'échappement d'automobile et la combustion catalytique. Les catalyseurs choisis parmi ceux utilisés comme catalyseurs d'oxydation complète pour les hydrocarbures CO, C1-C4, méthanol et NH_3 sont énumérés dans le tableau I.1 suivant.

Réaction	Catalyseur	Référence
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Pb, Sr, K, Ce)	37, 38-41
	$\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Sr, Pb)	38, 39, 42-45
	$\text{LaMn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$	46,47
	$\text{LaFe}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	48
	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ (A= Sr, Ce et B = Mn, Co)	49
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr)	50-52
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	LaBO_3 (B = Co, Mn)	38
	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Sr, Pb)	
$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	LaBO_3 (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	53
	$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$	54, 55
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LnBO_3 (Ln = terre rare, B = Co, Mn, Fe)	56, 57
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B = 3d métal de transition)	58
	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Sr, Ce, Hf)	59
$\text{i-C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LaBO_3 (B= Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	53
$\text{n-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	60
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (B = Mn, Fe)	61, 62
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	LnBO_3 (Ln= terre rare, B = Cr, Mn, Fe,Co)	43, 63-64
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}$	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	65

Tableau I-1. Réactions catalytiques utilisant les perovskites-manganites

Indépendamment des applications pratiques, beaucoup d'études de base ont été effectuées pour élucider des corrélations entre l'état chimique et la catalyse des solides manganites. Les principes fondamentaux suivants s'appliquent de ce fait à :

1. De nombreuses combinaisons des cations A (catalytiquement inactifs) et B (catalytiquement actifs) donnent les oxydes de type manganite sous forme de

perovskite. En outre, la substitution partielle d'autres cations pour les sites A et B est presque toujours possible sans modifier la structure perovskite.

2. Les combinaisons appropriées et la substitution partielle des cations dans les sites A et B provoquent la valence mixte des cations de site B (ou des lacunes positives) et/ou des ions d'oxydes vacants.

1-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une recherche bibliographique dans laquelle nous avons présenté différentes structures des manganites sous formes de perovskites. De plus, nous avons analysé quelques défauts qui peuvent se présenter dans la structure et qui peuvent conduire à la création de lacunes et par suite mener au développement de plusieurs propriétés dont la plus importante est la conductivité ionique. Nous avons ensuite donné quelques applications de ces matériaux dans différents domaines tels que la catalyse, les réactions électrocatalytiques, les piles à combustibles solides (SOFC), ...etc.

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1. Introduction

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, nous explicitons dans ce chapitre les méthodes que nous avons utilisées pour la synthèse, la caractérisation, la mesure d'impédance et les tests catalytiques.

II.2. Méthodes de synthèse

II-2-1. Réaction à l'état solide

La première technique utilisée est la synthèse à l'état solide, c'est la technique de préparation la plus classique, on prépare un mélange de précurseurs d'oxydes métalliques et de carbonates métalliques à des proportions stoechiométriques déterminées [66,67]. Le mélange est ensuite soumis à une décarbonatation à 900 °C sous air ; après broyage et pastillage un deuxième traitement de frittage est effectué à haute température pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps homogène. On peut effectuer plusieurs traitements thermiques à hautes températures avec des broyages intermédiaires.

II-2-2. Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de "sol" qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm et le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère.

Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains et il est basé sur deux principales voies ; la déstabilisation d'une solution colloïdale qui fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux où le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble [68] et la polymérisation d'espèces moléculaires. Lors de ce procédé des réactions chimiques telles que l'hydrolyse et la polymérisation-condensation par déshydratation

se produisent, conduisant selon leur cinétique à la formation des sols et des gels qui seront soumis à différents traitements thermiques.

Le procédé Pechini est considéré comme étant sol-gel, il est basé sur l'aptitude de certains acides α -hydrocarboxyliques, dont l'acide citrique, à former des chélates avec les ions métalliques. Des solutions stables ainsi obtenues sont chauffées en présence de polyol, comme l'éthylène glycol, elles conduisent à des gels par la polyesterification des chélates. Ce phénomène, liant les ions métalliques par des chaînes polymériques, assure une bonne homogénéité de ces ions dans le mélange. Lors de l'élimination par chauffage du solvant en excès, aucune ségrégation ne se produit. Une résine solide contenant les ions répartis de façon homogène se forme. Finalement, la calcination de la résine permettant d'éliminer les constituants organiques, conduit à la composition désirée de la céramique.

II-2-3. Méthode de coprécipitation d'hydroxydes

Cette méthode consiste à utiliser des solutions de nitrates de métaux ajoutées à une solution de KOH [69,70]. 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 naissance qu'exceptionnellement à de vrais oxydes mixtes. En plus, la substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire.

II-2-4. Méthode cryochimique (freeze-drying)

La méthode cryochimique semble la méthode la plus efficace. L'homogénéité est excellente, par contre la cristallinité est très mauvaise. Les surfaces spécifiques obtenues sont relativement plus élevées par rapport à celles obtenues par d'autres méthodes. Yeung et al. [71] ont préparé des oxydes par cette méthode. Les nitrates en solution sont nébulisés sur l'azote liquide, la poudre obtenue est séchée sous vide puis décomposée à une température de 250°C pendant 5 heures. La poudre obtenue est ensuite traitée thermiquement à 600°C pendant 5 heures sous air.

Dans notre travail, nous avons utilisé, la méthode solide classique et la méthode sol-gel pour la préparation de nos échantillons.

II-3. Diffraction de rayons X sur poudres

II-3-1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig.II-1):

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques $\{hkl\}$ consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

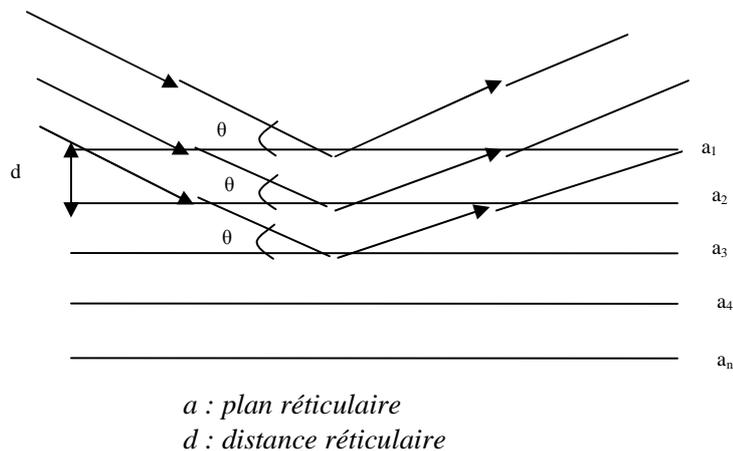


Figure II-1. Principe de la loi de Bragg

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [72]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres

en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

II-3-2. Appareil utilisé

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS, de l'université de Jijel. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement K_{β} .

Avant de passer un échantillon au diffractomètre des rayons X, il existe un certain nombre de précautions à prendre en compte pour arriver à des résultats reproductibles et de bonne qualité. En général il faut avoir l'échantillon en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'adsorption en géométrie Bragg-brentano), la taille des cristallites doit être la plus homogène et la plus fine possible, la surface de l'échantillon doit être très plane tout en évitant les orientations préférentielles et en conclusion, le diffractomètre doit être correctement réglé.

II-3-3. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF [73], qui se trouve dans le CD NEXUS.
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

II-3-4. Méthode Rietveld

La méthode Rietveld [74], repose entièrement sur une hypothèse structurale de départ, le principe de la méthode consiste à comparer le diffractogramme observé avec celui calculé en utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations des différents atomes et les facteurs thermiques.

La préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de bonne qualité, il faut alors prendre quelques précautions à savoir :

- Avoir un produit monophasé et en quantité suffisante.
- La taille des cristallites doit être faible et homogène pour ceci, on utilise des tamis.
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles en utilisant un porte échantillon à remplissage latéral.

Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés. Parmi les plus utilisés actuellement on peut citer : GSAS [75], FullProf [76], Rietan [77] et Rietica[78].

Dans notre travail, connaissant d'abord les paramètres de maille approximatifs, l'affinement du profil est réalisé avec le programme TOPAS [79], qui permet d'affiner :

- La position des raies.
- La largeur à mi hauteur FWHM.
- La forme des raies (Pseudo-Voigt).
- Le paramètre d'asymétrie.
- Le bruit de fond.

Une fois ces paramètres sont précisément déterminés, on affine selon les étapes suivantes:

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage zéro.
- Paramètre de maille.
- Positions atomiques.
- Paramètres de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.

- Taux d'occupation atomique

Dans la méthode Rietveld on cherche à minimiser la quantité “ $\sum W_i(y_{iobs} - y_{ical})$ ”, où :

y_{iobs} : intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$,

y_{ical} : intensité calculée pour un angle de diffraction $2\theta_i$,

W_i : poids statistique de chaque mesure.

Dans ce but, on peut définir des critères d'affinement (ou facteurs de confiance) qui rendent compte de la qualité de l'affinement [80].

$R_F = \frac{\sum \left (I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2} \right }{\sum (I_K('obs'))^{1/2}}$	R-facteur de structure
$R_B = \frac{\sum I_K('obs') - I_K(calc) }{\sum I_K('obs')}$	R-Bragg
$R_p = \frac{\sum y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum y_i(obs)}$	R-profil
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$	R-profil pondéré
$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	GoF

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_{0i} \right]^{1/2}$$

N et P représentent respectivement le nombre de points utilisés dans l'affinement et le nombre de paramètres affinés. Du point de vue purement mathématique, la valeur R_{wp} est la plus significative puisqu'elle contient au numérateur le résidu qui est minimalisé. C'est aussi l'expression qui exprime le mieux l'évolution de l'affinement.

II-4. Microscopie électronique à balayage

II-4-1. Principe de la méthode

La microscopie électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffraction (Fig.II-2).

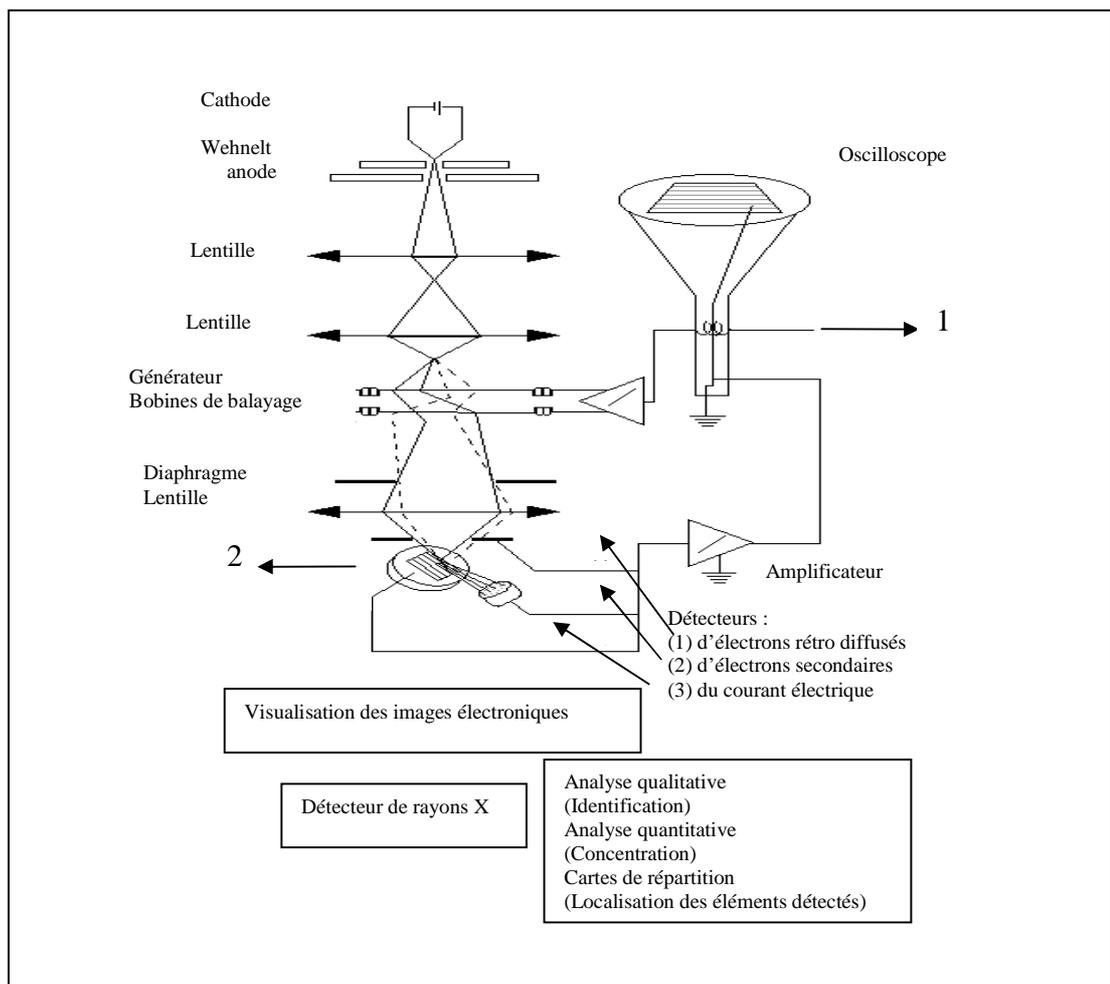


Figure II-2. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X [81].

Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [72]: diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le

transformer en signal électrique. Par conséquent, l'image est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (Fig.II.1) est adapté à l'observation de la topographie des surfaces par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique), il permet également la distinction d'éléments ou phases présents en surface par détection d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique, ou contraste du numéro atomique Z).

II-4-2. Appareil utilisé

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Philips XL 30 équipé d'un canon d'électrons à émission de champ, avec une tension accélératrice de 30 kV. Le courant d'émission a une très grande stabilité. La sonde a une très petite taille, de 1 à 2 nm. La détection a été effectuée par capture des électrons secondaires. Nous avons utilisé des agrandissements de 5000 qui révèlent bien les caractéristiques de texture de chaque échantillon polycristallin observé. Les observations ont été faites sur des pastilles à la température ambiante.

II-5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

II-5-1. Principe de la méthode

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy), (Fig.II-3) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [82].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 m^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en

particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

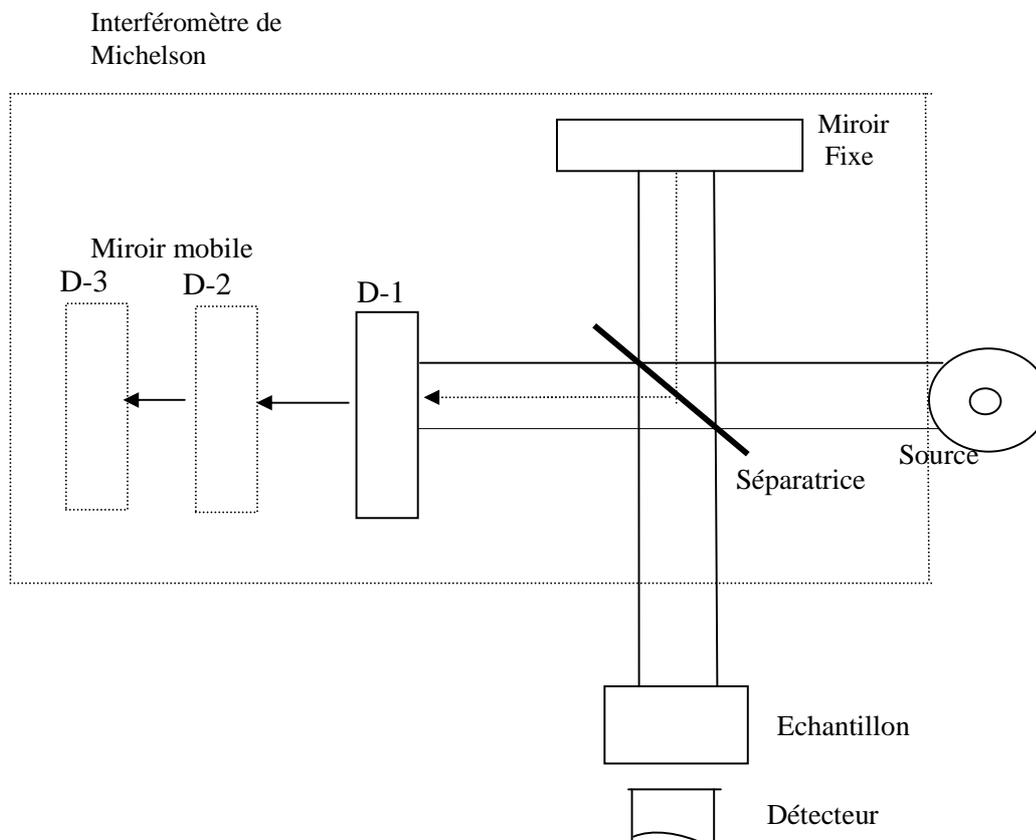


Figure II-3. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [83]

II-5-2. Appareil utilisé

Dans ce travail, les analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier sont effectuées sur des pastilles préparées par un mélange de 300 mg de KBr et 1mg de l'échantillon ($\approx 0,3\%$). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU FTIR-84005 pour des longueurs d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

II-6. Mesure de la surface spécifique

Plusieurs propriétés sont liées à la surface des matériaux, dans le cas de la catalyse la détermination de sa surface spécifique est un facteur déterminant de la réactivité, la méthode la plus utilisée pour la détermination de la surface spécifique est celle de BET décrite par Brunauer Teller et Emmett.

