



**HAL**  
open science

# Étude du comportement électrocatalytique relatif au dégagement de l'oxygène des pérovskites non-stoechiométriques $\text{La}_{1-x}\text{SrFe}_{1-z}\text{CO}_z\text{O}_{3-y}$

Alain Wattiaux

► **To cite this version:**

Alain Wattiaux. Étude du comportement électrocatalytique relatif au dégagement de l'oxygène des pérovskites non-stoechiométriques  $\text{La}_{1-x}\text{SrFe}_{1-z}\text{CO}_z\text{O}_{3-y}$ . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1985. Français. NNT : 1985BOR10638 . tel-00574567

**HAL Id: tel-00574567**

**<https://theses.hal.science/tel-00574567>**

Submitted on 8 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Alain WATTIAUX**

Ingénieur E.N.S.C.S.

---

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCATALYTIQUE RELATIF AU DÉGAGEMENT DE  
L'OXYGÈNE DES PEROVSKITES NON-STOECHIOMÉTRIQUES  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$**

---

*Soutenue le 4 janvier 1985, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
D. DONIAT .....	} <i>Examineurs.</i>
J.C. GRENIER.....	
C. LAMY.....	
M. POUCHARD .....	
M. TOURNOUX .....	

---

1985

"Au lieu de ce grand nombre de préceptes dont la logique est composée, je crus que j'aurais assez des quatre suivants, pourvu que je prisse une ferme et constante résolution de ne manquer pas une seule fois à les observer. Le premier était de ne recevoir jamais aucune chose pour vraie que je ne la connusse évidemment être telle : c'est-à-dire d'éviter soigneusement la précipitation et la prévention, et de ne comprendre rien de plus en mes jugements que ce qui se présenterait si clairement et si distinctement à mon esprit que je n'eusse aucune occasion de le mettre en doute. Le second, de diviser chacune des difficultés que j'examinerais en autant de parcelles qu'il se pourrait, et qu'il serait requis pour les mieux résoudre. Le troisième, de conduire par ordre mes pensées, en commençant par les objets les plus simples et les plus aisés à connaître, pour monter peu à peu comme par degrés jusques à la connaissance des plus composés : et supposant même de l'ordre entre ceux qui ne se précèdent point naturellement les uns les autres. Et le dernier, de faire partout des dénombrements si entiers et des revues si générales que je fusse assuré de ne rien omettre."

René DESCARTES ( Discours de la méthode )

*" Il me semblait que la terre n'aurait pas été habitable  
si je n'avais eu personne à admirer. "*

*SIMONE de BEAUVOIR ( Mémoires )*

*A Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER*

*Hommage de ma profonde reconnaissance*

*" La beauté est belle ; la passion, l'amour  
absolu sont plus beaux et plus adorables. "*  
Comte Joseph Arthur de GOBINEAU  
( *Nouvelles Asiatiques* )

*" For love and beauty and delight  
there is no death, nor change "*  
Percy Bysshe SHELLEY  
( *The Sensitive* )

*A Sylvie*

*A Julien*

*Témoignage de mon bonheur*

*" Dans l'affection que je vous porte, il y a trop de passé  
pour qu'il n'y ai pas beaucoup d'avenir "*  
Gérard de NERVAL ( Lettres )

*" Un frère est un ami donné par la nature. "*  
Gabriel Marie LEGOUVE ( La mort d'Abel )

*A mes parents*

*A mes frères*

*Témoignage d'affection*

*" Tous ceux qui connaissent leur esprit  
ne connaissent pas leur coeur. "*

*Duc François de la ROCHEFOUCAULT ( Maximes )*

*A tous ceux qui me sont chers  
En gage de ma sincère amitié*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.*

*Monsieur le Professeur LAMY, de l'Université de POITIERS, nous a fait bénéficier de sa grande compétence et de ses conseils judicieux dans le domaine de l'électrochimie. Nous lui sommes reconnaissant d'avoir accepté de juger le développement de notre travail.*

*Monsieur le Professeur TOURNOUX, de l'Université de NANTES, et Monsieur DONIAT, Directeur de la SORAPEC, ont accepté de participer à notre Jury de thèse. Qu'il nous soit permis de leur exprimer toute notre gratitude pour l'honneur qu'il nous font en venant apprécier ce travail.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur POUCHARD pour ses nombreux conseils avisés et fructueux qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de ce travail, avec la compétence et l'enthousiasme que chacun lui connaît. Qu'il veuille bien trouver ici nos remerciements les plus vifs et les plus sincères.*

*Au moment où s'achève ce mémoire, il nous est agréable de remercier Monsieur GRENIER, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui nous a initié à la recherche et a dirigé ce travail. Sa grande expérience dans la chimie des perovskites non stoechiométriques, ses conseils quotidiens, sa profonde compréhension et sa grande gentillesse ont été pour nous une aide précieuse tout au long de ce travail. Qu'il nous soit permis de lui exprimer toute notre gratitude.*

Nos remerciements vont également à tous les membres du laboratoire, techniciens et chercheurs, pour leur esprit d'entraide et de camaraderie dont ils n'ont cessé de faire preuve à notre égard, en particulier M. DOUMERC, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour ses nombreux conseils, Mlle JOIRET, MM. BASSAT, DUPEYRON, EA, MARQUESTAUT et PLANTE.

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCATALYTIQUE

RELATIF AU DEGAGEMENT DE L'OXYGENE

DES PEROVSKITES NON-STOECHIOMETRIQUES



# - SOMMAIRE -

<b><u>INTRODUCTION.</u></b>	1
<b><u>CHAPITRE I</u>    <b><u>RAPPELS d'ELECTROCHIMIE.</u></b></b>	6
I.1 - THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE.	7
I.2 - CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.	9
I.3 - SURTENSION ET POLARISATION.	9
I.4 - ETUDE DES SURTENSIONS.	13
I.4.1 - Surtension de concentration ou de diffusion : $\eta_d$ .	13
I.4.2 - Surtension d'activation ou de transfert : $\eta_t$ .	14
I.4.3 - Surtension de réaction : $\eta_r$ .	18
I.4.3.1 - Réactions homogènes.	18
I.4.3.2 - Réactions hétérogènes.	18
I.4.4 - Surtension ohmique : $R_{el} I$ .	20
I.4.5 - Conclusion.	20
<b><u>CHAPITRE II</u>    <b><u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</u></b></b>	21
II.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS.	22
II.1.1 - Produit de départ.	22
II.1.2 - Synthèses.	22
II.2 - CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.	24
II.2.1 - Analyse radiocristallographique.	24
II.2.2 - Analyse chimique.	24
II.2.3 - Mesures électriques.	25
II.2.4 - Mesures magnétiques.	26
II.2.5 - Résonance Mössbauer.	27
II.3 - DESCRIPTION DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE.	28
II.3.1 - Vue d'ensemble.	28
II.3.2 - Electrode auxiliaire ou contre électrode.	28
II.3.3 - Electrode de référence.	29
II.3.4 - Electrode de travail.	29

II.3.4.1 - Choix d'une électrode de travail.	29
II.3.4.2 - Electrode à disque tournant ou électrode tournante.	30
II.3.4.3 - Cinétique d'activation-diffusion.	32
II.3.4.4 - Description et réalisation de l'électrode tournante.	32
II.3.5 - L'électrolyte.	33
II.3.6 - La température.	34
II.3.7 - Atmosphère.	34
II.4 - MONTAGES ELECTROCHIMIQUES UTILISES.	35
II.5 - VALIDITE DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE : VERI- FICATION DU CRITERE DE LEVICH.	36
<b>CHAPITRE III CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}</math></b>	<b>38</b>
III.1 - ETUDE DES FERRATES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{O}_{3-y}$ (z=0).	39
III.1.1 - Influence du traitement thermique sur la composition chimique et aspects structuraux.	39
III.1.1.1 - Etude sur poudre.	39
III.1.1.2 - Aspects structuraux.	40
III.1.1.3 - Etude sur céramique.	43
III.1.2 - Propriétés électriques.	44
III.1.3 - Propriétés magnétiques.	46
III.1.4 - Etude par résonance Mössbauer.	47
III.1.5 - Discussion.	52
III.2 - CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET GEOMETRIQUES DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ TESTEES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.	56
III.2.1 - Analyses radiocristallographique et chimique.	57
III.2.2 - Propriétés électriques et magnétiques.	57
III.2.3 - Caractéristiques géométriques.	58
III.2.3.1-- Taux de compacité et retrait.	58
III.2.3.2 - Surface spécifique : B.E.T..	59
III.3 - CONCLUSION.	61

CHAPITRE IV	<b><u>INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LES MESURES ELECTROCHIMIQUES.</u></b>	62
IV.1	- INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL.	63
IV.2	- INFLUENCE DU POLISSAGE.	64
IV.2.1	- Influence qualitative du polissage sur la surface électroactive $S_a$ .	64
IV.2.2	- Influence qualitative du polissage sur l'intensité $I$ .	65
IV.3	- INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE.	68
IV.4	- CONCLUSION.	70
CHAPITRE V	<b><u>ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUE RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u></b>	71
V.1	- CYCLE DE POLARISATION.	73
V.2	- CHRONOAMPEROMETRIE : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'OXYGENE $D_{O_2^-}$ .	74
V.3	- POTENTIEL DE REPOS : $E_{i=0}$ .	76
V.4	- POUVOIR ELECTROCATALYTIQUE.	77
CHAPITRE VI	<b><u>ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL DU DEGAGEMENT DE L' OXYGENE : application aux perovskites non-stœchiométriques du type <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}</math></u></b>	79
VI.1	- TRAVAUX ANTERIEURS.	80
VI.2	- RESULTATS EXPERIMENTAUX.	81
VI.2.1	- Etude de $\ln i = f(E)$ .	81
VI.2.2	- Evolution de la densité de courant en fonction du pH.	82
VI.2.3	- Etude de l'évolution du potentiel en fonction du pH.	83
VI.2.4	- Conclusion.	84
VI.3	- MECANISME REACTIONNEL A 5 ETAPES.	85
VI.3.1	- Etude générale du mécanisme réactionnel.	85
VI.3.2	- Discussion.	89
VI.3.3	- Conclusion.	91

