

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Université Ferhat Abbas-Sétif

Mémoire

Présenté par

OULED MOHAMED LEMINE MOHAMED

Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de:

MAGISTERE

Option : ***Génie Electrochimique***

Thème

**Synthèse, Caractérisation et étude des comportement
électrochimique des oxydes mixtes de type
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Sr}_2\text{Fe MoO}_6$**

Soutenu le / 25 / 06 /2005

Devant le jury composé de:

Prof. L.ZEROUAL	Professeur (U.F.A.Sétif)	Président
Prof. F.NAAMOUNE	Professeur (U.F.A.Sétif)	
Examineur		
Dr. S.KERAGUEL	Maître de conférence (U.F.A.Sétif)	Examineur
Dr. A. KAHOU	Maître de conférence (U.F.A.Sétif)	Rapporteur

Sommaire

Introduction -----	1
Chapitre I : Etude bibliographique sur les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	
I- Généralités sur les oxydes mixtes -----	3
I-2- Propriétés des oxydes mixtes -----	4
I-2-1- propriétés structurales -----	4
I-2-2- propriétés électriques -----	7
I-2-3- Propriétés électrocatalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	8
I-3- Différents modes de synthèse de oxydes mixtes -----	8
I-3-1- Réaction à l'état solide -----	8
I-3-2- Méthode de coprécipitation d'hydroxydes -----	9
I-3-3- Préparation par décomposition thermique -----	9
I-3-4- Méthode cryochimique -----	10
I-3-5- Préparation par voie sol-gel -----	10
I-4- Généralités sur la réaction d'électrode à oxygène -----	12
I-4-1- Réduction de l'oxygène -----	13
I-4-2- Dégagement de l'oxygène -----	15
Chapitre II : Préparation par voie sol-gel des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et caractérisations	
II-1- Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	17
II-1-1- Par voie citrate -----	17
II-1-2- Par voie Pechini -----	18
II-2- caractérisation du précurseur organique et de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	22
II-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge du précurseur et de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	22
II-2-2- Analyse thermogravimétrique (ATG) -----	24
II-2-3- Analyse par diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	25
Chapitre III : Dispositifs expérimentaux et résultats	
III-1- Comportement électrique par spectroscopie d'impédance des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	28
III-2- Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ vis-à-vis de la réaction d'oxygène -----	31
III-3- Techniques électrochimiques d'études -----	32
III-3-1- Voltammétrie cyclique -----	32
III-3-2- Méthode potentiostatique -----	33
III-4- Comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -----	34
III-4-1- Voltammétrie cyclique -----	34
III-4-2- Méthode potentiostatique -----	39
III-4-3- Méthode galvanostatique -----	45
III-5- Application des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$ et 0.55) pour l'oxydation de l'éthylène glycol -----	48
III-5-1- Méthodes électrochimiques -----	49

III-5-1-a- Voltammétrie cyclique -----	49
III-5-1-b- Méthode potentiostatique -----	49

Chapitre VI : Préparation et caractérisation de l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

VI-1- Propriétés structurales et magnétiques des doubles perovskites -----	59
VI-2- Méthodes de synthèse de la double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ -----	61
VI-2-1-Voie citrate-----	61
VI-2-2-Voie Pechini -----	61
VI-2-3-Voie céramique-----	62
VI-3- Dosage des Fe^{2+} dans l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ par la spectroscopie UV-----	62
VI-4- Spectre RX du composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ -----	65
VI-5- Voltammétrie cyclique d'une électrode $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ -----	66
Conclusion générale -----	67
Références-----	69

Introduction

L'économie mondiale basée sur le pétrole, principal vecteur d'énergie, rencontre des difficultés croissantes depuis quelques décennies.

Indépendamment de la menace exercée par les pays producteurs sur le prix et sur l'équilibre politique de la planète, il est clair que de toute manière, la vitesse de consommation des hydrocarbures provoquera l'épuisement à moyen terme des sources d'énergie fossile.

Tous ces facteurs, liés aux problèmes d'environnement. Celles-ci sont essentiellement : nucléaire, éolienne, géothermique, solaire et chimique.

Les réactions électrochimiques de dégagement et de réduction de l'oxygène sont parmi les plus importantes puisqu'elles concernent soit les réacteurs électrochimiques (électrolyse de l'eau, électrosynthèse en milieu aqueux, traitement des eaux polluées), soit les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, piles métal-air). Malheureusement, dans les piles à combustibles, la réaction de l'oxygène est extrêmement lente, demandant une surtension élevée. De plus, la réaction de dégagement de l'oxygène limite l'efficacité de l'électrolyse de l'eau et, par conséquent, de la production électrolytique de l'hydrogène. Pour abaisser cette surtension, électrolyser ces réactions. Initialement, les électrolyseurs les plus performants étaient à base des métaux précieux et de leurs alliages, dont le coût élevé a entravé le développement industriel des procédés électrochimiques. Le but des recherches actuelles est de mettre au point des matériaux de faible coût qui, par leurs propriétés intrinsèques, peuvent accélérer le transfert électronique. Cet impératif impose de trouver les matériaux d'électrodes ayant, en plus de bonnes propriétés électrocatalytiques intrinsèques vis-à-vis de la réaction d'oxygène, une bonne activité électrique et surtout une grande surface spécifique. la catalyse a également suscité une attention particulière pour l'amélioration du domaine de la lutte contre la pollution. La présence des traces de substances organiques toxiques dans les effluents biologiques et industriels constitue un problème écologique sérieux. Plusieurs techniques d'oxydation électrochimiques sont devenues prometteuses pendant ces dernières décennies dans le domaine de l'environnement [1] et plus particulièrement dans le traitement des eaux usées [2]. Les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène sont des processus fondamentaux intervenant dans la technologie actuelle de l'élimination des matières organiques. De ce fait, les recherches tendent à élaborer des électrodes ayant une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction et l'évolution de l'oxygène. Ces matériaux sont

susceptibles de favoriser la formation de l'espèce peroxyde d'hydrogène conduisant à la minéralisation partielle ou totale des polluants. Le peroxyde d'hydrogène peut être produit à partir de la réduction de l'oxygène sous forme HO_2^- en milieu alcalin ou sous forme H_2O_2 en milieu acide [4,5].

L'objectif de notre travail est donc la synthèse par la voie-gel d'un matériau d'électrode

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et l'étude de son comportement électrochimique vis-à-vis de la réduction et du dégagement de l'oxygène. Le même matériau a été testé pour l'oxydation de l'éthylène glycol en vue d'une application comme matériau d'électrode pour l'élimination des effluents organiques.

Notre étude a été achevée par une synthèse d'une double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en vue de son application également comme matériau d'électrode à oxygène.

Chapitre I : Etude bibliographique sur les Oxydes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

I-1-Généralités sur les oxydes mixtes

les oxydes sont des phases solides et homogènes comprenant plusieurs types des cations métalliques d'état d'oxydation différents, les cations se combinent avec les ions 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 électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

-Les perovskites : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation (lanthanide), et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn, Fe,...) ; la perovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Perovski, un minéralogiste Russe.

Initialement, elle était un minéral précis, un titanate de calcium $CaTiO_3$, mais le terme perovskite désigne aujourd'hui un ensemble des composés possédant tous un même arrangement atomique, les perovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre.

Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électrocéramiques).

Notamment parce que, naturelles ou synthétiques, les perovskites ont des propriétés électriques très variées :

On connaît des perovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (conductrices de type métallique et supraconducteur).

-les spinelles : les oxydes de formule AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} (cas de $MnCoO_4$).

Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3, et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, il s'agit le plus souvent, des composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

Parmi les réactions les plus étudiées sur les oxydes mixtes métalliques, on cite :

*la production électrolytique du chlore qui a mis en évidence, il y a 35 ans, l'intérêt de l'électrocatalyse sur les oxydes mixtes.

*la réaction à oxygène :

La réaction $O_2 \rightarrow OH^-$ a des applications extrêmement importantes dans les piles à combustibles, et les cellules secondaires métal-air (Zn-air en particulier).

L'oxydation $OH^- \rightarrow O_2$ constitue la réaction limitante pour l'électrolyse de l'eau et par conséquent pour la production électrolytique de l'hydrogène. D'autres réactions telles que l'oxydation du CO_2 des hydrocarbures sont intéressantes sur certains oxydes comme $LaCoO_3$, $LaMnO_3$ et Co_3O_4 .

I-2-Propriétés des oxydes mixtes

I-2-1-Propriétés structurales

Les composés $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ appartiennent à la famille des perovskites de formule chimique générale AMO_3 . La structure idéale d'un oxyde perovskite est cubique. Celle-ci consiste en un arrangement tridimensionnel d'octaèdres d'ions "oxyde" à l'intérieur desquels se placent les cations M. Les cations A occupent les sommets de la maille comme le montre la figure 1.

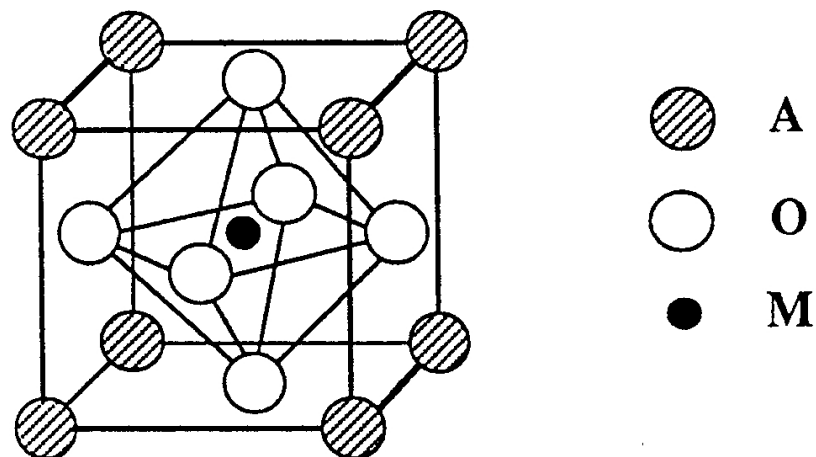


Figure 1: Empilement cubique compact d'une structure perovskite.

Cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a à $a/2$, selon les trois axes x , y , et z ; ce qui permet d'avoir l'atome M au sommet de la maille.

Le cation A peut remplacer un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca , Sr ; Ba ,...), un alcalin (K , Na ,...) ou tous autres cations de grande taille.

Le cation M , plus petit, est un métal de transition $3d$, $4d$ ou $5d$ (Co , Mo , Ta), pratiquement, tous les éléments du tableau périodique peuvent se combiner pour donner une structure perçoir, ce qui explique le très grand nombre de composés recensés [6], la somme des états de valence des cations A et B doit être égale à $+6$ pour préserver la neutralité électrique. Peu de composés perovskites présente la structure idéale cubique, la maille est en faite plus ou moins déformée par un effet Jahn-Taller (distorsion orthorhombique ou rhomboédrique, le plus souvent).

Le manganite de lanthane $LaMnO_3$ cristallise dans un système rhomboédrique, figure 2.

Les paramètres A_h , C_h , ainsi que le volume V_h de la maille hexagonale se calculent à partir des expressions suivantes :

$$1/D_{hkl}^2 = 4/3[(h^2 + h_k + K^2)/A_h^2 + I^2/C_h^2] \quad (1)$$

$$V = (3/2) \cdot A_h^2 \cdot C_h$$

Goldschmidt [7], sur la base des critères géométriques, a défini un facteur de tolérance t , permettant d'apprécier l'existence ou non de la structure. Ce facteur est donné dans l'équation suivante :

$$T = (R_a + R_0) / (2(R_b + R_0))$$

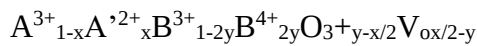
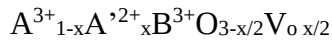
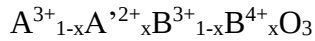
R_a et R_b désignent les rayons des cations métalliques.

R_0 : le rayon de l'ion oxyde

La structure existe si $0.75 < t < 1$, et $t=1$ quand la structure cubique est idéale. Lorsque t est inférieur à 1, mais proche de 1, la distorsion est rhomboédrique. Si t est plus petit, comme dans le cas de $PrNiO_3$, la distorsion est de type orthorhombique et d'autant plus marquée que t est plus faible.

La structure idéale des perovskites n'est stable que si les rayons cationiques R_a et R_b sont respectivement supérieurs à 0.09 et 0.051nm, le paramètre de maille, dans ce cas, est de l'ordre de 0.38-0.46nm. Cette structure peut être modifiée par la substitution partielle de A par A' ($A_{1-x}A'B'O_3$) ou de B par B' ($AB_{1-x}B'O_3$), A' et B' sont des cations bivalents. Le réseau peut se déformer en hexagonal ($Ba_{0.33}Ta_{0.67}O_3$) [8], orthorhombique [9] ou rhomboédrique [10, 11]. Les perovskites présentent souvent une non stœchiométrie de cations en position A , par contre, la non-stoechiométrie des cation B est très rare, celle des anions est

la plus courante, et provient des lacunes d'oxygène et non d'un excès, comme dans le cas de $\text{SrVO}_{3-\sigma}$, où σ peut atteindre 0.5. Yamazeo et al. [12] ont établi trois possibilités pour équilibrer la compensation des charges.



V_0 désigne une lacune anionique, cette composition se fait donc soit par la présence d'ions B tétravalents, soit par la formation des lacunes d'oxygène [13], comme l'illustrent ces formules chimiques.

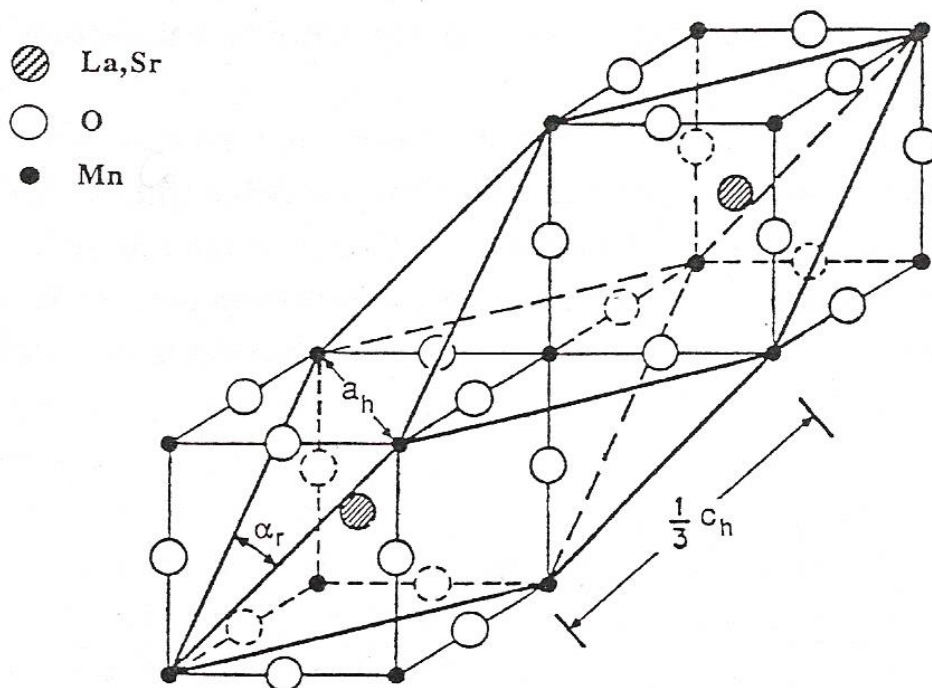


Figure 2 : Maille rhomboédrique des perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

I-2-2-Propriétés électriques

L'existence du couple redox (Mn^{3+} , Mn^{4+}) dans $LaMnO_3$ est responsable de la conduction électrique dans ce composé par saut des trous d'électrons entre les sites Mn^{3+} et sites Mn^{4+} .

Sous certaines conditions de préparation, l'électroneutralité peut être assurée simultanément par la présence des cations Mn^{4+} et la création des lacunes d'oxygène. À haute température, ces matériaux peuvent alors avoir une conductivité ionique par ions oxydes comparable à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium [14], celle-ci s'ajoute à leur conductivité électrique élevée. Cette conduction mixte est très importante pour l'utilisation de ces matériaux comme électrode à oxygène à haute température.

L'augmentation de la conductivité électrique avec x a été interprétée par l'accroissement du degré de recouvrement des orbitales des ions manganèse et ions oxyde, lié à l'évolution des paramètres cristallins de la maille.

Cette étude a conduit à des importantes constatations :

Lorsque le taux de dopage x augmente, c'est-à-dire, lorsque le taux de Mn^{4+} augmente, les distances Mn-Mn diminuent et l'angle Mn-O-Mn s'approche de 180° (c'est-à-dire : les cations Mn-O-Mn tendent à s'aligner). Ces deux facteurs favorisent le recouvrement des orbitales des ions manganèse et oxydes, et facilite l'échange électronique. Ce phénomène est à l'origine de l'augmentation de la conductivité électrique de ces matériaux avec le taux de substitution x .

Différents auteurs ont montré que les oxydes perovskites AMO_3 à l'état pur ont une très faible conductivité électrique à la température ambiante, la conductivité du manganite de lanthane pur est inférieure à $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ [11]. Cette conductivité électrique peut augmenter d'une manière considérable lorsque les éléments alcalinoterreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) sont substitués à La^{3+} dans $LaMnO_3$ [11,16]. En effet, le défaut de charge dû à l'introduction des x cations bivalents Sr^{2+} doit être compensé par l'oxydation de x cation Mn^{3+} en Mn^{4+} .

I-2-3-Propriétés électrocatalytiques des oxydes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Récemment, les oxydes dopés $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ont attiré une attention particulière pour leur activité catalytique excellente. Ils catalysent plusieurs réactions très importantes dont on cite les plus importantes :

- la réduction de l'oxyde nitrique en gaz N_2 [17, 18]

- l'oxydation de monoxyde de carbone et des hydrocarbures en dioxyde de carbone [19, 20]

Les perovskites ont été également utilisés comme catalyseurs, pour les réactions de réduction et d'hydrotraitement de différentes fractions des huiles [21], la réduction de SO_2 [22],

l'hydrogénation et l'hydrogénolyse des hydrocarbures [23], et pour l'oxydation de l'ammoniaque [24].

Une grande partie des études a été également consacrée aux propriétés catalytiques de ces matériaux comme électrodes à oxygène. Il n'est pas dans notre attention de faire une étude bibliographique détaillée concernant le mécanisme réactionnel des réactions de dégagement et de réduction de l'oxygène, mais d'exposer l'essentiel d'une revue bibliographique relative à ces réactions sur ces matériaux d'oxydes mixtes que nous avons utilisés.

I-3-Différents modes de synthèse des oxydes mixtes

Il est généralement admis que la réactivité d'un matériau dépend de sa méthode de préparation. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes et, nous résumons dans ce qui suit les méthodes les plus utilisées. On précise pour chacune les conditions opératoires et on montre ces avantages et ces inconvénients.

I-3-1-Réaction a l'état solide

C'est une méthode de préparation classique, et très utilisée dans l'industrie [25, 26].

L'oxyde de lanthane et les carbonates de manganèse et de strontium purs sont pesés en proportion adéquate ; pour homogénéiser le mélange, les réactifs sont mis en suspension dans le n-hexane puis la solution est agitée.

Le mélange, filtré à l'aide d'une trempe à eau, est calciné à 1200°C, sous air dans des nacelles en platine pendant 20 heures. Ce traitement l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide permet d'obtenir un corps homogène. Après broyage, les poudres obtenues sont mises sous formes de pastilles cylindriques par pressage à froid dans un moule métallique à double effet sous une pression de 2 t/cm². Ces pastilles sont ensuite frittées à 1500°C pendant 2 heures, présentent une bonne tenue mécanique. Les surfaces spécifiques obtenues sont très faibles et par conséquent, cette méthode n'est pas intéressante pour préparer des électrocatalyseurs [27].