II-6-1. Principe de la méthode

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller [84] ont proposé une théorie de l'adsorption physique des gaz sur les solides et ils ont démontré que la quantité du gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié est liée à la pression d'équilibre du gaz par la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

P : pression d'équilibre.

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P .

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié

Cette équation présente des limites ; elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche V_m . La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma V_m N}{V}$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm² à 77 K pour l'azote

N : Nombre d'Avogadro

V : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm³.mole⁻¹

II-6-2. Appareil utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode de BET des isothermes d'adsorption de l'azote obtenues à la température de l'azote liquide -196°C sur un appareillage micrometrics modèle ASAP-2000. Avant l'adsorption, les échantillons ont été dégazés pendant 2 heures à 180°C .

II.7. Spectroscopie d'impédance et conductivité ionique

Plusieurs méthodes de mesure de la conductivité ionique peuvent être employées. Les méthodes à courant continu (méthodes à deux ou à quatre électrodes) et les techniques à courant alternatifs (telle que la spectroscopie d'impédance) présentent à la fois l'avantage de séparer une séquence de phénomènes électriques liés et aussi la possibilité d'utilisation de n'importe quelle électrode métallique.

Cette technique expérimentale appliquée à une cellule électrochimique solide est introduite par Sluyters [85] et Bauerle [86] et est connue sous le nom de spectroscopie d'impédance complexe. Une présentation générale a été donnée par Schouler *et al* [87].

II-7-1. Principe de la méthode

Le principe de cette méthode consiste à imposer à une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte comprimé entre deux électrodes bloquantes et collectrices de courant, une tension électrique alternative de forme sinusoïdale, de fréquence f variable, relativement élevée :

$$U = U_0 \sin(\omega t)$$

Où U_0 est l'amplitude du signal de tension et ω la pulsation reliée à la fréquence par la relation $\omega = 2\pi f$. Le courant résultant est de même forme et fréquence, mais amplifié et déphasé :

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

Où I_0 est l'amplitude du signal de courant et φ définit le déphasage entre les deux signaux. L'analyse de cette réponse permet de déterminer l'impédance du système qui est donnée par le

rapport des transformées de Laplace de la tension et du courant, cette grandeur ne dépendant que de la fréquence :

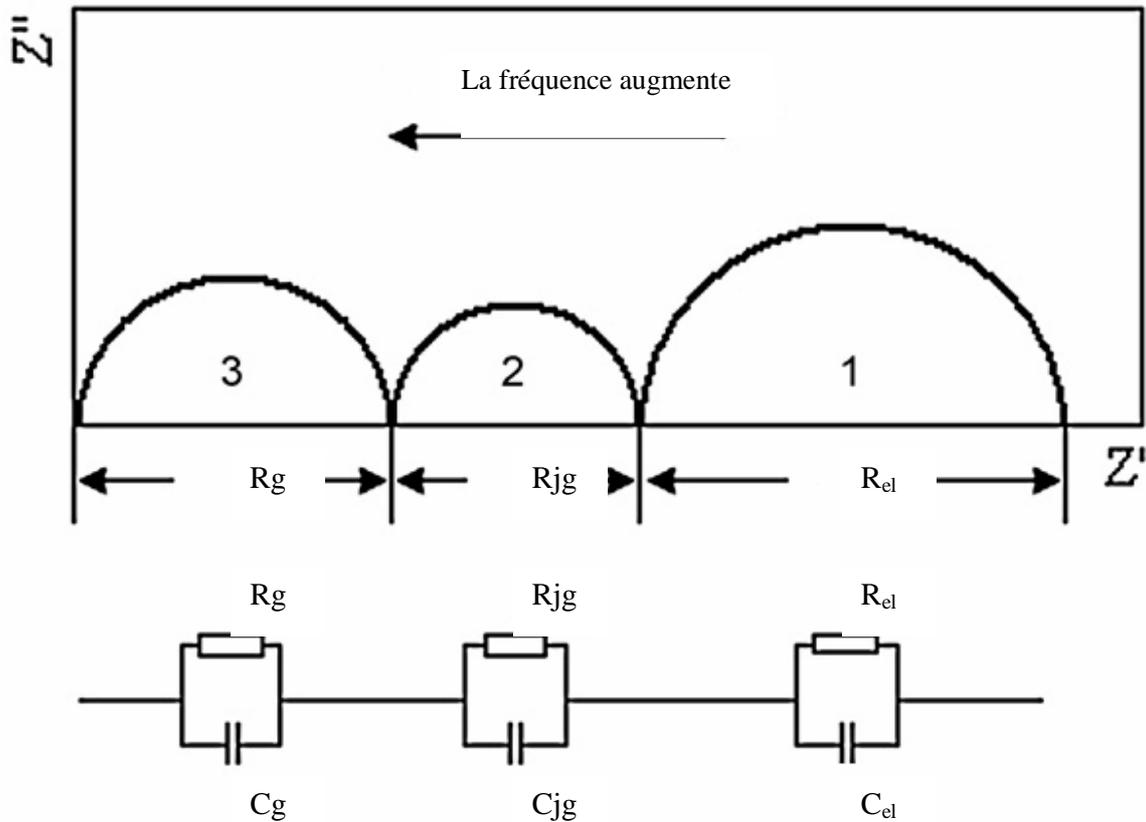
$$Z(\omega) = \frac{\overline{U(\omega)}}{\overline{I(\omega)}}$$

Cette impédance est une grandeur complexe exprimée pour un circuit RC en parallèle par la relation suivante :

$$Z(\omega)_{(R//C)} = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} + j \left[\frac{R^2 C \omega}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} \right]$$

La représentation utilisée par les électrochimiques porte la partie $Z'' = \text{Im}[Z(\omega)]$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}[Z(\omega)]$ de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. On peut aussi utiliser une représentation dans le plan de Bode en utilisant les coordonnées polaires (Module et phase).

L'impédance électrochimique d'un conducteur ionique en céramique peut-être caractérisée par l'existence de trois boucles d'impédances correspondant au phénomènes liés au grains, aux joints de grains et aux interfaces électrodes-electrolytes respectivement dans le domaine des hautes, des moyennes et des basses fréquences [88]. Ce comportement est équivalent à celui d'un circuit électrique R-C parallèle. Les paramètres R et C représentent la résistance et la capacité comme le montre la figure suivante :



R_g, C_g représentent la résistance et la capacité au niveau du grain

R_{jg}, C_{jg} représentent la résistance et la capacité au niveau du joint de grain

R_{el}, C_{el} représentent la résistance et la capacité au niveau de l'interface électrode- électrolyte

Figure II-4. Circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique d'un conducteur ionique en céramique

Dans la figure II-4, la résistance au niveau du grain est déterminée à partir de l'intersection de l'arc 3 avec l'axe des impédances réelles Z' . cette valeur permet de calculer la conductivité au niveau de grain en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = E/(R.S)$$

Où:

σ : conductivité de l'échantillon ($S.cm^{-1}$)

E : l'épaisseur de la pastille (cm)

R: résistance déterminée à partir du spectre (Ohm)

S: surface de la pastille (cm^{-2}).

II-7-2. Appareil utilisé

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un pont R-C de type Hewlett Packard 4284A, l'échantillon sous forme de poudre a été mis sous forme de pastille très compacte et métallisée avec de l'aluminium, ensuite il a été bloqué entre deux électrodes, les mesures sont données dans une gamme de fréquences allant de 20Hz à 1MHz et sous un voltage de 100 mv, les données sont en terme de résistance et de capacité.

II-8. Tests catalytiques

Pour tester l'activité catalytique de nos échantillons, nous avons choisi des réactions test d'oxydation en milieu humide, les réactifs sous forme liquide ont été mis en contact avec le catalyseur solide finement broyé dans un ballon muni d'un réfrigérant et introduit dans un bain d'huile de silicone qui permet de régler la température de travail. Pour suivre la réaction nous avons procédé à des prélèvements que nous avons caractérisés par chromatographie sur couche mince. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi, ensuite, nous avons séparé par filtration le catalyseur solide du reste du liquide qui sera concentré par évaporation pour obtenir le produit final. Celui-ci sera séparé par chromatographie sur colonne et les produits ainsi obtenus sont caractérisés par IR et RMN.

CHAPITRE III: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA PEROVSKITE (La,Ce)_{0,92}MnO_{3-δ}

III-1. Introduction

Dans les matériaux solides, les conceptions électronique et ionique peuvent se dérouler simultanément.

Dans les électrolyseurs et les piles à combustibles, il faut minimiser la part de conduction électronique car ce processus conduit à la diminution du rendement énergétique global [89]. En effet, les ions se déplacent par migration et la conduction électronique fait baisser sérieusement la mobilité ionique. La conduction ionique à travers l'électrolyte solide est assurée par les sites de défauts cristallins des matériaux. Les sites de défauts (lacunes ou atomes interstitiels) créent le gradient de potentiel électrochimique qui induit la force motrice d'espèce chargée soit en saut successif soit en saut coopératifs.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et à l'étude de la conductivité ionique d'une phase perovskite-manganite, dans laquelle nous substituons le lanthane par le cérium tout en gardant le manganèse sous une seule forme cationique Mn³⁺ pour éliminer la conduction électronique.

Il est à noter que dans cette thèse, toutes les mesures d'impédances ont été effectuées au Laboratoire des matériaux pour l'électronique à l'Université du littoral de Calais en France, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean Claude Carru.

III-2. Synthèse et caractérisation de la phase (La,Ce)_{0,92}MnO_{3-δ}

III-2-1. Synthèse

La phase (La,Ce)MnO_{3-δ} a été synthétisée par la méthode de Pechini basée sur une polyestérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol, le protocole opératoire est donné sur la figure III.1. La méthode de Pechini a l'avantage de produire des poudres très fines et de grande homogénéité [90].

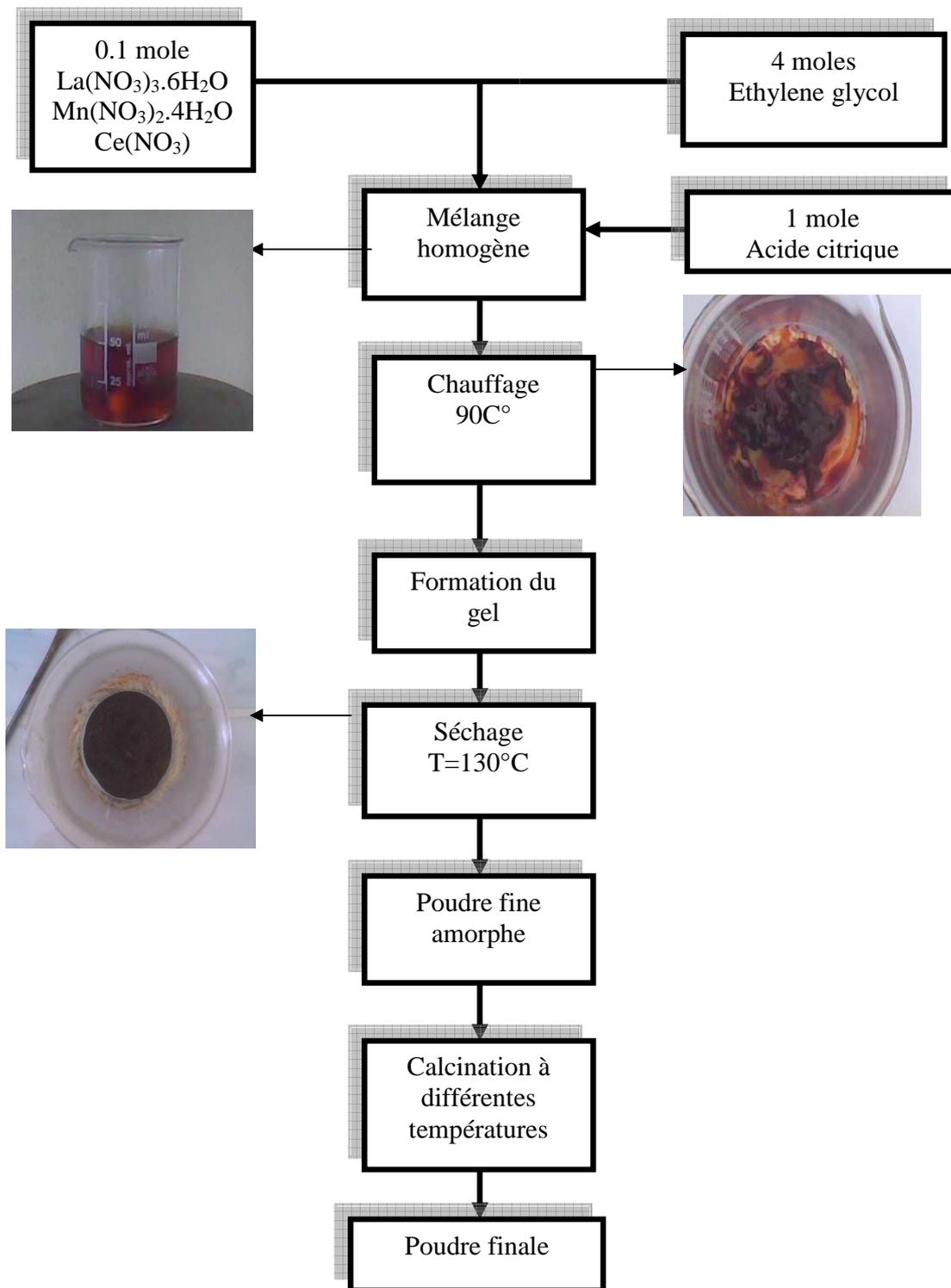


Figure III-1. Les différentes étapes de synthèse par le procédé Pechini

Le Cérium ne peut remplacer le lanthane qu'à 3% [91], nous avons utilisé un excès en Cérium (6%) pour le forcer à réagir et à substituer le lanthane dans la phase Pérovskite.

Les conditions de synthèse du procédé de Pechini sont donnés en détail par M. M.Milanova et al [92], ces conditions permettent d'obtenir des sols ou des gels, en évitant la formation de précipités, les solutions de nitrates de cations (La, Ce, Mn), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sont rajoutées à une solution d'acide citrique qui joue le rôle de chélateur, ensuite on chauffe à 90°C en présence de l'éthylène glycol, qui est un polyol dont le rôle est la polyestérification des chélates, ce qui assure une bonne homogénéité des ions dans le mélange. Les nitrates de cations(NC), l'acide citrique(AC) et l'éthylène glycol(EG) sont mélangés dans le rapport molaire suivant : $\text{NC} : \text{AC} : \text{EG} = 1 : 10 : 40$, on obtient alors un gel noir qui sera encore chauffé à 130°C jusqu'à la formation d'un gel spongieux noir. Ensuite la phase organique en excès est éliminée par chauffage à 200°C puis à 500°C pendant 5 heures. La résine obtenue est broyée, ensuite calcinée à 800°C pendant 5 heures, une autre opération de broyage et de calcination est réalisée à 900°C ce qui a conduit à la formation de notre phase. Des caractérisations ont été faites à différents stades de préparation.