VI.4 - CORRELATIONS AUX PROPRIETES PHYSICOCHEMISTIQUES.	92
VI.4.1 - Décomposition du mécanisme réactionnel : site actif M.	92
VI.4.2 - Evaluation des enthalpies $\Delta H_i$ des étapes limitantes.	99
VI.4.3 - Paramètres physicochimiques influençant la vitesse des étapes limitantes.	100
VI.4.3.1 - Paramètres influençant l'énergie de MADELUNG : $\Delta H_M$ .	101
VI.4.3.2 - Paramètres influençant l'énergie de stabilisation du fer par le champ cristallin : $\Delta H_{cc}$ .	103
VI.4.3.3 - Paramètres influençant la conducti- vité.	104
 <b><u>CONCLUSIONS GENERALES.</u></b>	 107

### **ANNEXES.**

- ANNEXE 1 : Polissage des échantillons.
- ANNEXE 2 : Résolution mathématique d'un système  
d'équations dans le cas de réactions élec-  
trochimiques successives.
- ANNEXE 3 : Détermination des vitesses réduites  $w_j$  dans  
le cas où la jème étape est limitante.
- ANNEXE 4 : Détermination de l'équation de la vitesse glo-  
bale réactionnelle  $v$  en fonction des  $w_j$  dans  
le cas où la jème réaction est limitante.
- ANNEXE 5 : Expression de la vitesse globale du méca-  
nisme réactionnel à 5 étapes, dans le cas  
où la jème étape est limitante.

### **BIBLIOGRAPHIE.**

# INTRODUCTION

Le choc pétrolier des années 70, l'épuisement à moyen terme des réserves pétrolifères ont suscité la recherche de nouvelles sources d'énergie et de nouveaux vecteurs énergétiques.

C'est ainsi qu'actuellement l'énergie électrique fournie par les centrales E.D.F. (thermiques ou nucléaires) constitue une composante importante dans le bilan énergétique de notre pays. De telles sources d'énergie ne vont pas sans poser des problèmes : souplesse d'utilisation, distribution, pollution...

Notamment, l'utilisation des centrales thermiques ou nucléaires, conçues pour fonctionner de façon optimale en continu, ne correspond pas aux besoins des utilisateurs (industriels et particuliers) essentiellement localisés pendant la journée.

En conséquence, l'apparition des périodes dites "d'heures creuses" a suscité un renouvellement d'intérêt pour la conversion et le stockage de l'énergie électrique, et, de ce fait, un nouvel essor des filières électrochimiques.

C'est dans cette optique, que s'est développée l'électrolyse de l'eau permettant l'obtention d'hydrogène qui présente de nombreux avantages en tant que vecteur d'énergie (1).

Malheureusement, dans le processus de décomposition de l'eau, si la surtension à l'électrode d'hydrogène reste faible, celle de l'électrode à oxygène est en revanche beaucoup plus élevée (3 fois plus), ce qui augmente d'autant le prix de revient de l'hydrogène "électrochimique", dévalorisant ainsi sa production par voie électrochimique.

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude des mécanismes réactionnels de dégagement de l'oxygène sur des métaux précieux et leurs alliages tels que l'argent, le platine, le rhodium, Pd/Ir...

(2 à 10), afin de réduire notablement la surtension à l'électrode à oxygène. Mais malheureusement, l'emploi de catalyseurs onéreux ne ferait qu'accroître le coût de production de l'hydrogène.

La recherche de matériaux nouveaux a donc pour but de mettre au point un catalyseur peu coûteux, se substituant partiellement ou totalement aux métaux précieux, apte à réduire notablement la surtension à l'électrode à oxygène et aussi de mieux appréhender les mécanismes réactionnels de dégagement de l'oxygène.

A ce titre, les métaux et leurs alliages ont été largement étudiés et la formation d'une fine couche d'oxyde parasite, passivant progressivement l'électrode a été généralement mise en évidence (11 à 24). Par ailleurs, des oxydes binaires conducteurs ( $MnO_{2-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ,  $PbO_2$  etc...) mais plus particulièrement  $RuO_2$  se sont avérés électrocatalytiquement actifs pour la réaction de dégagement de l'oxygène (25 à 32).

Plus récemment, le comportement électrocatalytique d'oxydes ternaires, de types spinelle ou perovskite, a été étudié essentiellement en milieu alcalin (33 à 44).

Malgré la diversité des matériaux testés, la question reste encore entière pour savoir quels sont ceux dont l'activité électrocatalytique est la plus élevée ou encore dont la surtension à l'électrode à oxygène est la plus faible.

La réponse à cette question semble actuellement utopique tant la comparaison entre les divers matériaux ou les résultats des divers auteurs pour un même matériau est sujette à controverses, voire illusoire. Ceci pose le problème fondamental de la reproductibilité des résultats.

En effet, les méthodes électrochimiques utilisées pour caractériser l'activité électrocatalytique d'un matériau et pour déterminer l'étape limitante du mécanisme

étudié, font bien souvent abstraction de paramètres relatifs aux caractéristiques géométriques du matériau (surface réelle liée au taux de compacité, à la répartition et à la dimension des pores, à la surface spécifique...), aux caractéristiques physicochimiques (propriétés électriques et magnétiques associées de façon étroite à la composition chimique, à la non-stoechiométrie et à la structure du matériau...) et parfois même aux conditions électrochimiques de l'étude (vitesse de balayage, préélectrolyse, cellule électrochimique...).

Dans ces conditions, il ne faut donc pas s'étonner de la diversité des résultats publiés dans la littérature et la notion de "matériau très performant" devient alors délicate à définir.

Dans l'étude des oxydes et plus particulièrement, des oxydes ternaires de type perovskite non-stoechiométrique  $A_x A'_{1-x} M O_{3-y}$ , de part la multiplicité des paramètres qui interviennent, un manque de reproductibilité a été observé et a conduit bien souvent à des conclusions divergentes.

Il nous a donc semblé nécessaire de définir dans un premier temps une méthodologie des mesures électrochimiques tenant compte des divers paramètres cités ci-dessus. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à étudier l'influence des propriétés physicochimiques, de l'atmosphère de travail, du polissage, et de la vitesse de balayage susceptibles de modifier de manière non négligeable les phénomènes électrocatalytiques des matériaux étudiés.

De plus, les matériaux de type perovskite déficitaires en oxygène,  $A_{1-x} A'_x M_{1-z} M'_z O_{3-y}$  sont crédités d'une bonne activité électrocatalytique. De part leur possibilité quasi-infinie de compositions chimiques (A ou A' peuvent représenter un cation alcalin, alcalino-terreux ou une terre rare, M et M' un élément de la première, deuxième ou troisième série de transition), leur conférant une diversité tant du point de vue de leurs propriétés struc-

turales que de leurs propriétés électriques, ils constituent des matériaux de choix en vue d'une étude quantitative du mécanisme réactionnel du dégagement de l'oxygène.

A ce titre, notre intérêt s'est porté sur les systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  et plus particulièrement  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ) qui correspondent à des oxydes non-stoechiométriques à valences mixtes dans lesquels le ou les cations métalliques sont simultanément aux degrés (+III) et (+IV).

Nous tenterons, sur la base de calculs de cinétique électrochimique et de considérations physicochimiques, de proposer un mécanisme réactionnel relatif au dégagement de l'oxygène sur ces matériaux, rendant compte des phénomènes observés, dans le but d'établir des critères de choix permettant d'orienter nos recherches vers de nouveaux matériaux susceptibles de minimiser la surtension à l'électrode à oxygène.

CHAPITRE I

RAPPELS d' ELECTROCHIMIE

L'électrochimie étudie l'ensemble des réactions de transfert électronique qui s'établissent à l'interface électrode-électrolyte, sous l'action d'un courant électrique I.

A l'équilibre, pour  $I = 0$ , cette étude conduit à la notion de potentiel d'électrode à l'équilibre ou potentiel rédox: ceci concerne l'aspect thermodynamique de l'électrochimie.

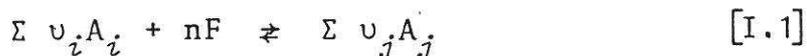
Hors équilibre,  $I \neq 0$ , elle décrit l'évolution du potentiel réactionnel de l'électrode en fonction du courant électrique I : c'est l'aspect cinétique.

Le chapitre qui suit, permet d'introduire les différentes notions électrochimiques, utilisées dans la suite de ce mémoire.

## I.1 - THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE

La thermodynamique électrochimique étudie les processus à l'équilibre c'est-à-dire en l'absence de courant électrique (45 à 47).

A partir de la réaction d'électrode,



où n représente le nombre d'électrons échangés, F le nombre de Faraday (96484 C),  $\nu_i$  et  $\nu_j$  les coefficients stoechiométriques relatifs aux constituants  $A_i$  et  $A_j$ , la condition d'équilibre est donnée par la relation :

$$\Delta G_{chimique} + nFE_{eq} = 0$$

Elle permet de déterminer le potentiel  $E_{eq}$  de la pile en remplaçant la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  par les potentiels chimiques  $\mu_i$  et  $\mu_j$  des composés  $A_i$  et  $A_j$  (48)

$$E_{eq} = - \frac{\Delta G_{chimique}}{nF} = - \frac{(\sum \mu_j \nu_j - \sum \mu_i \nu_i)}{nF} \quad [I.2]$$

$\mu_i$  et  $\mu_j$  sont donnés par la relation classique,

$$\mu_i = \mu_{o_i} + RT \ln (a_i)$$

pour toute espèce chimique ( $i$ ) ou ( $j$ ), dans laquelle  $\mu_{o_i}$  représente le potentiel chimique standard et  $a_i$  l'activité de l'espèce chimique  $A_i$ .