I-3-2- Méthode de co-précipitation des hydroxydes

Cette méthode consiste à utiliser des solutions de nitrates de métaux ajoutés à une solution de KOH [28, 29], 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 des vrais oxydes mixtes. Cette méthode a été employée couramment pour la préparation des oxydes mixtes par précipitation d'oxalates. Elle est aussi simple à celle des hydroxydes, mais on utilise une solution d'oxalate d'ammonium. Le principal mérite de cette méthode est que le mélange de cations est très intime au cours de la précipitation. La substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire.

I-3-3- Préparation par décomposition thermique

La méthode usuelle de préparation consiste en la décomposition thermique de nitrates, ou d'autres composés comme les hydroxydes, les carbonates ou les oxalates des métaux que l'on dissout en proportion convenable dans un solvant (solution aqueuse acidifiée, alcool). On chauffe à 120°C jusqu'à élimination du solvant, puis on augmente la température jusqu'à décomposition du résidu de nitrates solides. Le mélange obtenu est en suite soumis à un traitement thermique à une température choisie en fonction du diagramme de phase [30].

Les sels métalliques mis dans le solvant sont également déposés soit par peinture sur les supports métalliques, soit par trempage de ces derniers directement dans les solutions de réactifs. Le solvant est évaporé à basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$) et l'on possède à un traitement thermique à une plus grande température ($T < 900^{\circ}\text{C}$) pour former l'oxyde.

I-3-4- Méthode cryochimique

Dans cette méthode, dite "freez-drying" en anglais, un brouillard de solution aqueuse de sels métalliques est projeté sur l'azote liquide ; ce qui conduit à la formation des petites gouttes solides qui sont ensuite déshydratées sous vide. Les poudres résultantes sont alors traitées aux températures désirées. Cette méthode conduit à un mélange uniforme des oxydes de très mauvaise cristallinité et par conséquent difficile à caractériser. Les surfaces spécifiques des poudres sont relativement grandes par rapport à celles obtenues par les autres méthodes, mais les oxydes sont peu stables.

I-3-5- Préparation par voie sol-gel

Le mot sol gel est composé de sol qui veut dire une suspension des particules colloïdales dans un liquide, le mot gel signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (solution concentrée), ou un polymère. Les

méthodes sol gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel de précurseur de l'oxyde à préparer.

La méthode sol-gel présente des nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions. Elle permet :

- une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation,

Avec dégagement de HNO_3 .

- une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.

- la formation des cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

Nous résumons dans ce qui suit deux méthodes sol-gel que nous avons utilisé à savoir la méthode "citrate" et la méthode "Péchine".

a- voie citrate

Dans cette méthode, l'acide citrique monohydrate et les nitrates des métaux sont dans un premier temps dissous dans l'eau distille pour produire un précipité de citrate amorphe. L'eau de la solution est évaporée *su vide* à 70°C [31], dans un ballon en rotation jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide visqueux. Ce liquide est placé dans une étuve sous vide à 70°C pendant 12 heures, pour éliminer l'eau résiduelle et obtenir le précurseur amorphe désiré. Ce produit est ensuite calciné entre 650 et 750°C selon la composition x de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, comme le montre le tableau ci-dessous [3].

Composé	T= 200°C	T= 550°C	T= 600°C	T= 650°C	T= 800°C
LaMnO_3	Am	am	am	p	P
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	am	$\text{P}+\text{SrCO}_3$	$\text{P}+\text{SrCO}_3$	P

Tableau 1: Ttemperature de traitement des différentes compositions de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Am= amorphe, p= perovskites

Le précurseur résultant de ce mode de synthèse avait la couleur jaune et l'oxyde avait une couleur noire.

b- voie Péchini

La voie Péchini est une voie qui consiste à substituer l'eau par l'éthylène glycol $C_2H_6O_2$ comme solvant. Dans ce mode de synthèse, on dissout l'acide citrique $C_6H_8O_7$ et les nitrates des métaux dans l'éthylène glycol, en respectant les rapports molaires suivants [6,32].

N moles d'acide citrique/ n moles de l'éthylène glycol=1/4, et $\sum \text{eq.g des nitrates métaux/eq.g de l'acide citrique}$ =1/2.8 [33].

Où eq.g : est l'équivalent gramme

Tout d'abord, l'acide citrique est dissout dans l'éthylène glycol. La solution homogène est obtenue après un chauffage à 90°C pendant 30 minutes sous agitation, on obtient une solution homogène. On ajoute en suite à la solution précédente des quantités précises de nitrates de strontium, de manganèse, et de nitrates de lanthane. La solution résultante est chauffée sous ébullition à 140°C jusqu'à l'obtention d'une solution jaune. Un gel visqueux est obtenu par évaporation sous vide à une température de 200°C pendant 2 heures pour éliminer les dernières traces de l'éthylène glycol et obtenir le précurseur désiré.

Le gel obtenu sera calciné à 750°C pendant 6 heures pour obtenir $LaMnO_3$ mais avec le dopage, la température doit atteindre 800°C pour éviter la formation des produits secondaires : $SrMnO_2$, $SrCO_3$, SrO_2 [34].

I-4-Généralités sur les réactions d'électrode à oxygène

L'augmentation des vitesses des réactions électrochimiques par la modification des propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrode est un aspect essentiel de l'électrocatalyse.

Il implique l'influence du matériau sur la cinétique d'une réaction c'est-à-dire sur les liaisons formées par les réactifs et les intermédiaires avec la surface de l'électrode. En effet, l'électrocatalyse peut être défini comme une catalyse hétérogène par le matériau d'électrode et par les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode électrolyte [35].

Le mécanisme réactionnel global et le processus de transport de matière, dont la vitesse en solution est augmentée par agitation ou circulation de l'électrolyte, et le processus inter facial (adsorption, transfert de charge), dont la vitesse peut être augmenter par l'accroissement de la surface de contact (électrode poreuse) ou par le choix du matériau catalytique constituant l'électrode.

L'électrocatalyse s'est surtout développée grâce aux études concernant soit la conversion d'énergie électrique en énergie chimique (électrolyse de l'eau, électrosynthèse, ...etc.), soit la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique au sein des générateurs électrochimiques (piles à combustibles en particulier). Parmi les problèmes les plus ardues de l'électrocatalyse se trouvent la réduction et le dégagement de l'oxygène à basses températures et aux températures modérées en solutions aqueuses. Malgré les efforts consentis depuis plus d'un siècle pour identifier des catalyseurs efficaces des réactions d'oxygène, la surtension d'activation reste aux environs de -0.3 à -0.45V pour le processus de réduction aux densités de courant usuelles, même pour le platine dispersé, qui est considéré comme le plus efficace.

Des surtensions similaires ont été observées pour le dégagement d'oxygène, y compris avec les perovskites [36] qui sont les catalyseurs les plus efficaces pour la réaction anodique. Due à la grande différence de tension entre la réduction et le dégagement d'oxygène. Les conditions de tensions de surface pour ces réactions sont très différentes et il est peu probable de trouver un catalyseur qui soit aussi performant pour les deux processus [37].

Des cathodes consommatrices d'oxygène sont utilisées dans les piles à combustibles et les piles métal-air.

I-4-1-Réduction de l'oxygène

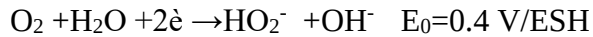
Le mécanisme de réduction de la molécule O₂ en H₂O (milieu acide) ou en OH⁻ (milieu alcalin) emprunte deux voies parallèles, l'une directe à 4 électrons, l'autre indirecte à deux étapes biélectroniques. Du point de vue énergétique, l'objectif visé est d'obtenir la plus grande efficacité dans la réduction d'oxygène par la voie à 4 électrons, cette réaction est thermodynamiquement favorable mais cinétiquement défavorable.

Il a été établi que l'électroréduction de l'oxygène en milieu alcalin se produit par deux mécanismes [38].

-la réduction directe de l'oxygène en OH⁻ par voie à 4 électrons selon :



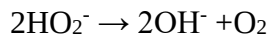
-bien une réduction indirecte par voie à 2 électrons avec formation des ions peroxydes comme intermédiaires stables selon:



L'intermédiaire peroxyde peut se produire électrochimiquement:



Ou se décomposer en surface de l'électrode selon:



Ou bien diffuser au sein de la solution [39].

L'orientation vers une réduction à 2 ou à électrons ne dépend que du mode d'adsorption de O_2 sur la surface de l'oxyde. Ces modes d'adsorption ont été décrits par trois modèles :

1-Modèle pont :

Chaque demi -liaison, de la double liaison $\text{O}=\text{O}$, relie l'atome d'oxygène à un atome du métal de transition, la formation d'un pont dépend de l'espace de l'emplacement disponible entre les cations métalliques superficiels de l'oxyde [40].

.

Dans ce model propose, l'interaction est assurée par les orbitales sp ; de chaque atome d'oxygène et les orbitales D_{xz} et D_{yz} des cations du métal de transition.

2-Modèle de Griffiths :

Une interaction latérale entre la molécule d'oxygène et un site actif du métal de transition M de l'oxygène [41].

.

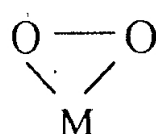
Les orbitales liantes et antiliantes de l'oxygène s'intégrissent simultanément avec les orbitales D_z^2 vide et avec les niveaux D_{xz} et D_{yz} du métal de transition partiellement remplis.

Ces interactions assurent un transfert partiel d'électrons vers l'oxygène adsorbé, et entraînent un allongement de la liaison O-O, et par suite un affaiblissement de son énergie de liaison ($E_{O_2}=118\text{Kcal/mole}$).

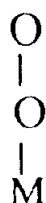
3-Modèle de Pauling :

Il s'agit d'interaction des orbitales sp. De la molécule d'oxygène et les orbitales D_{z^2} du métal de transition, ce modèle d'adsorption donne un caractère dipolaire à la molécule d'oxygène adsorbée [42].

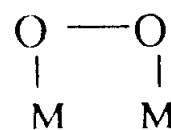
Les fortes liaisons entre les orbitales du métal et celles de O_2 affaiblissent la liaison O-O en provoquant une augmentation de sa longueur. Pour l'électroréduction de l'oxygène en OH^- nécessitant la rupture de cette liaison. On admet que les modes d'adsorption 1 et 2 favorisent la voie directe à 4 électrons, alors qu'au contraire, le mode 3 favorise les deux voies à 2 et à 4 électrons.



Griffith
(Side-on)



Pauling
(End-on)



Pont
(Bridge)

Figure 3: Modes d'adsorption de la molécule d'oxygène en surface d'électrodes.

I-4-2-Dégagement de l'oxygène

Les perovskites $AA'BO_3$ ($A=La, Nd, B=Co, Mn, Ni, A'=Sr, Ca, Ba$) constituent une famille d'oxydes mixtes qui représentent des bonnes propriétés électrocatalytiques pour les réactions de dégagement et de réduction de l'oxygène.

Matsumoto et al. [43] ont réalisé des études systématiques sur une série des oxydes de différents métaux de transition (Mn, Co, Fe, Cr, Ni). Les résultats de ces travaux démontrent

le rôle principal, en tant que site actif pour l'adsorption des ions OH^- , que joue le métal de transition dans l'électroréactivité de l'électrode vis à vis du dégagement de l'oxygène, en tenant compte de la configuration électronique des orbitales d des métaux de transition.

Bockris et al. [44] ont montré que les interactions possibles entre le métal de transition et la surface de l'oxyde et les espèces OH^- se font par recouvrement axial entre l'orbitale D_{z^2} et l'orbitale ($2 P_z + 1 S$) de OH^- pour former une liaison σ (orbitales liantes et antiliantes). En même temps les orbitales D_{xz} et D_{yz} se recouvrent latéralement avec les orbitales $2 P_x$ et $2 P_y$ de l'atome d'oxygène de OH^- pour donner une liaison π dont la contribution à la liaison M-OH est négligeable. Les résultats expérimentaux relatifs au dégagement de l'oxygène sur les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$), publiés par les mêmes auteurs [32] montrent une variation linéaire en fonction du taux de substitution (x variant entre 0 et 0.4), et des courants d'ordre de grandeur relativement plus grand, sont obtenus pour les cobaltites.

Ces performances ont été attribuées aux forces d'interaction faibles du cobalt avec l'oxygène adsorbé. L'augmentation du courant anodique avec le taux de substitution x a été observée.

La réaction du dégagement de l'oxygène comporte plusieurs intermédiaires d'énergie élevée qui dépendent de la nature des sites actifs, de la surface, et de la non-stoechiométrie du matériau d'électrode (O^-_{ads} , O_{ads} , $\text{O}_2^-_{\text{ads}}$, $\text{HO}_2^-_{\text{ads}}$, ..etc.) [45]. Le bilan global de la réaction du dégagement de l'oxygène en milieu alcalin est [46, 47] :



Chapitre II : Préparation par voie sol-gel des oxydes

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et caractérisation

II-1-Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

II-1-1-Par voie citrate

Nous avons utilisé l'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, qui conduit à l'obtention du précurseur amorphe gélatineux nitro-citrate déjà utilisé pour la synthèse de : Mn_2O_3 , LaMnO_3 , et SrMnO_3 [48]. Nous avons dissous dans un volume de 10 mL d'eau bidistillée des quantités de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.01$ mole) et de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.01$ mole). La quantité de l'acide citrique hydraté est d'une mole de fonction acide par mole de l'ensemble des métaux, le rapport R est par définition égale à :

$$R = \frac{\sum \text{eq.g nitrates des métaux}}{\text{eq.g acide citrique}} = R \quad \text{Où eq.g} = n / \text{valence}$$

Le choix de $R=1$ est basé sur les résultats des travaux de Berlioux [49], en préparant l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$, par décomposition thermique d'une solution de mélange des nitrates et d'acide citrique déposé sur un substrat de Nickel. Il a montré que la meilleure activité électrocatalytique des couches vis à vis du dégagement de l'oxygène est obtenu pour un rapport R égal à 1.

Afin de s'en débarrasser de l'eau résiduelle, le gel ayant une couleur marron est placé dans une étuve pendant 12 heures à 70°C . Le précurseur obtenu est en suite broyé, calciné à 650°C sous air pour LaMnO_3 et à 750°C pour les précurseurs de

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Nous avons fait les calculs des masses de réactifs, pour les composés

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et nous avons rassemblé les nombres de moles correspondants dans le tableau 2.

Oxyde	nMn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	nLa(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	nSr(NO ₃) ₂	nC ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Eq.g C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Eq.g Des métaux	R
LaMnO ₃	0.01	0.01	0	0.025	0.0083	0.0083	1
La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.0093	0.0046	0.0046	0.025	0.0083	0.0083	1
La _{0.45} Sr _{0.55} MnO ₃	0.014	0.0063	0.0077	0.043	0.014	0.014	1
La _{0.4} Sr _{0.6} MnO ₃	0.023	0.0092	0.0138	0.064	0.021	0.021	1

Tableau 2 : Nombre de moles des réactifs utilisés au cours de la synthèse par voie citrate des oxydes La_{1-x}Sr_xMnO₃.

II-1-2-Par voie Pechini

Nous avons utilisé une quantité de 0.044 moles de l'acide citrique monohydraté, que nous avons dissous dans un volume d'éthylène glycol de 9.95 ml [33]. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 30 minutes sous agitation, la solution résultante était rouge. Des quantités de La (NO₃)₃.6H₂O et de Mn (NO₃)₂.6H₂O de masses respectives de 2.75 mg et 1.82 mg ont été ajoutées à la solution homogène précédente. Cette dernière est chauffée à 120°C sous agitation pendant 2 heures, puis séchée à 180°C pendant 4 heures pour éliminer les dernières traces de l'éthylène glycol. Le précurseur obtenu avait une couleur marron. Ce dernier est broyé avant d'être calciné à 750°C sous air pour obtenir une poudre noire très fine. Le procédé de synthèse par la voie Pechini peut être résumé comme suit :

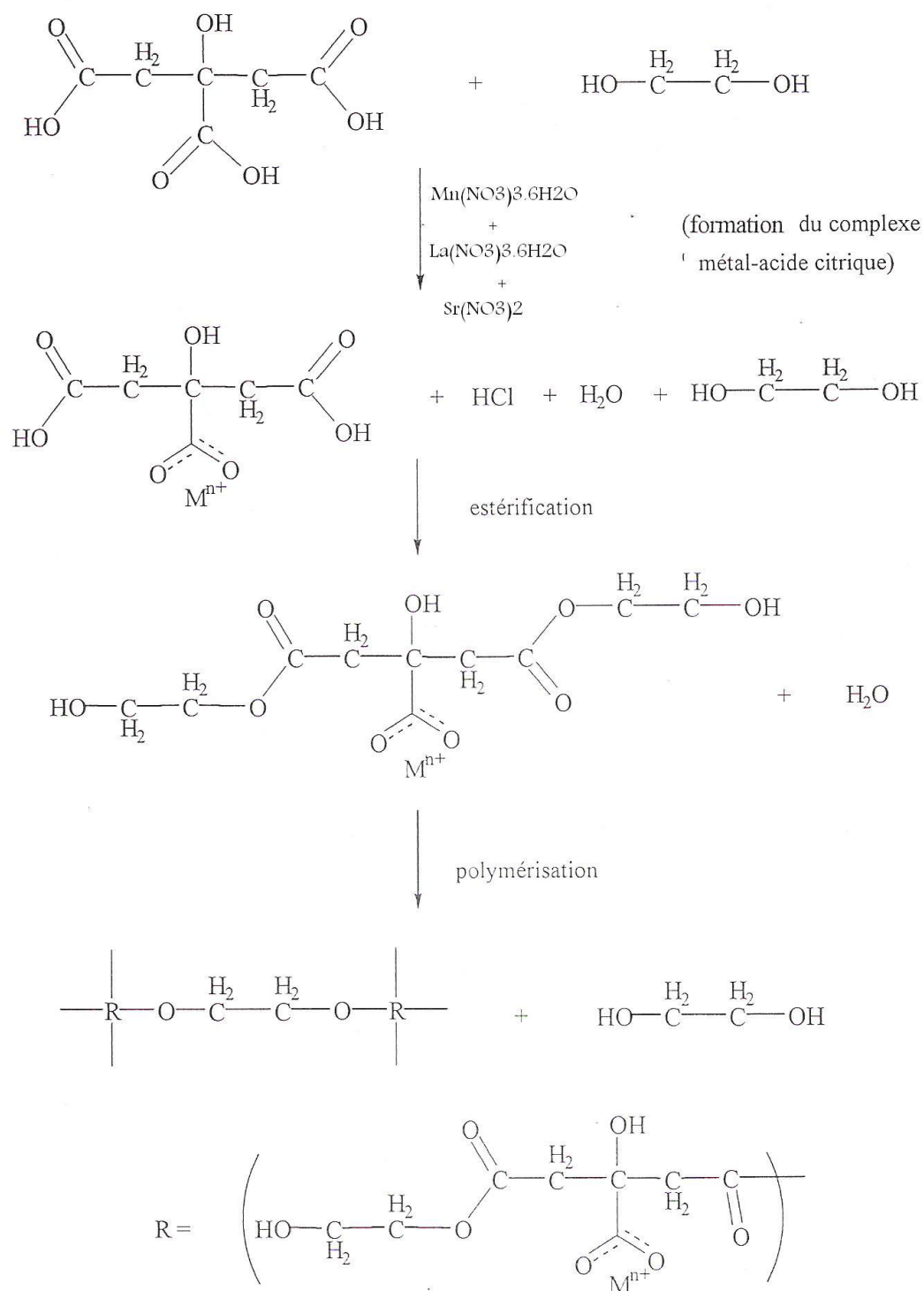


Figure 4 : La procédure de synthèse de l'oxyde LaMnO_3 par la voie Péchini [50].