III-2-2. Caractérisation de la phase (La,Ce)MnO₃

III-2-2-1. Caractérisation par Infrarouge

Les spectres Infrarouges ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier de l'université de Jijel de type SHIMADZU FTIR-84005. Ils sont obtenus pour les différentes étapes de préparation à différentes températures et ceci pour bien suivre l'étape de formation de chélates, de polycondensation et de la formation de l'oxyde final. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III-2 :

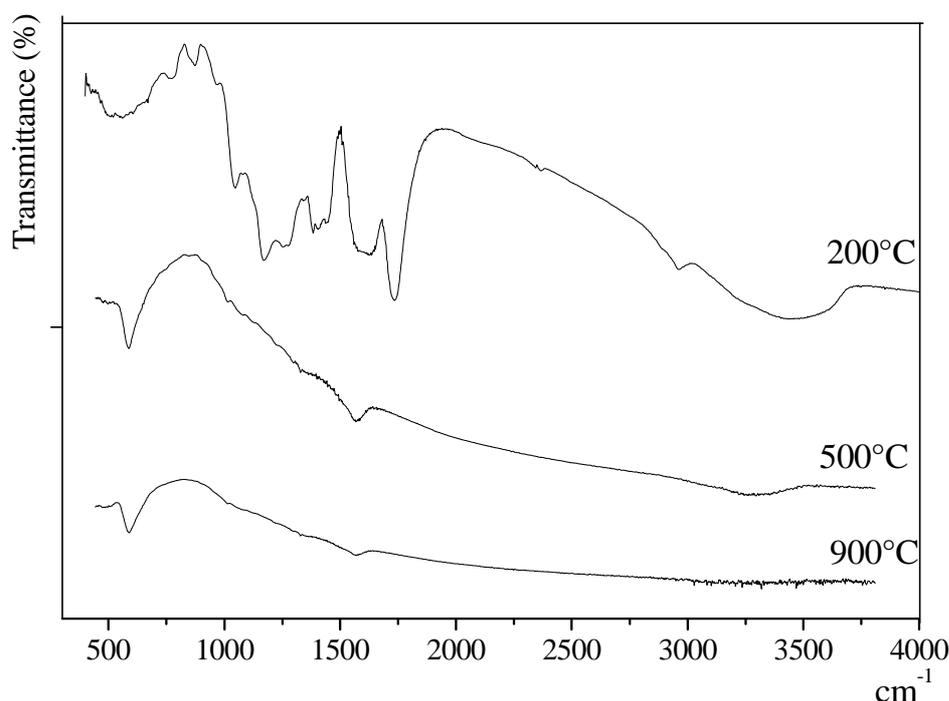


Figure III-2. Spectre FTIR de l'échantillon à différentes étapes de préparation

On remarque que le spectre à 200°C montre une large bande autour de 3460 cm^{-1} , caractéristique du groupement hydroxyle, la bande à 1730 cm^{-1} indique que les éléments inorganiques ont été coordonnés au groupement carbonyle [93], ce qui est confirmé par la bande à 1407 cm^{-1} qui indique aussi la complexation des ions Cérium, lanthane et les ions du manganèse avec les ions du carboxylate dans le gel sec. La bande à 1624 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration asymétrique et celle à 1395 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration symétrique du groupement carbonyle, la bande à 1180 cm^{-1} est lié à la structure C-C-O de l'éthylène glycol, ce qui prouve sa polymérisation [94,95].

A 500°C, le spectre montre la disparition des bandes correspondantes au groupement carbonyle et à la liaison C-C-O, il reste encore la bande large autour de 3460 cm^{-1} , caractéristique du groupement hydroxyle.

Pour l'échantillon à 900°C, on peut constater que toutes les bandes qui correspondent aux phases organiques ont disparu. La bande à 600 cm^{-1} est devenue plus fine et est assignée à la liaison oxygène-métal de la structure pérovskite [96].

III-2-2-2. Spectre de diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS de l'université de Jijel, avec une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,5406 équipé d'un monochromateur en graphite. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0,02 pendant un temps de comptage de deux secondes sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5-80°. La position des pics est déterminée par le programme WINPLOTR.

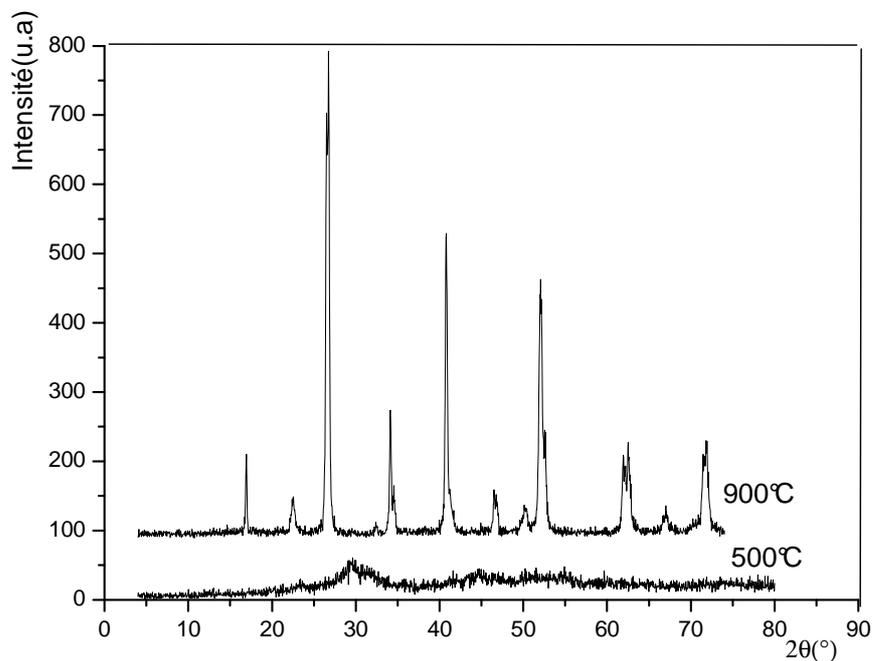


Figure III-3. Spectre de diffraction des rayons X à deux températures (500°C et 900°C)

La figure III-3 illustre les spectres de diffraction des rayons X à 500°C et à 900°C, on remarque qu'à la température de 500°C notre spectre présente un échantillon presque amorphe donc la formation de la phase désirée n'a pas commencé à cette température.

Le spectre à 900°C présente les pics de deux phases, la perovskite et l'oxyde de cérium(CeO_2), l'indexation des deux phases a été réalisée en comparant le spectre obtenu avec ceux de la banque de données PCDFWIN, la fiche ASTM n° 32-0484 pour la phase $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_{3-\delta}$ dopée au Cérium et la fiche ASTM n°43-1002 pour l'Oxyde de cérium(CeO_2), la phase perovskite est indexée dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3c (n° 167)

tandis que la seconde s'indexe dans une phase fluorite stoechiométrique, la figure III-4 donne le spectre long à 900°C de l'échantillon.

La présence simultanée des deux phases dans l'échantillon est un résultat prévu car, comme il a été déjà constaté, le cérium par sa petite taille par rapport au lanthane ne peut substituer celui-ci qu'à 3% [91], lors de la préparation nous avons introduit l'oxyde de cérium en excès donc la partie n'ayant pas réagi apparaît en minorité à 2% comme phase secondaire.

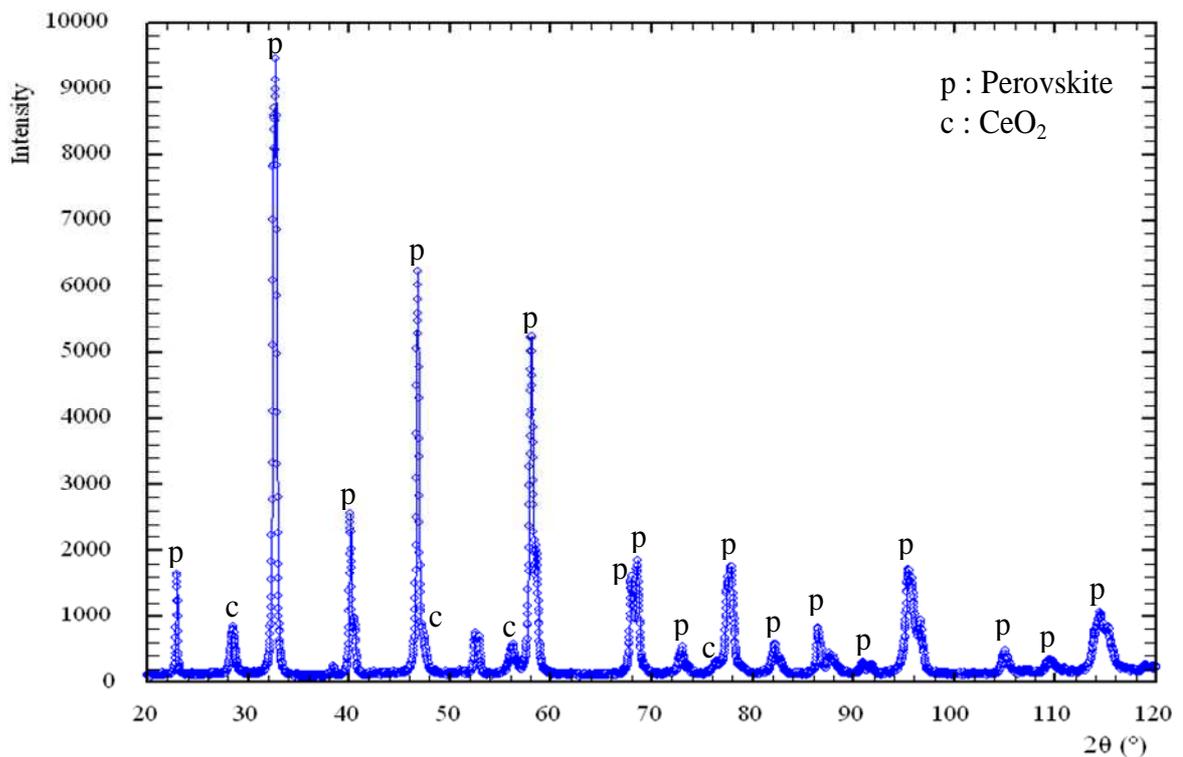


Figure III-4. Spectre montrant les deux phases obtenues

Le tableau III-1, donne les raies caractéristiques ainsi que les indices hkl de la phase perovskite à 900°C déterminés à partir d'un affinement préliminaire des paramètres de maille et de l'origine du spectre effectué par le programme CELREF version 3.0 [73].

<i>hkl</i>	2 θ obs	2 θ calc	Diff.
012	22,9425	22,8905	0,0520
104	32,7092	32,7689	-0,0597
113	38,4305	38,3858	0,0447
202	40,1303	40,0583	0,0720
006	40,5418	40,6387	-0,0969
024	46,7900	46,7644	0,0256
122	52,5411	52,445	0,0966
214	58,0664	58,0525	0,0137
220	67,9617	67,8794	0,0823
306	73,0172	73,0672	-0,0500

Tableau III-1. Indexation des raies de la phase perovskite

Le programme TOPAS 2.1 [79] fourni avec l'appareillage est utilisé pour cet affinement, le protocole d'affinement est comme suit :

On choisit le model initial de la phase perovskite disponible dans la base de données. On démarre l'affinement en libérant les paramètres qui affectent fortement le facteur de reliabilité à savoir :

- Bruit de fond
- Facteur d'échelle
- Décalage de zéro
- Paramètres de la fonction de profil de raies (UVW)
- Paramètres de maille

Puis on libère les paramètres restants progressivement

- Positions atomiques
- Paramètres d'agitation thermique isotrope B

L'affinement Rietveld de la phase $(La,Ce)_{0.9}MnO_{3-\delta}$ a été réalisé sous les conditions présentées dans le tableau III.2 :

Formule chimique	La _{0,9} MnO _{3-δ}
Système cristallin	rhomboédrique
Groupe d'espace	R-3c
a (Å)	5.5266 Å
b (Å)	5.5266 Å
c (Å)	13.3547 Å
Domaine angulaire	20°-120°
λ ₁ (Å)	1.54056
λ ₂ (Å)	1.5449
λ ₁ / λ ₂	0.5
Pas angulaire (°)	0.02
Temps de pas (s)	12
Fonction de profil	pseudo-Voigt
Bruit de fond	polynome shifted Chebyshev
Rayon goniomètre primaire	217.5
Rayon goniomètre secondaire	217.5

Tableau III.2. Conditions pour l'affinement Rietveld

La figure III-5 représente la différence entre les profils des spectres observé et calculé en utilisant la méthode de Rietveld, les facteurs de reliabilité de profil $R_p = 5.77\%$ et $R_{wp} = 7.66\%$ obtenus à l'issue de cet affinement témoignent d'un bon ajustement entre le diagramme calculé et les données observées. Les détails de cet affinement sont résumés dans le tableau III-3 :

atomes	x	y	z	ratio	$B_{eq}(\text{Å})$	distances Interatomiques	
(La,Ce)	0	0	0.25	0.92 (2)	1.062	Mn–O	$1.9599(4) \times 6$
Mn	0	0	0	1	0.652	La–O	2.5001×3
O	0.45329 (6)	0	0.25	0.9630 (5)	0.762		2.7497×6
							3.015×3
Groupe d'espace R-3c (n° 167)					Volume de la maille: $352.011(1) \text{ Å}^3$		
Paramètres de maille: $a = 5.51548(8) \text{ Å}$, $c = 13.3616(2) \text{ Å}$							
R_p : 5.77%		R_{wp} : 7.66%		GOF: 1.43		R-Bragg=1.925	

Tableau III-3. Paramètres cristallins de la phase $(La,Ce)_{0.9}MnO_{3-\delta}$

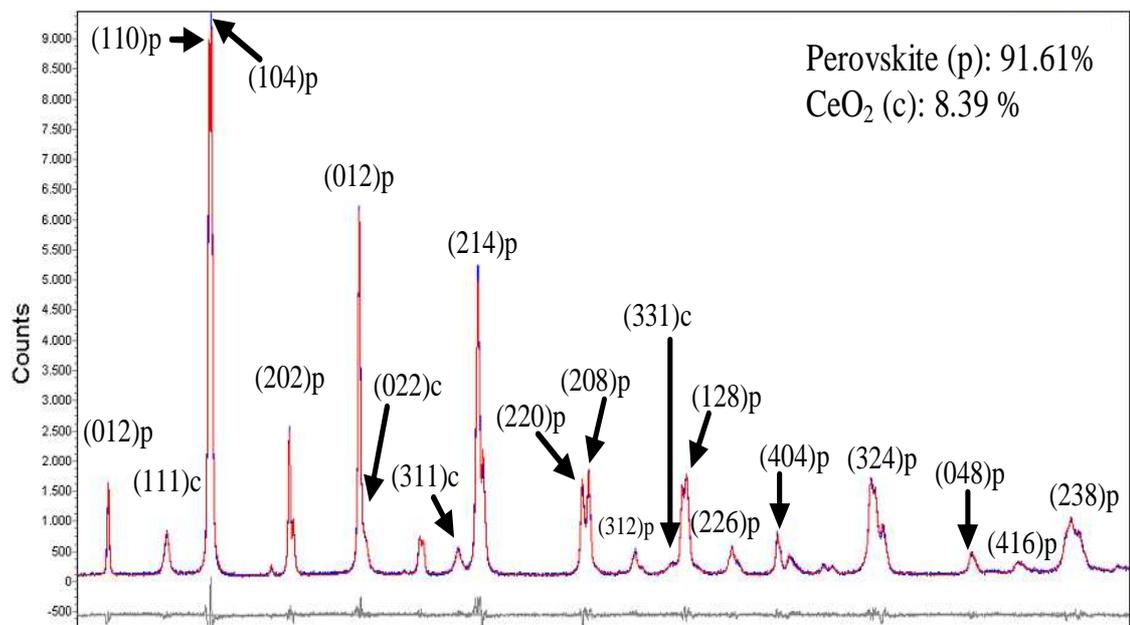


Figure III-5. Différence entre les spectres calculé et observé de l'échantillon

On remarque d'après ces résultats que l'affinement du taux d'occupation des atomes confirme la présence de lacunes sur les sites de l'atome A ainsi que sur les sites oxygènes, tandis que les sites Mn sont complètement occupés ; ceci est attribué aux atomes La et Ce qui possèdent presque la même densité électronique. Il est à noter qu'il n'est pas possible d'affiner leur contribution individuelle dans le site A.