A partir des expressions des potentiels chimiques relatifs aux composés  $A_i$  et  $A_j$ , le développement de la formule [I.2] conduit à l'équation classique dite "équation de NERNST" :

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{\prod (a_j)^{v_j}}$$

où  $E_o$  représente le potentiel rédox standard à 25°C,  $a_i$  et  $a_j$  les activités des constituants  $A_i$  et  $A_j$  dans l'électrolyte.

R, T et F ont leur signification habituelle.

En milieu aqueux, pour une réaction d'électrode du type :  $aOx + mH_2O + ne^- \rightleftharpoons bRed + cOH^-$ , l'application de l'équation de NERNST conduit, pour T = 298 K, à l'expression :

$$E_{eq} = E_o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} + \frac{c}{n} 0,0591 (14 - pH) \quad [I.3]$$

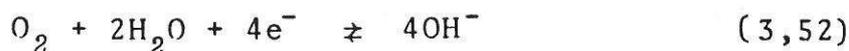
où [Ox] et [Red] représentent les concentrations des espèces oxydées et réduites dans la solution.

Considérons la cellule électrochimique,



relative au système  $H_2 - O_2$  (49 à 51), où seuls les deux couples  $OH^- / H_2$  et  $O_2 / OH^-$  sont actifs. Ils constituent chacun un système d'oxydo-réduction défini par leur propre potentiel rédox.

Pour le dégagement ou la réduction de l'oxygène ( $O_2 / OH^-$ ), en milieu basique, la réaction s'écrit :



D'après l'équation [I.3] à 25°C, l'expression du potentiel d'équilibre est donnée par la relation :

$$E_{eq} = E_o + \frac{0,0591}{4} \log (p_{O_2}) + 0,0591 (14 - pH)$$

où  $p_{O_2}$  représente la pression d'oxygène au sein de la solution.

A pH = 14 et pour  $p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$ , le potentiel rédox standard de la réaction est  $E_o = 20,403 \text{ V/E.N.H.}$ , soit encore  $E'_o = 1,229 \text{ V/E.S.H.}$  (E.S.H. électrode standard à hydrogène à pH = 14 et  $p_{H_2} = 1 \text{ atm.}$ ).

## I.2 - CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE (53,54)

La cinétique électrochimique étudie les processus hors-équilibre, c'est-à-dire sous l'influence d'un courant électrique ( $I \neq 0$ ).

Malgré des conditions thermodynamiquement favorables ( $\Delta G < 0$ ), la valeur de l'énergie d'activation des réactions d'électrodes peut limiter, voire empêcher celles-ci.

L'apport d'énergie permettant de vaincre cette barrière d'énergie se traduit par la prédominance de la tension électrique extérieure sur la tension chimique (définie par les conditions thermodynamiques). La différence constitue la SURTENSION  $\eta$ .

L'étude de l'existence et de l'évolution de la surtension sous l'influence du passage d'un courant électrique permet de proposer des mécanismes réactionnels à l'interface électrode-électrolyte et ainsi de décrire les systèmes hors équilibre.

*Le but des études d'électrocatalyse est de minimiser l'énergie d'activation, et de ce fait la surtension, de l'étape déterminante de la réaction électrochimique considérée.*

## I.3 - SURTENSION ET POLARISATION

Considérons une électrode sur laquelle se déroule une seule réaction, son potentiel d'équilibre peut se calculer

à partir de son potentiel rédox standard  $E_o$  et des concentrations des espèces électroactives au sein de la solution. La différence entre le potentiel réel ou réactionnel  $E$  et le potentiel d'équilibre de l'électrode  $E_{eq}$  définit alors la surtension  $\eta$

$$\eta = E - E_{eq} \quad [I.4]$$

Malheureusement dans de nombreux cas, il est difficile de déterminer  $E_{eq}$  du fait de l'existence de plusieurs réactions se déroulant simultanément sur l'électrode. Dans ce cas, la différence entre le potentiel réactionnel  $E$  et le potentiel de repos  $E_{i=0}$  déterminé sous courant électrique nul définit le terme de polarisation

$$\eta = E - E_{i=0} \quad [I.5]$$

Par abus de langage, le terme de surtension est utilisé indifféremment dans les deux cas.

Un état stable (ou stationnaire) est un état dans lequel tous les processus électrochimiques évoluent avec la même vitesse  $v$ . Celle-ci est en fait imposée par l'étape lente ou étape déterminante du mécanisme réactionnel étudié. De l'étude de l'évolution de la surtension en fonction de la densité de courant  $i$ , à partir des courbes de polarisation ou courbes  $(I, E)$ , on accède à l'étape déterminante. Suivant la nature de celle-ci (chimique, transfert de charges, chimisorption...) on distingue divers types de surtension tels que celles de réaction, de diffusion, d'activation, de résistance...

Tout ceci constitue le point de départ de l'analyse des mécanismes réactionnels d'électrode.

Remarques :

a - Le degré d'avancement de la réaction d'électrode

$$\sum \nu_i A_i + nF \rightleftharpoons \sum \nu_j A_j \quad (\text{cf. } [I.1])$$

s'écrit :

$$d\xi = - \frac{dn_i}{\nu_i} = + \frac{dn_j}{\nu_j} = \frac{dn_e}{n F}$$

où  $dn_i$  et  $dn_j$  expriment la variation du nombre de moles des constituants  $A_i$  et  $A_j$  et  $dn_e$  la variation du nombre de Faraday lorsque la réaction avance de  $d\xi$ .

Pour une telle réaction, la vitesse réactionnelle  $v$  est définie par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{n F} \cdot \frac{dn_e}{dt} \quad [I.6]$$

Or, la production d'énergie électrique réelle est liée au flux d'électrons traversant l'interface électrode-électrolyte caractérisé par la densité de courant  $i$  exprimée en  $A.cm^{-2}$ . De telle manière que :

$$i = \frac{dn_e}{dt} \quad [I.7]$$

Des relations [I.6] et [I.7], on déduit l'expression,

$$v = \frac{i}{n F} \quad [I.8]$$

reliant la vitesse réactionnelle  $v$  à la densité de courant  $i$ .

b - L'inégalité :  $\eta \cdot i > 0$

déduite des considérations thermodynamiques et cinétiques, permet de préciser les termes de surtensions anodique  $\eta_a$  et cathodique  $\eta_c$ .

$\eta_a$  décrit les phénomènes se déroulant à l'anode parcourue par un courant anodique  $i_a$  positif :  $\eta_a > 0$ .

$\eta_c$  permet l'étude des processus s'établissant à la cathode sous l'influence d'un courant cathodique  $i_c$  négatif :  $\eta_c < 0$ .

c - La surtension  $\eta$  d'une cellule galvanique parcourue par un courant  $I$  est donnée par la relation :

$$\eta = \eta_a + |\eta_c| + R_{el} I \quad (\text{Fig.1}) \quad (55)$$

dans laquelle  $R_{el} I$  représente la chute ohmique des divers facteurs constitutifs internes de la cellule (électrolyte, résistance des matériaux d'électrode, jonctions électriques et électrochimiques...).

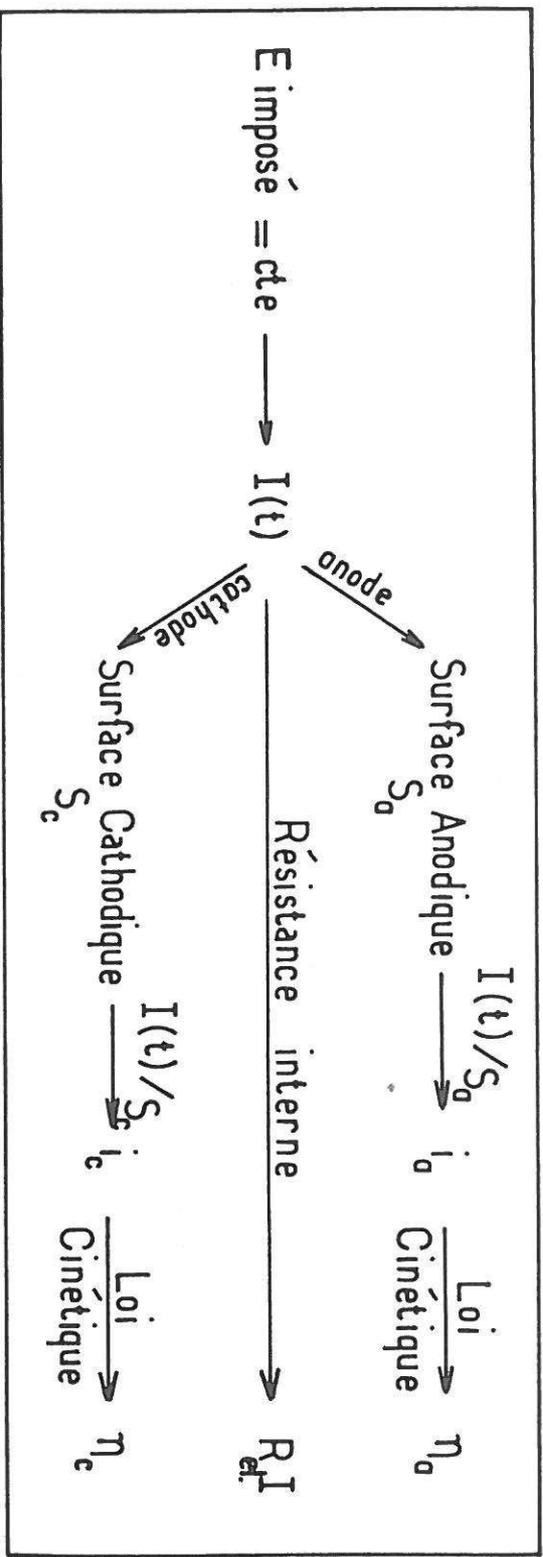


Fig. 1 - Schéma synoptique d'une chaîne électrochimique (55).