Nous avons rassemblé les nombres de moles correspondants à chaque réactif impliqué dans la synthèse de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Tableau 3).

Oxyde	$\text{nLa}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{nSr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{nMn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Eq.g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Eq.g Des métaux	R
LaMnO_3	0.034	-----	0.034	0.0793	0.0283	0.35
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.034	0.034	0.068	0.1745	0.0623	0.35
$\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$	0.034	0.0415	0.0755	0.1955	0.0698	0.35
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$	0.034	0.051	0.085	0.2221	0.0793	0.35

Tableau 3 : Nombre de moles des réactifs utilisés au cours de la synthèse par voie Pechini des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Les étapes conduisant à la formation du précurseur organique peuvent être décrits selon [50] comme suit :

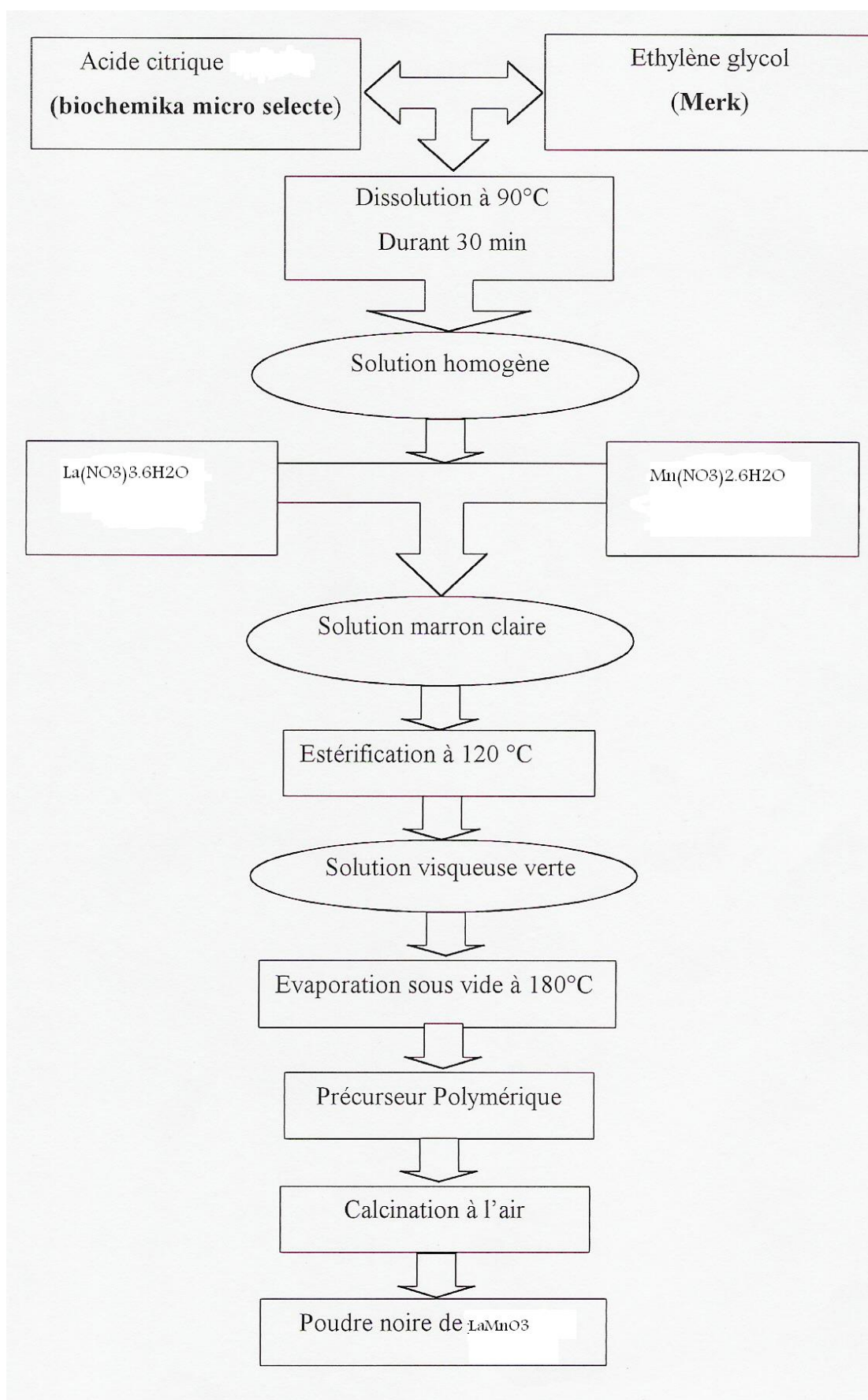


Figure 5 : Schéma réactionnel de formation du précurseur organique.

II-2- Caractérisation du précurseur organique et de l'oxyde

LaMnO₃

II-2-1-Analyse par spectroscopie infrarouge du précurseur et de l'oxyde

LaMnO₃

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion par l'échantillon, des radiations électromagnétiques

Dont la longueur d'onde est comprise entre 10000 et 50 cm⁻¹.

Cette méthode permet de donner des renseignements sur des particularités des structures, puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les spectres infrarouges en transmission du gel précurseur organique, obtenus par voie citrate et de l'oxyde, sont donnés dans les figures 6 et 7. Le spectre 6 présente plusieurs bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont:

- une bande large et intensive, située à 3446.31 cm⁻¹, correspond aux vibrations des liaisons O-H de l'eau dans le gel.
- des bandes qui apparaissent à 2374 et 2338 cm⁻¹, sont caractéristiques du bioxyde de carbone de l'air.
- une bande, qui apparaît à 1653.82 cm⁻¹, caractérise l'ion carboxylate de l'acide citrique libre ou de son radical (citrate).
- une bande, qui apparaît à environ 1375 cm⁻¹ caractérise la présence des ions nitrates NO₃⁻ dans le gel.
- une bande large et moins intense à 550 cm⁻¹ peut correspondre à la vibration d'élongation de la liaison (Mn-O).

Le spectre infrarouge relatif à l'oxyde LaMnO₃, obtenu après calcination du gel à 650°C/6h, est représenté sur la figure 7. Le traitement thermique conduit à un spectre plus simple. Les bandes liées à l'acide citrique (ou son radical) ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparu, montrant ainsi l'évaporation et la décomposition de ces composés. La bande intense observée à 612.25 cm⁻¹, est attribuée à la vibration de la liaison Mn-O de la perovskite LaMnO₃.

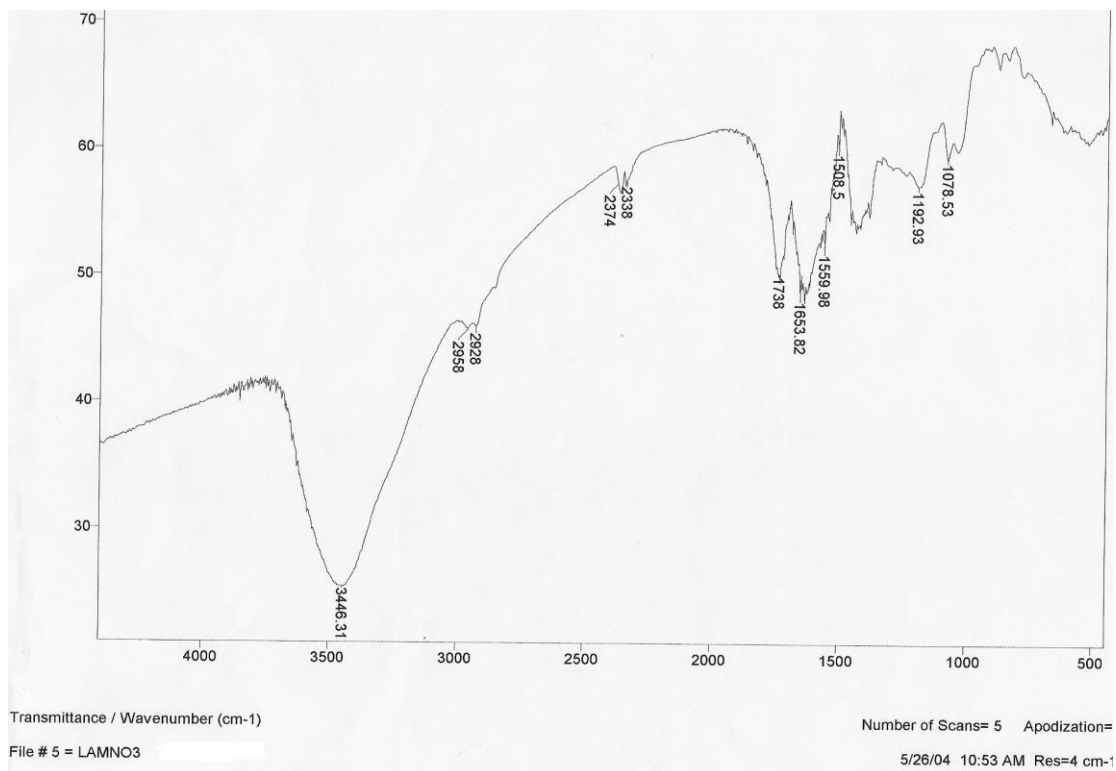


Figure 6 : Spectre infrarouge du précurseur organique de LaMnO_3 (voie citrate).

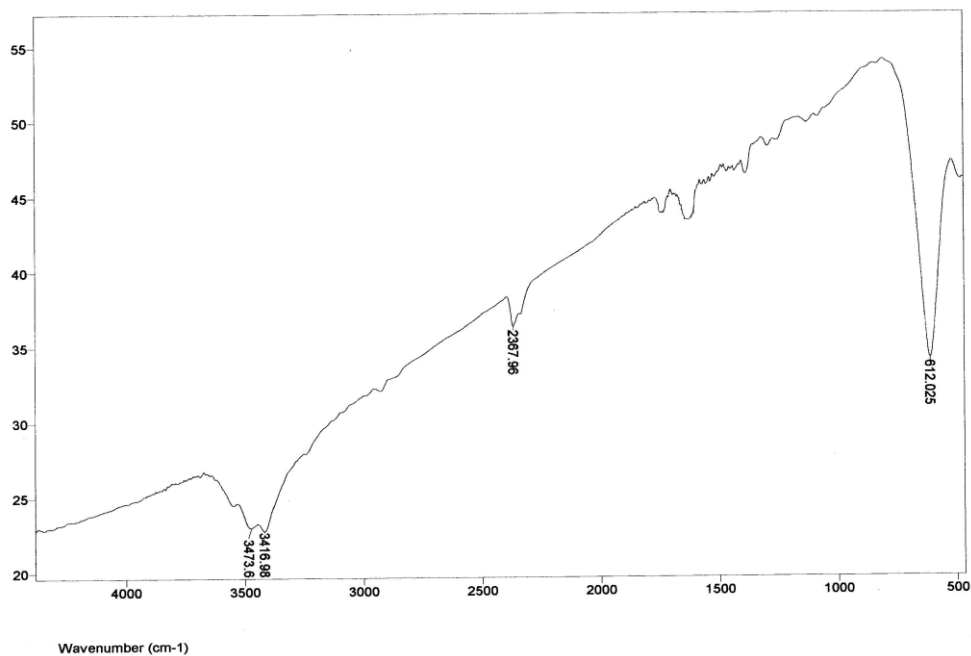


Figure 7 : Spectre infrarouge de l'oxyde LaMnO_3 (voie citrate).

II-2-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique qui consiste à enregistrer les pertes de masses de l'échantillon (solide ou liquide), en fonction de la température ou du temps.

Dans le but d'estimer ultérieurement la température de calcination, permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de LaMnO_3 a été analysé par thermogravimétrie. Nous avons utilisé un thermo-analyseur SETARAM type TGA51H, sous flux d'Ar et pression atmosphérique. Le précurseur broyé est mis dans une nacelle en platine puis dans un four. L'appareil permet au cours du chauffage, l'enregistrement de la courbe de perte de masse Δm , en fonction de la température. L'analyse est effectuée dans la plage de température allant de l'ambiante jusqu'à une température de 950 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. La courbe obtenue est représentée sur la figure 6. La masse du précurseur de LaMnO_3 a été pesée avant et après le test thermique. La masse initiale m_i est de 5.8 mg, et la masse finale m_f est de 0.8 mg. La courbe expérimentale montre une perte de masse très importante, calculée en pourcentage par rapport à la masse initiale.

$$(\Delta m/m_i).100 = (5.8-0.8/5.8).100=0.86, \text{ ce qui donne une perte de } 86\%$$

La courbe ATG peut être partagée en trois parties :

- une partie comprise entre 30 et 400 °C, celle-ci représente une perte de masse très importante, de l'ordre de 55.17 %. Celle-ci peut être due, selon ANDERSON et SALE [51], à l'évaporation des eaux, et au dégagement de CO_2 provenant d'une décomposition partielle de la chaîne de l'acide citrique.

- une deuxième partie qui représente une perte de 31.3 %, comprise entre 400 et 630 °C, peut être attribuée à la décomposition des citrates, et des nitrates.

On remarque que chaque perte en masse, et accompagné par l'apparition d'un pic endothermique, sur la courbe ATD. Ces courbes endothermiques indiquent qu'il s'agit bien des réactions de décomposition et d'évaporation.

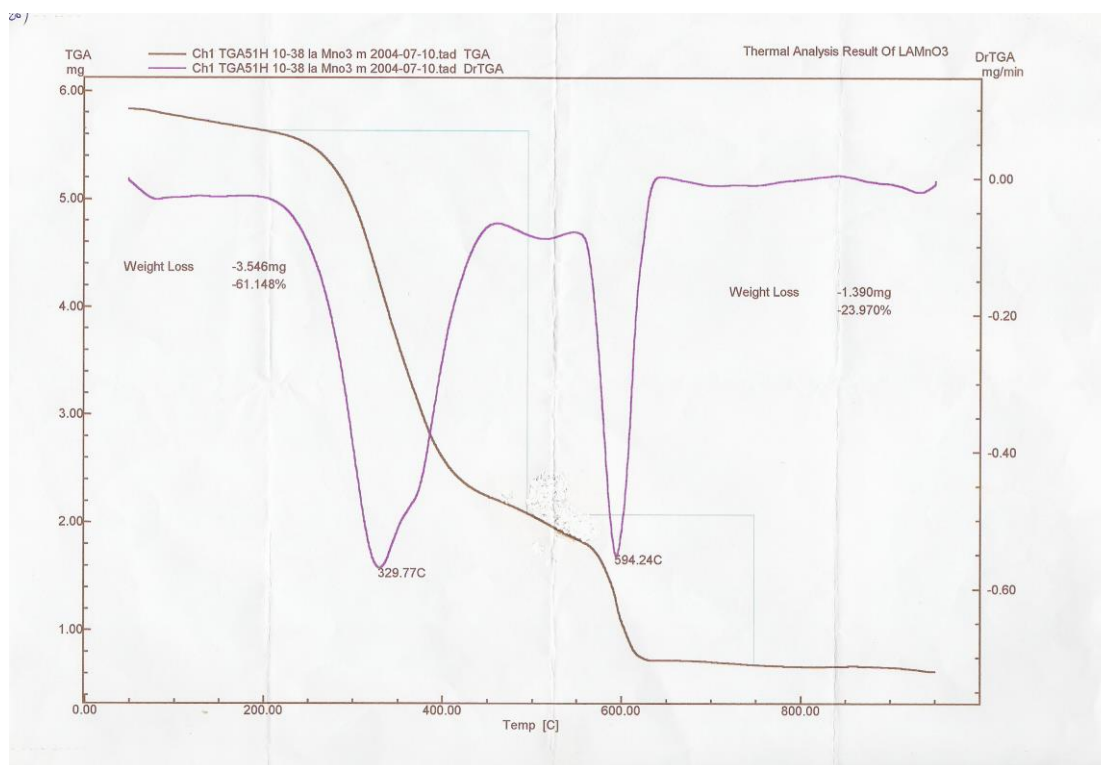


Figure 8: Courbe de thermogravimétrie du précurseur de LaMnO_3 (voie citrate).

II-2-3-Analyse par diffraction des rayon X de l'oxyde LaMnO_3

L'emploi de la diffraction rayons X pour la détermination de la structure des molécules, des composés cristallins présente un intérêt particulier pour l'étude de l'état solide. Les radiations électromagnétiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angstrom, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques dans la matière à l'état condensé. Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et a enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires de première couche de l'échantillons.

Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré. Lorsque la différence de marche représentée par un trajet ABC est un multiple entier de la longueur d'onde (Figure 9), la loi de Bragg en est vérifiée.

$$ABC = 2.d.\sin \theta = n\lambda$$

d : distance réticulaire

θ : angle de rayon incident ou diffracté

λ : longueur d'onde

n : nombre entier

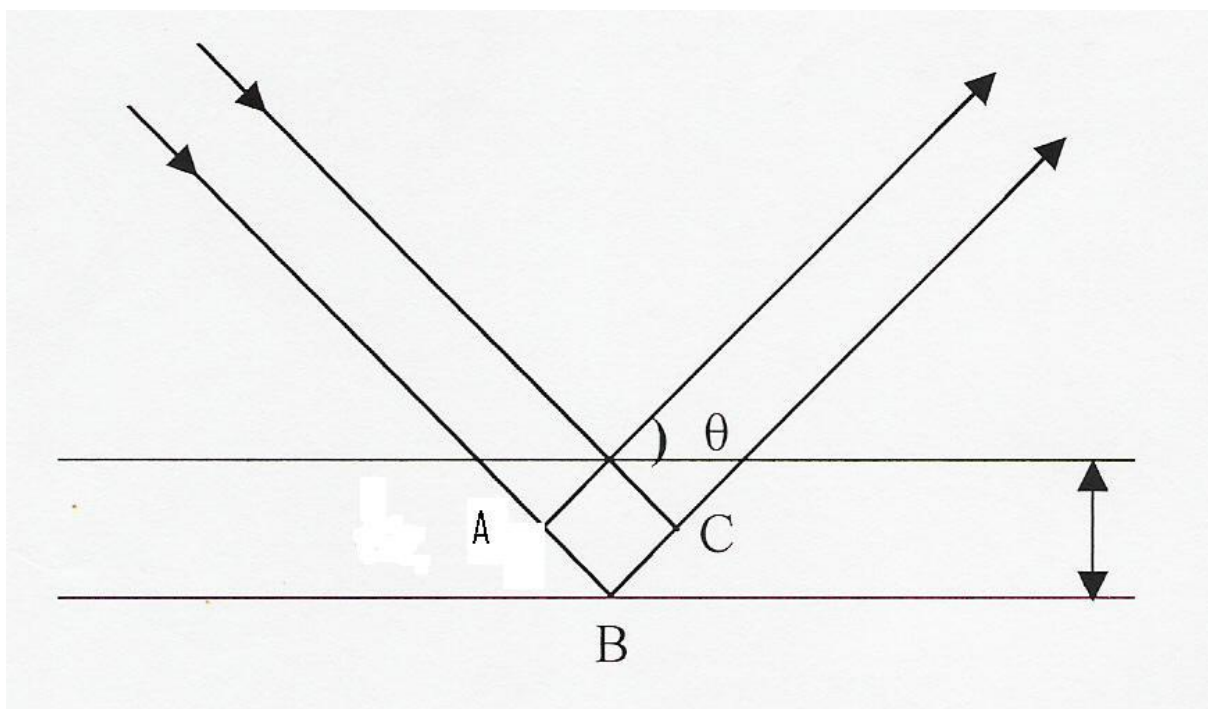


Figure 9: Diffraction des rayons X par un composé cristallin.