Une comparaison des paramètres de maille de notre pérovskite dopée au Cérium à ceux des pérovskites non dopées et déficitaires en lanthane qui se trouvent sur la banque de données ICSD ($\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,93}\text{MnO}_3$) [97,98] montre que les paramètres a et c augmentent avec l'augmentation de la quantité de lanthane ($a = 5.5266 \text{ \AA}$, $c = 13.3547 \text{ \AA}$ pour la première et $a = 5.529 \text{ \AA}$, $c = 13.363 \text{ \AA}$ pour la seconde) et par conséquent la quantité de Mn^{3+} augmente, le rapport c/a augmente à cause de la géométrie octaédrique autour de Mn^{3+} ,

On remarque que dans le cas de notre pérovskite $(\text{La,Ce})_{0,92}\text{MnO}_{3-\delta}$, le paramètre de maille a a diminué ceci est en relation avec la taille du Ce^{4+} , plus petite que celle de La^{3+} , par contre le rapport c/a augmente ce qui montre que la quantité de Mn^{3+} a augmenté, conduisant à la diminution de la conductivité électronique.

III-2-2-3. Morphologie au MEB

L'échantillon a été examiné au microscope électronique à balayage par un appareil PHILIPS XL 30, le micrographe de la figure III-6 montre la prédominance de particules de taille moyenne égale à $0.5 \mu\text{m}$.

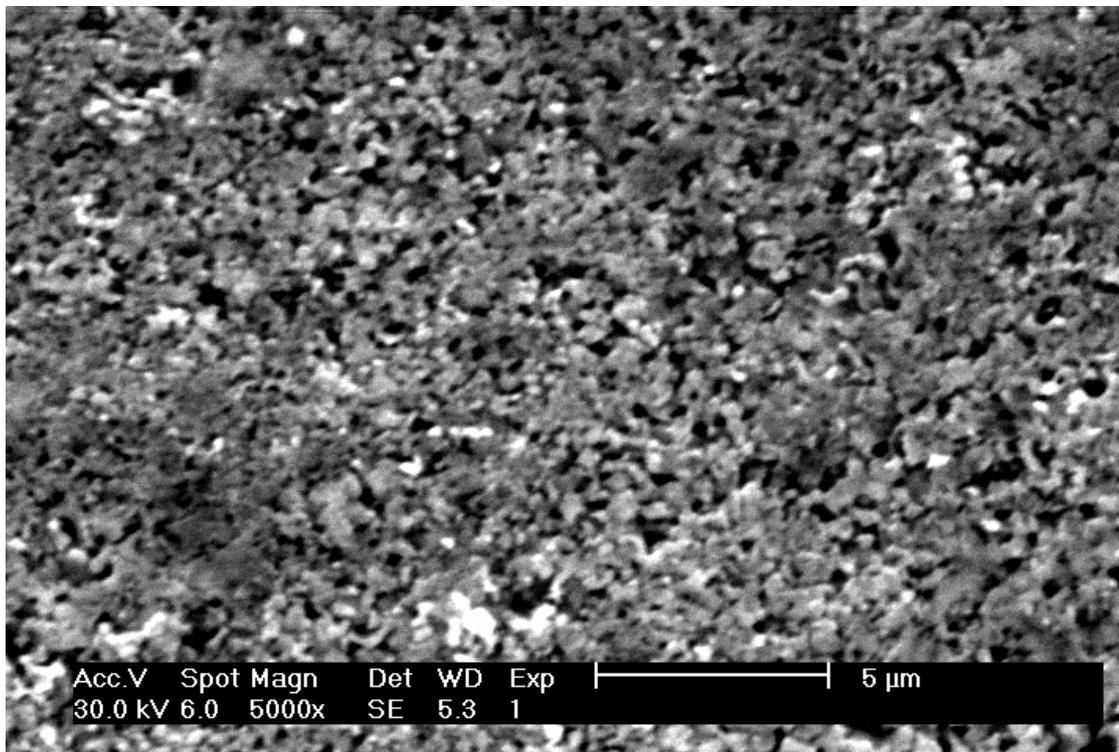


Figure III-6. Morphologie par MEB de la perovskite dopée au cérium calcinée à 900°C

III-2-2-4. Spectre d'impédance de l'échantillon

La conductivité ionique de notre perovskite a été étudiée par la spectroscopie d'impédance qui est une technique puissante permettant de mettre en évidence le comportement électrique des électrolytes solides ; pour un conducteur ionique on peut déceler trois boucles d'impédances correspondant au phénomènes liés au grains, aux joints de grains et aux interfaces électrodes-électrolytes, respectivement dans le domaine des hautes, des moyennes et des basses fréquences [50]. Le spectre d'impédance est représenté dans le mode de Nyquist représentant la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' , les données expérimentales sont données en terme de capacitance et de résistance, celles-ci ont été transformées en Z' et Z'' par les formules suivantes :

$$Z' = \left(\frac{1}{G(1 + (2\pi f C / G)^2)} \right) \quad (\text{Ohm})$$

$$Z'' = \left(\frac{2\pi f C}{G^2(1 + (2\pi f C / G)^2)} \right) \quad (\text{Ohm})$$

Où:

G : conductance (Ohm^{-1})

C : capacitance (Farad)

f : fréquence (Hertz)

L'appareillage utilisé pour réaliser les mesures électriques est un pont RC Hewlett Packard 4284A, l'échantillon a été mis sous forme de pastille de dimensions égales à 11mm de diamètre et à environ 1mm d'épaisseur, elle a ensuite été mise au four à 900°C pendant 5heures pour augmenter sa compacité, après sa métallisation avec de l'Aluminium nous avons effectué les mesures entre deux électrodes. Généralement, pour les différents phénomènes cités ci-dessus, on distingue pour un échantillon la succession de trois arcs d'après la représentation de Nyquist associée à un circuit RC (résistance capacitance en parallèle), dans notre cas, comme le domaine de fréquence de l'appareillage utilisé est limité (20 Hz-1MHz), nous n'avons pas obtenu tous les arcs pour notre échantillon. La figure suivante donne la représentation du spectre d'impédance dans le mode de Nyquist pour notre échantillon à la température ambiante.

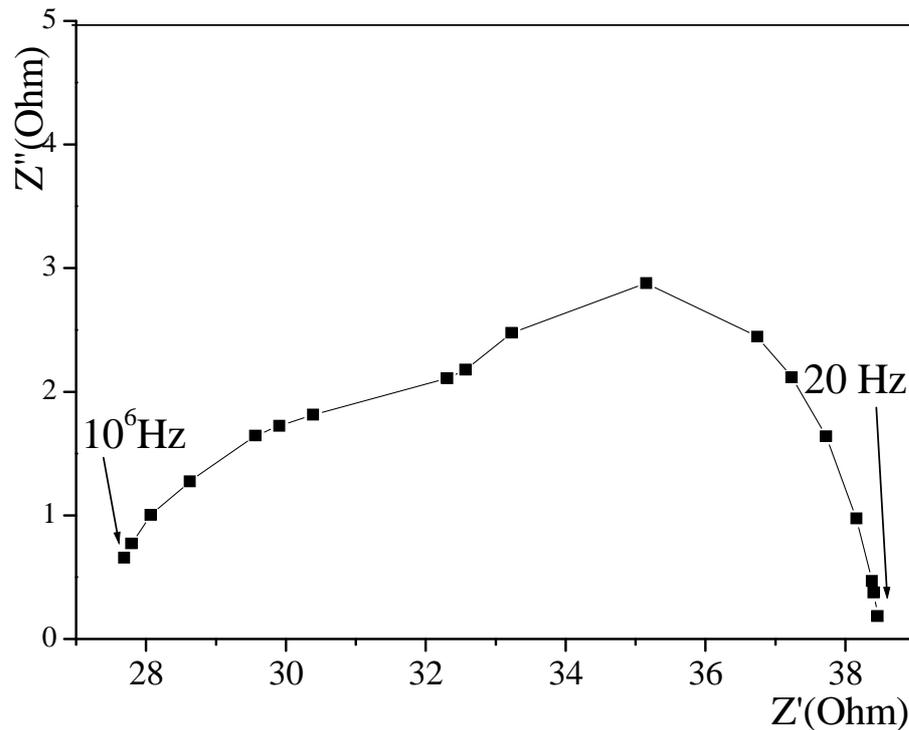


Figure III-7. Spectre d'impédance à la température ambiante de la perovskite dopée au cérium

On constate, l'apparition de deux arcs ; le premier dans les moyennes fréquences et le second dans les basses fréquences, la capacité maximale pour le premier est de l'ordre du nanofarad, elle est de l'ordre du microfarad pour le second arc, ce qui correspond respectivement aux phénomènes au niveau des joints de grains et de l'interface électrolyte-électrode, la résistance R au niveau des grains est déterminée à partir de l'intersection de la première partie du premier arc avec l'axe des abscisses, elle équivaut à une valeur de 27Ω . Ensuite la valeur de la conductivité de l'échantillon est déterminée par la formule suivante :

$$\sigma = E / (R.S)$$

Où:

σ : conductivité de l'échantillon ($S.cm^{-1}$)

E : l'épaisseur de la pastille (cm)

R : résistance déterminée à partir du spectre (Ohm)

S : surface de la pastille (cm^2).

Le calcul de la conductivité donne la valeur : $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est attribuée à la phase pérovskite $(\text{La,Ce})_{0,92}\text{MnO}_{3,8}$ présente en majorité dans notre échantillon (98%) et qui présente des lacunes en oxygène responsables de la conductivité ionique. Notons que la deuxième phase est minoritaire (2%), de plus elle est stoechiométrique et par conséquent n'a aucune conductivité ionique.

III-3. Conclusion

Le but de ce chapitre est de synthétiser une perovskite déficitaire en Oxygène à base de manganèse dopée au cérium, pouvant être utilisée comme électrolyte solide dans les piles à combustibles SOFC. Etant donné que le cérium est difficile de diffuser dans la perovskite, nous l'avons ajouté en excès pour le forcer à réagir et à substituer le lanthane dans la structure $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ et comme il a été prévu, nous avons obtenu en majorité la phase perovskite $(\text{La,Ce})_{0,92}\text{MnO}_{3,8}$ déficitaire en oxygène et une deuxième phase minoritaire CeO_2 qui, de plus, est stoechiométrique.

L'utilisation de la méthode de spectroscopie d'impédance a permis de déterminer la conductivité ionique de la phase perovskite égale à $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et qui est une valeur intéressante comparée à celles trouvées pour d'autres types d'oxydes et mesurées à haute température, ce qui rend notre phase un candidat potentiel pour être utilisé comme électrolyte solide dans les piles à combustibles.

CHAPITRE IV: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA PEROVSKITE $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

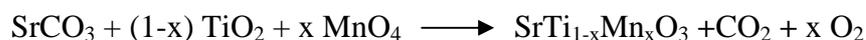
IV-1.Introduction

La phase SrTiO_3 est bien connue pour être isolante [99-101]. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet de la substitution du titane par le Manganèse sur les propriétés structurales des différentes phases de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ et de ce fait, sur leur conductivité ionique qui est étroitement liée à la création de lacunes d'oxygènes dans la structure. Ces phases sont d'abord élaborées par la méthode solide classique. Ensuite la conductivité ionique est étudiée dans un intervalle de températures allant de l'ambient jusqu'à 150°C . Les mesures sont effectuées en utilisant la méthode des impédances électrochimiques.

IV-2. Synthèse et caractérisation de la phase $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

IV-2-1. Synthèse

Les phases $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2$ et $0,25$) ont été préparées par la méthode solide classique, avec pour précurseur un mélange stochiométrique de SrCO_3 , TiO_2 et MnO_4 qui a été décarbonaté par traitement thermique à une température de 900°C pendant 20 heures, la réaction de décarbonatation est la suivante :



Le mélange de poudre obtenu est alors broyé, pastillé et soumis à un traitement de frittage à 1200°C pendant une période de 5 jours. A ce stade nous avons effectué une caractérisation aux rayons X et la pastille a été ensuite conservée pour les mesures électriques.

IV-2-2. Caractérisation de la phase

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X à la température ambiante, les spectres des différentes compositions en manganèse sont illustrés sur la figure IV-1 suivante:

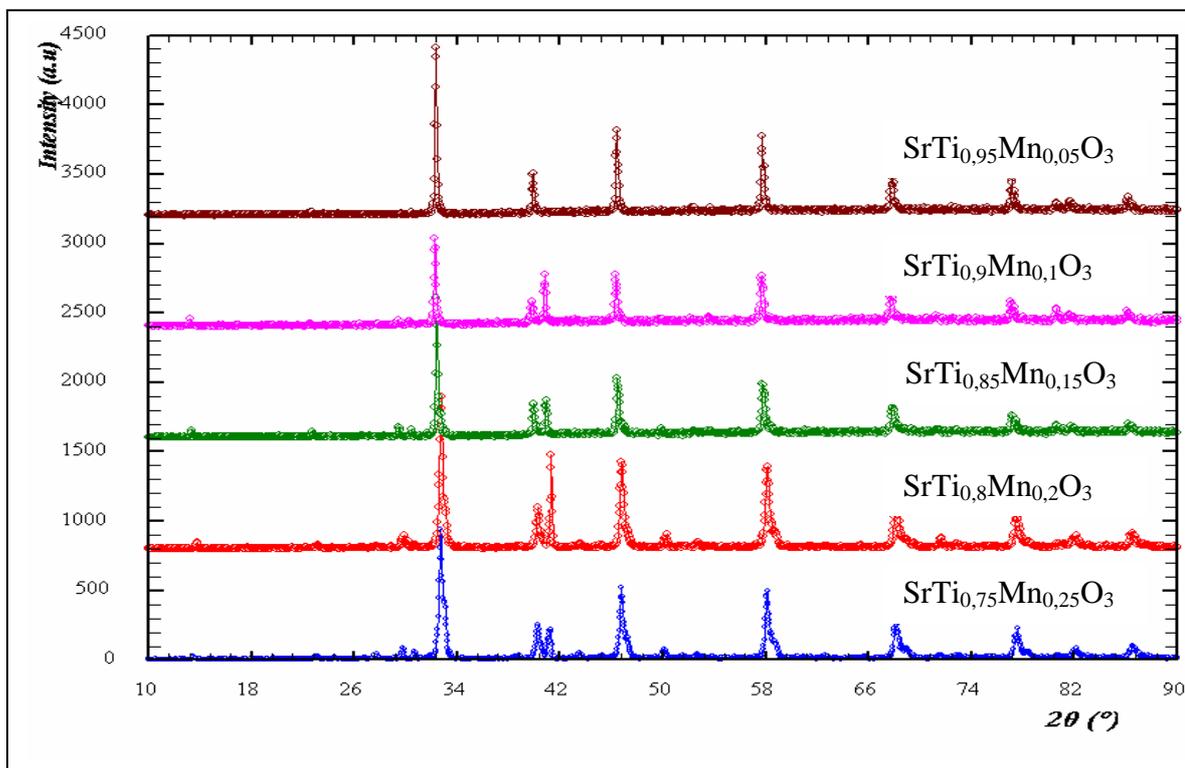


Figure IV-1. Spectres de diffraction X pour les phases de perovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

L'indexation des pics a été effectuée en comparant les 2θ de nos spectres à celles de la phase SrTiO_3 tétragonale [102], les paramètres de la maille isotype sont illustrés sur le tableau IV-1 suivant :

Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³	Z
P4/mmm	3.917	3.887	59.7	1

Tableau IV-1. Paramètres de la maille isotype

L'affinement des paramètres est réalisé par le programme CELREF, les résultats de l'affinement sont représentés sur le tableau IV-2 suivant :

Phase	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
SrTi _{0.75} Mn _{0.25} O ₃	3.9096	3.9052	59.692
SrTi _{0.80} Mn _{0.20} O ₃	3.9062	3.9038	59.566
SrTi _{0.85} Mn _{0.15} O ₃	3.9107	3.8929	59.537
SrTi _{0.90} Mn _{0.20} O ₃	3.9066	3.8950	59.444
SrTi _{0.95} Mn _{0.05} O ₃	3.9127	3.8869	59.505

Tableau IV-2. Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes perovskites substituées

D'après les résultats d'affinement présentés dans ce tableau, nous remarquons que toutes les phases cristallisent dans un système tétragonal avec un groupe d'espace P4/mmm, les paramètres de maille changent avec l'augmentation de la quantité de Mn ceci prouve que celui-ci incorpore la structure perovskite, d'autre part on remarque que le volume de la maille diminue puis augmente en fonction du taux de manganèse introduit, comme le montre le graphe de la figure IV-2. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au début, l'ion Ti⁴⁺ est substitué par l'ion Mn⁴⁺ qui possède un rayon atomique égal à 0,53Å et qui est inférieur à celui du titane égal à 0,605Å ce qui fait diminuer le volume de la maille. En continuant d'augmenter la quantité du manganèse, en plus de la substitution du Titane par le Mn⁴⁺, il y a une partie substituée par le Mn³⁺ qui possède un rayon ionique de 0,645Å ce qui mène à l'augmentation du volume de la maille. La neutralité électrique de la phase est obtenue par la création de lacunes d'oxygène, ce changement est un paramètre important dans l'apparition et l'évolution de la conductivité ionique.