Lorsque I varie,  $\eta_a$ ,  $\eta_c$  et  $R_{el}I$  varient ( $I = f(\eta_a, \eta_c, R_{el}I)$ ). Il apparaît difficile dans ces conditions d'étudier correctement un processus d'électrode anodique ( $I = f(\eta_a)$ ) ou cathodique ( $I = f(\eta_c)$ ). Pour contourner cette difficulté, il est alors nécessaire que la surtension  $\eta$  de la cellule électrochimique se réduise au seul terme de la surtension du processus étudié.

Pour un processus anodique,  $\eta \approx \eta_a + \eta_a \gg |\eta_c| + R_{el}I$

Pour un processus cathodique,  $\eta \approx \eta_c + |\eta_c| \gg \eta_a + R_{el}I$

A titre d'exemple dans le cas d'un processus anodique, l'étude à l'aide des courbes de polarisation n'est possible que dans la condition décrite ci-dessus.

Pour négliger le terme  $\eta_c$  par rapport à  $\eta_a$  :

— la réaction qui se déroule à la cathode doit être beaucoup plus rapide que celle étudiée à l'anode (énergie d'activation très faible).

— la cathode doit être réversiblement polarisable et stable (métaux nobles : Au, Pt) ce qui signifie que son potentiel d'équilibre  $E_{c,eq}$  est égal à son potentiel de repos  $E_{i=0}$ . La valeur de la polarisation est alors égale à celle de la surtension  $\eta_c$ . De plus, la surface de la cathode  $S_c$  est prise nettement plus importante que celle de l'anode  $S_a$ , de telle manière que la densité de courant cathodique  $i_c$  soit beaucoup plus faible que la densité de courant anodique  $i_a$ . Dans ces conditions,  $i_c$  tend vers zéro, la surtension cathodique

$(\eta_c = E_c - E_{c,i=0} = E_c - E_{th})$  tendra vers zéro ( $E_c = E_{c,i=0}$ ).

L'emploi de solutions adaptées (par exemple adjonction d'un électrolyte indifférent concentré) et de matériaux d'électrode faiblement résistants, l'utilisation de techniques adéquates (par exemple: capillaire de Luggin pour l'électrode de référence) contribuent à minimiser le terme  $R_{el}I$  dont la valeur peut dans certains cas être mesurée par la méthode d'interruption de courant.

## I.4 - ETUDE DES SURTENSIONS (53,54,56)

### I.4.1 - Surtension de concentration ou de diffusion : $\eta_d$ (56,57)

L'existence d'une variation de concentration, entre la concentration  $C_x$  à l'interface et la concentration  $C_x^0$  au coeur de la solution, en espèce électroactive X, donne naissance, sous l'effet d'un courant électrique traversant la cellule, aux phénomènes de surtension de diffusion. Ceci apparaît donc comme étant inhérent aux processus d'électrode. Si la vitesse de l'étape déterminante du processus réactionnel est contrôlée par la diffusion, les lois classiques de diffusion (lois de FICK) permettent alors de déterminer la valeur de la surtension  $\eta_d$  en fonction de la densité de courant traversant l'électrode étudiée.

La première loi de FICK s'écrit :

$$J_x = - D_x \cdot \frac{dC_x}{de} \quad [I.9]$$

où  $J_x$  représente le flux de diffusion ( $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $D_x$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive X.

Le profil de concentration  $C_x$  de X en fonction de la distance  $e$  à l'électrode est donné à la figure 2.

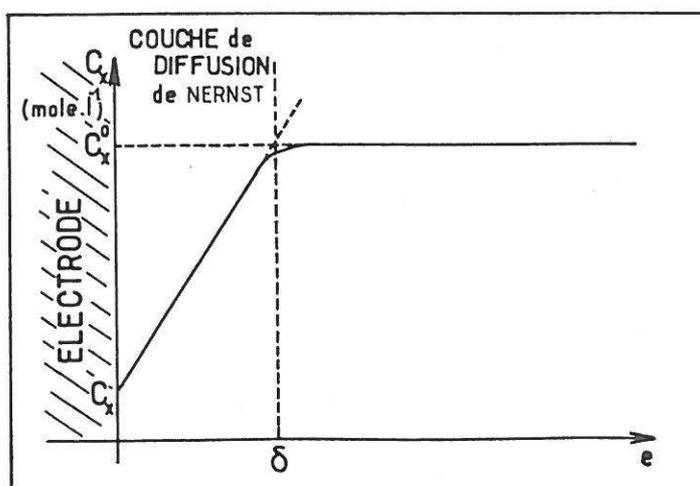


Fig. 2 - Profil de concentration  $C_x$  en fonction de la distance  $e$  de l'électrode :  $\delta$  couche de diffusion de NERNST.

Sous agitation, on définit la couche de diffusion de NERNST d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle la concentration varie de façon linéaire avec la distance  $e$ . Tenant compte de ces considérations, la vitesse de réaction électrochimique en fonction de  $i$  est donnée par la relation :

$$i = nFJ_x = - nFD_x \cdot \frac{C_x^\circ - C_x}{\delta} \quad [I.10]$$

Au voisinage de l'électrode la différence  $C_x^\circ - C_x \approx C_x^\circ$ . Dans ces conditions, la densité de courant limite  $i_L$  est donnée par l'expression :

$$i_L = - nFD_x \cdot \frac{C_x^\circ}{\delta} \quad [I.11]$$

A l'aide des équations [I.10] et [I.11] et de la relation de NERNST (cf. Chap. I.1), la surtension de diffusion  $\eta_d$  s'écrit :

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_x}{C_x^\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Nous verrons dans un chapitre futur (II.3.4) que pour les électrodes planes, une agitation vigoureuse de la solution (électrodes à disque tournant (58,59)) réduit notablement l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  et permet de s'affranchir des surtensions causées par les phénomènes de diffusion.

A titre d'exemple, le tableau I rassemble des valeurs de  $\delta$  pour diverses conditions d'agitation.

#### I.4.2 - Surtension d'activation ou de transfert : $\eta_t$ (60)

Selon la théorie d'EYRING (53), le transfert d'électrons dans la réaction :  $X + nF \rightleftharpoons Y$ , ne peut s'effectuer que si l'on franchit une barrière de potentiel à l'interface électrode-électrolyte mettant en jeu une énergie d'activation  $\Delta G^*$ .

TABLEAU I

Épaisseur efficace  $\delta$  de la couche de diffusion pour divers régimes hydrodynamiques (56).

	$ J_L $ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\delta_N$ (mm)
(A) Électrolyse sans convection (après 2 heures)	0,61	4,75
(B) Convection naturelle (électrode verticale)	14,4	0,2
(C) Convection naturelle (électrode horizontale)	36,5	0,08
(D) Électrode plane avec écoulement du liquide parallèlement à l'électrode $v = 25$ cm/s	30	0,1
(E) Disque tournant, 120 tr/mn	63	0,046
(F) Disque tournant, 1 200 tr/mn	200	0,0145
(G) Cylindre tournant, 180 tr/mn	81	0,036
(H) Dégagement de gaz à l'électrode (1 cm <sup>3</sup> de gaz par minute par cm <sup>2</sup> d'électrode)	194	0,015
(I) Dégagement de gaz à l'électrode (13 cm <sup>3</sup> de gaz par minute par cm <sup>2</sup> )	720	0,004

Sauf pour (A), toutes les valeurs de  $J_L$  et  $\delta_N$  sont celles correspondant à l'état stationnaire. Dans tous les cas on a posé  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> × s<sup>-1</sup>,  $\nu = 10^{-1}$  cm<sup>2</sup> × s<sup>-1</sup>,  $c_0 = 0,3$  moles × l<sup>-1</sup>,  $z = 1$ ,  $t_+ = 0$  (excès d'électrolyte indifférent),  $l = 10$  cm (pour B,  $l$  est la hauteur de l'électrode; pour D la longueur de l'électrode dans la direction de l'écoulement de la solution; pour G le diamètre; pour les autres cas  $J_L$  et  $\delta_N$  ne dépendent pas de  $l$ ). En convection naturelle  $J_L$  et  $\delta_N$  dépendent du facteur de proportionnalité  $a$  reliant la densité à la concentration de la solution. On a pris  $a = 100$  cm<sup>3</sup>/mole. Les valeurs de  $a$ ,  $D$  et  $\nu$  ci-dessus sont typiques pour les solutions aqueuses à température ordinaire.

Dans le cas où la vitesse de l'étape déterminante est contrôlée par un tel phénomène, les densités de courant anodique et cathodique sont données par les relations :

$$i_a = \frac{nFkT}{h} \cdot [X] \exp - \left( \frac{\Delta G_a^* - nF\alpha E}{RT} \right)$$

$$|i_c| = \frac{nFkT}{h} \cdot [Y] \exp - \left( \frac{\Delta G_c^* + nF\beta E}{RT} \right)$$

où  $[X]$ ,  $[Y]$  sont respectivement les concentrations des espèces électroactives X et Y,

$\Delta G_a^*$ ,  $\Delta G_c^*$  les énergies d'activation anodique et cathodique, E le potentiel réactionnel ou réel :  $E = E_{t=0} + \eta_t$

$\alpha$  et  $\beta$ , les coefficients de transfert liés par la relation  $\alpha + \beta = 1$  (condition imposée par la relation de NERNST) (61).

A partir de  $i_a$  et de  $i_c$ , le développement de BUTTLER-VOLMER du courant total,  $i = i_a + i_c$ , conduit à l'expression :

$$i = i_o \left( \exp \left( \frac{\alpha nF}{RT} \eta_t \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_t \right) \right) \quad [I.12]$$

où  $i_o$  représente le courant d'échange, défini pour  $\eta_t = 0$ .

$$i_o = i_a = |i_c|$$

A surtension constante, la vitesse réactionnelle est d'autant plus élevée que  $i_o$  est élevé.