Les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un rayonnement utilisant une anticathode en Co dont la longueur d'onde est de 1.78892 Å. Les spectres obtenus sur l'échantillon non dopé (LaMnO_3) par les 2 voies (citrate et Pécini), sont représentés dans les figures 10 et 11.

Ces spectres sont semblables à ceux déjà donnés dans la littérature [52], pour le composé sur-stoechiométrique $\text{LaMnO}_{3.15}$ de structure hexagonale-rhomédrique.

Les échantillons que nous avons préparés ont donc la formule $\text{LaMnO}_{3.15}$.

En effet, l'oxyde stœchiométrique ne peut être obtenu que par synthèse sous très faible pression d'oxygène, et/ou à hautes températures de calcination [53].

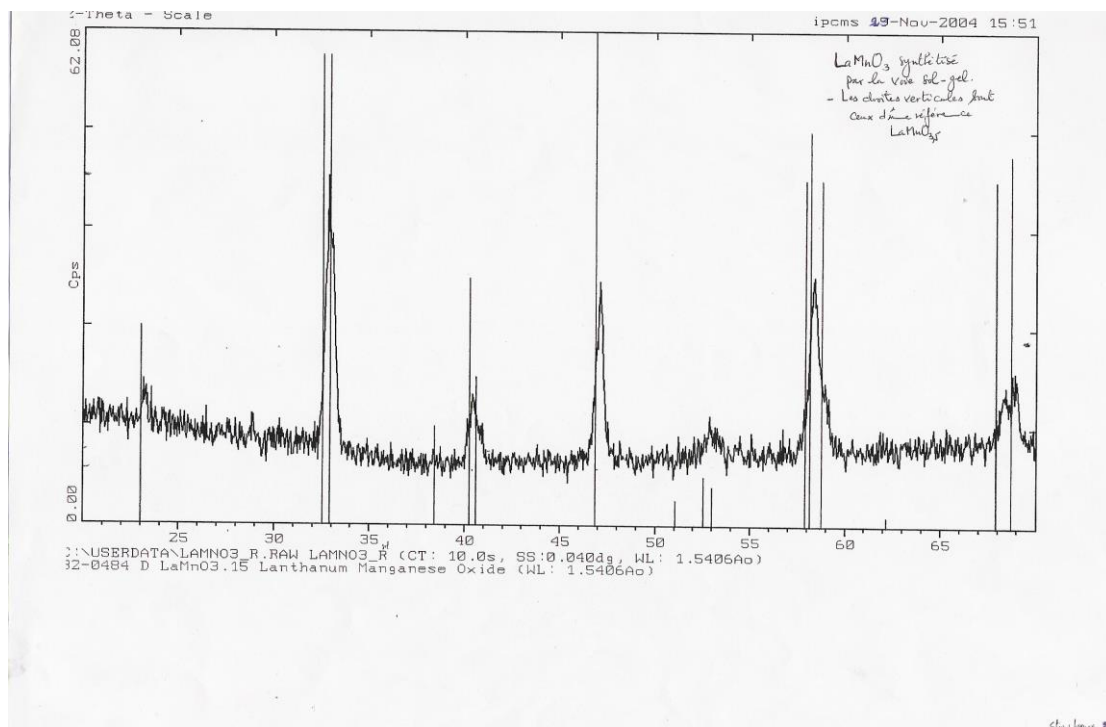


Figure 10 : Spectre de diffraction RX de l'oxyde LaMnO_3 , calciné à $650^\circ\text{C}/6\text{h}$ et préparé par voie citrate.

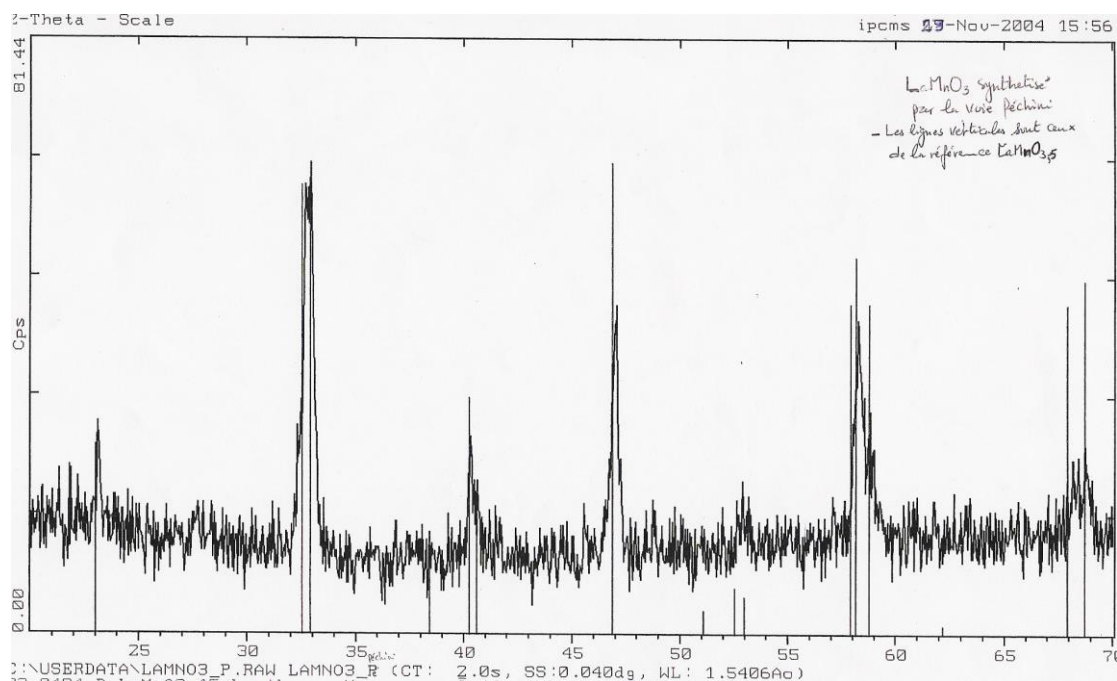


Figure 11: Spectre de diffraction RX de l'oxyde LaMnO_3 , calciné à $750^\circ\text{C}/6\text{h}$ et préparé par voie Pechini.

Chapitre III : Dispositifs expérimentaux et résultats

III-1- Comportement électrique par spectroscopie d'impédance des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Le manganite de lanthane pur et stoechiométrique LaMnO_3 , préparé par réaction à l'état solide, est très peu conducteur $\sigma < 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, à la température ambiante [15]. Lorsque l'oxyde est sur stoechiométrique en oxygène $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, le manganèse trivalent s'oxyde facilement en manganèse tétravalent pour assurer l'électroneutralité dans le matériau.

La présence de ce couple redox assure le processus de conduction par saut d'électrons entre les sites Mn^{3+} et Mn^{4+} .

Par ailleurs, une étude menée à hautes températures par Yamamoto et al [54], sur LaMnO_3 légèrement sur stoechiométrique en oxygène, montre que l'activité électrocatalytique est intimement liée à cette conductivité ; c'est-à-dire que lorsque la conductivité électrique augmente, l'activité augmente également.

Les mesures de la conductivité électrique σ de l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, (avec $x=0, 0.5, 0.55$ et 0.6), préparés par les deux méthodes à savoir la méthode Péchini et la méthode citrate, ont été effectuées par spectroscopie d'impédance au moyen d'un impédancemètre de marque HP 4192A, sur une cellule à deux électrodes. Le matériau des électrodes est une pastille cylindrique de diamètre égal à 1 cm, obtenue par compactage d'une masse de 0.2 g sous pression de 7 tonnes pendant 5 minutes. Les deux faces de la pastille sont recouvertes avec du poly-isobutylène graphité. La pastille est ensuite introduite entre deux plaques de Cuivre.

La conductivité électrique est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\sigma = (l/S) \cdot 1/R$$

Où S : présente la section de la pastille ($S= 0.785 \text{ cm}^2$)

l : épaisseur de la pastille ($l=0.1 \text{ cm}$)

R : résistance ohmique de la pastille évaluée par le point d'intersection du diagramme de Nyquist avec l'axe des réels.

Nous avons effectué des diagrammes d'impédance pour chaque composition d'électrode.

La figure 12 montre l'exemple d'un diagramme d'impédance relatif à l'électrode LaMnO_3 préparée par voie citrate.

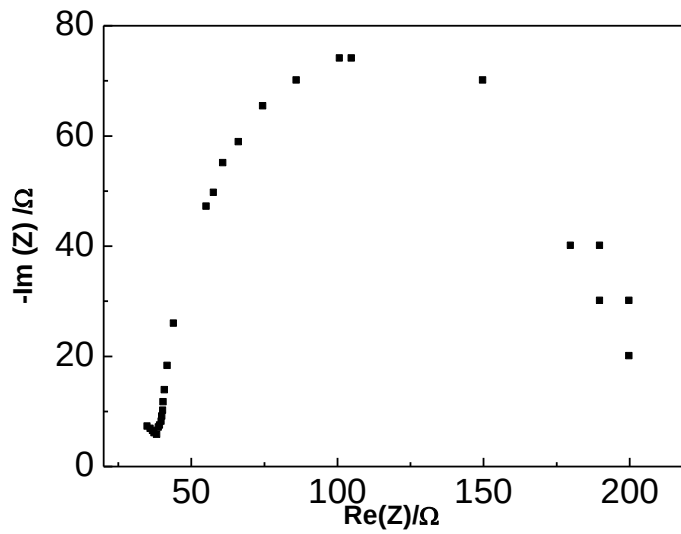


Figure 12: Courbe d'impédance relative à une électrode LaMnO_3 (voie citrate).

Afin de déterminer l'effet de la composition des matériaux d'électrode et celui de la méthode utilisée sur le comportement électrique, des mesures de conductivité, à la température ambiante, ont été effectuées sur des pastilles compactées des deux séries d'oxydes, (série Péchini (P) et citrate (C)). Les résistances ainsi que les conductivités relatives à chaque électrode sont regroupées dans le tableau 4. Nous constatons que l'ensemble des valeurs de conductivité obtenues est très grand par rapport à celle rapportée dans la littérature [15].

Mode de synthèse	composition	R (Ω)	$10^{+3} \sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
Péchini	X=0	165	7.1
-----	X=0.5	157	8.11
-----	X=0.55	151	8.4
-----	X=0.6	149	8.55
Citrate	X=0	200	6.3
-----	X=0.5	175	7.28
-----	X=0.55	162	7.8
-----	X=0.6	157	8.11

Tableau 4 : Résultats des mesures de conductivités et résistances des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

La conductivité, définie par la relation suivante :

$\sigma = n.e.\mu$, dépend des deux valeurs : concentrations des porteurs de charges (n) et leur mobilité (μ). La substitution partielle des ions La^{3+} par l'élément Sr^{2+} , entraîne l'apparition d'ions Mn^{4+} , créant des porteurs de charge dont la concentration (n) augmente avec le taux de substitution x .

III-2- Comportement électrochimique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ vis-à-vis de la réaction de l'oxygène

III-2-1- Dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes avec une double paroi en verre pyrex, permettant de maintenir la température de l'électrolyte constante au cours des mesures.

III-2-a- Montage électrique

Le montage électrique est composé d'un Voltalab type PGZ301, piloté par un micro-ordinateur possédant un logiciel qui permet de sélectionner la technique électrochimique désirée (Voltammétrie, Chronopotentiométrie, Chronoampérométrie, ... etc.).

III-2-b- Solution d'électrolyte

La solution d'électrolyte utilisée est une solution de KOH 0.1M ou de KCl 0.1M, préparées à partir de KOH (Prolabo) ou de KCl (Prolabo), et d'eau distillée.

III-2-c- Les électrodes

-Electrode de référence

C'est une électrode de Mercure-oxyde de Mercure (Hg/HgO) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin KOH 0.1M, son potentiel est de 0.098 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution.

-Contre électrode

C'est une plaque de Platine de grande surface.

-Electrode de travail

C'est une électrode d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, déposée par peinture sur un support rugueux de poly-isobutylène graphité. Nous avons tenté une méthode de préparation. Le solvant utilisé est une solution de mélange de dichlorométhane-polystyrène (1% de polystyrène en masse).

Le manganite de lanthane, préparé sous forme de poudre à 650 °C pendant 6 heures, est mis en suspension dans le mélange de dichlorométhane-polystyrène. Cette suspension est ensuite chauffée à une température modérée (70-90 °C) pour évaporer le solvant et obtenir une pâte.

Cette dernière est peinte sur 1 cm² du support de poly-isobutylène graphité par passage d'un pinceau. Afin d'augmenter l'adhérence de l'oxyde, le dépôt est ensuite recuit dans une étuve à une température de 100 °C pendant 4 heures.

III-3-Techniques électrochimiques d'études

III-3-1-Voltammetrie cyclique

La Voltammétrie cyclique est une méthode dans laquelle on impose à l'électrode de travail un potentiel variable par rapport à celui d'une électrode de référence, selon un cycle fermé qui peut être ou non répété, et on enregistre le courant traversant la cellule.

Le potentiel de la cellule varie suivant une loi linéaire, entre deux limites en commençant généralement depuis la tension d'équilibre du système.

$$E = e_i + V_b t$$

e_i : la valeur initiale du potentiel exprimée en mV, généralement le potentiel d'équilibre.

V_b : la vitesse de balayage exprimée en mV/s

Et t : temps de balayage exprimé en s.

Dans les oxydes mixtes métalliques, la détermination d'un potentiel d'équilibre est cependant difficile, compte tenu de l'existence de nombreuses réactions qui peuvent se produire en même temps sur l'électrode.

Dans ce cas, on mesure le potentiel de repos à circuit ouvert, c'est-à-dire le potentiel d'abandon. La figure 14 représente un schéma illustrant l'installation avec laquelle nous avons travaillé.

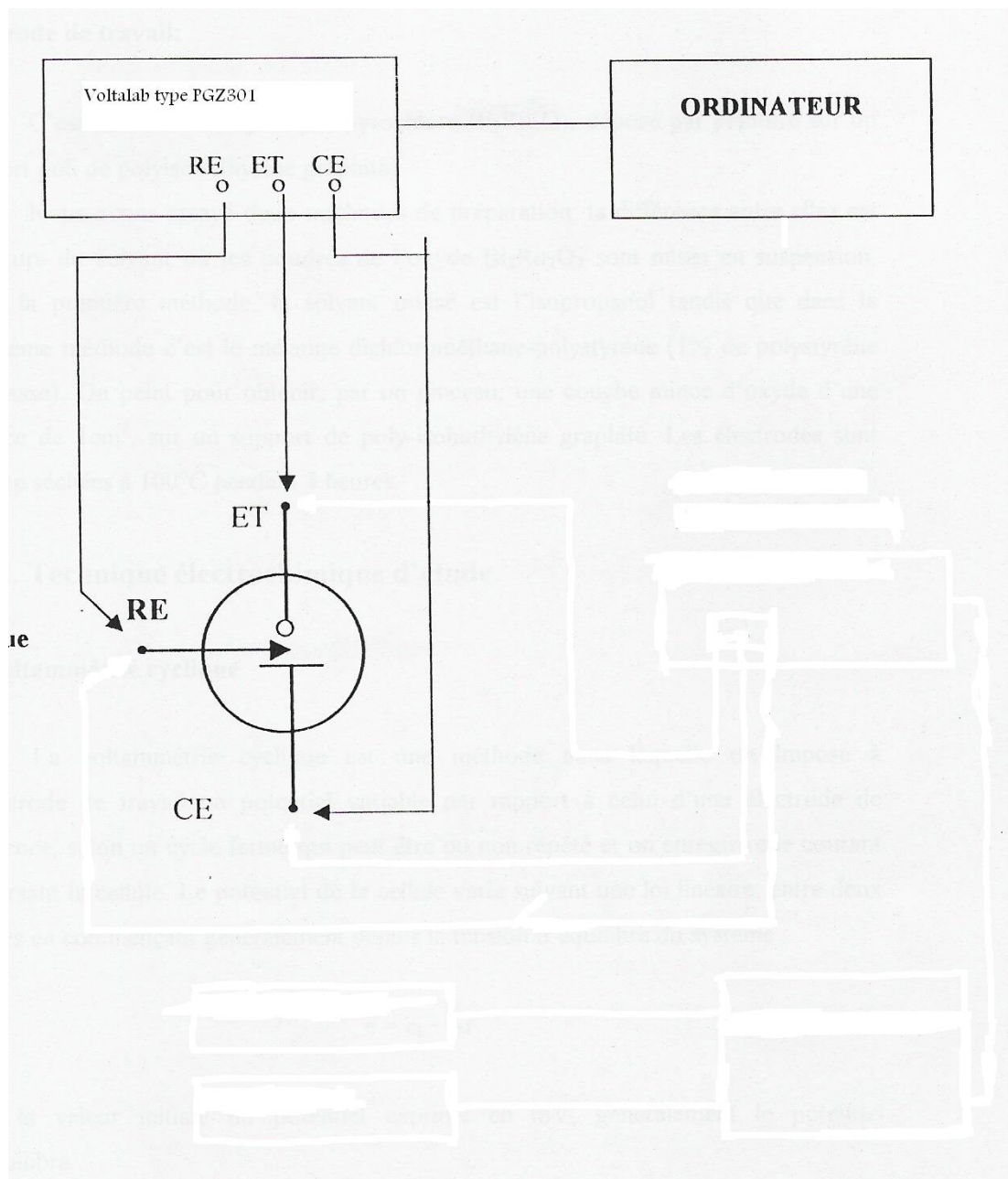


Figure 14: Dispositif expérimental (tracé des courbes $I=f(E)$).

III-3-2-Méthode potentiostatique

C'est une méthode quantitative qui apporte des renseignements sur l'activité électrochimique de matériau d'électrode. Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel bien déterminé et à enregistrer les variations de l'intensité du courant au cours du temps jusqu'à ce que sa valeur se stabilise, puis on note cette valeur du courant.

Les couples du point (I, E), constituent la courbe de polarisation tracée en régime stationnaire.

III-4- Comportement électrochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

III-4-1-Voltammetrie cyclique

Au cours de l'étude électrochimique réalisée avec les électrodes de travail préparées en couche sur le poly-isobutylène graphité, une bonne adhérence de l'oxyde à la surface du substrat a été constatée.

Afin de contrôler la stabilité dans le temps des électrodes, nous avons tracé des voltammogrammes cycliques relatifs à l'électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, (série P), avec des balayages répétitifs.

La figure 15 montre que l'allure des voltammogrammes n'évolue pas au cours du cyclage, ce qui prouve que l'électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ est stable après une trentaine de cycles.

Aucun pic n'est observé ni dans le domaine anodique ou cathodique ; ce qui indique que cette électrode n'a subi aucune oxydation ni réduction dans la gamme du potentiel exploitée. Cette reproductibilité est observée sur l'ensemble de nos électrodes.