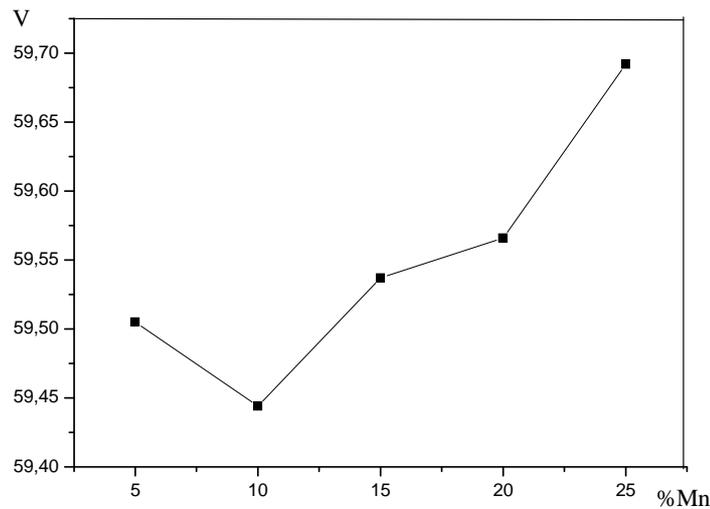


Figure IV-2. Evolution du volume de la maille en fonction du taux de manganèse.

IV-3. Diagramme d'impédance des différentes phases

Les données expérimentales sont délivrées par l'appareillage en terme de résistance et de capacité, elles sont converties en termes d'impédance réelle et imaginaire par les relations suivantes :

$$Z'(\omega) = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)}$$

$$Z''(\omega) = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

Où :

Z' : partie réelle,

Z'' : partie imaginaire,

ω : pulsation exprimée en fonction de la fréquence ($\omega = 2\pi f$), f étant la fréquence

R : résistance (Ω)

C : capacité

Nous avons réalisé des manipulations à plusieurs températures allant de l'ambient jusqu'à 150°C pour les différentes compositions en manganèse.

IV-3-1. Diagramme d'impédance des différentes phases à température ambiante

Les spectres d'impédance pour les différentes substitutions en manganèse à température ambiante sont donnés sur la figure IV-3. Nous remarquons que nous n'avons pas obtenu tous les arcs de cercle correspondant aux différents phénomènes liés au comportement du matériau au niveau des grains, des joints de grains ainsi que les phénomènes au niveau de l'interface électrode-électrolyte, ceci est expliqué par le fait que la gamme de fréquence utilisée dans l'appareillage n'est pas suffisante pour détecter tous ces phénomènes.

On remarque aussi que pour les différentes substitutions en manganèse il y a un comportement caractéristique de chaque pourcentage introduit dans la structure. Pour les substitutions allant de 15 % à 25 % en manganèse, il y a la présence d'un premier arc en hautes fréquences suivi d'un deuxième en basses fréquences ; ces deux demi-cercles correspondent aux phénomènes existants au niveau des grains et des joints de grains, c'est l'arc des hautes fréquences qui permet la détermination de la conductivité du matériaux qui apparaît pour ces taux de manganèse. Pour les deux phases à 10 % et 5 % de manganèse, nous n'avons pas obtenu les demi cercles sur le diagramme d'impédance, ce qui prouve soit l'absence de la conductivité soit sa présence avec une valeur insignifiante.

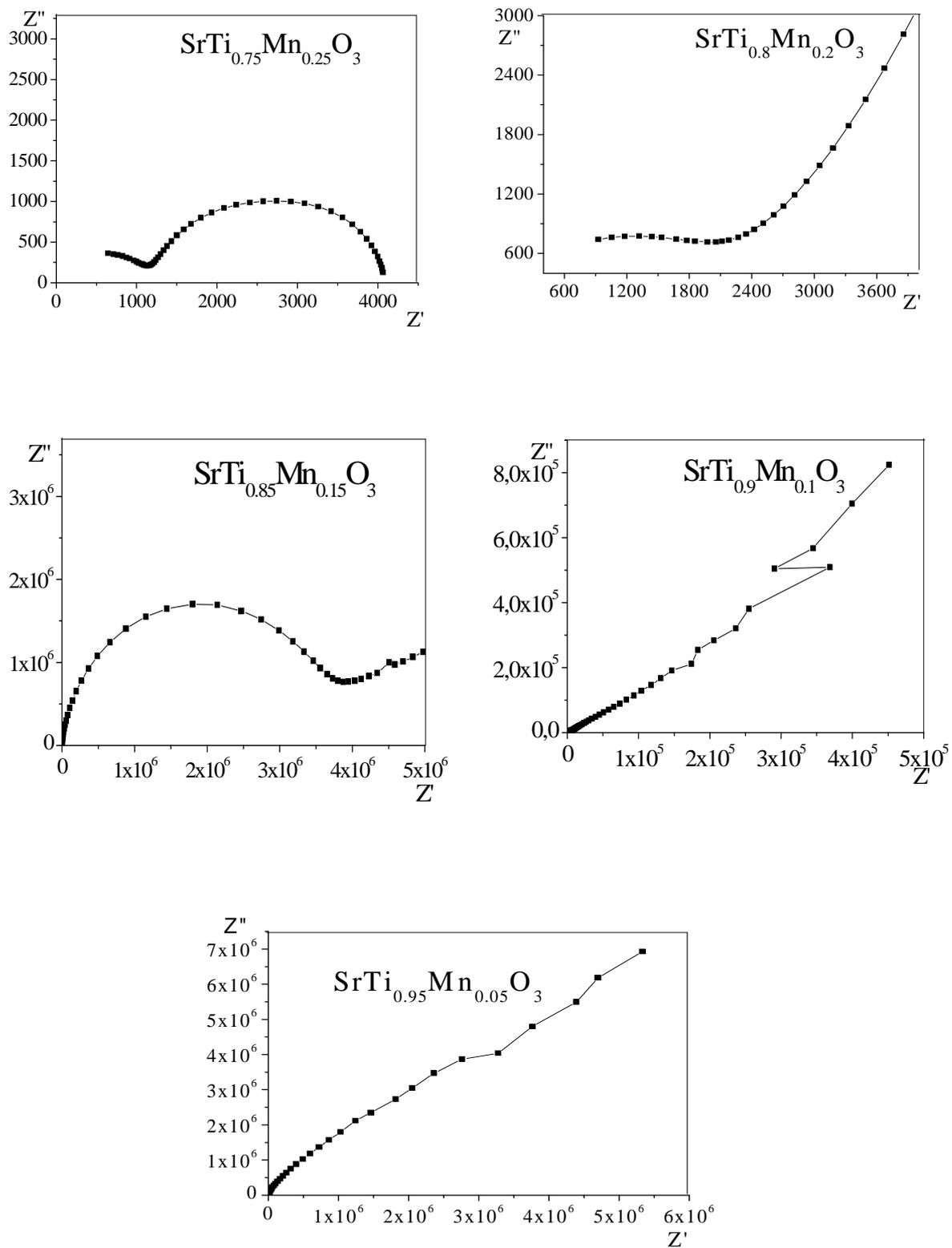


Figure IV-3. Diagramme d'impédance des différentes phases à température ambiante

Ensuite, la conductivité a été calculée à l'aide de l'expression :

$$\sigma = E/(R.S)$$

Où :

E : épaisseur de l'échantillon.

S : surface de l'échantillon.

R : résistance de l'échantillon au niveau du grain

Pour les phases dont le taux en manganèse est de 15 %, 20 % et 25 %, la résistance R est déterminée à partir de l'intersection de la deuxième branche du premier arc avec l'axe de la partie réelle, les valeurs obtenues des résistances et des conductivités à température ambiante, en fonction du taux de manganèse, sont illustrées sur le tableau IV-3 :

Phase	% Mn	R (Ω)	σ (S.m ⁻¹)
SrTi _{0.75} Mn _{0.25} O ₃	25	1140	2,27.10 ⁻²
SrTi _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	20	2078	1.12.10 ⁻²
SrTi _{0.85} Mn _{0.15} O ₃	15	3,8.10 ⁻⁶	5,82.10 ⁻⁶

Tableau IV-3. Résistances et conductivités des différentes phases à température ambiante.

En portant la valeur de la conductivité en fonction du pourcentage en manganèse, nous obtenons le graphe donné par la figure IV.4, dans lequel, nous constatons que la valeur de la conductivité augmente avec le taux de manganèse substituant le titane. La création des lacunes d'oxygène semble favorable à la conduction ionique, d'ailleurs la perovskite à faibles taux de substitution ne présente pas de conductivité et il est connu que la perovskite SrTiO₃ est complètement isolante. Ce résultat est en parfaite harmonie avec les évolutions cristallographiques, comme il a été déjà souligné, la substitution montre parfaitement que les données cristallographiques ont changé et la conductivité augmente avec cette substitution ce qui prouve la création de lacunes d'Oxygène.

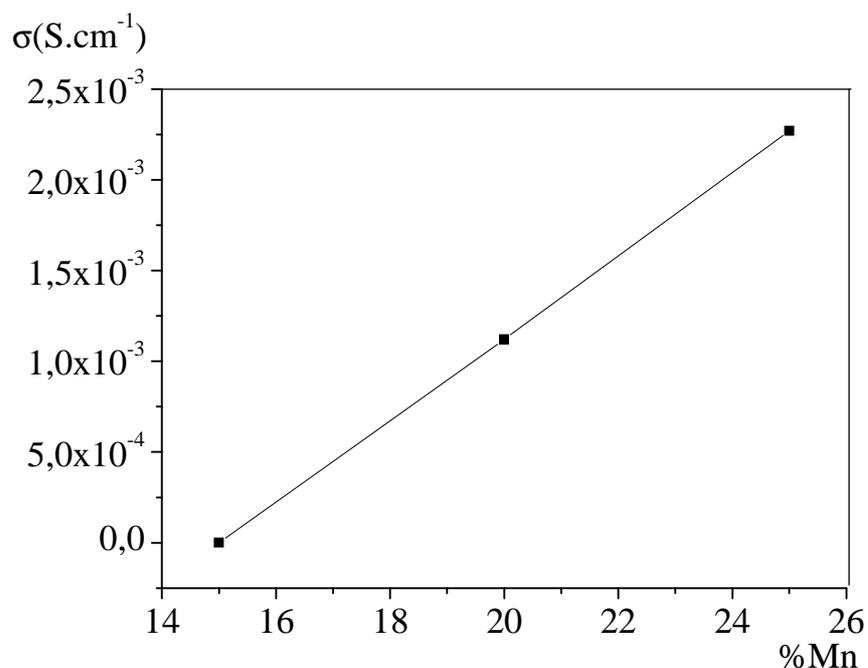


Figure IV-4. Variation de la conductivité en fonction du taux de manganèse

IV-3-2. Diagramme d'impédance des différentes phases en fonction de la température

La figure IV-5, présente le spectre de l'impédance électrique de chaque phase à différentes températures (allant de 25°C à 150°C), on remarque toujours l'existence d'un premier arc en hautes fréquences caractérisant les phénomènes concernant les grains suivi d'une branche aux basses fréquences liée aux phénomènes des joint de grains et ceci , pour les substitutions en manganèse allant de 15% à 25%, pour ces mêmes phases on remarque le déplacement du demi cercle vers de faible résistances en fonction de la température.

Pour les autres substitutions à faibles taux de manganèse, on constate que même à une température de 150°C, la conductivité ionique ne s'est pas encore manifestée.

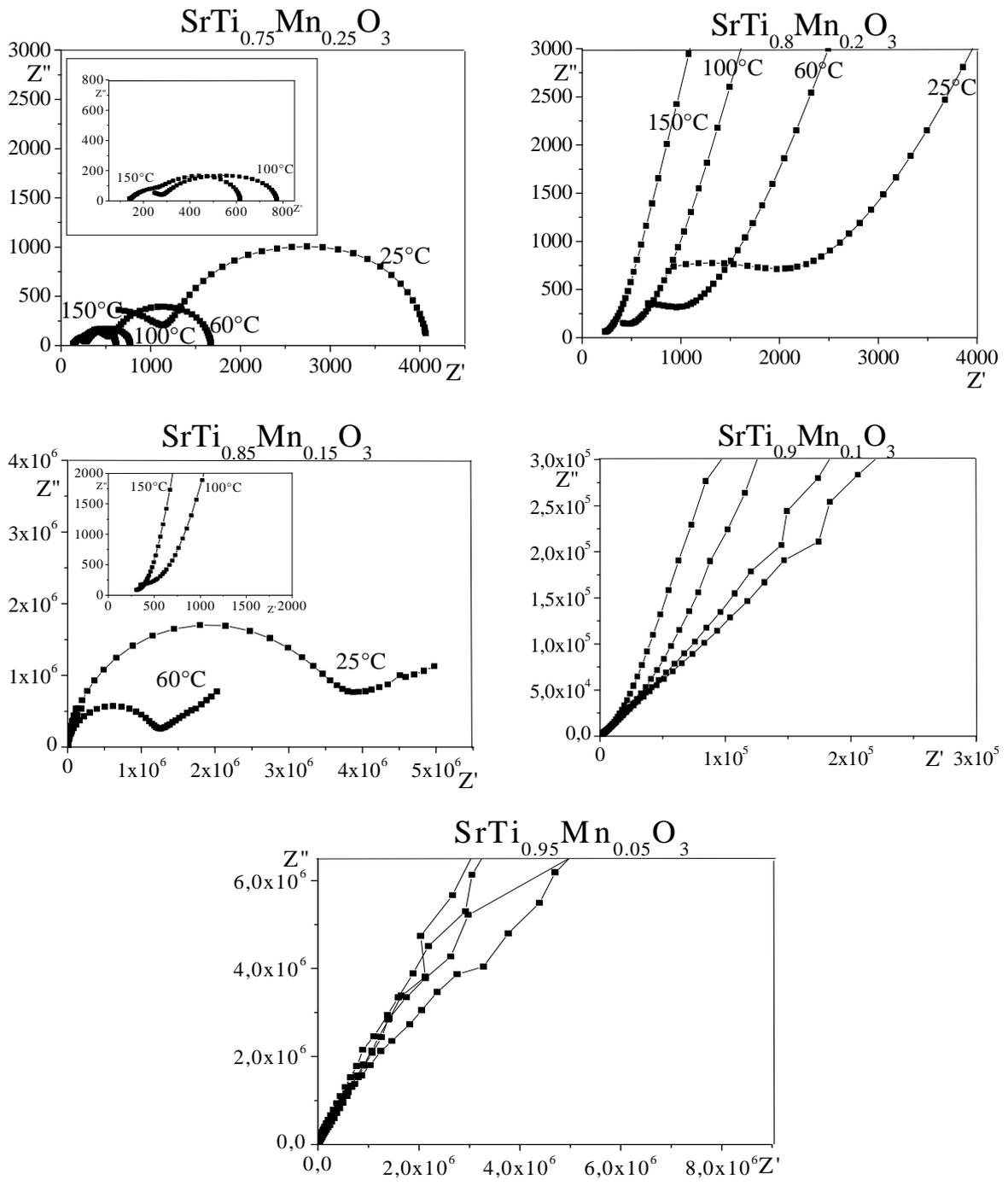


Figure IV-5. Diagrammes d'impédance pour les différentes phases à différentes températures

Le tableau IV-4 donne les valeurs de la conductivité de chaque phase pour laquelle on pouvait déterminer la conductivité en fonction de la température :

	$\text{SrTi}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_3$	$\text{SrTi}_{0,80}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_3$	$\text{SrTi}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$
$1/T.10^3(\text{K}^{-1})$	$\sigma.10^2 (\text{S.m}^{-1})$	$\sigma.10^2 (\text{S.m}^{-1})$	$\sigma (\text{S.m}^{-1})$
3,35	2,27	1,12	$5,82.10^{-6}$
3,19	3,34	1,54	$9,87.10^{-6}$
3	4,9	2,28	$18,7.10^{-6}$
2,83	7,62	3,72	$3,6.10^{-2}$
2,68	10	4,78	$5,6.10^{-2}$
2,54	13,2	7,07	$6,7.10^{-2}$
2,36	18,7	10	$7,2.10^{-2}$

Tableau IV-4. Evolution de la conductivité ionique des différentes phases en fonction de la température

Sur le tableau IV.4, nous voyons bien que la conductivité augmente avec la température qui est un facteur favorable aux déplacement des ions et leur diffusion, d'ailleurs la conductivité ionique dépend à la fois de la concentration en défauts, de la température et de la charge des ions comme le montre la formule suivante :

$$\sigma = \sum n_j z_j \mu_j$$

Où n_j représente le nombre de porteurs de l'espèce j exprimé par unité de volume, z_j la charge d'un porteur et μ_j sa mobilité.