Cette relation se situe dans le domaine du comportement de TAFEL (62,63) pour lequel il est possible de déterminer la surtension de transfert..

$$\text{si } i_a \gg |i_c| \quad \eta_t = - \frac{RT}{\alpha nF} \ln (i_o) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln |i| \quad [I.13]$$

$$\text{si } |i_c| \gg i_a \quad \eta_t = + \frac{RT}{\beta nF} \ln (i_o) - \frac{RT}{\beta nF} \ln |i| \quad [I.14]$$

avec  $\beta = (1 - \alpha)$

Ces deux relations peuvent se mettre sous la forme générale appelée " équation de Tafel "

$$\eta = a + b \ln |i|$$

avec, par exemple, en régime anodique,

$$a = - \frac{RT}{\alpha nF} \ln (i_0), \text{ caractéristique de } i_0$$

et  $b = + \frac{RT}{\alpha nF}$ , représentant la pente de Tafel.

### Description des courbes de polarisation

Généralement la relation [I.12] de BUTTLER-VOLMER permet de prévoir l'allure des courbes de polarisation et d'étudier ainsi les mécanismes réactionnels à l'interface électrode-électrolyte.

Suivant la valeur du courant d'échange  $i_0$ , deux cas importants se présentent :

- les systèmes rapides pour lesquels  $i_0$  est grand (vitesse réactionnelle  $v$  grande).
- les systèmes lents pour lesquels  $i_0$  est petit (vitesse réactionnelle  $v$  petite).

#### Les systèmes rapides :

Dans ce cas, on démontre que la tension réelle est sensiblement égale au potentiel d'équilibre, défini par la relation de NERNST. De ce fait, un courant  $i$  important apparaît pour des faibles surtensions ( $\eta_t \leq 0,05$  Volt).

L'allure des courbes de polarisation pour ces systèmes est représentée à la figure 3.

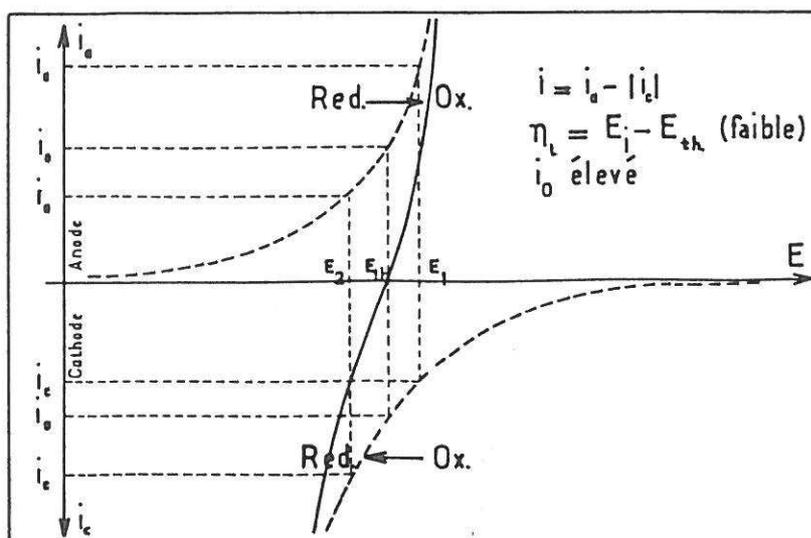


Fig. 3 - Allure d'une courbe de polarisation pour un système rapide.

Les systèmes lents :

Dans ce cas pour des valeurs de surtension élevées, le courant  $i$  reste faible. Pour de tels systèmes, l'allure des courbes courant-potentiel est représentée à la figure 4.

La prédominance soit de la densité de courant anodique, soit de la densité de courant cathodique, est caractéristique d'un système lent. Ceci va se traduire par le signe de la surtension :

- si  $\eta > 0 \rightarrow i > 0 \rightarrow i_a \gg |i_c|$  (prédominance anodique)
- si  $\eta < 0 \rightarrow i < 0 \rightarrow |i_c| \gg i_a$  (prédominance cathodique)

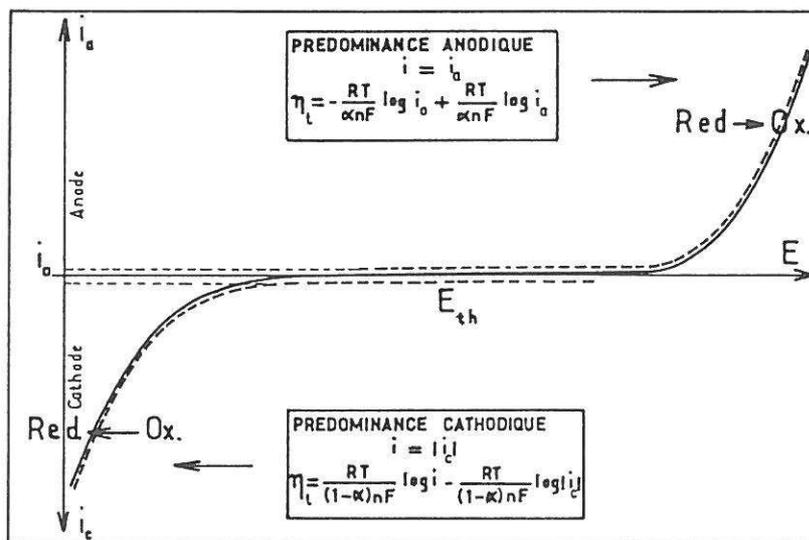


Fig. 4 - Allure d'une courbe de polarisation pour un système lent.

Diagramme de Tafel :

A température constante, la représentation semi-logarithmique des deux domaines de Tafel (Fig.5) permet de déterminer les constantes a et b et

d'atteindre les valeurs du coefficient de transfert  $\alpha$  (caractéristique en première approximation de la nature de l'étape déterminante) et du courant d'échange  $i_0$  donnant un ordre de grandeur de la vitesse réactionnelle et caractéristique de chaque système d'électrode.

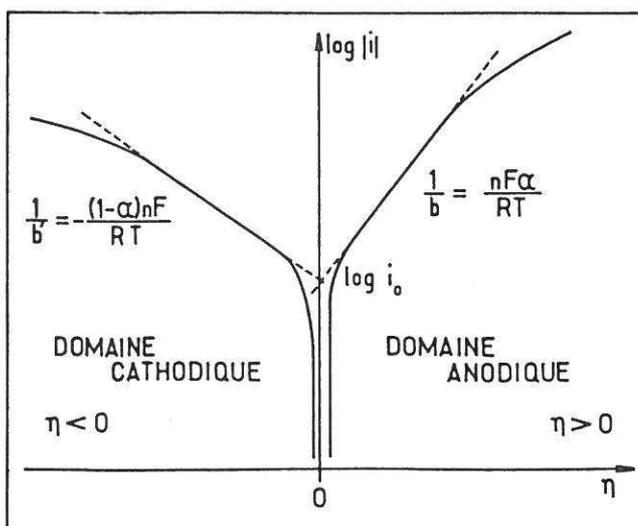


Fig. 5 - Diagramme de Tafel

### I.4.3 - Surtension de réaction : $\eta_r$ (53,56)

La surtension de réaction est liée à l'existence de réactions purement chimiques précédant ou suivant une réaction de transfert de charges.

#### I.4.3.1 - Réactions homogènes :

Une réaction est homogène dans le cas où elle se passe dans la couche de diffusion définie au paragraphe I.4.1 .

Pour une réaction complexe du type,  $A \rightleftharpoons B + C$  (1)

et  $B + ne^- \rightleftharpoons D$  (2)

la vitesse peut s'écrire :  $v = \frac{i}{nF} = k_1 C_A - k_{-1} C_C C_B$  [I.15]

où  $k_1$  et  $k_{-1}$  représentent les constantes de vitesse de la réaction dans le sens direct et dans le sens indirect,

$C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  les concentrations des espèces électroactives respectivement A, B, C.

Si l'étape purement chimique constitue l'étape limitante, la vitesse de la réaction (1) sera beaucoup plus faible que celle de l'étape (2).

Par conséquent, à la surface de l'électrode, la concentration  $C_B$  tendra vers zéro.

On définit la densité de courant limite pour laquelle la concentration  $C_B$  est nulle, par la relation:

$$i_L = nFk_1 C_A \quad [I.16]$$

En tenant compte des expressions [I.15] et [I.16], la relation de NERNST conduit à la valeur de la surtension de réaction  $\eta_r$  :

$$\eta_r = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

#### I.4.3.2 - Réactions hétérogènes :

Une réaction est hétérogène dans le cas où la réaction purement chimique fait intervenir la surface de l'électrode lors par exemple de phénomènes de chimisorption.

Considérons la réaction d'adsorption :  $A \rightleftharpoons A_{ads}$

L'activité de l'espèce adsorbée A est fonction de sa concentration en surface. Celle-ci dépend du modèle d'isotherme d'adsorption applicable (64).

Le type d'isotherme d'adsorption qui semble le plus approprié dans le cas des électrodes à oxygène est le modèle de LANGMUIR (65,66).

Celui-ci postule que la surface d'électrode est énergétiquement homogène, sans interactions des molécules entre elles, que l'adsorption est monocouche et qu'une seule molécule est adsorbée par élément de surface ou site actif.

Dans ces conditions, la vitesse d'adsorption à l'interface est donnée par la relation

$$v_1 = k_1 [A] (1-\theta)$$

où [A] est la concentration de l'espèce électroactive dans la phase liquide,

$\theta$  la fraction de surface unitaire recouverte ou taux de recouvrement de l'espèce adsorbée A,

$k_1$  la constante de vitesse de la réaction d'adsorption dans le sens direct.

De même, la vitesse de désorption s'écrit :

$$v_{-1} = k_{-1} n_0 \theta \exp \left( - \frac{E}{R T} \right) = k_{-1} \theta$$

E représente l'énergie de désorption de A sur l'interface,

$n_0$  le nombre de molécules adsorbées dans le cas où  $\theta = 1$ ,

$k_{-1}$  la constante de vitesse de la réaction dans le sens indirect.