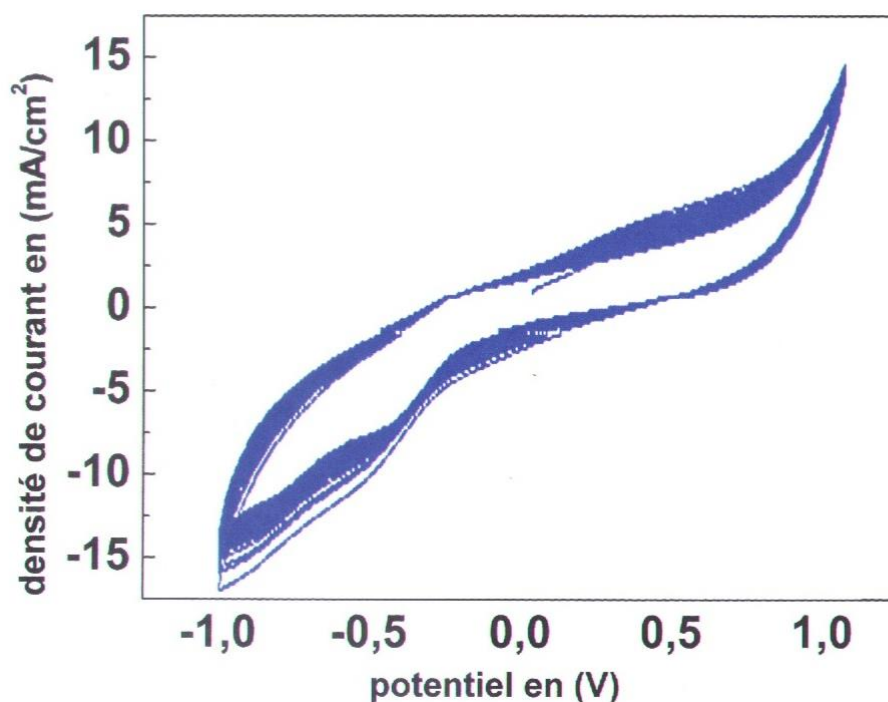


Figure 15: cyclage voltammétrique relatif à une électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (voie citrate).

Les courbes 16 et 17 représentent respectivement, les voltammogrammes cycliques des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (avec $x=0$; 0.5 ; 0.55 et 0.6), préparées par voie citrate et Péchini dans le domaine de tension compris entre -1 et +1V/(Hg,HgO). Le balayage en tension étant effectué d'abord dans le sens anodique à une vitesse de balayage de 25 mV/s. les testes ont été effectués dans une solution de KOH 0.1M et de pH égal à 12.7.

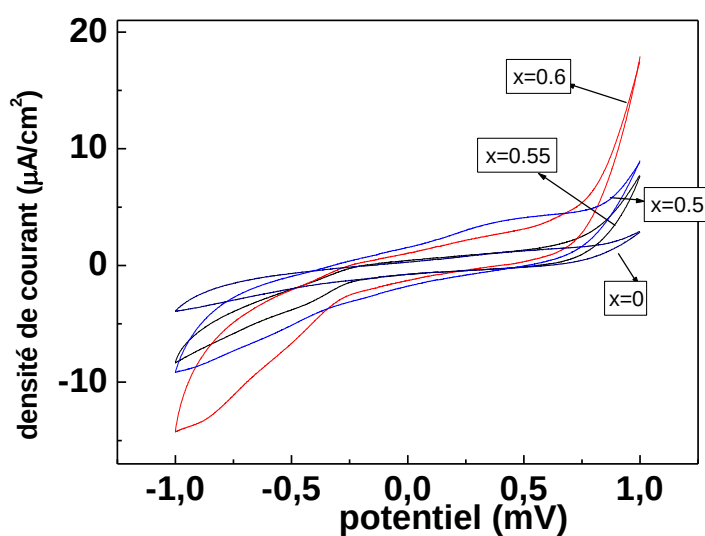


Figure 16: Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, préparées par la voie citrate, dans un milieu KOH 0.1M, $V_b = 25 \text{ mV/s}$.

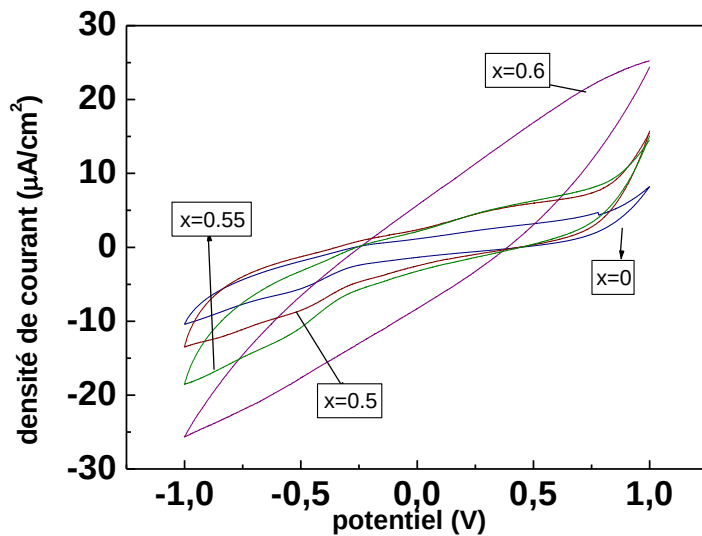


Figure 17: Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, préparées par la voie Pechini, dans un milieu KOH 0.1M, $V_b = 25$ mV/s.

Du côté anodique,

- un épaulement précédant l'évolution de l'oxygène est remarqué à +0.45V/(Hg,HgO).

Il a été suggéré dans la littérature que cet épaulement est attribué à une oxydation en surface des ions Mn^{+3} de l'oxyde en Mn^{+4} sous l'effet de la polarisation anodique [55].

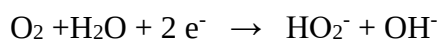
Tous les résultats d'études sur $LaMnO_3$ publiés dans la littérature ont montré que cet oxyde est sur-stoechiométrique en oxygène, aucune étude n'a montré qu'il peut être préparé dans un état sous-stoechiométrique, par conséquent, l'oxyde $LaMnO_3$ ne contient pas de cations manganèse à l'état d'oxydation Mn^{2+} qui peuvent s'oxyder en Mn^{3+} .

- Au potentiels plus élevés et à partir d'un potentiel de +0.7 V/(Hg, HgO) environ, une augmentation du courant est observée, ce phénomène est attribué à la réaction du dégagement de l'oxygène selon :

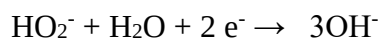


Le processus cathodique est accompagné par l'apparition d'un courant cathodique important donnant lieu à un pic à :

-un épaulement à -0.4 V/(Hg, HgO). Ce pic est attribué à la réduction de l'oxygène dissous conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène HO_2^- selon :



- un épaulement situé à -0.7V/(Hg,HgO). L'apparition de ce pic nous a orienté à penser à un mécanisme de réduction de l'oxygène à deux étapes biélectroniques. Ce pic correspond à la formation de OH⁻ selon :



La comparaison des voltammogrammes relatifs aux deux séries d'électrodes, préparées par les deux voies, montre une différence de comportement électrochimique. En effet, la méthode Péchini offre des meilleurs courants par rapport à la méthode citrate.

La tableau suivant regroupe les valeurs de courants cathodiques et anodiques prélevées, respectivement à des potentiels de -0.4 et +0.7V/(Hg,HgO).

Il est important de signaler que les courants anodiques et cathodiques traduisant l'électroactivité des électrodes préparées par la voie Péchini sont plus élevés que ceux obtenus sur les électrodes préparées par la voie citrate.

Voie de synthèse	composition	I _{réduction O₂} à - V/Hg;HgO0.4	E _{dégagement O₂} à 0.7V/Hg;HgO
Péchini	X=0	-168.21.	141.41
—	X=0.5	-228.36	171.4
—	X=0.55	-268.3	253.07
—	X=0.6	-400.9	296.14
citrate	X=0	-130.25	7.4
—	X=0.5	-205.36	51.99
—	X=0.55	-219.23	92.93
—	X=0.6	-238.01	182.12

Tableau 5: Les courants de réduction et de dégagement de l'oxygène en fonction de l'électrode de composition x.

III-4-2- Méthode potentiostatique

L'électroreduction de l'oxygène est l'une des réactions électrocatalytiques les plus étudiées [56]. Des études cinétiques en solution alcaline ont montré que la réduction de l'oxygène suit un comportement Tafelien.

Des nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer la cinétique des réactions qui se produisent dans le cas de l'électrode à oxygène. Une grande partie des travaux a été consacrée aux métaux nobles comme l'or et le platine et dans une proportion moindre aux oxydes des métaux de transition [57].

Ces études ont permis d'établir que la réduction de l'oxygène se produit par deux chemins réactionnels.

-Réduction directe (un seul chemin) en H₂O ou en OH⁻ mettant en jeu 4 électrons :

En milieu alcalin



En milieu acide



-Réduction avec la formation de peroxyde (deux chemins) comme intermédiaire (3) suivie d'une autre réaction de réduction (4) ou d'une réaction chimique de décomposition (5).



Afin de confirmer l'activité électrochimique relatives à l'électrode de composition x=0.6, nous avons tracé des courbes Intensité –Potentiel en régime stationnaire en milieu KOH 0.1M. Nous avons procédé par tracé dans les mêmes conditions, les courbes de polarisation anodiques et cathodiques I=f(E). Les courbes représentent des intensités de courants stables, après 10 minutes de polarisation à chaque potentiel.

Les tensions à l'abandon stables après environ un temps de séjour de 15 minutes, sous atmosphère ambiante sont de l'ordre de 0.05 V/ (Hg,HgO) pour LaMnO₃ et de

0.04 en moyenne pour les autres compositions. Nous avons utilisé un flux continu d'oxygène au cours du tracé des courbes de réduction.

L'examen des figures 18, 19, 20 et 21 montre que les courants de réduction et de dégagement de l'oxygène sont d'autant plus grands que le taux de substitution x dans le matériau est élevé.

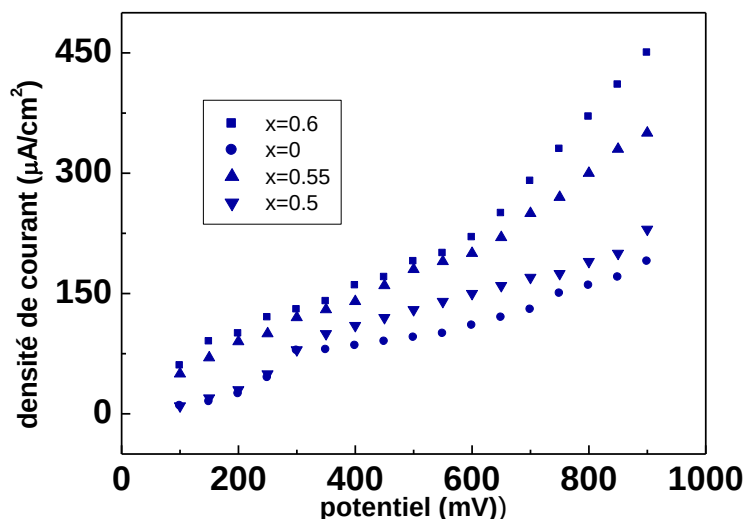


Figure 18: Courbes de polarisation cathodique des électrodes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, préparées par la voie Pechini, dans un milieu KOH 0.1M.

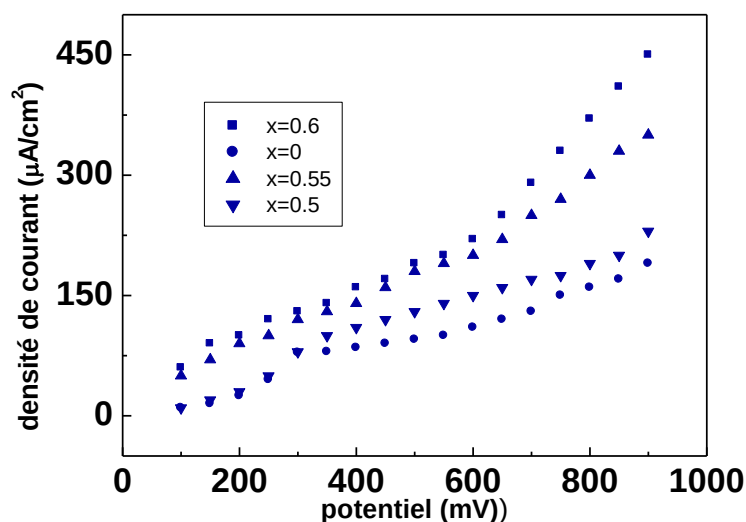


Figure 19: Courbes de polarisation anodique des électrodes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, préparées par la voie Pechini, dans un milieu KOH 0.1M.

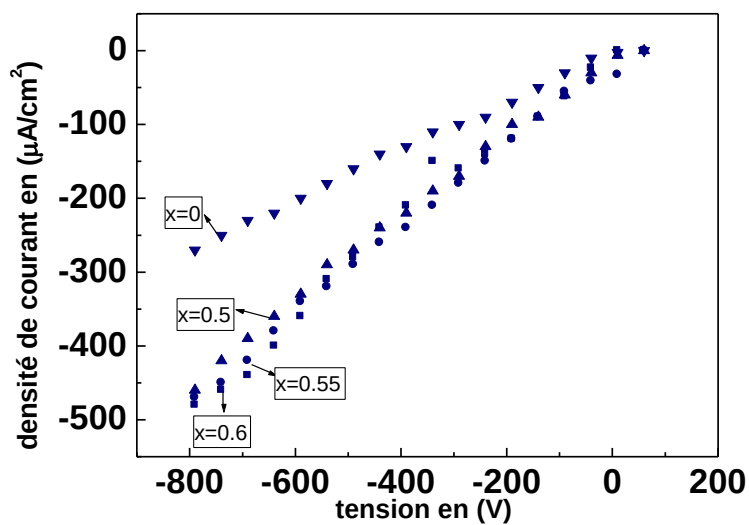


Figure 20: Courbes de polarisation cathodique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, préparées par la voie citrate, dans un milieu KOH 0.1M.

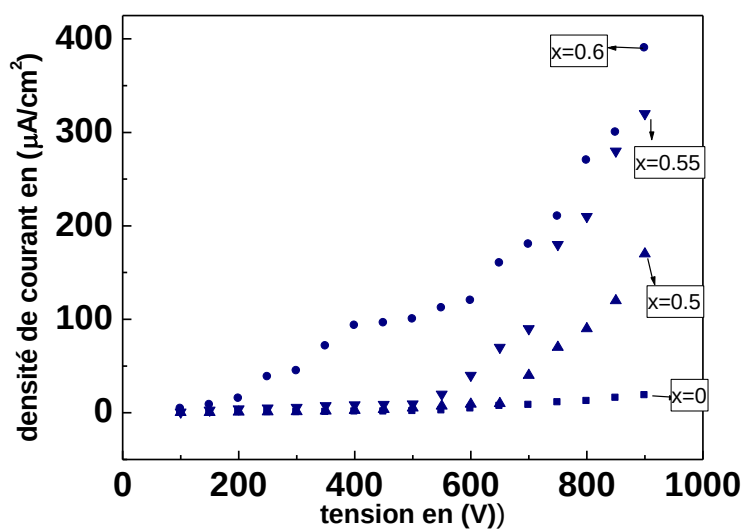


Figure 21: Courbes de polarisation anodique des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, préparées par la voie citrate, dans un milieu KOH 0.1M.

La variation des densités de courant anodique et cathodique en fonction de x et de la méthode utilisée, pour des tensions égales à $+0.7$ et -0.4 V, est donnée sur les figures 22 et 23.

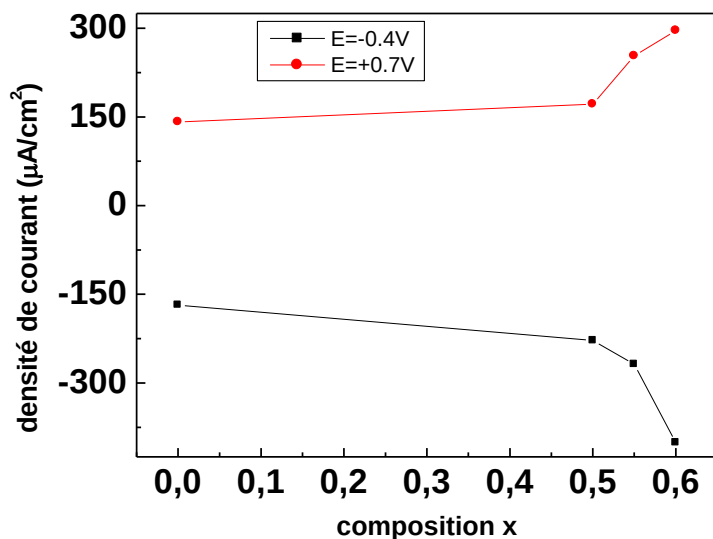


Figure 22: Variation de la densité de courant de réduction et de dégagement de l'oxygène en fonction de x à $E = -0.4$ et $+0.7$ V (séries des électrodes P).

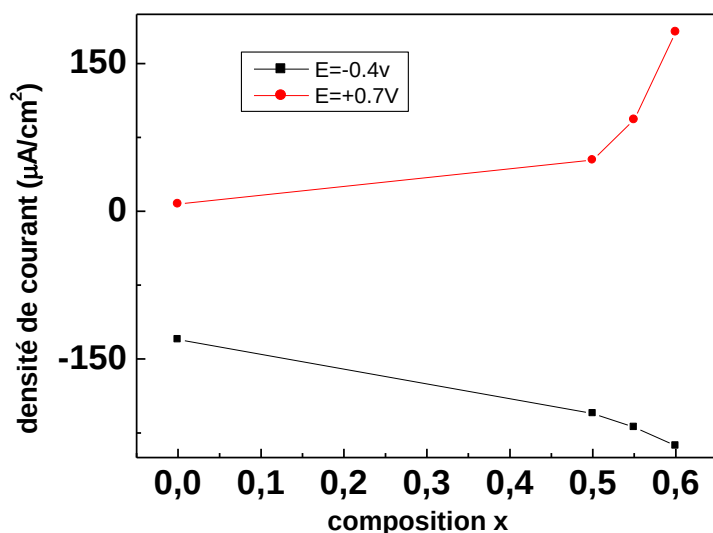


Figure 23: Variation de la densité de courant de réduction et de dégagement de l'oxygène en fonction de x à $E = -0.4$ et $+0.7$ V (séries des électrodes C).

La meilleure performance vis-à-vis de la réduction et du dégagement de l'oxygène est constatée pour l'électrode $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$, préparée par voie Pechini ; ce qui est en accord avec les résultats de la voltammétrie.

III-4-3-Méthode galvanostatique

La stabilité des électrodes à base d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est testée sous des conditions sévères à savoir la polarisation des électrodes sous un courant anodique de 20 mA. Les tests ont été effectués dans le même milieu KOH 0.1M (Figure 24 et 25).

Au cours de ces tests, beaucoup des bulles d'oxygène se dégagent au niveau de la surface de l'électrode et aucune dégradation de l'oxyde n'est constatée, ceci indique clairement que les électrodes sont stables sous ces conditions.

Il est à noter que lorsqu'on applique une densité de courant de 30 mA/cm^2 , on constate que la poudre de l'oxyde se détache du support et l'électrode ne résiste plus.

La comparaison entre les valeurs stables des potentiels indique, relativement aux faibles tensions, une grande activité électrochimique. Ce résultat est en bon accord et confirme les résultats obtenus par voltammétrie cyclique en régime stationnaire.