Pour effectuer une étude complète sur ces matériaux en vue de les appliquer comme électrolyte solide dans les piles à combustibles, une étude à hautes températures s'impose.

Les résultats concernant la variation de la conductivité en fonction de la température nous permettent aussi de déterminer l'énergie d'activation de ce processus pour chaque phase, en utilisant la loi d'Arrhénius applicable dans le cas des semiconducteurs :

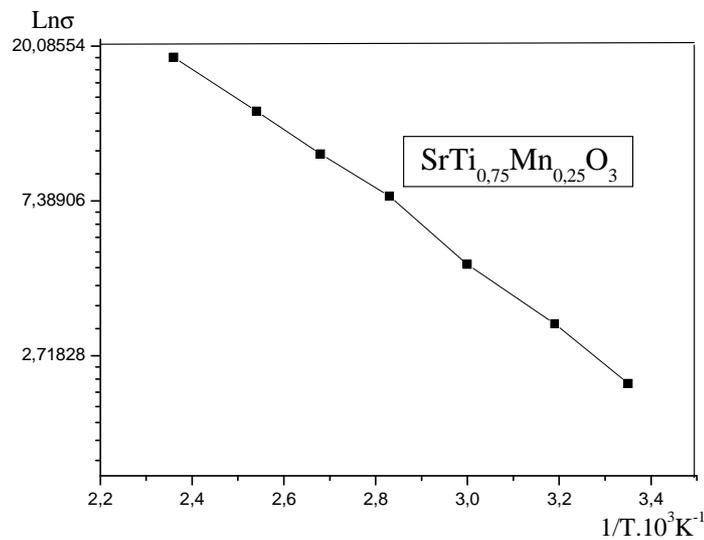
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{ac}/KT)$$

Où :

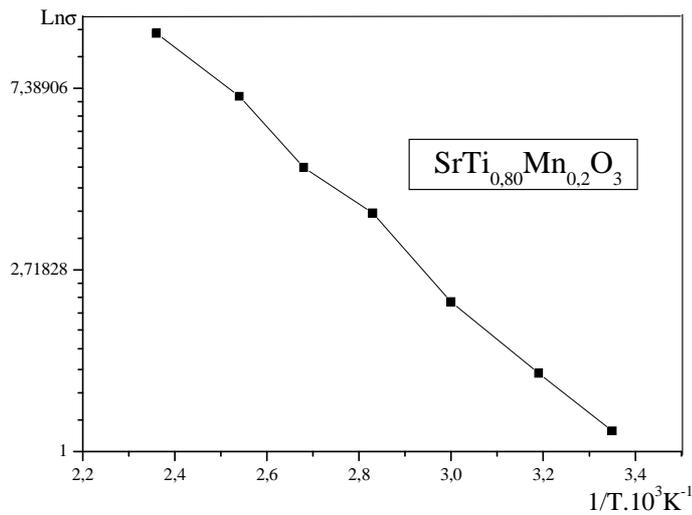
E_{ac} : énergie d'activation.

K : constante de Boltzmann égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

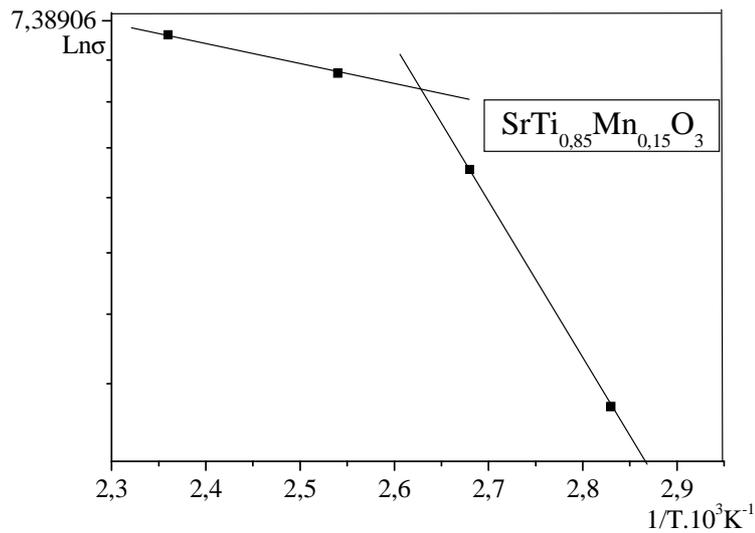
En figure IV.6, nous avons tracé la variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$, pour les différentes phases.



a. Phase $\text{SrTi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$



b. Phase SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O₃



c. Phase SrTi_{0.85}Mn_{0.15}O₃

Figure IV-6. Tracé de la loi d'Arrhénius pour les différentes phases

A partir de la figure IV.6 précédente, les énergies d'activation ont pu être calculées pour les phases SrTi_{0.75}Mn_{0.25}O₃ et SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O₃, les résultats obtenus sont réunis dans le tableau IV-5 qui montre que l'énergie d'activation a diminué quand le taux de substitution a passé de 20% à 25%, cette diminution peut être reliée au volume de la maille qui a augmenté, laissant un libre parcours aux ions de se déplacer d'une lacune à l'autre comme le montre le mécanisme lacunaire donné en figure IV.7 suivante :

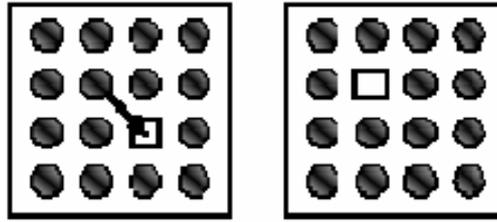


Figure IV.7. Mécanisme lacunaire

Phase	$\text{SrTi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$	$\text{SrTi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$
E_a (eV)	0,18	0,2

Tableau IV-5. Valeurs des énergies d'activation

Pour la phase $\text{SrTi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, nous remarquons que la loi d'Arrhenius présente un changement de pente ce qui laisse comprendre que le phénomène de conduction n'est pas le même dans les deux intervalles de températures.

IV-4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la substitution du Titane par le Manganèse sur la structure de la perovskite, ce qui a amélioré d'une manière considérable la conductivité ionique, ce phénomène reste activé par la température pour les phases dont on a pu mesurer la conductivité.

CHAPITRE V: APPLICATION DE LA PEROVSKITE A BASE DE MANGANESE POUR LA REACTION D'OXYDATION

V-1. Introduction

La majorité des travaux réalisés sur l'activité catalytique de la pérovskite de manganèse porte sur son utilisation comme catalyseur pour les réactions d'oxydation en phase gazeuse telles que l'oxydation du monoxyde de carbone [103-105] et la combustion du gaz naturel à hautes températures [106-108].

L'objectif de ce chapitre est de tester la réactivité de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ vis-à-vis de quelques réactions d'oxydation qui constituent les transformations les plus utilisées de la chimie organique. Les méthodes employées font souvent appel à des quantités stoechiométriques ou à de larges excès d'oxydes métalliques [109]. Outre le prix des oxydants, ces procédés présentent l'inconvénient de produire des quantités importantes de sous produits qui de plus :

- sont souvent toxiques, ce qui pose le problème de leur élimination,
- rendent parfois difficile l'extraction du produit organique du milieu réactionnel, ce qui complique l'étape de purification.

Nous avons considéré des réactions d'oxydation d'alcools benzyliques comme l'indanol, le benzydrol et le 1, 3 diphenylpropenol, une autre série concerne l'oxydation benzylique telle que l'indane, le fluorene et la tétraline en utilisant l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme source d'oxygène. La première série de réactions doit aboutir à des cétones, la deuxième peut donner des cétones et des alcools.

Il est à noter que les tests catalytiques ont été réalisés dans le laboratoire de Réactions Sélectives et Applications à l'université de Champagne Ardenne de Reims sous la direction de Jacques Muzart et de Abdelkhalek Riahi.

V-2. Synthèse et caractérisation de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=1, 0.9, 0.6, 0.4$)

V-2-1. Synthèse

Les phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=1, 0.9, 0.6, 0.4$) ont été préparées par la méthode sol gel citrate [110], les quantités stoechiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans l'acide citrique (CA) dans un rapport molaire de $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}:\text{CA} = 1:1:1:10$, le pH est ajusté approximativement à 6 avec une solution de l'hydroxyde d'ammonium.

La solution a été chauffée à 90°C sous agitation jusqu'à ce qu'un gel clair ait été obtenu. Après, il a été chauffé à 130°C jusqu'à ce qu'un gel sombre spongieux soit apparu, aucun signe de précipitation n'a été observé. Le gel a été soumis à décomposition à 300°C pendant 2 heures et à 500°C pendant 1 heure pour éliminer les solvants organiques. Par la suite, la résine obtenue est calcinée à 900°C pour une durée de 5 heures afin d'obtenir des poudres de perovskites. Ces étapes sont illustrées sur le schéma de la figure V-1:

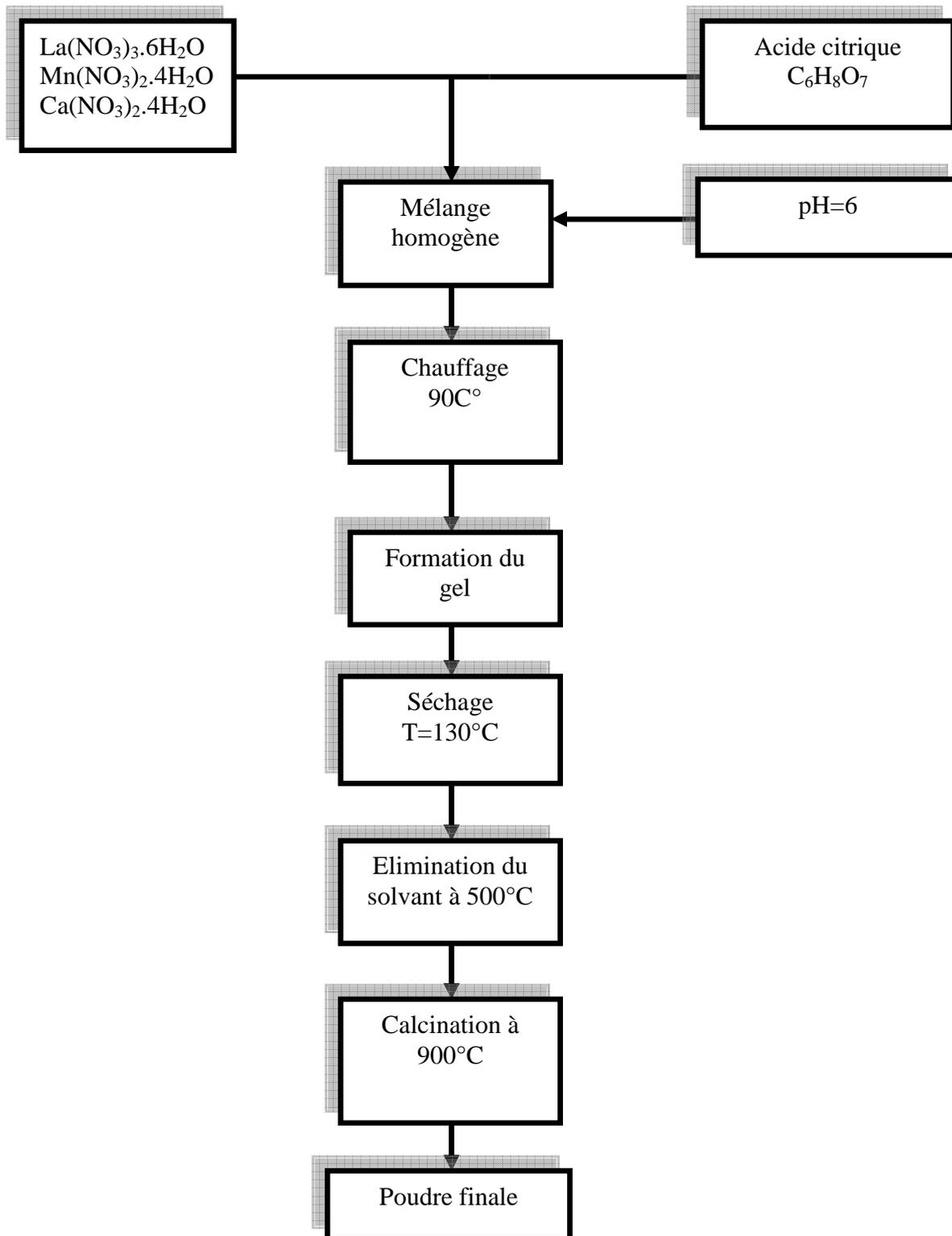


Figure V-1. Les différentes étapes de synthèse par la méthode citrate

V-2-2. Caractérisation

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X à la température ambiante, les spectres des différentes compositions en Lanthane sont illustrés sur la figure V-2 :

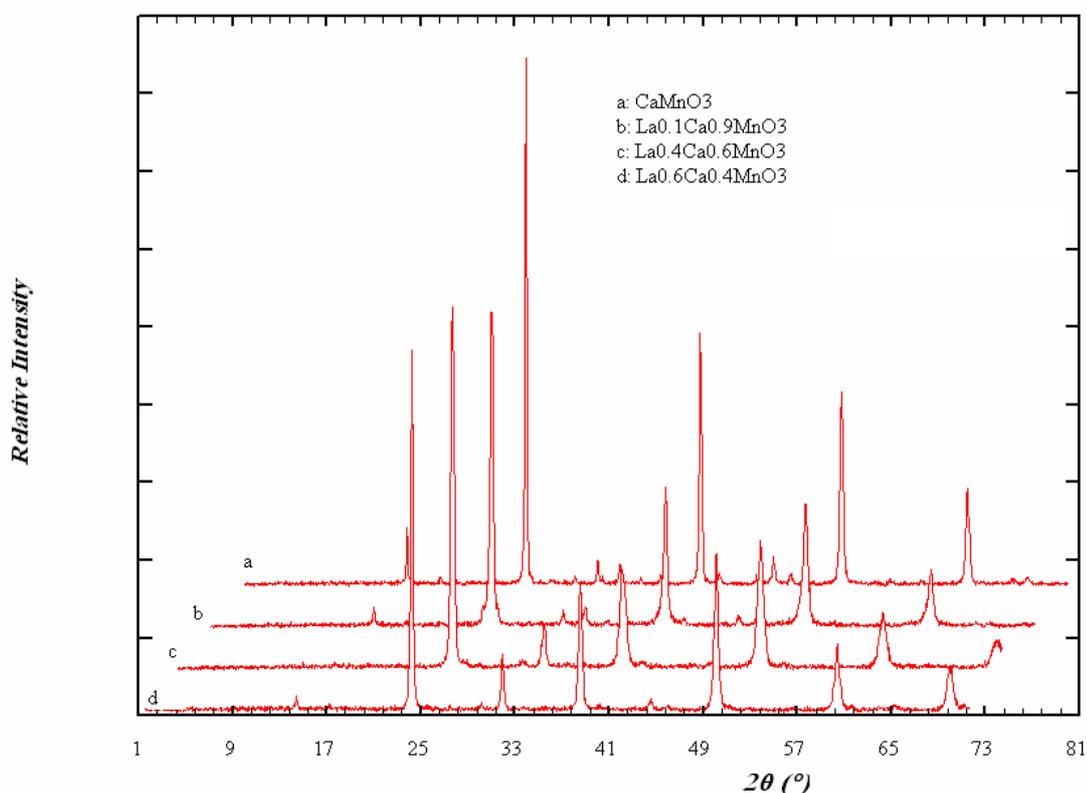


Figure V-2. Spectres de diffraction pour les différentes phases de perovskite.