La vitesse globale de la réaction de chimisorption est donnée par l'expression,

$$v = \frac{i}{n F} = k_1 [A] (1-\theta) - k_{-1} \theta$$

Un raisonnement analogue à celui décrit précédemment permet de calculer la densité de courant limite  $i_L$  et d'en déduire la surtension  $\eta_r$ .

#### I.4.4 - Surtension ohmique : $R_{el}I$

La surtension ohmique existe toujours et constitue la perte d'énergie la plus simple dans la conversion de l'énergie électrochimique, contribuant ainsi à la diminution de l'efficacité électrocatalytique d'un matériau.

Elle est due à tous les composants résistants du système électrochimique mais aussi aux autres processus (activation, diffusion...). Par exemple, il peut exister à l'intérieur des pores d'une électrode des phénomènes de diffusion lente conduisant à une augmentation ou à une diminution locale de la résistance électrolytique, ou encore la formation d'une couche d'oxyde sur la surface d'électrode peut entraîner une variation de la surtension ohmique de façon importante dépendant en grande partie de l'épaisseur de cette couche.

Bien qu'il soit possible de déterminer de façon pratique ce type de surtension (67, 68), son interprétation reste difficile. C'est pourquoi, généralement, elle est donnée sous la forme d'une chute de potentiel suivant la loi d'OHM.

$$\eta = R_{el}I \quad (\text{cf. Chap. I.3})$$

#### I.4.5 - Conclusion

Les divers types de surtension décrits précédemment, de façon succincte, ne constituent pas une étude exhaustive des phénomènes de surtension.

De plus, leur interprétation n'est pas toujours aussi simple. En effet, un mécanisme réactionnel comporte une suite de réactions dans laquelle se succèdent les phénomènes de transfert de charges, d'adsorption, de réactions purement chimiques etc... Il devient alors plus difficile, du fait du couplage de plusieurs types de surtension (transfert-adsorption, transfert-transfert...) de donner une expression simple reliant la vitesse réactionnelle à la surtension.

CHAPITRE II

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## II.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II.1.1 - Produits de départ

Les produits utilisés sont des produits commerciaux MERCK de bonne pureté.

L'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  (pureté >99%) est préalablement recuit à l'air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 12 heures pour éviter toute hydratation et toute carbonatation.

Le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$  (pureté minimale 99%) est déshydraté à  $250^\circ\text{C}$  pendant 2 à 3 heures.

Le nitrate de fer trivalent nonahydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et le nitrate de cobalt divalent hexahydraté  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont hygroscopiques et deviennent déliquescents à l'air. Un dosage thermogravimétrique permet de déterminer avant toute utilisation leur masse molaire effective. Dans certains cas, l'écart entre la masse molaire réelle et la masse molaire théorique peut atteindre 3%.

Les plaques de Nickel, de Platine et d'Or utilisées sont des produits JOHNSON MATTHEY de très haute pureté (pureté > 99,9%).

### II.1.2 - Synthèses

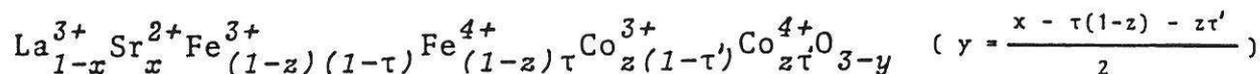
Deux types de synthèse ont été utilisés, soit à partir d'une solution de nitrates, soit par réaction à l'état solide.

II.1.2.1 - A partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , diverses compositions des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  ont été préparées ; x représente le taux de substitution du  $\text{La}^{3+}$  en  $\text{Sr}^{2+}$  et y le taux de lacune en oxygène.

Ce mélange est dissous en milieu nitrique concentré. La solution obtenue est déshydratée. Les nitrates ainsi

formés sont partiellement décomposés à 800°C. La réaction est complète après plusieurs recuits à l'air à 1100°C puis à 1300°C. Un recuit final est effectué à l'air à diverses températures.

Les produits obtenus, de formule brute



sont très homogènes et de couleur noire.

Après un microbroyage d'une durée de deux heures, les produits sont obtenus sous forme de poudre pulvérulente dont la taille des particules est inférieure à 100 µm.

Les pastilles, pressées sous 2 tonnes pendant 120 secondes, sont ensuite frittées à 1200°C. Elles subissent enfin soit un recuit à l'air pendant trois jours à 1300°C, suivi d'un refroidissement lent (≈100°C/h), soit un recuit à l'air pendant trois jours à 1100°C, suivi d'un refroidissement très lent (<50°C/h), de façon à atteindre un taux M<sup>4+</sup> (M=Fe,Co) maximal.

Les pastilles de 8 mm de diamètre et d'environ 2mm d'épaisseur ainsi obtenues sont de couleur noire et de très bonne tenue mécanique.

II.1.2.2 - Dans le but de comparer nos matériaux à ceux de MATSUMOTO et al. (36,37), les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  (x = 0,2 ; 0,4) et  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{3-y}$  ont été également synthétisées à partir d'un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les réactifs sont intimement mélangés en proportions stoechiométriques et chauffés pendant 2 heures à 1000°C. Après un recuit de 6 heures à 1250 - 1300°C, la réaction est complète.

La mise en forme est identique à celle décrite lors de la première préparation. Les pastilles obtenues sont alors frittées pendant 2 à 3 heures à 1350°C et trempées à cette température (36,37).

## II.2 - CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

### II.2.1 - Analyse radiocristallographique

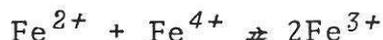
Les diverses phases, préparées au cours de ce travail, ont été caractérisées par diffraction X sur poudre (chambre Guinier-Hägg utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anti-cathode de cuivre).

### II.2.2 - Analyse chimique

La détermination du taux de non-stoechiométrie  $y$  découle directement de l'analyse chimique du taux  $\tau$  de cation  $M^{4+}$  ( $M = Fe, Co$ ). Elle est réalisée par dosage en retour du sel de Mohr grâce à une solution étalon de bichromate de potassium.

Une masse  $m$  de produit à analyser est dissoute à chaud en milieu chlorhydrique ( $HCl \approx 3N$ ) en présence d'un excès de sel de Mohr ( $0,1 N$ ). Le fer divalent en excès est dosé à l'aide d'une solution de bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$   $0,1 N$ ) en présence de diméthylsulfonate de baryum jouant le rôle d'indicateur de fin de réaction. Le dosage du sel de Mohr seul est réalisé dans les mêmes conditions de température, de temps et de milieu.

Dans le cas du fer, la réaction d'oxydo-réduction utilisée est :



Le taux  $\tau$  de fer tétravalent est ensuite calculé à partir de la relation

$$\tau = \frac{MN(V_0 - V)}{1000m - 8N(V_0 - V)} \quad (y = \frac{x - \tau}{2})$$

dans laquelle

$m$  représente la masse de l'échantillon à doser (en mg)

$M$  la masse molaire du ferrite  $A_{1-x}A'_xFe^{3+}O_{3-x/2}$

$N$  la normalité de la solution  $K_2Cr_2O_7$  (généralement  $0,1 N$ )

$V_0$  le volume équivalent obtenu lors du dosage du sel de Mohr (ml)

$V$  le volume équivalent obtenu lors du dosage de l'échantillon (ml).

Pour le cobalt, deux réactions d'oxydo-réduction s'effectuent lors de la mise en solution :



le taux  $\tau'$  de cobalt tétravalent est ensuite déterminé par la formule

$$\tau' = \frac{N(V_o - V)M - 1000m}{1000m - 8N(V - V)} \quad (y = \frac{x - \tau'}{2})$$

m, N, V et  $V_o$  ont la même signification que ci-dessus, M représente la masse molaire de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$ .

En ce qui concerne les phases du type

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  le taux de non-stoechiométrie y est déterminé à partir du taux global  $\tau''$ ,  $\tau'' = \tau + \tau'$ , de cobalt et de fer tétravalents obtenu par la méthode décrite ci-dessus.

La valeur de  $\tau''$  est donnée par la relation :

$$\tau'' = \frac{MN(V_o - V) - 1000zm}{1000m - 8N(V_o - V)} \quad (y = \frac{x - \tau''}{2})$$

z représentant le taux de substitution du fer par le cobalt, M la masse molaire de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-x/2}$ , m, N, V et  $V_o$  ont la même signification que ci-dessus.

### II.2.3 - Mesures électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode des "quatre pointes alignées" (69) sur pastille frittée en fonction de la température (77K à 400K), à l'aide de dispositifs mis au point par E. MARQUESTAUT et P. DORDOR (70).

Un dispositif MINIROSION (K.S.) quatre pointes alignées a permis de déterminer, à température ambiante (300K), de façon rapide et précise la conductivité des échantillons testés en électrochimie, préalablement montés sur la tête de l'électrode de travail.

La nature des porteurs a été précisée par mesure du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$ . Mesuré à l'ambiante, il est déterminé sur pastille frittée, à l'aide d'un dispositif original réalisé au laboratoire et décrit par ailleurs (71).

#### II.2.4 - Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur deux types d'appareils utilisant des principes différents et permettant d'obtenir des résultats complémentaires.

##### II.2.4.1 - La balance de Faraday

Cette méthode a été mise au point au laboratoire par M. POUCHARD (72). Elle permet d'une part d'étudier l'évolution en fonction de la température (77K à 1000K) de la susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique et, d'autre part, de déterminer la température d'ordre des divers échantillons.

##### II.2.4.2 - Magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner

Mis au point au laboratoire par J.M. DANCE et A. TRESSAUD (73), il permet une mesure de l'aimantation  $M$  d'un échantillon pour toute valeur du champ appliqué  $H$  entre 0 et 20000 Oe.

L'allure des courbes  $M = f(H)$  à une température donnée permet de préciser le comportement magnétique du composé étudié.