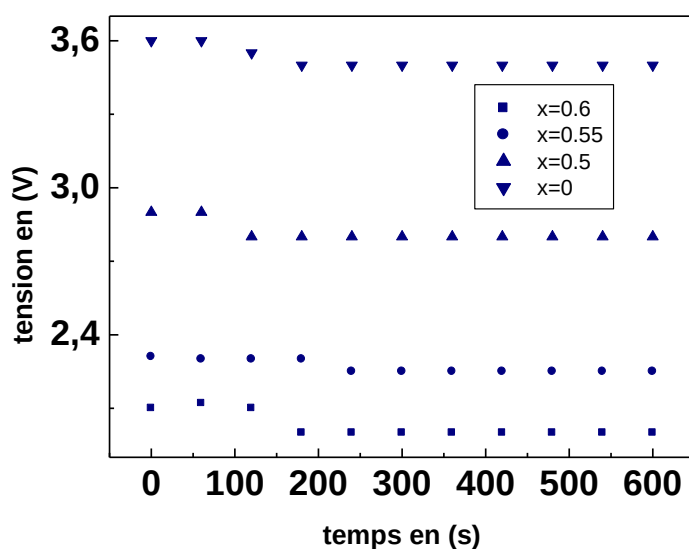


Figure 24: Courbes de stabilité des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ préparées par la voie citrate.

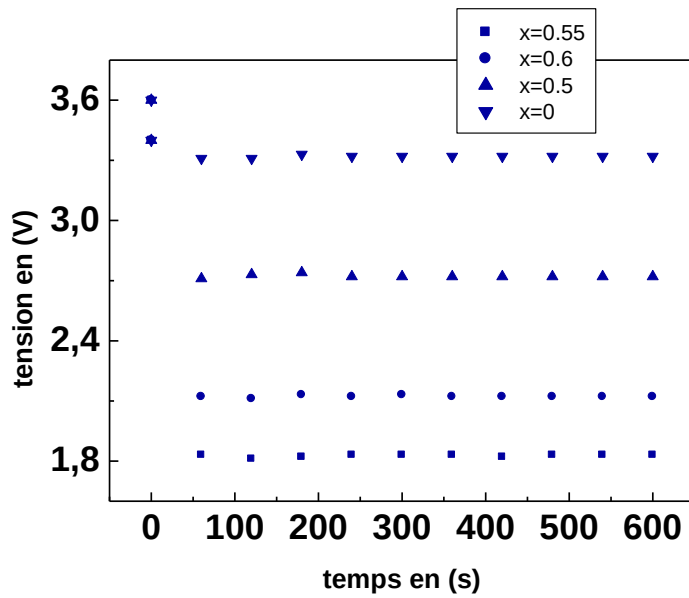


Figure 25: Courbes de stabilité des électrodes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, préparées par la voie Pechini.

La comparaison entre les valeurs stables des potentiels des électrodes indique que l'électrode de composition $x=0.6$ présente, relativement aux faibles tensions, une grande activité électrochimique. Ce résultat est en bon accord et confirme les résultats obtenus en voltammétrie stationnaire.

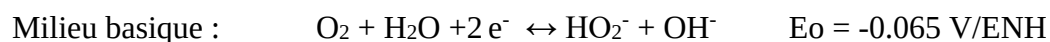
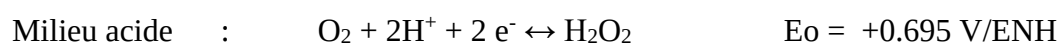
III-5-Application des électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$ (C) et 0.55 (P)) pour l'oxydation de l'éthylène glycol

Actuellement, la nécessité de l'élimination des produits organiques toxiques des effluents aqueux est largement reconnue. Les deux procédures utilisées pour ce but sont l'oxydation directe et l'oxydation électrochimique indirecte.

-En oxydation directe, les radicaux $\text{OH}\cdot$, générés sur la surface de l'électrode, détruisent les matières organiques principalement par l'abstraction de l'hydrogène ou par l'hydroxylation.

-L'oxydation électrochimique indirecte se fait par la formation d'une espèce très oxydante, comme le peroxyde d'hydrogène ou l'hypochlorite [58], généré anodiquement ou cathodiquement et qui diffuse dans l'électrolyte où elle attaque les agents polluants d'une façon homogène.

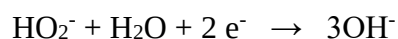
Le peroxyde d'hydrogène peut être produit par la réduction de l'oxygène sous forme moléculaire H_2O_2 , en milieu acide, ou sous forme ionique, en milieu basique, selon les réactions suivantes [59] :



L'étude que nous allons menée est basée sur l'oxydation indirecte de l'éthylène glycol, choisi comme agent polluant parmi d'autre dans les effluents aqueux. Cette étude est réalisée en milieu KOH 0.1M , et KCl 0.1M . L'oxydation indirecte de la majorité des matières organiques a lieu au voisinage du potentiel de la réduction de l'oxygène.

Des études ont montré que l'oxydation indirecte des corps organiques par le peroxyde d'hydrogène, électrogénéré sur l'électrode à base d'oxyde mixte, s'effectue à une tension de -0.7V/ECS [60, 61].

A ce propos, nous avons utilisé cette valeur de potentiel pour explorer, par voltammétrie, l'oxydation de l'éthylène glycol par l'espèce de peroxyde formée au cours de la réduction de l'oxygène selon le mécanisme suivant :



III-5-Méthodes électrochimiques

III-5-1-Voltammétrie cyclique

a- sur une électrode de platine

En utilisant la voltammétrie cyclique sur une électrode de platine, deux hypothèses ont été proposées pour le processus cathodique, la première consiste en la formation des films de OH_{ads} et de O_{ads} (isotherme de Temkin et/ou de Frumkin) et la deuxième se dirige vers un oxyde PtO_x .

Concernant le processus cathodique, une théorie correspond à la formation d'une couche d'oxyde PtO . Il a été constaté que les phénomènes qui se produisent sur le platine à des potentiels anodiques sont très difficiles à interpréter. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés au processus cathodique dans lequel se fait ou non l'oxydation de l'éthylène glycol. La figure 26 montre un voltammogramme d'une électrode de platine en milieu (KOH 0.1M et KOH 0.1M + EG 0.2M) à un potentiel voisin de celui de la réduction de l'oxygène.

Les deux courbes sont presque identiques et présentent un pic large de même intensité à -0.25 V/ (Hg, HgO).

Cet aspect nous confirme qu'il n'y a pas de formation d'ions peroxyde HO_2^- qui peuvent oxyder l'éthylène glycol et donc la réaction de réduction d'oxygène sur le platine se fait en une seule étape à 4 électrons. Cette hypothèse a été évoquée lors d'une étude relative à la réduction d'oxygène sur les métaux (Au, C, Pt, et Ag) [62]. Cette étude a montré que, contrairement au Pt et Ag qui font appel à une réduction spontanée à 4 électrons, sur l'or et le carbone, la réduction d'oxygène suit un chemin $2+2 e^-$.

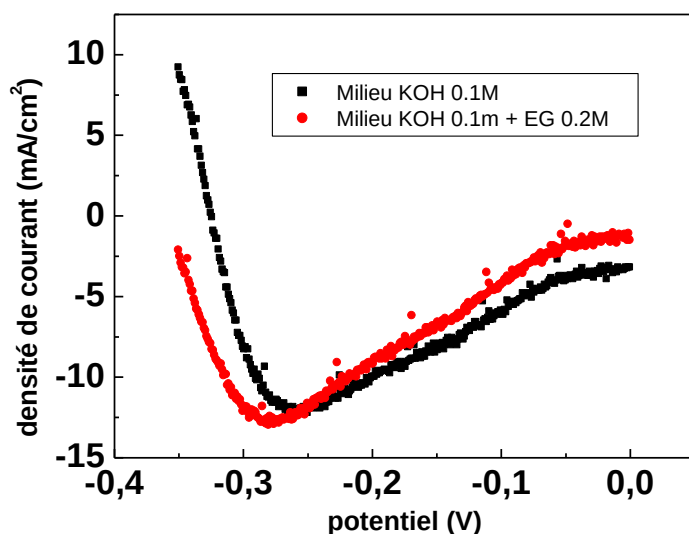


Figure 26: Voltammétrie cyclique d'une électrode de platine dans les milieux KOH 0.1M et KOH 0.1M + 0.2M EG.

b- sur les électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$ citrate et $x=0.55$ Péchini) :

Les voltammogrammes ont été obtenus sur les électrodes précédemment citées, dans deux milieux de nature différente, à savoir un milieu basique (KOH 0.1M) et un milieu neutre (KCl 0.1M).

Les testes ont été effectués en présence et en absence d'éthylène glycol.

Dans la figure 27-a, on constate que la courbe représente une hystérésis relative à la réduction d'oxygène. On remarque également que le courant cathodique est plus important que celui observé dans la figure 27-b. La diminution du courant à -0.75V et en absence de l'éthylène glycol est de 2.4 mA. Ce résultat est vraisemblablement, lié à la formation de l'espèce peroxyde HO_2^- qui oxyde chimiquement l'éthylène glycol.

Le même phénomène est observé sur la figure 28 qui représente une diminution du courant d'une valeur de l'ordre de 6mA au même potentiel. La réduction de l'oxygène sur l'électrode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, par conséquent, se fait en deux étapes à deux électrons.

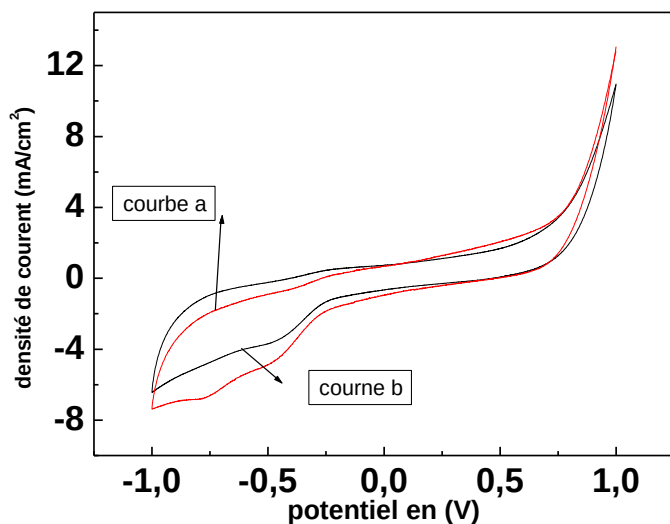


Figure 27: Courbes de voltammétrie cyclique de l'électrode $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, dans des milieux: KOH 0.1M (a) et KOH 0.1M + 0.2M EG (b).

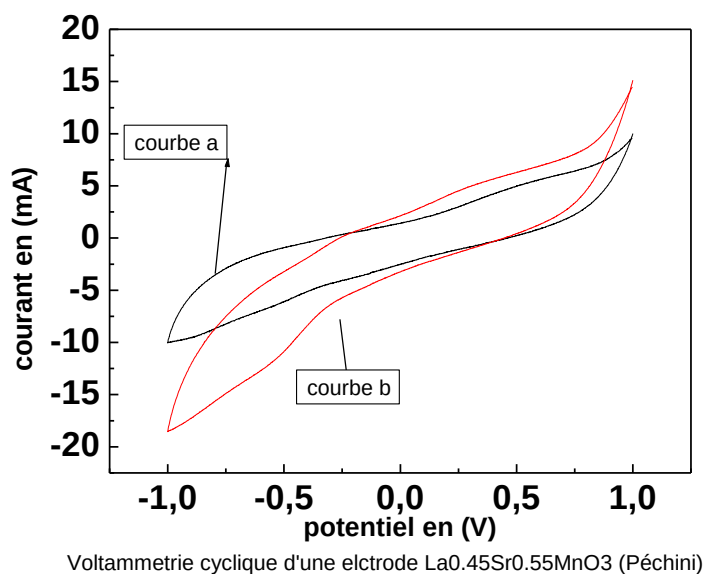


Figure 28: Courbes de voltammétrie cyclique de l'électrode $La_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$, dans des milieux: KCl 0.1M (a) et KCl 0.1M + 0.2M EG (b).

III-5-2- Méthode potentiostatique

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel bien déterminé et enregistrer les variations de l'intensité de courant au cours du temps jusqu'à ce que sa valeur se stabilise. Une telle étude ne peut être réalisée en exploitant seulement les caractéristiques

de la cellule à l'équilibre, comme on le rencontre encore dans certains travaux en électrochimie des solides [63,64].

Les résultats que nous allons présenter montrent que certains phénomènes importants peuvent se produire au niveau de l'électrode sous polarisation.

Le tracé point par point des courbes en régime stationnaire, réalisé dans le domaine de potentiel de -0.1 jusqu'à -0.7V/(Hg,HgO) sont obtenus dans les deux milieux : basique et neutre en présence et en absence de l'éthylène glycol 0.2M. Avant chaque expérience d'électrolyse, la solution est barbotée avec un courant d'oxygène pendant 30 minutes. La saturation en oxygène est maintenue avec un flux constant de gaz durant l'expérience.

La diffusion d'oxygène vers la surface de l'électrode est assurée par une agitation moyenne.

Les courbes de polarisation cathodiques réalisées dans les deux milieux en présence et en absence de l'éthylène glycol, sont données sur les figures 30, 31, 32 et 33, respectivement, pour les électrodes $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (citrate) et $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ (Péchine) en milieux KOH et KCl, en présence et en absence de l'éthylène glycol. Nous avons tracé également la courbe de polarisation cathodique sur une électrode de platine (Figure 29) en présence et en absence de l'éthylène glycol qui fait appel à une réduction d'oxygène en une seule étape à 4 électrons.

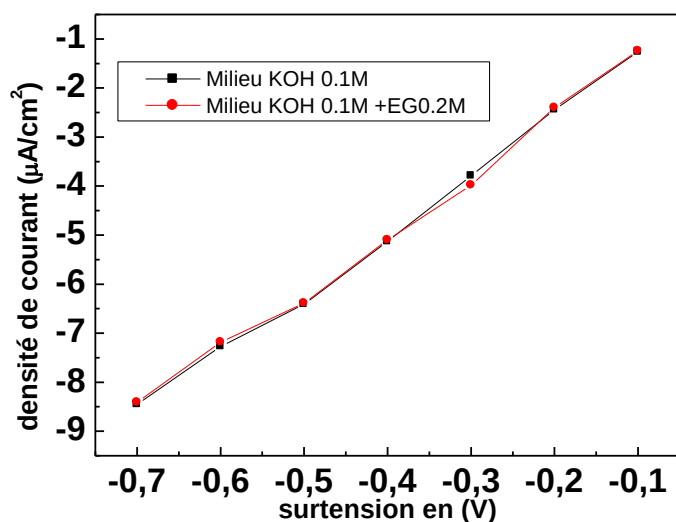


Figure 29: courbes de polarisation d'une électrode de platine dans des milieux: KOH 0.1M et KOH 0.1M + 0.2M EG.

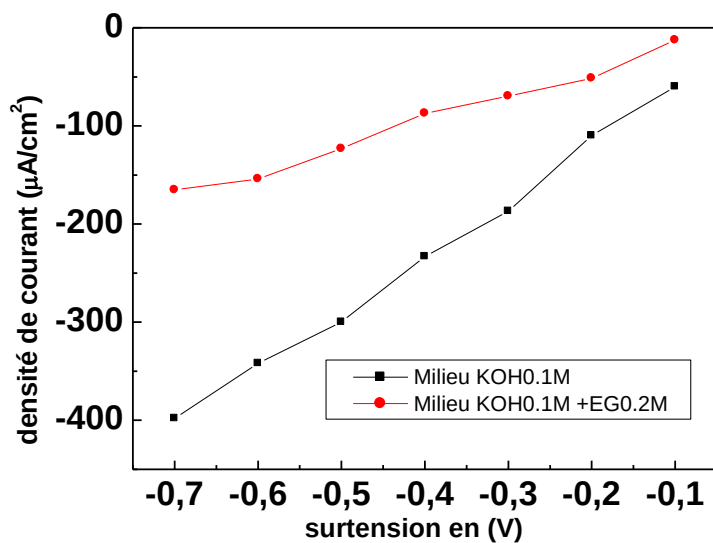


Figure 30: courbes de polarisation d'une électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dans des milieux: $\text{KOH } 0.1\text{M}$ et $\text{KOH } 0.1\text{M} + 0.2\text{M EG}$ (voie citrate).

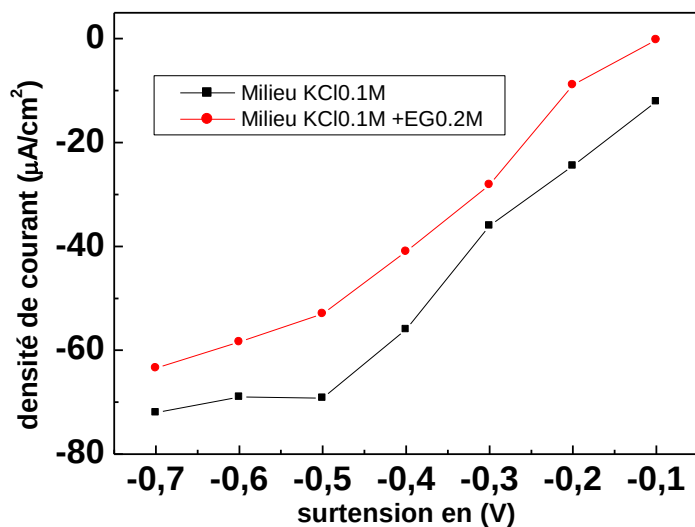


Figure 31: courbes de polarisation d'une électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dans des milieux: $\text{KCl } 0.1\text{M}$ et $\text{KCl } 0.1\text{M} + 0.2\text{M EG}$ (voie citrate).

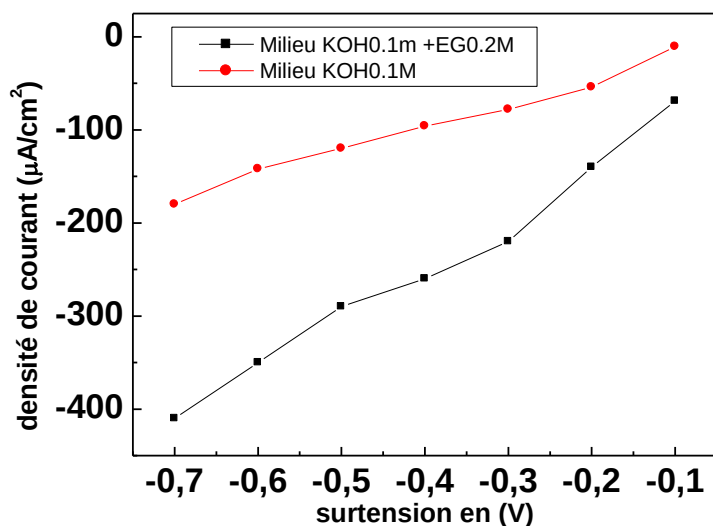


Figure 32: courbes de polarisation d'une électrode $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ dans des milieux: KOH 0.1M et KOH 0.1M + 0.2M EG (voie Péchini).

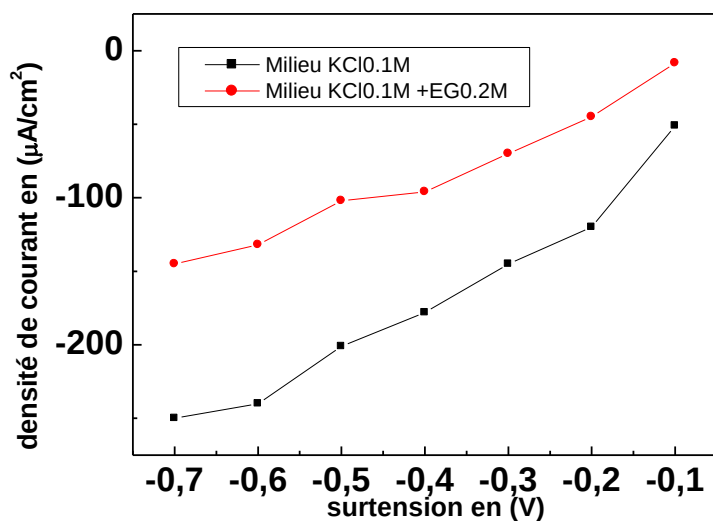
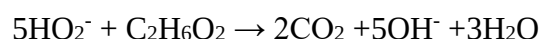
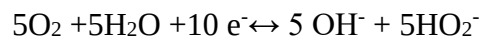


Figure 33: courbes de polarisation d'une électrode $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ dans des milieux: KCl 0.1M et KCl 0.1M + 0.2M EG (voie Péchini).