L'indexation des pics a été effectuée en comparant les 2θ de nos spectres à celles de la phase CaMnO_3 déterminée par K.R. Poeppelmeier et col. [111]. L'affinement des paramètres est réalisé par le programme CELREF.

Les différentes phases cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma , les paramètres cristallins des différentes phases sont résumés dans le tableau V-1 suivant :

Formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Volume (Å ³)
CaMnO ₃	5.279	7.448	5.264	Pnma	208
La _{0,1} Ca _{0,9} MnO ₃	5.305	7.502	5.295	Pnma	211
La _{0,4} Ca _{0,6} MnO ₃	5.442	7.641	5.38	Pnma	221
La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃	5.515	7.759	5.479	Pnma	234

Tableau V-1. Paramètres cristallins des différentes phases

Sur ce tableau, nous remarquons que la substitution par le lanthane fait augmenter le volume de la maille, ceci est expliqué par le fait que rayon ionique du Lanthane (1,06 Å) est supérieur à celui du Calcium (0,99 Å), en plus, la substitution fait augmenter le taux des ions Mn³⁺ (0,645 Å) qui, lui aussi a un rayon supérieur à celui de Mn⁴⁺ (0,53 Å).

Les spectres EDAX présentés sur la figure V-3 nous ont permis d'affirmer la pureté de nos échantillons.

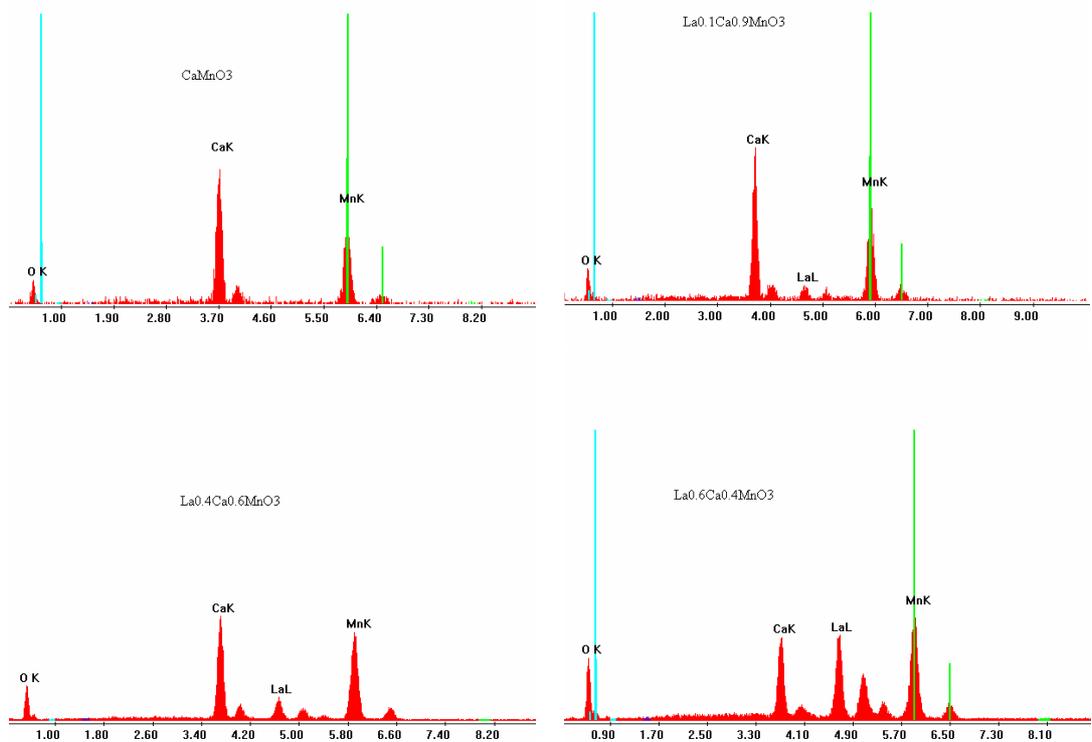


Figure V-3. Spectres EDAX pour les différentes phases de perovskite

La surface spécifique d'une poudre est déterminée en utilisant la méthode de BET qui consiste à tracer les isothermes d'adsorption de l'azote gazeux sur le solide, les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les différentes substitutions sont présentées sur le tableau V-2 suivant :

phase	Surface spécifique (m ² /g)
CaMnO ₃	6.24
La _{0,1} Ca _{0,9} MnO ₃	6.2049
La _{0,4} Ca _{0,6} MnO ₃	6.0532
La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃	5.2487

Tableau V-2. Surfaces spécifiques des différentes phases de perovskite

Ce tableau révèle que la substitution n'a pas un effet notable sur la valeur de la surface spécifique des perovskites, les mêmes constatations ont été faites par Rida et coll. dans la préparation d'autres perovskites [112, 113].

V-3. Réaction d'oxydation

L'oxydation des réactifs par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (t-BuO₂H) commercial (70%) en solution aqueuse a été réalisée dans le dichloroethane comme solvant en présence des pérovskites à base de manganèse comme catalyseurs, nous avons aussi testé les mêmes réactions sans la présence du catalyseur.

Dans un ballon de 25 ml, sont introduits successivement 20 mg du catalyseur solide finement broyé, 5 ml de solvant, 1 mmol de réactif et enfin 4mmole de l'oxydant (t-BuO₂H à 70%), toutes les réactions ont été réalisées à 60°C sous agitation et à reflux.

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couches minces en prélevant des échantillons à des intervalles de temps différents et en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle/éther de pétrole selon le rapport volumique 10/90.

Après le temps de réaction, le mélange réactionnel est filtré puis concentré. La purification et la séparation des différents produits ont été réalisées sur plaques préparatives (même éluant que pour les CCM), ce qui nous a permis de calculer les masses et par la suite le rendement de la réaction en produit et le taux de conversion des différents réactifs.

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN) ainsi que l'infrarouge ont été utilisées pour identifier les différents produits, les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 250, le solvant utilisé est le CDCl_3 .

Le tableau V-3, résume les différentes réactions mises en œuvre en donnant les réactifs, les produits ainsi que les temps de réaction.

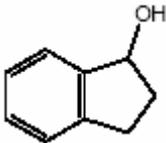
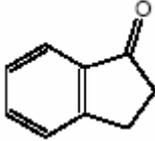
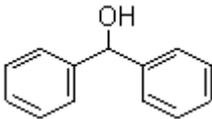
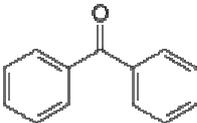
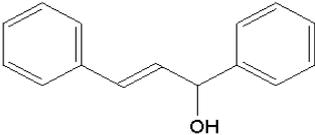
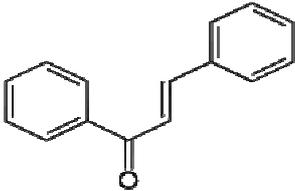
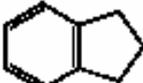
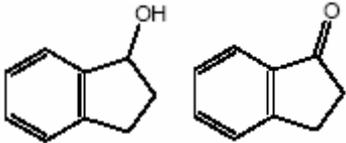
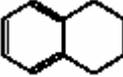
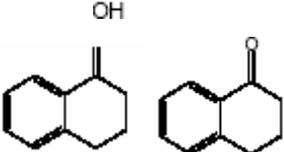
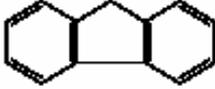
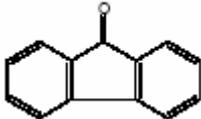
Substrat	Temps (h)	Produits
 1-Indanol	7	 1-Indanone
 Benzhydrol	10	 Benzophénone
 1,3-Diphenylpropenol	10	 1,3-Diphenylpropenone (Chalcone)
 Indane	7	 1-Indanol 1-Indanone
 Tétraline	10	 Tétralol Tétralone
 fluorene	16	 fluorenone

Tableau V-3. Différentes réactions mise en œuvre

Les taux de conversion des alcools ainsi que les rendements des différents produits en présence des phases perovskites à différentes substitutions en lanthane sont présentés sur le tableau V-4 suivant :

catalyseur	1-indanol		Benzylol		Diphénylpropénol	
	C (%)	R (%)	C (%)	R (%)	C (%)	R (%)
CaMnO ₃	82	81	98	60	89	72
La _{0.1} Ca _{0.9} MnO ₃	78	66	86	73	90	60
La _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃	81	92	90	76	92	74
La _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃	80	83	90	85	89	66

C (%) : taux de conversion

R (%) : rendement en cétone

Tableau V-4. Taux de conversion et rendements des alcools en cétones

Dans le tableau V-5 sont représentés les taux de conversion des méthylènes benzyliques ainsi que les rendements des différents produits en présence des phases perovskites à différentes substitutions en lanthane.

catalyseur	indane			tétraline			fluorene	
	C (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	C (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	C (%)	R ₂ (%)
CaMnO ₃	95	16	57	92	25	70	87	66
La _{0.1} Ca _{0.9} MnO ₃	81	22	51	74	32	45	70	47
La _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃	84	20	64	74	29	54	84	50
La _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃	83	22	58	79	30	51	86	77

R₁(%) : rendement en alcool

R₂(%) : rendement en cétones

Tableau V-5. Oxydation de l'Indane, la tétraline et le fluorène)

Sachant que tous les réactifs utilisés n'ont pas réagi en l'absence du catalyseur. Dans les mêmes conditions de réaction et en présence de celui-ci, nous voyons bien sur les tableaux V.4 et V.5 la réactivité de la pérovskite vis à vis de ces réactions d'oxydation.

Nous avons remarqué d'après les plaques chromatographiques que pour l'oxydation des alcools, à l'exception de l'indanol, les deux réactifs (le benzydrol et le 1,3 diphénylpropénol) donnent, en plus de la formation des cétones, d'autres produits secondaires.

En ce qui concerne la deuxième série des réactifs, nous avons trouvé que deux réactions donnent un alcool et une cétone, ce sont les réactions de l'indane et de la tétraline, leurs rendements respectifs en l'indanone et en tétralone sont beaucoup plus importants que leurs rendements en alcool (indanol et tétralol), ce qui prouve une sélectivité dans la réaction. Le fluorene donne directement la fluorenone mais avec formation de produit secondaire. L'effet de la substitution du calcium par le lanthane sur la conversion pour les différentes réactions à l'exception de celle du diphénylpropénol est presque le même, le taux de conversion est important pour la perovskite CaMnO_3 , il diminue avec $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ ensuite il augmente avec les autres substitutions. Bien que la surface spécifique soit généralement un paramètre déterminant dans les réactions catalytiques hétérogènes, dans notre cas elle ne joue aucun rôle, sa valeur est très petite comparée à celles d'autres solides à grande surface, de plus, dans notre cas sa valeur n'a pas été influencée par la substitution. La réactivité et la sélectivité dans ce cas peuvent être liées au taux de manganèse qui existe en surface ainsi que le taux d'oxygène.

Pour les produits secondaires formés dans le cas du fluorene, du benzydrol et du diphénylpropénol, on pense que dans ce milieu réactionnel il y a aussi une autre réaction compétitive entre l'oxydant et le substrat.

V-4. Conclusion

En utilisant l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant pour des réactions d'oxydation en phase liquide, la perovskite à base de manganèse a montré une certaine réactivité et une sélectivité pour les réactions d'oxydations benzyliques.

Dans notre contribution les conditions de travail ont été choisies d'une manière aléatoire, certains paramètres (température, type de solvant, oxydant...) peuvent intervenir et modifier le cours de la réaction, l'étude de ces paramètres peut faire l'objet de travaux futurs, permettant ainsi d'améliorer le rendement des réactions et de mieux comprendre leurs mécanismes spécialement dans un milieu complexe qu'est le milieu liquide où plusieurs réactions compétitives peuvent se dérouler simultanément.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser quelques phases manganites sous forme de pérovskites dans différents systèmes chimiques et d'étudier l'influence des substitutions dans les deux sites A et B de la structure pérovskite sur les caractéristiques structurales qui influent par conséquent sur les propriétés physiques, électriques et catalytiques de ces matériaux.

Nous nous sommes intéressés précisément à trois systèmes différents (La-Ce-Mn-O, Sr-Ti-Mn-O et La-Ca-Mn-O). Dans les deux premiers, nous avons effectué des substitutions permettant d'augmenter la conductivité ionique tout en minimisant la conductivité électronique et ce, dans le but de prévoir leur utilisation comme électrolyte solide dans les piles à combustibles à électrolytes solides (SOFC). Cette conductivité électrique est déterminée à partir des diagrammes d'impédances qui est une méthode puissante permettant de séparer les différents phénomènes de conduction dans un solide à savoir ; le grain, le joint de grains ainsi que les phénomènes d'interface électrode-électrolyte. Pour la troisième phase, nous avons testé sa réactivité dans des réactions d'oxydation.

Deux méthodes de synthèse ont été retenues : la méthode solide classique ainsi que la méthode sol gel.

La première phase, de formulation $(La,Ce)_{0,9}MnO_{3-\delta}$ vise à augmenter le taux de lacunes d'oxygène en substituant les cations La^{3+} trivalents par des cations Ce^{4+} , la phase est obtenue par la méthode sol gel de Pechini qui a donné une deuxième phase le CeO_2 , ce résultat, nous le prévoyons car nous avons utilisé au départ un excès de nitrate de Cérium sachant que celui-ci ne peut substituer le Lanthane qu'à 3%. L'étude de la structure par l'affinement Rietvelt a révélé la création de lacunes d'oxygène responsables de la conductivité ionique au sein du matériau, le diagramme d'impédance a permis de voir les phénomènes électriques au niveau du grain et du joint de grain à température ambiante, la valeur de la conductivité alors déterminée au sein du grain et égale à 3.10^{-3} (S.cm⁻¹), nous permet de conclure que ce matériau est prometteur pour une utilisation comme électrolyte solide.

La deuxième série de pérovskite, de formulation générale $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ était préparée par la méthode solide classique, le Titane et le Manganèse ont été apportés par leurs oxydes (TiO_2 et MnO_4) et les cations de strontium par leurs carbonates ($SrCO_3$), l'alternance de cobroyages et de

calcinations à 1200°C a amené à des poudres très pures. Nous avons remarqué que les paramètres cristallins sont très influencés par le taux de substitution et que la conductivité en dépend grandement aussi, nous avons trouvé que quand la phase présente une petite quantité de manganèse, la conductivité ionique n'apparaît pas. Au fur et à mesure que la substitution du Titane par le manganèse augmente, la conductivité acquit une valeur considérable ; elle passe d'une valeur de $5,82 \cdot 10^{-7}$ (S.cm⁻¹) pour un taux de 15% en manganèse à $2,27 \cdot 10^{-3}$ (S.cm⁻¹) pour un taux de 25%, ceci peut s'expliquer par le fait que la conductivité est fonction de la quantité de porteurs de charges, en l'occurrence, la création de lacunes d'oxygène dues à la présence de cations Mn³⁺ dans la structure. Les diagrammes d'impédance à différentes températures nous ont montré que celle-ci fait augmenter la conductivité selon la loi d'Arrhénius.

Une dernière série, de formulation générale La_{1-x}Ca_xMnO₃ vise à observer l'effet de la substitution sur le site A de la perovskite. La méthode de préparation utilisée est la méthode sol gel, elle a conduit à l'obtention de phases pures à température relativement basse avec des surfaces spécifiques aux alentours de 6 m²/g, leur utilisation comme catalyseur a bien une influence sur la réactivité et la sélectivité.