Ces deux appareillages ont été étalonnés à partir de produits étalons pour lesquels la variation thermique de la susceptibilité ou de l'aimantation est parfaitement connue. Ce sont le pyrophosphate de manganèse  $Mn_2P_2O_7$  et le sulfate de gadolinium hydraté  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

### II.2.5 - Résonance Mössbauer

L'effet Mössbauer est une méthode d'absorption résonnante des rayons  $\gamma$  émis sans recul par certains noyaux excités dans les solides. La mesure des variations d'énergie des transitions nucléaires par résonance Mössbauer fournit des informations précieuses sur les états électroniques et magnétiques du noyau résonnant et sur son environnement local au sein du matériau.

Les spectres de résonance Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  ont été obtenus au laboratoire en collaboration avec L. FOURNES et Y. POTIN au moyen d'un dispositif classique largement décrit par ailleurs (74), grâce à une source de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de rhodium.

L'échantillon pulvérulent contenait environ 10 mg de fer par  $\text{cm}^2$ , concentration pour laquelle les effets d'élargissement de raies sont généralement négligeables.

Les paramètres Mössbauer (déplacement chimique, éclatement quadrupolaire, champ hyperfin), ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant des profils de raies lorentziennes. La référence de l'échelle des vitesses était réalisée à partir du spectre du fer  $\alpha$  obtenu à température ambiante.

## II.3 - DESCRIPTION DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE

### II.3.1 - Vue d'ensemble

Pour l'ensemble des manipulations, nous avons utilisé une cellule électrochimique constituée de deux récipients cylindriques en verre, séparés par un diaphragme poreux. Celui-ci évite le mélange entre l'électrolyte du compartiment principal et celui du compartiment auxiliaire. Il permet cependant, l'échange par migration des divers ions assurant le passage du courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

La cellule, généralement utilisée à l'air, peut aussi travailler sous atmosphère contrôlée par barbotage dans l'électrolyte d'azote ou d'oxygène suivant le cas. La température est déterminée à l'aide d'un thermomètre plongeant directement dans la solution.

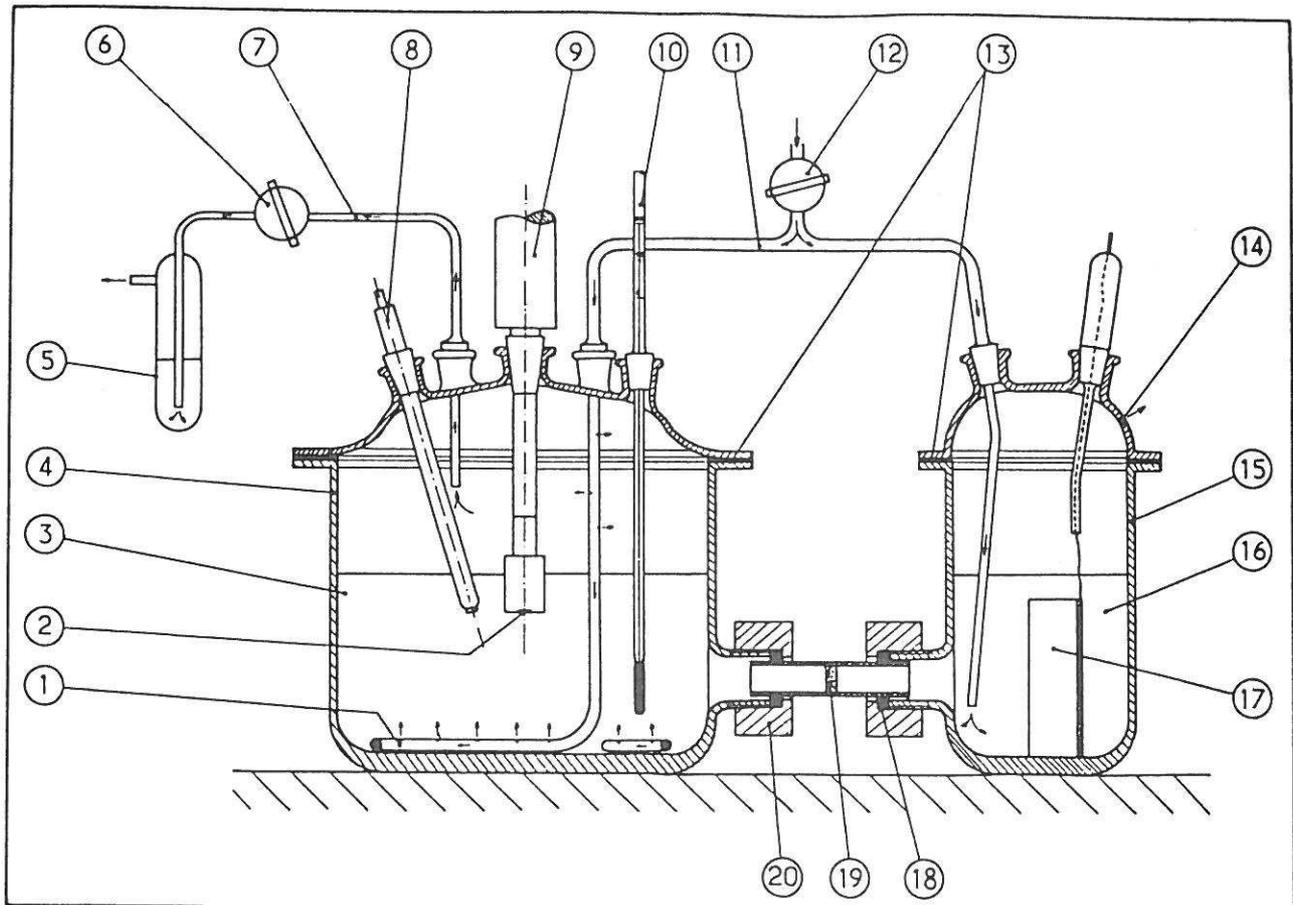
Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes (Fig. 6)

- une électrode de travail (E.T.)
- une électrode de référence (E.R.)
- une électrode auxiliaire ou contre électrode (C.E.)

Remarque : afin d'éliminer toute trace d'impureté électroactive, toute huile minérale ou organique, l'ensemble du matériel subit avant toute utilisation, un nettoyage rigoureux à l'eau régale puis au trichloroéthylène et enfin est séché à l'alcool.

### II.3.2 - Electrode auxiliaire ou contre électrode

La contre électrode, située dans le compartiment auxiliaire, est une électrode constituée d'une plaque d'or. Elle est idéalement polarisable et stable dans l'électrolyte utilisé. La réaction qui s'y déroule doit être beaucoup plus rapide que la réaction étudiée à l'électrode de travail. Pour remplir cette dernière condition, la contre électrode utilisée a une surface



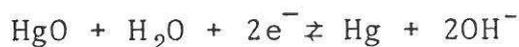
- |   |                                     |   |                                  |
|---|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| ① | BULLEUR pour BARBOTAGE des GAZ      | ⑪ | CONDUITE d'ARRIVEE des GAZ       |
| ② | DISQUE TOURNANT Ø 8mm (échantillon) | ⑫ | ROBINET d'ARRET                  |
| ③ | KOH (1N), ELECTROLYTE               | ⑬ | JOINT d'ETANCHEITE en TEFLON     |
| ④ | COMPARTIMENT PRINCIPAL              | ⑭ | ORIFICE d'EVACUATION des GAZ     |
| ⑤ | BULLEUR de SORTIE                   | ⑮ | COMPARTIMENT AUXILIAIRE          |
| ⑥ | ROBINET d'ARRET                     | ⑯ | KOH (1N), ELECTROLYTE            |
| ⑦ | CONDUITE d'EVACUATION des GAZ       | ⑰ | CONTRE ELECTRODE en OR           |
| ⑧ | ELECTRODE de REFERENCE (Hg/HgO)     | ⑱ | DIAPHRAGME POREUX (Verre fritté) |
| ⑨ | ELECTRODE à DISQUE TOURNANT         | ⑳ | SYSTEME de SERRAGE               |
| ⑩ | THERMOMETRE à MERCURE               |   |                                  |

Fig. 6 - Vue d'ensemble de la cellule électrochimique.

beaucoup plus grande que celle de l'électrode de travail (cf. Chap. I.3 remarque c). Cela permet également d'éviter tous les effets capacitifs. Le métal de cette électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.

### II.3.3 - Electrode de référence

Pour ce travail, l'électrode de référence est une électrode du deuxième genre stable en milieu fortement basique. Le choix s'est porté sur l'électrode à oxyde de mercure HgO utilisant le couple d'oxydoréduction Hg/HgO.



Pour cette électrode, l'équation de NERNST conduit à  $T = 298 \text{ K}$  et à  $\text{pH} = 14$  à,

$$E = E_o = +0,098 \text{ V/E.S.H.}$$

Dans la suite de ce travail, tous les potentiels seront donnés par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO .

### II.3.4 - Electrode de travail

#### II.3.4.1 - Choix d'une électrode de travail

En ce qui concerne l'électrode de travail, il serait vain d'essayer de faire une liste exhaustive d'électrodes utilisées pour l'étude des matériaux. Toutefois, les plus utilisées sont les électrodes poreuses et les électrodes à disque tournant.

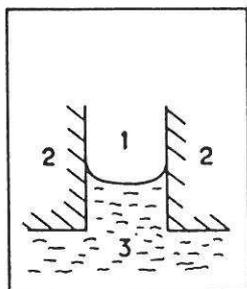


Fig. 7 - Idéalisaton de la structure triple contacts :  
1-GAZ (oxygène)  
2-ELECTRODE (catalyseur)  
3-ELECTROLYTE (KOH)

Les électrodes poreuses sont des électrodes à triple contact (Fig. 7) utilisées généralement pour l'étude des performances électrocatalytiques des matériaux, testés sous forme de poudre pulvérulente. Du fait d'une surface spécifique importante, la couche de diffusion est minimisée à l'intérieur des pores et les courants développés au sein de ces électrodes sont très élevés et peuvent être comparables à ceux atteints dans les piles à combustible.