D'après ces courbes, on remarque que les densités de courant de réduction de l'oxygène sont relativement plus grandes en absence de l'éthylène glycol. Cette évolution confirme celle obtenue par voltammétrie et s'interprète par la formation de l'espèce peroxyde qui est

consommée par l'éthylène glycol, entraînant ainsi la diminution de la densité de courant de réduction de l'oxygène.

La dégradation de l'éthylène glycol sur l'électrode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ se fait selon les étapes suivantes :



D'après les courbes, on constate que l'oxydation de l'éthylène glycol est possible dans les deux milieux étudiés, et de ce fait, l'électrode engendre la formation de peroxyde d'hydrogène lors de la polarisation cathodique, qui est à l'origine de la dégradation de ce polluant. S'agissant des oxydes, ce résultat est en accord avec celui obtenu par Rios et Coll [65], lors de l'étude de la réduction d'oxygène en présence de l'éthylène glycol sur les électrodes de type spinelle comme le $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$.

Chapitre IV: Préparation et caractérisation de l'oxydes $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

IV-1- Propriétés structurales et magnétiques des doubles perovskites

Ces dernières années, un intérêt terrible du phénomènes magnéto-transport dans des oxydes magnétiques telque le CrO_2 a été stimulé par la découverte de l'effet magnéto-résistance colossale (CMR) [66], dans les perovskites ferromagnétiques de type $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) [69]. Cet effet (CMR) a attiré une attention considérable du point de vue physique fondamental [67, 68] et applications technologiques aux appareils du magnéto-résistance [69].

A la gamme de nouveaux composés s'ajoutent des nouveaux oxydes de meilleure CMR intrinsèque et extrinsèque [70, 71]. Donc on peut définir une sous classe d'oxyde de perovskite, représentée par la formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, et connue sous le nom de double perovskite [72].

Les doubles perovskites qui ont une structure cubique à faces centrées contiennent deux différent cations de site B et B'. Ces cations occupent alternativement des sites octaédriques (Figure 34) [73]. Le motif cristallographique de la double perovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ contient 10 atomes [74].

L'étude des oxydes mixtes de type "double perovskite" a commencé dans les années 1950 [75]. Depuis les années 1960, les chercheurs avaient conçu des doubles perovskites ferromagnétiques qui montrent des propriétés de ferroélectricité [76, 77]. L'intérêt de ce type de composé a été résumé dans un rapport récent par Kobayashi et al. [78]. Vers la fin des années 1990 ces composés ont gagné l'attention à cause de leurs propriétés de magnéto-résistance obtenues à basse température (cas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) [79]. Plus que 300 composés avec la structure double perovskite ont été synthétisés et à étudié a cause de ces propriétés [80].

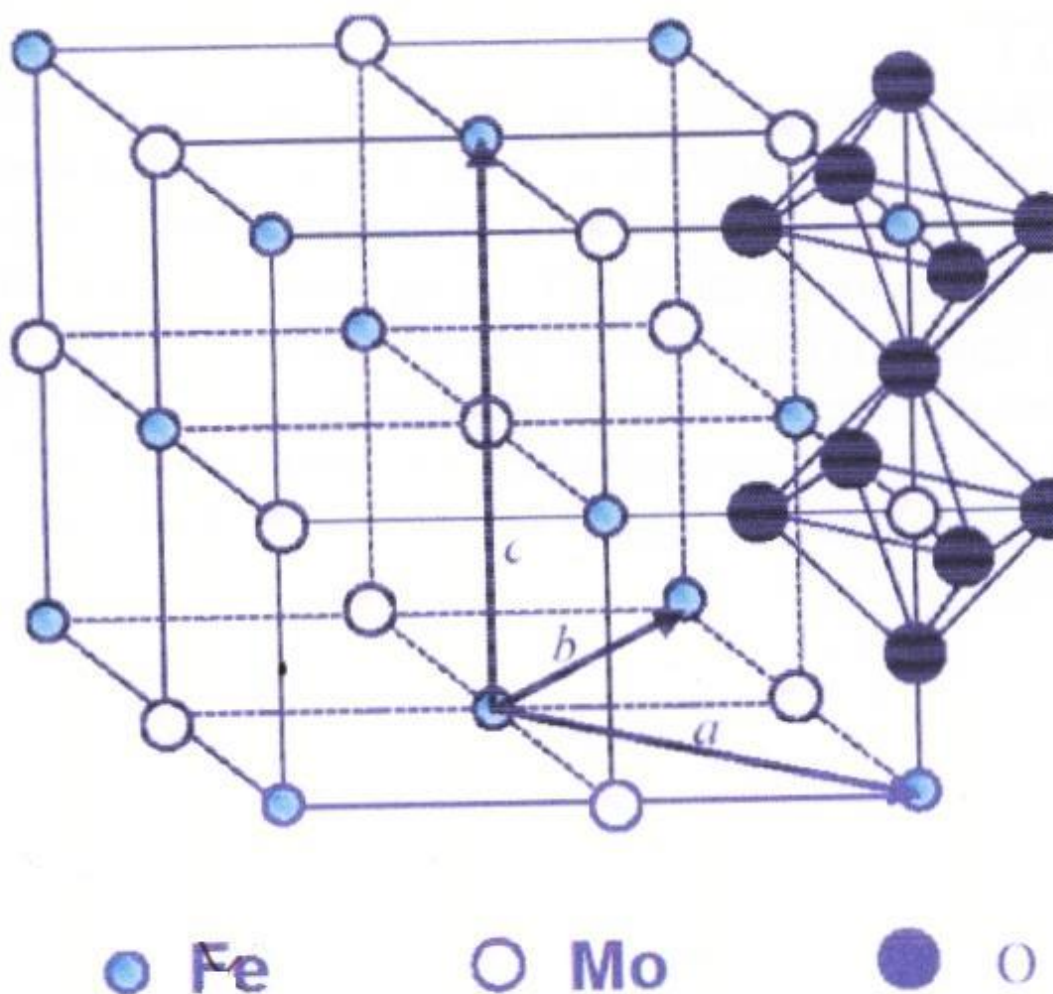


Figure (34) : Représentation de la structure double perovskite idéale.

IV-2-Méthodes de synthèse de la double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

IV-2-1- Voie citrate

Cette méthode consiste en un mélange des quantités stoechiométriques des produits suivants : l'hexaammonium-molybdate $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, les nitrates de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, et les nitrates de strontium $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$.

Au préalable, les réactifs de Mo et de Sr sont mis en solution à laquelle on ajoute l'acide citrique. Une mole de l'acide citrique est ajoutée à une solution de $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

La solution obtenue est mélangée avec une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Le mélange obtenu prend l'aspect d'un gel bleu au bout de quelques minutes.

Le gel obtenu est séché à 60 °C. Après broyage, la poudre ainsi obtenue est calcinée à 700°C pendant 6 heures et puis calcinée à 1200 °C sous air pendant 24 heures [81].

IV-2-2-Voie Pechini

La double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a été synthétisée suivant une procédure semblable à celle utilisée pour la synthèse des spinels LiMn_2O_4 [33] et les pyrochlores $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [82]. J. Androulakis et al. [81] ont préparé une double perovskite de la formule LaSrMnCoO_6 à base du cobalt par le même procédé.

Dans cette méthode, on substitue l'eau par un solvant très connu dans la chimie colloïdale qui est l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). La méthode consiste en la préparation des quantités adéquates sous forme des solutions des produits suivants : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, les solutions sont mélangées et ajoutées à une solution contenant de l'acide citrique et de l'éthylène glycol avec :

$$n_{\text{Ac}}/n_{\text{EG}}=1/4$$

n_{Ac} : nombre de mole d'acide citrique

n_{EG} : nombre de mole d'éthylène glycol

La masse de l'acide citrique utilisée est calculée d'après la formule suivante :

$$\sum \text{Eq.g (nitrates de métaux/Eqg Ac)} = 1/2.8 \text{ [33].}$$

Après évaporation, on obtient une solution visqueuse de couleur marron, cette solution est traitée à 120°C pendant 12 heures [33]. Après séchage et broyage du gel, la poudre est calcinée à 850°C pendant 2 heures puis à 1200°C sous air pendant 24 heures.

Il est à noter que l'oxyde préparé par ces deux méthodes à savoir la voie citrate et la voie Pechini présente beaucoup d'impuretés et pour cette raison, nous n'avons pas présenté les diagrammes RX correspondants.

IV-2-3-Voie céramique

Ce mode de synthèse fait intervenir comme réactifs de départ, les oxydes et les carbonates des métaux suivants : Fe_2O_3 , SrCO_3 , et MoO_3 , à des proportions adéquates.

Les conditions de traitement sont optimisées en vue de réduire le taux de l'impureté SrMoO_4 dans la phase finale. Des résultats prometteurs ont été obtenus par [83] après un traitement de

mélange à 700°C pendant une heure, sous flux d'un mélange de gaz réducteur 5%H₂-95N₂. Ce dernier traitement est suivi d'une calcination à 1200°C sous gaz d'argon durant 10 heures. Malheureusement, le protocole précédant ne donne pas la double perovskite avec une haute pureté, car SrMoO₄ est favorisé et aussi la préparation de chaque solution à part empêche la formation de la phase pure de la double perovskite.

Pour affronter cette difficulté, une procédure empêchant la formation de SrMoO₄ a été développée. En effet, une première étape consiste à mélanger des quantités stoechiométriques de SrCO₃ et Fe₂O₃ qui seront calcinées à 1000°C pendant 5 heures sous flux d'Ar. Ce mélange conduit à la formation d'une composition Sr₂FeO_{3.5}. En suite, pour aboutir à Sr₂FeMoO₆, des quantités adéquates de Sr₂FeO_{3.5} et MoO₃ sont mélangées, broyées, pressées et calcinées à 1200°C durant 2 heures sous flux de N₂/H₂.

IV-3- Analyse par diffraction aux RX du composé Sr₂FeMoO_{6-δ}

Il est nécessaire à noter que la fiche ASTM du composé Sr₂FeMoO₆ n'est pas répertoriée, est pour cela nous n'avons pas arrivé à identifier les paramètres de maille, le volume, ...etc. Le spectre RX du composé Sr₂FeMoO₆, préparé par la voie céramique, est donné sur la figure 35. Dans ce spectre, nous constatons l'absence de pic caractérisant la phase impure SrMoO₄ dont l'angle 2θ est environ 33°. Par conséquent, on peut dire que la phase obtenue est celle d'une phase pure de Sr₂FeMoO₆.

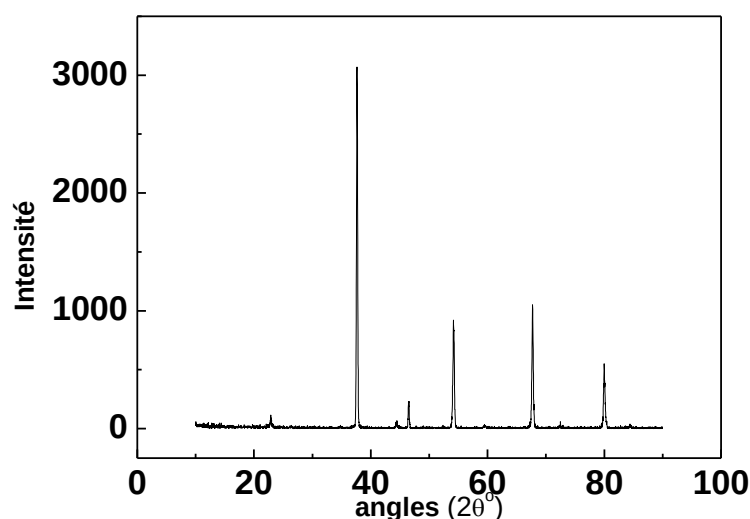


Figure 35: Spectre RX du composé Sr₂FeMoO₆, préparé par la voie céramique.

IV-4-Détermination de la sous-stoechiométrie δ de l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

IV-1- Dosage des ions Fe^{2+} dans l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ par spectroscopie Ultra-violet (U.V.)

L'absorption du rayonnement électromagnétique dans l'intervalle de 200-800nm provoque l'excitation électronique de la molécule ; ceci est lié au transfert d'un électron du niveau fondamental au niveau excité.

L'énergie fournie par le faisceau dont la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation :

$$E = hc/\lambda = h\gamma$$

h : constante de PLANK

c : célérité de la lumière

E : énergie dépendant de la nature de transition

λ : longueur d'onde

γ : fréquence

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu transparent qui est une solution, une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu.

La loi de BEER Lambert s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-2.3\epsilon lc)$$

L'absorbance: $A = \log(1/10) = \epsilon lc$

ϵ : coefficient d'extinction molaire

l : longueur du trajet optique

c : concentration du milieu en substance absorbante

I et I_0 : intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant.

Cette technique est utilisée pour l'étude des équilibres en solutions diluées, le contrôle de la purification d'une substance, l'analyse quantitative ainsi que l'identification et la détermination de la structure des composés.

Le dosage est une méthode analytique qui permet d'estimer la quantité d'un produit donné dans sa solution. Il existe plusieurs types de dosage (acido-basique, oxydoréduction, spectroscopie, coulometrie, ...etc.).

Le dosage des métaux a été réalisé par des méthodes purement électrochimiques (la redissolution anodique en polarographie, la coulometrie, ...etc.), mais les méthodes

d'analyse spectroscopique présentent des bonnes performances vis-à-vis du dosage des métaux.

L'ion Fe^{2+} a été dosé par les ions cérium, les ions permanganates, et par la spectroscopie UV. Alors, nous avons effectué un dosage des ions Fe^{2+} contenus dans l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FrMoO}_{6-\delta}$, préparé par voie céramique, par la spectroscopie U.V.(spectromètre), en utilisant l'orthophénenthroline solide chlorhydraté ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) comme agent complexant des ions Fe^{2+} [Fe^{2+} -(orthophenenthroline) $_3$] $^{2+}$, et du sel de Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour préparer les solutions étalons. Une masse de 0.02 g de l'oxyde a été dissoute dans une solution de HCl (1M) à laquelle on ajoute de l'orthophenenthroline à une concentration de 10^{-3}M . La figure suivante montre l'ensemble des spectres des solutions étalons ainsi que celui de la solution de travail.

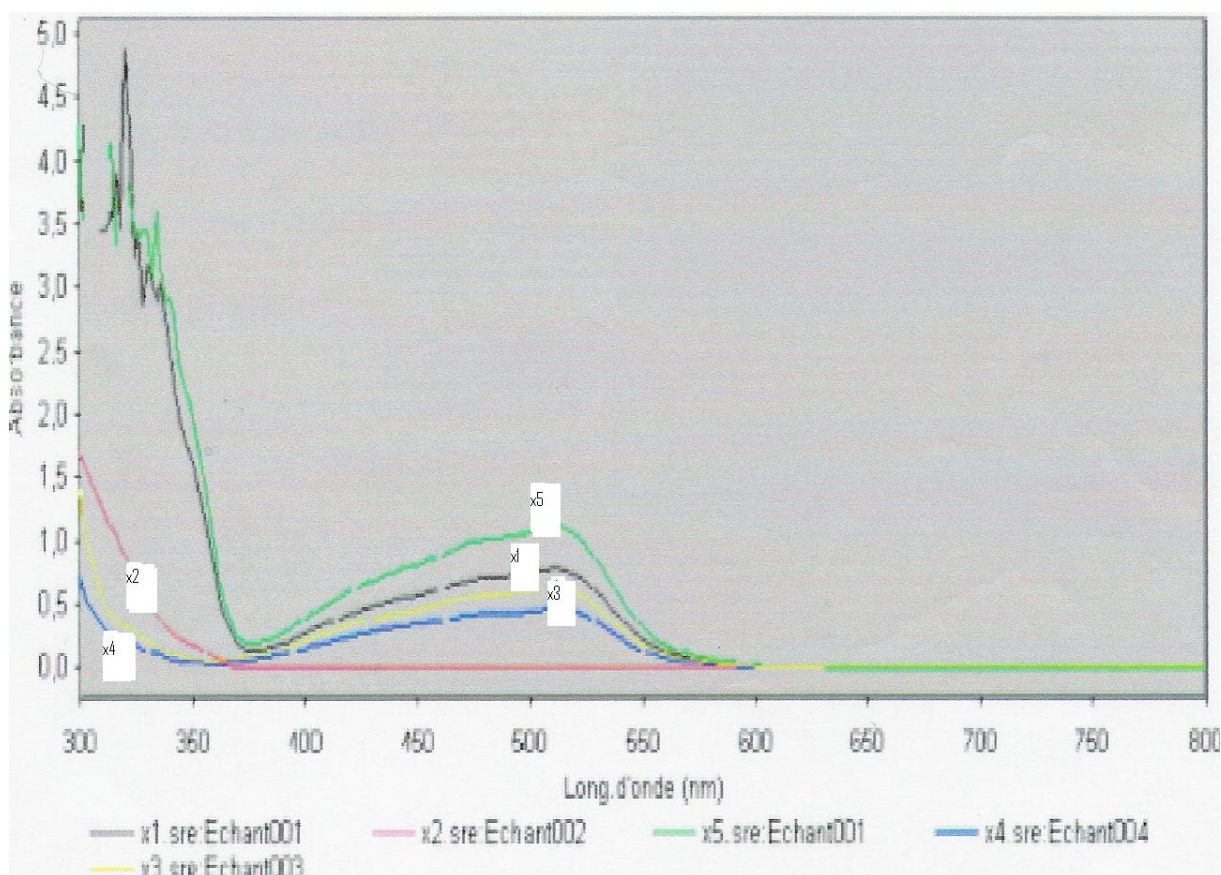


Figure 36 : Spectres U.V. relatifs aux solutions étalons ainsi qu'à la solution de travail.

Les concentrations des étalons ainsi que leurs absorbances sont regroupés dans le tableau suivant.

V solu Sel Mohr $10^{-3}/\text{ml}$	0	5	10	10
V solu ort-phen $10^{-3}/\text{ml}$	50	50	50	50
Volume d'eau distillée /ml	100	195	190	50
absorbance	0	0.65	0.465	1.098
concentration	0	$0.54 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$0.91 \cdot 10^{-4}$

Tableau 6 : Concentrations et absorbances relatives aux solutions étalons ainsi qu'à la solution de travail.

Tous les échantillons absorbent la lumière à la même longueur d'onde 510 nm. L'échantillon de la double perovskite donne une absorbance de 0.75.

D'après les spectres d'absorbance, le tracé de la courbe d'étalonnage représente une linéarité parfaite (figure 37).

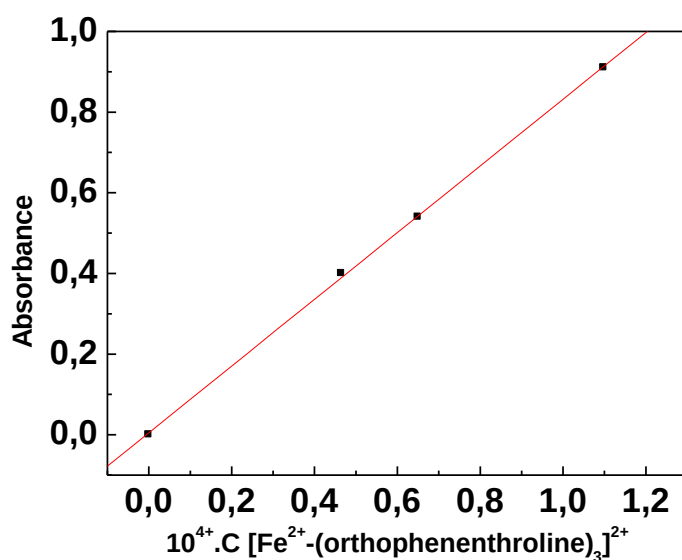


Figure 37: Courbe d'étalonnage de relative aux ions Fe^{2+} .