En fin, nous pouvons dire à l'issue de ce travail que les phases manganites préparées, présentent une richesse structurale qui a un effet considérable sur les propriétés électriques et catalytiques. Des études plus approfondies à haute température des diagrammes d'impédance des phases (La,Ce)_{0,9}MnO_{3-δ} et SrTi_{1-x}Mn_xO₃ sont indispensables pour confirmer encore plus leur conductivité ionique ainsi que leur application en tant qu'électrolytes solide.

Concernant les propriétés catalytiques en milieu liquide, vue la complexité de ce milieu, l'amélioration de la réactivité et de la sélectivité des matériaux étudiés dans ce travail passe par une étude exhaustive de l'influence d'un nombre important de paramètres, (le solvant, la température, la source d'oxygène, ...).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Hildrum, S. Aasland and O. Johannesen, *Solid-State Ionics* 66 (1993), p.207.
- [2] J.A.M.Van Roosmalen, J.P.P.Huijsmans and L.Plomp, *Solid-State Ionics* 66 (1993), p. 279.
- [3] A.M. Duprat, P. Alphonse, C. Sarda, A. Rousset and B. Gillot, *J. Mater. Chem. Phys.* 37 (1994), p.76.
- [4] L.E. Huesco, F. Rivadulla, R. D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon and C. Vazquez-Vazquez et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998), p. 321.
- [5] N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong and D.Y. Du, *Phys. Rev. B* 56 (1997), p. 8138.
- [6] J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 83 (1989), p. 52.
- [7] J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 87 (1990), p. 55.
- [8] A.Kahoul, thèse de doctorat, université de sétif, 2002.
- [9] A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., Oxford, 1962.
- [10] G.B.Goodenough et J.M.Longo dans "Landolt-Birnstein Neue Serie", Gruppe III : Kristall und Fest rperphysik, Bond 4(A) 126 Springer Verlag (ed : K.H. Hellwege et A.M. Hellwege), (1970).
- [11] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Videnk. Akad., Kl.1 : Mat. Narurvidensk. Kl.*, 8 (1926).
- [12] F. Galasso et J. Pyle, *Inorg. Chem.*, 2 (1963), p. 482.
- [13] F. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type compounds*, Pergamon Press, 1969.
- [14] R.J.H.Voorhoeve, D.W.Johnson, J.P. Remeika et P.K. Gallagher, *Science*, 195 (1977), p. 827.
- [15] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), p.1714.
- [16] N. Yamazoe et Y. Teraoka, *Catalysis Today*, 8 (1990), p.175.
- [17] A.V. Petrov, V.I. Voronin, T. Norby et R. Kofstad, *J. Solid State Chem.*, 143 (1999), p. 52.
- [18] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Nâamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, *Mater. Res. Bull.*, 35 (2000) 1955.
- [19] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [20] O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [21] J. F. Marucco, " chimie des solides ", EDP Siences ed., 2004.

- [22] C. Déportes, M. Duclos et al., "*Electrochimie des solides*". Grenoble, Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
- [23] S. Ling, *J. Phys. Chem. Solid.* 55 (1994), p. 1445.
- [24] J. S. Ruiz, A. M. Anthony, M. Foex, *C. R. Acad. Sci.* B244 (1967), p. 1271.
- [25] D. B. Meadowcroft, *J. Britt. J. Appl. Phys.* 2 (1969), p. 1225.
- [26] D. B. Meadowcroft, *Energy Convers.* 8 (1968), p. 185.
- [27] J. B. Webb, M. Sayer, A. Mansingh, *Can. J. Phys.* 55 (1977), p. 1725.
- [28] D. B. Karim, A. T. Aldred, *Phys. Rev.* B20 (1979), p. 2255.
- [29] I. Yasuda, T. Hikita, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), p. 1699.
- [30] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, *Solid State Ionics* 12 (1984), p. 119.
- [31] J. O. M. Bockris et T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), p. 290.
- [32] S. K. Tiwari, P. Chartier et R. N. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995), p. 148.
- [33] Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, et N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1988), p. 1979.
- [34] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura et N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), p. 3430.
- [35] J.B. Goodenough, "*Les oxydes des métaux de transition*", Gautier-Villars, Paris, (1973).
- [36] T. Takahashi, H. Iwahara, *Research on effective use of energy*, 3 (1982), p. 727.
- [37] I. Yasuda, T. Hikita, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), p. 1699.
- [38] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, *Solid State Ionics* 12 (1984), p. 119.
- [39] S. Onuma, K. Yashiro, S. Miyoshi, A. Kaimai, *Solid State Ionics* 12 (1984), p. 119.
- [40] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), p. 1018.
- [41] C. Khattak, D. E. Cox, *Mat. Res: Bull.* 12 (1977), p. 463.
- [42] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965), p. 2683.
- [43] J. C. Joubert, A. Collomb, D. Elmaleh, G. Leflem, *J. Solid State Chem.* 2 (1970), p. 343.
- [44] T. Negas, R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. A73* (1969), p. 431.
- [45] L. M. Lopato, V. M. Pavlikov, L. I. Lugin *Russ. J. Inorg. Chem.* 14 (1969), p. 449.
- [46] F. Queyroux, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 6 (1969), p. 111.
- [47] R. Berjoan, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 13 (1976), p. 119.
- [48] K. Harti, R. Braungart, *Z. Naturforsch.* 33B (1978), p. 952.
- [49] D. H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, *Solid State Ionics* 123 (1999), p. 59.
- [50] K. Sreedhar, M. McElfresh, D. Peny, D. Kim, *J. Solid State Chem.* 110 (1994), p. 208.

- [51] L. A. Chick, J. L. Bates, G. D. Maupin, Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Athens, Greece (1991), p. 621.
- [52] D. H. Peck, K. Hilpert, M. Miller, D. Korbertz, H. Nickel, Solid State Ionics 120 (1994), p.116.
- [53] S. Miyoshi et coll., Proceedings of the Forth European Solid Oxide Fuel Cell, Lucerne (2000), p. 881.
- [54] D. H. Peck, M. Miller, H. Nickel, D. Das, K. Hilpert, Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society (1995), p. 858.
- [55] J. Sfeir, J. Van herle, A.J. McEvoy, J.Euro. Ceramic Soc. 19 (1999), p. 897.
- [56] J. D. Carter, V. Sprenkle, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society Inc., NJ, Honolulu, Hawaii (1993), p. 344.
- [57] D. H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, Solid State Ionics 123 (1999), p. 47.
- [58] Joseph Sfeir, J.Powers.Sources 118 (2003), p. 276.
- [59] D. H. Peck, M. Miller, D. Kobertz, H. Nickel, K. Hilpert, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996), p. 3266.
- [60] Joseph Sfeir, J.Catal. 202 (2001), p. 229.
- [61] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Solid State Ionics 52 (1992), p. 43.
- [62] L.A. Chick, J. Am.Ceram. Soc. 80 (1997), p. 2109.
- [63] S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Mastsumoto, J. Solid State Chem. 177 (2004), p. 4112.
- [64] J. D. Carter, V. Sprenkle, M. M. Nasrallah, H.U. Anderson, Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, PV 93-4, Pennington, NJ. (1993), p. 344.
- [65] S. Onuma, S. Miyoshi, K. Yashiro, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, N. Sakai, H. Yokokawa, J. Solid State Chem. 170 (2003), p. 68.
- [66] A. Hammouche, Thèse de Doctorat, 1989, Grenoble (France).
- [67] L. A. Isupova, G. M. Alikina, S.V. Tsybulya, N.N. Boldyreva, G.N. Kryukova, I. S. Yakovleva, V. P. Isupov, V. A. Sadykov, Int. J. Inorg. Mater., 3 (2001), p. 559.
- [68] Sandrine Coste, thèse de Doctorat, 2003, Limoges (France).
- [69] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Jonhson JR, J. P. Remeike et P. K. Gallagher, Science, 195 (1977), p. 827.
- [70] K. D. Mandal, L. Behera et K. Ismail, J. Alloys and Compounds 325 (2001), p. L17.

- [71] K. L. K. Yeung et A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1987), p. 878.
- [72] J. P. Eberhart, *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley and Sons, (1991).
- [73] U. D. Altermatt and I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A34 (1987).
- [74] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallogr.*, 151 (1967), p. 22.
- [75] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, GSAS (General Structure Analysis System) Program, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748.
- [76] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting*, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [77] F. Izumi, *Nippon Kessho Gakkai Shi*, 23 (1985), p. 27.
- [78] B. Hunter, “Rietica a visual Rietveld program”, *International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter*, 20 (1998).
- [79] A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000), p. 899.
- [80] R. A. Young, “The Rietveld Method”, IUCr-Oxford University Press, R. A. Young ed. (1996).
- [81] B. Agius and M. Froment, “Surfaces interfaces et films minces, observation et analyse”. Bordas, Paris, (1990), p. 470.
- [82] S. Perkowitz, “Optical Characterisation of Semiconductor”, Acod. Press., London, (1993).
- [83] J. R. Ferraro and K. Krishnnan, “Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, Acod. Press., SanDiego (1990).
- [84] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938), p. 309.
- [85] J. H. Sluyters, *Recl. Trav. Chem*, 79 (1960), p. 1092.
- [86] J. E. Bauerele, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969), p. 2657.
- [87] E. L. J. Schouler, M. Kleitz, C. Desportes, *J. de Chemie. Phys*, 6 (1973), p. 70.
- [88] J. X. Zhu and al., *J. Power Sources*, 114 (2007 1), p. 74.
- [89] **Farida Bouremmad, Abderrahim Benabbas, Nedjmeddine Bounar, Rida Kamel, Patrick Ropa et J-Claude Carru, *Functional Materials Letters*, 2 (2009), p. 33.**
- [90] M. Kakihana, M. M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), p. 1673.
- [91] Rajagopal, J. Mona, R.S. Joshee, S.N. Kale, S. Pradhan, A.B. Gaikwad, V. Ravi, *Materials Letters*, 62 (2008), p. 1511.
- [92] M. M. Milanova and al, *Journal of Alloys and Compounds*, 6 (1996), p. 242.

- [93] Attera Worayingyong, Praewpilin Kangvansura, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 315 (2008), p. 217.
- [94] W. D. Yang, Y. H. Chang and S. H. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005), p. 3611.
- [95] Z. P. Shao et al., *Powder Technol.*, 26 (2002), p. 122.
- [96] K. Rida, thèse de doctorat, 2008, Constantine.
- [97] V. Ferris et al., *Mater. Res. Bull.* 6 (1997), p. 763.
- [98] S. Habekost et al., *Acta Chem. Scand.* 48 (1994), p. 377.
- [99] Manuel Bibes, thèse de doctorat, Toulouse, 2001.
- [100] Zhaohui Wu, Minghe Cao, Hongtao Yu, Zhonghua Yao, Dabing Luo and Hanxing Liu, *Journal of Electroceramics* , 21 (2008) p. 210
- [101] R. V. Shende, D. S. Krueger, G.A. Rossetti, S. J. Lombardo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001), p. 1648.
- [102] W. H Gongetal, H. Yun, Y.B. Ying, J.E. Greedan, *Journal of solid state chemistry*, 90 (1991), p. 320.
- [103] T. Nitadore, S. Kurihara and M. Misono, *J. Catal.*98, (1986) p. 221.
- [104] K. Tabata and M. Misono, *Catal. Today.* 8, (1990) p. 249.
- [105] P.E. Martti and A. Baiker, *Catal.Lett.* 26 (1994) p. 71.
- [106] F.M. Zwinkels, S.G. Jaras and P.G. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35, (1993) p. 319
- [107] N. Gunasekaran, S. Saddawi and J.J. Carberry, *J. Catal.* 159, (1996) p. 107.
- [108] M. Daturi, G. Busca, G. Groppi and P. forzatti, *Appl. Catal. B.* 12 (1997) p. 325.
- [109] K. B. Wiberg, "Oxidation in Organic Chemistry", K. B. Wiberg ed. Academic press, New York, (1965)
- [110] C.C. Chen, C.H. Shen, R.S. Liu, J.G. Lin, C.Y. Huang, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002) p. 235.
- [111] N. Harrouch Batis, P. Delichere, H. Batis, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) p. 173.
- [112] **K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, E. Sastre, A. Martinez-Arias, *Appl. Catal. A*, 327 (2007) p. 173.**
- [113] **K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, A. Martinez-Arias, *Catal. Commun.* 7 (2006) p. 963.**

RESUME

Le présent travail s'intéresse à la synthèse et à l'étude de l'effet de substitution sur les propriétés structurales, électriques particulièrement la conductivité ionique ainsi que l'activité catalytique, de certains manganites sous forme de pérovskite.

La synthèse de ces matériaux est réalisée en utilisant la méthode solide et la méthode sol-gel, leur caractérisation est déterminée par plusieurs méthodes qui ont permis de suivre l'effet de substitution sur les différentes propriétés.

La première phase dans le système La-Ce-Mn-O a révélé que l'introduction du Cérium dans la structure augmente la création des lacunes d'Oxygène ce qui permet de créer une conductivité ionique importante détectée par le diagramme d'impédance.

La deuxième phase dans le système Sr-Ti-Mn-O avec différents taux de Mn on a remarqué que la conductivité ionique augmente avec le taux de manganèse et elle suit la loi d'Arrhenius en fonction de la température.

Pour la troisième phase dans le système La-Ca-Mn-O, nous avons testé son activité catalytique pour des réactions d'oxydation benzyliques qui été acceptable et qui peut être améliorée en étudiant l'effet d'autres paramètres comme la température, le solvant...ect qui peuvent aussi affecter la sélectivité.

Mots clés : Manganites, Perovskites, méthode Sol-gel, Conductivité ionique, SOFC, Impédances électrochimiques, catalyse hétérogène.

ABSTRACT

The present work is interested in the synthesis and the study of the substitution effect on the structural, electrical properties particularly the ionic conductivity, as well as the catalytic activity, of some manganites such as perovskite.

The synthesis of these materials is achieved using the solid and the solgel process, their characterization is determined by several methods that permitted to follow the effect of substitution on the different properties.

The first phase in the system La-Ce-Mn-O revealed that the introduction of the Cerium in the structure increases the creation of oxygen vacancies what permits to create an important ionic conductivity detected by the impedance diagram.

The second phase in the system Sr-Ti-Mn-O with different rates of Mn. We noticed that the ionic conductivity increases with the rate of manganese and follows the Arrhenius law according to the temperature.

For the third phase in the system La-Ca-Mn-O, we tested the catalytic activity for benzylic oxidization reactions which was acceptable and that can be improved while studying the effect of other parameters such as the temperature, the solvent...ect that can also affect the selectivity.

Keywords: Manganites, Perovskites, Sol-gel method, Ionic conductivity, SOFC, electrochemical impedances, heterogenous catalysis.

ملخص

هذا العمل يركز على إعداد ودراسة تأثير الاستبدال على الخصائص الهيكلية ، الكهربائية لا سيما الموصلية الأيونية و النشاط التحفيزى بالنسبة لبعض المنغنيت على شكل perovskite. إعداد هذه المواد يتم باستخدام طريقة المواد الصلبة وطريقة سول جل وتعيينها يتحدد بواسطة العديد من الأساليب التي مكنتنا من اتباع أثر الإحلال على خصائص مختلفة.

المرحلة الأولى في نظام La-Ce-Mn-O كشفت أن إدخال السيريوم في الهيكل يعزز خلق شواغر الأوكسجين مما يسمح بخلق موصلية أيونية كبيرة يتم الكشف عنها باستعمال مخطط المقاومة.

المرحلة الثانية في نظام Sr-Ti-Mn-O مع نسب مختلفة من المنغنيز لاحظنا أن الموصلية الأيونية تزداد مع نسبة المنغنيز باتباع قانون Arrhenius بدلالة درجة الحرارة.

عند المرحلة الثالثة في نظام La-Ca-Mn-O اختبرنا نشاطه كحافز لتفاعلات الأكسدة، وجدنا نشاطا مقبولا ولكن ليس هناك انتقائية واضحة بالمقارنة اتجاه المكونات.

كلمات المفاتيح : المنغنيت، Perovskites، طريقة سول جل، الموصلية الأيونية، SOFC، المعاوقات الكهربائية، التحفيز غير المتجانس