La concentration du fer dans l'échantillon analysé est de $2.25 \cdot 10^{-4} \text{M}$, et par extrapolation sur la courbe d'étalonnage, on trouve une concentration $0.9 \cdot 10^{-4}$ Relative au complexe $(\text{Fe}^{2+} - (\text{orthophenenthroline})_3)^{2+}$.

Donc, le pourcentage de fer dans le matériau peut être calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \% \text{Fe}^{2+} &= \text{Concentration du complexe de } \text{Fe}^{2+} / \text{Concentration du fer dans la solution à doser} \\ &= 0.9 / 2.25 = 40\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Fe}^{3+} &= \text{Concentration de } \text{Fe}^{3+} / \text{Concentration du fer dans la solution à doser} \\ &= 2.25 - 0.9 / 2.25 = 60\% \end{aligned}$$

Donc pour calculer δ , on procède à la méthode suivante en tenant compte des valences suivantes :

Dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, le fer est trivalent quand le molybdène est pentavalent (notre cas), ainsi que la règle s'inverse : lorsque le fer est bivalent, le molybdène est hexavalent.

Electroneutralité du composé : $2 \cdot \text{valence de Sr} (2) + 0.4 \cdot \text{valence de } \text{Fe}^{2+} (2) + 0.6 \cdot \text{valence de } \text{Fe}^{3+} (3) +$

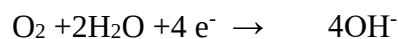
$6 \cdot (\text{valence du molybdène}) = \text{valence de l'oxygène} (2) \cdot (6 - \delta)$

Après le calcul on trouve $\delta = 0.2$.

Il est à noter que la synthèse d'une double perovskite à l'état sou-stoechiométrique est très importante car la sous-stoechiométrie lui confère un comportement magnétique très importants dans le domaine de l'électronique.

IV-5-Voltammétrie cyclique d'une électrode $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Pour étudier le comportement électrochimique d'une électrode à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, nous avons procédé au tracé d'une courbe de voltammétrie cyclique dans un milieu KOH 0.1M. La courbe a été tracée dans le domaine de potentiel allant de +0.8 à -0.8V/(Hg,HgO). L'électrode est préparée par peinture sur un substrat de polyisobutylène graphité (Chapitre III - §- III-2-c). D'après cette courbe, nous constatons, dans le domaine cathodique, un épaulement au voisinage du potentiel de réduction de l'oxygène. Cet épaulement est probablement lié à la réduction de l'oxygène dissous dans la solution selon :



Dans le domaine anodique, le courant commence à croître à partir d'un potentiel égal à 500 mV. Ce courant est lié au dégagement de l'oxygène selon la réaction :

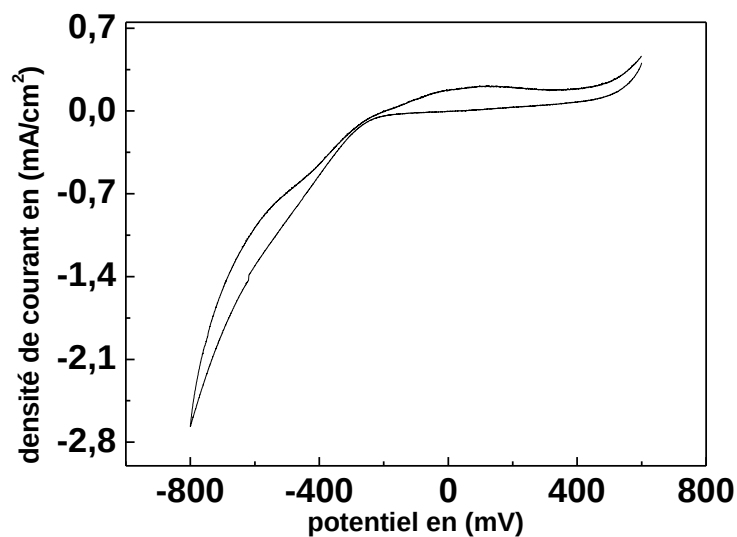
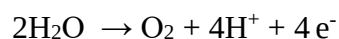


Figure 38: Courbe de voltammétrie relative à une électrode $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

On doit signaler que les valeurs des courants cathodiques et anodiques relatifs à cette courbe sont inférieures à celles obtenues par les perovskites simples substituées que nous avons préparées. Il apparaît donc que cette double perovskite n'est pas performante.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la préparation et la caractérisation des oxydes perovskites de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Concernant la simple perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, nous l'avons préparée par les voies citrate et Pechini à savoir $x = 0, 0.5, 0.55$ et 0.6 . La caractérisation par RX a identifié nos échantillons nos dopés avec une légère sur-stoechiométrie ($\text{LaMnO}_{3.15}$). D'autres méthodes de caractérisation ont été testées à savoir la méthode IR et la méthode ATG. L'étude électrochimique des électrodes a montré une meilleure activité électrocatalytique, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, relative à l'électrode $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$. nous avons prouvé aussi l'importance de la méthode de préparation des électrodes ; les électrodes préparées par la voie Pechini sont plus électroactives vis-à-vis de la réaction d'oxygène que celles des mêmes compositions préparées par la voie citrate. La même électrode a donné une meilleure conductivité électrique par rapport aux autres électrodes. L'étude voltampérométrique a donné des voltammogrammes relatives à nos électrodes sur lesquels on constate deux pics cathodiques. Ces pics nous ont orienté à penser à un mécanisme de réduction de l'oxygène en deux étapes biélectroniques. Ce résultat a été confirmé par une étude basée sur l'oxydation de l'éthylène glycol sur nos électrodes, dans des milieux de nature différente (basique KOH 0.1M et neutre KCl 0.1M).

La réaction d'oxydation indirecte de l'éthylène glycol, pendant la réduction de l'oxygène, est assurée par les espèces peroxydes. La réaction d'oxydation indirecte de l'éthylène glycol est favorisée sur l'oxyde amorphe et ceci grâce à la génération du couple $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$.

Deux électrodes ont été utilisées pour ce but à savoir l'électrode $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ (série P) et l'électrode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Les études de la voltammétrie cyclique et en régime stationnaire a montré une diminution des densités de courant des pics cathodiques lorsqu'on ajoute de l'éthylène glycol 0.2M. Cette constatation est liée à la consommation des espèces peroxydes HO_2^- qui sont consommées chimiquement par l'éthylène glycol. Au cours de cette étude nous avons constaté que l'électrode de série P a relevé d'un pouvoir très oxydant par rapport à l'électrode de série C. Ce résultat est en bon accord et confirme les résultats obtenus par la voltammétrie en régime stationnaire.

En ce qui concerne la double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, cet oxyde a été préparé par la voie céramique sous-stoechiométrie $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. L'analyse par diffraction des rayons X a identifié

la structure double perovskite. Nous avons fait un titrage par la méthode spectroscopique U.V. Ce titrage a donné le pourcentage de ions Fe^{2+} dans l'oxyde et par conséquent, la déficience en oxygène qui est estimée de l'ordre de 0.21. Les doubles perovskites sont utilisées, surtout dans le domaine de l'électronique et du magnétisme, mais nous avons procédé au tracé de voltammogramme cyclique relative à l'électrode $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ qui a donné un épaulement à un potentiel voisin de celui de la réduction de l'oxygène. Cet épaulement peut attribuer aux études électrochimiques très limitées jusqu'aujourd'hui sur les doubles perovskites.

REFERENCES

- [1]: k.rajeshwar, J.Ibanêz. Environmental. Elekolrmistoy- fundamentals and Applications on Pollution Abatement, academic press, New York, (1997)
- [2]: C.H.Conninellis. Trans.I.chem.E.70 (part B) (1992) 219.
- [3]: C.Pance de leon, D. Plecher. J.Appel.Elevtrochem ., 25(1995) 307.
- [4]: E.Brillas, E.Mur, J.Cassado.J.Electrochem.Soc, 143 (1996) 24.
- [5]: F.Alcai de, E.Brillas, P.L. Cabot et J.Cassado.J.Electrochem.Sol., 145(1998) 3444.
- [6]: G.B.Goudenough et J.M Lango dans Landolt- Birnstein Neue Serie, Gruppe – III Kristall and Fest rperhy sik, Bond 4(A) (1970) 126 springer. Verlag (ed: K.H Hellwege et A.M. Hellwege)
- [7]: V.M Golds chmidt, Skr.Nor. Videnk. Akad., Kl.l: Mat.Narurvidensk.K1., 8(1926)
- [8]: F.Galasso et J.pyle, Inez. Chem., 2(1963) 482.
- [9]: F.Galasso structure, propertiesand preparation of pervskite- type compounds,
- [10]: R.J.H. voorhoeve, D.W.Johnson, J.P. Remeika et P.K.Gellagher, Science, 195 (1977) 827.
- [11]: A.Wattiaux, J.C. Gernier, M.Pouchard et P.Hagenmulle, J.Electrochem.Soc., 134 (1987) 827.
- [12]: N.Yamazone et Y.Teraoka, Catalysis Today, 8 (1990) 175.
- [13]: A.V.Petror, V- I. Voronin, T.Norby et Rerof-shad, Solid state chem., 143 (1999)52.
- [14]: T.Takahashi, H.Iwahara dans " Research on effective use of energy", V.3, Japan, Jan. 1982, P..727.
- [15]: J.B.Goodenough, " Les oxides de mitaux de transition ", Ed.Gauttier- Villard, POaris (1973
- [16]: A.Hammouche,E.J.L.Schouler, M.Henault solid state ionies, 28-30, 1205(1988).
- [17]: Matsushita Electric Industrial Co., Cutulysts for Flue Gas Treatement. J.P 8367354, 1983.
- [18]: Pana, M.A.; Tascon, J.M.D.; Fierro, J.L.G.Geado, L.Astudy of Niric oxide and Carbon Manoxide interactim with Lanthanum Managanese oxide (LaMnO_3).J.CoAid interface Sci: 1987, 119,100-107.
- [19]: Sekido, Tachibana, H; Ninomiya, Y.Catalysis for converting Redudiver and oxidative Gases of exhanst Gases and innoxious Gases.E.P.89199, 1983.

- [20]: Tascon, J.M.D., Ganzalez T.L.; Rochester, Coh.Sotter, Intera chons of Nitric oxide and Carbon Manoxide With lanthanum Perovskite (La MnO_3) Oxydes.J.Catol.1985, 95, 558-586
- [21]: S.A.Cusumano, Dalla Beta and R.B.levy, Catalysis in Coal Conversion, P.101, 106, 195, Academic Press, New York 1978.
- [22]: D.B.Hibbert and A.C.C.Tseng, J.chen. Technol.Biotechnol.29 (1979) 313.
- [23]: K.Ichimura, Y.Inoue, I..Kojima, E.Miyazaki and I.Yasumory, paper B44, Proc. Seventh Iberoamer, Simp.Catahpsis, J.M.Parera (Incapex), Ed, p.118, 1980.
- [24]: E.G.Vrieland, J.Catal.32 (1974) 415.
- [25]: J.M.Longo, P.M.Raccali and J.B.Goodenough, Mat.Res, Bull., 4(1969) 191
- [26]: A.W.Sleiht, Mat.Res, Bull., 6, (1971), 775.
- [27]: Edmundo RIOS VILCHES, Thèse de Doctorat d'état, Université de Luis Pasteur (Strasbourg), France.
- [28]: R.J.H.Voorhoere, D.W.Jonhson JR, J.P.Remeike et P.K.Gallagher, Science, 195(1977) 827.
- [29]: K.D.Mandul, L.Behera et K.Ismail, J.Alloys and Compounds 325 (2001) L17.
- [30]: Decomposition
- [31]: A.Kahoul, Thèse de doctorat 2002, UFA (Sétif).
- [32]: Hua-Min ZhaaNg, Yasutake, TERAORA, and Noboru YAMAZOE.CHMITRY LETTERS, PP.665-668, 1987.
- [33]: W.Liu and G.C.Farrington and F.chaput.B.Dunn.J.Electrochem.Soc., Vol, 143, No°3, March 1996.
- [34]: M.S.G.Bayaoun, F.R.SALE.Journal of Materials science 17 (1982) 2757-2769.
- [35]: Graw hill Book company, New Yourk (1996).
- [36]: M.TARRASEVICA, A.SADROWSKI et E.YEAGER, oxygen Electrochemistry, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. V.L 7. Kinetics and Mechanisme of Electrode Processes (Ed .B.Conway, J.Bockeris, E.Yeager, S.Khan and R.White), chapter 6, PP.301-398, Plenum Press, N.York (1983)
- [37]: E.YEAGER, Electrochim.Acta 29 (1984) 1527-1537.
- [38]: Yeager, Electrochim.Acta, 29 (1984) 1527
- [39]: C-lamg, B.Beden et J.M.leger Bull.sac.chim.Fr.J3 (1985) 423.
- [40]: J.S.GiFFITAS, Proc.Roy.Soc., A235 (1956) 23.
- [41]: L.PAVLING, Nature 203 (1964) 1825.
- [42]: J.MGINNETY, N.PAYNE et J.IBERS, J.Am-chim-Soc., 91(1969) 6301.

- [43]: Y.Matsumoto et E.Sato, *Electrochem.Soc.*, 24 (1979) 421.
- [44]: J.O.M Bockris et T.otagawa, *J.Electrochem.Soc.*, 131 (1984) 394.
- [45]: J.L.GAUTIER, XI Congreso iberoamericano de Electroquímica, La Laguna 5 España) 16-21 Julio 1990, p 993.
- [46]: W.LATIMER, *Oxidation states of elements*, Mc Graw-hill Book Company, Inc N.York, 2nd Ed.(1952) p.39
- [47]: J.P.Hoare, *Proc.Roy.Soc*, A125 (1929) 446.
- [48]: M.S.G. Baythoun, *F.R.SALE*, *Journal of materials science* 17(1982) 2757-2769.
- [49]: G.Berliaux, *Thèse de Docteur Ingénieur*, 1984, Grenoble (France).
- [50]: S.C.Zhang, G.L.Messing, W.Auebner and M.Mecolman, *J.Mat.Res.Bull.*, 5,9, (1990).
- [51]: D.J.anderton, *F.R.SALE" Rower Metallurgy"*, 1, 14(1979).
- [52]: G.Matsumoto, *J.phys.Soc.Japan*, 29, 606 (1970)
- [53]: *P.M.Rev*, 155, 932 (1967)
- [54]: O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno et M.Noda, *Solid State ionics*, 22(1987) 241.
- [55]: A.Hammouche, *these de Doctorat*, 1989, Grenoble (France).
- [56]: J.M.Dulivan and E.Calvo, *Electrochem.Acta*, 29, 1980, 1015.
- [57]: L.D.Burke and O.J.Murphy, *J.Electroanal. chem..Interfacial Electrochem.*, 19, (1979), 96.
- [68]: D.Pletcher et F.C.Walsh.*Industrial Electrochemistry*, Chapman, and hall, London (1990).
- [59]: K.Kinoshita. *Electrochemical oxygen Technology*, Wiley, New York, (1992).
- [60]: N.Heller-Ling, M.Prestat, J.L.Gantier, J.F.Koenig, G.Poillerat et P.Charcher. *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 197.
- [61]: N.Heller-Ling.G.Poillerat, J.F.Koenig, J.L.Gautier et P.Charcher.*Electrochim.Acta*, 42 (1997) 1669.
- [62]: M.Teresevich, A.Sadkowsky et E.Yeager. *Oxygen Electrochemistry*, incomplete.Treatise of.Electrochemistry, Vol.7: Kinetics and Mechanism of Electrode Process (Edited by Bockris, T.Bockris, E.Yeager, S.Khan and R.Wite), Chapter 6, PP 301-398, Plenum Press, New York (1983).
- [63]: A.J.A.Wimubst, A.H.A.Scharenborg et A.J.Burggraaf.*Solid Ionics*, 14 (1984) 319.
- [64]: S.P.S.Badwal, H.J.de bruin et A.D.Franklin. *solid state ionics*, 9/10 (1983)973.
- [65]: E.Rios, H.Nguyen-Cong, J.F.Marco, J.L.Gautier et L. Chantier.*Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4437.

- [66] : A. Venimadhav, M.E. Vickers, M.G. Blamire
J. Solid State Communications Vol.130, pp. 631–636 (2004).
- [67] : C. H. de Groot, J. S. Moodera,
J. Appl. Phys., Vol. 89, N^o. 8, pp. 4336-4340 (2001).
- [68]: M. F. Hundley, J. H. Nickel, , R. Ramesh, Y. Tokura,
Science and Technology of Magnetic Oxides Mater. Res. Soc. Proc, Vol. 494 (1998).
- [69]: K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura,
Nature, Vol. 395, pp. 677-680 (1998).
- [70]: X. J. Liu, Q. J. Huang, S. Y. Zhang, A. H. Luo, C. X. Zhao,
J. Phys. Chem. Solids, pp.1-5 (2004).
- [71]: M. A. Kenawy, H. A. Zayed, A. M. A. El-Soud,
J. Mater. Sci.: Mater. Electron. Vol. 1, pp. 115 (1990).
- [72] : H. Falcón, J.A. Barbero, G. Araujo, M.T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J.A. Alonso,
J. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 53, pp. 37–45 (2004).
- [73] : D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh,
J. Solid State Chem, Vol. 147, pp. 291 (1999).
- [74] : J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprgs, M. Opel, A. Erb, L. Al, R. Gross,
Magnetoresistance and Magnetic Properties of The Double Perovskites, Institut Walther
Meißner Str. 8, 85748, Allemagne, (2003).
- [75] : . Bos Jan-Willem, J. Paul Attfield,
J. Chem. Mater, Vol. 16, pp. 1822-1827 (2004).
- [76]: A. Ivanov, S. G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof,
Evolution of nuclear and magnetic structure of ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, Rapport
Exoerimental N^o 673, Russia, (2004).
- [77]: L Ortega-SanMartin, J. P. Chapmanl, E. Hernández Bocanegra, M. Insausti,
J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 16, pp. 3879–3888 (2004).
- [78]: A.K. Azad, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Eriksen,
J. Alloys and Compounds.Vol. 364, pp. 77–82 (2004).

- [79] : J. Androulakis, N. Katsarakis, J. Giapintzakis, N. Vouroutzis,
J. of Solid State Chemistry, Vol. 173, pp 350–354 (2003)
- [80]:] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata,
J. Phys. Rev. B, Condensed Matter And Materials Physics, Vol. 61, N°12, pp. 7827-7830
- [81] : C.L.Yuan, Y.Zhu, P.P.Ong, Z.X.Shen, C.K.Ong, Solid State Commication 129 (2004)
551-554.
- [82] : A. Kahoul, P. Nkeng, A. Hammouche, F.Nâamoune, G. Poillerat,
J. Solid. State. Chemistry, Vol. 161, pp. 379-384 (2001)
- [83] :K.I.Kobayashi, T.Kimura, Y.Tomioka, H.Sawada, and K.Terakura, joint Research
Center for Atom Technology (JRCAT), Tsukuba 305-8562, Japan, Physical Review B,
Volume 59, NUMBER 17, 1 MAY 1991-I.