Leur construction et leur mode opératoire sont tels que les contributions de la chute ohmique, des surtensions de concentration, de la non reproductibilité de la couche de diffusion sont inévitables. D'un point de vue expérimental, cela signifie que les résultats obtenus sont beaucoup moins fiables que ceux obtenus à partir d'une électrode à disque tournant.

En revanche, pour celle-ci, la bonne reproductibilité des conditions expérimentales, notamment de la couche de diffusion et une technique très bien éprouvée, ont constitué les critères de notre choix.

II.3.4.2 - Electrode à disque tournant ou électrode tournante (R. D. E. Rotating disk electrode) (55,58,59,75)

Toute réaction à la surface d'une électrode entraîne une variation de la concentration de certains ions de l'électrolyte (ions  $\text{OH}^-$  dans le cas du dégagement de l'oxygène) au voisinage immédiat de l'électrode. Il apparaît alors un phénomène de diffusion dû à la création d'un gradient de concentration entre le coeur de l'électrolyte et la surface de l'électrode. Ce phénomène propre à chaque électrode se superpose au phénomène d'activation caractéristique du mécanisme réactionnel d'adsorption-transfert étudié. Dans le cas de l'électrode tournante, LEVICH a montré qu'en fixant la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode, il était possible de connaître de façon reproductible l'épaisseur  $\delta$  et la forme de la couche de diffusion.

L'utilisation d'une électrode tournante crée une circulation du liquide à l'intérieur de la cellule. Il s'établit à la surface de l'électrode une couche hydrodynamique dans laquelle la concentration en espèces électroactives X est maintenue constante et égale à  $C_x^0$ . Du fait de la viscosité du liquide, il se forme à la surface même de l'élec-

trode une couche totalement entraînée par celle-ci : c'est la couche de diffusion dans laquelle le transport de l'espèce électroactive X s'effectue uniquement par diffusion entre la concentration au sein de l'électrolyte  $C_x^0$  et celle au contact de l'électrode  $C_x$  (cf. Chap. I.4.1) (Fig. 8).

Sur la base des phénomènes de convection et de diffusion, LEVICH a montré que l'épaisseur de la couche de diffusion est donnée par la relation

$$\delta_x = 1,61 D_x^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad [I.1]$$

$D_x$  coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\nu$  viscosité cinématique de l'électrolyte ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\omega$  vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{rd} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

En présence d'un électrolyte à forte concentration, le courant limite de diffusion  $I_L$  s'écrit :

$$|I_L| = nFS \frac{D_x}{\delta_x} C_x^0$$

où S est la surface active de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) et  $C_x^0$  la concentration en espèce électroactive au coeur de l'électrolyte ( $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Compte tenu de la relation [I.1], on en déduit :

$$|I_L| = 0,62 nFC_x^0 S D_x^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Le courant limite  $I_L$  est donc proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation  $\omega$  pour un milieu donné. Ceci constitue le Critère de LEVICH

$$|I_L| = k\omega^{1/2} \quad [I.2]$$

La vérification de cette loi représente un test d'application de la méthode pour la cellule et l'électrode tournante utilisée.

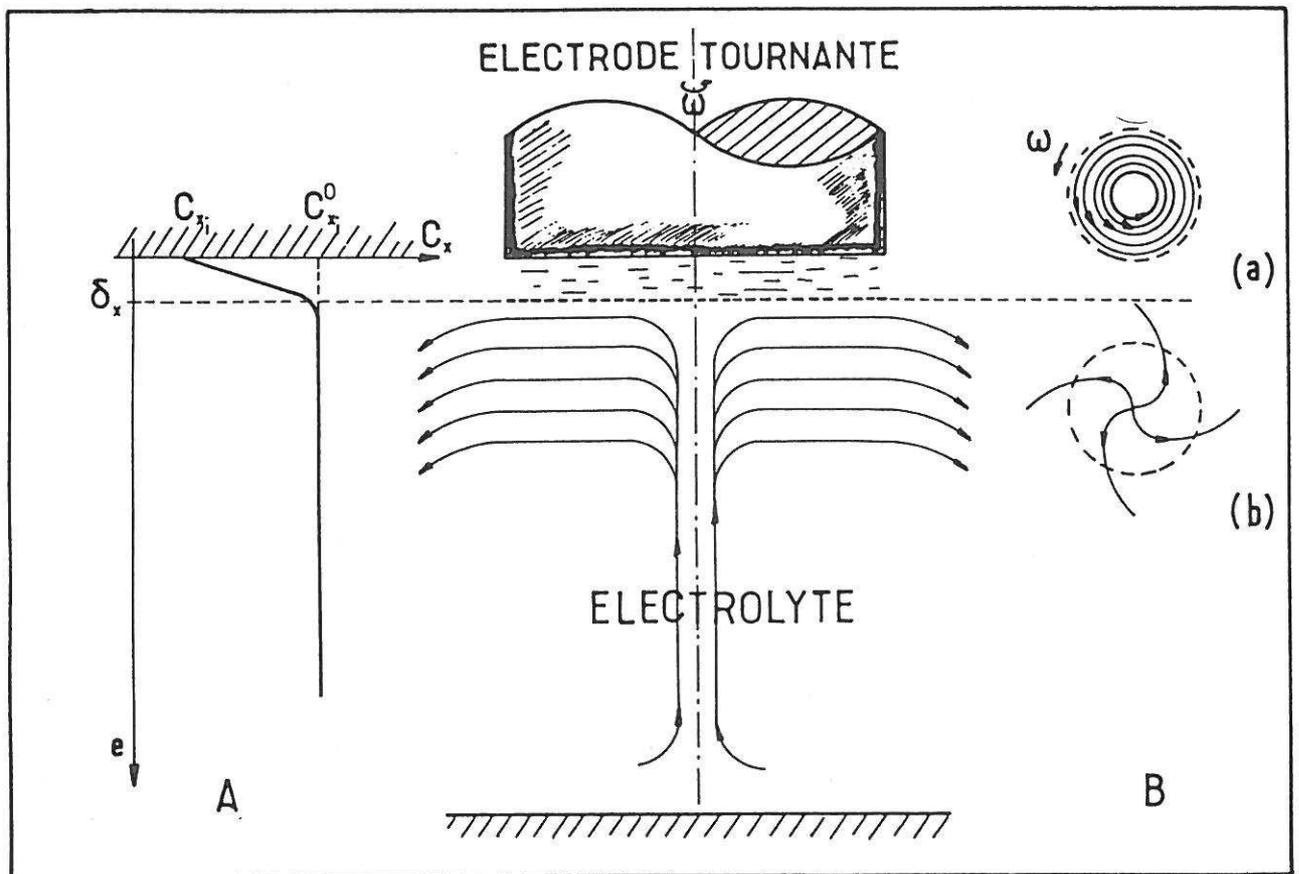


Fig. 8 - A) Profil de concentration de l'espèce  $X_2$  : couche de diffusion  $\delta$ .  
 B) Electrode tournante :  
 a - couche de diffusion  
 b - couche hydrodynamique.

### II.3.4.3 - Cinétique d'activation-diffusion

Dans ce processus, le courant total  $I$  s'exprime en fonction du courant limite de diffusion  $I_L$  et du courant d'activation  $I_a$  par la relation (55) :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_L}$$

A partir de la relation [II.2] exprimant le critère de LEVICH, l'expression ci-dessus s'écrit :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_a} + \frac{1}{k\omega^{1/2}}$$

par suite

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{I} = \frac{1}{I_a}$$

Ce résultat montre qu'en travaillant à des vitesses de rotation élevées, on s'affranchit de la connaissance de  $I_L$  pour déterminer le courant d'activation caractéristique du processus électrochimique étudié.

Dans la pratique, le courant total  $I$  étant relativement faible, les vitesses de rotation utilisées sont modérées (inférieures à 5000 Tr.mn<sup>-1</sup>).

### II.3.4.4 - Description et réalisation de l'électrode tournante

L'électrode à disque tournant utilisée est de type E.D.I. TACUSSEL. Sa rotation est assurée par un moteur à courant continu, à aimant permanent. La vitesse de rotation  $\omega$  est réglable entre 100 et 5000 tours par minute à l'aide d'une unité d'asservissement type CONTROVIT TACUSSEL. La précision de régulation est meilleure que 1%.

L'électrode est équipée d'un embout cylindrique démontable en acier inox sur lequel est fixée une pastille

frittée de 8mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur du matériau à étudier (Fig. 9). Un contact ohmique est obtenu par soudure à l'étain. Un mélange fluide d'Indium-Gallium déposé préalablement sur la face de la pastille augmente le pouvoir mouillant vis à vis de l'étain et assure un meilleur contact.

Pour garantir l'étanchéité et éviter les effets de bord, l'ensemble (embout/contact/pastille) est enrobé dans une résine thermodurcissable à deux composants de type MECAPREX KM. L'enrobage doit être cylindrique et garantir un écart minimum entre l'axe géométrique et l'axe de rotation de l'électrode .. Ceci a été vérifié à l'aide d'un microcomparateur à cadran sur marbre. Déterminé au niveau de la pastille, le balourd est inférieur à 0,1 mm quelle que soit la vitesse de rotation.

Dans le cas idéal, pour assurer une couche limite hydrodynamique et une couche de diffusion constantes et régulières, la surface active doit être "rigoureusement" plane et perpendiculaire à l'axe de rotation de l'électrode. Pour des raisons pratiques, il est difficile de se placer dans de telles conditions. Toutefois, les écarts de planéité et de centrage ont été minimisés par un moulage et un polissage soignés et rigoureux.

Enfin, pour éviter toute turbulence, l'électrode est placée au centre du compartiment principal dont le diamètre intérieur doit être au moins égal à 12 fois celui de la surface active de la pastille à analyser.

L'ensemble des facteurs géométriques définis ci-dessus constitue une condition nécessaire pour que l'électrode à disque tournant travaille dans de bonnes conditions et satisfasse ainsi au critère de LEVICH.

#### II.3.5 - L'électrolyte

Les diverses solutions sont préparées par dilution

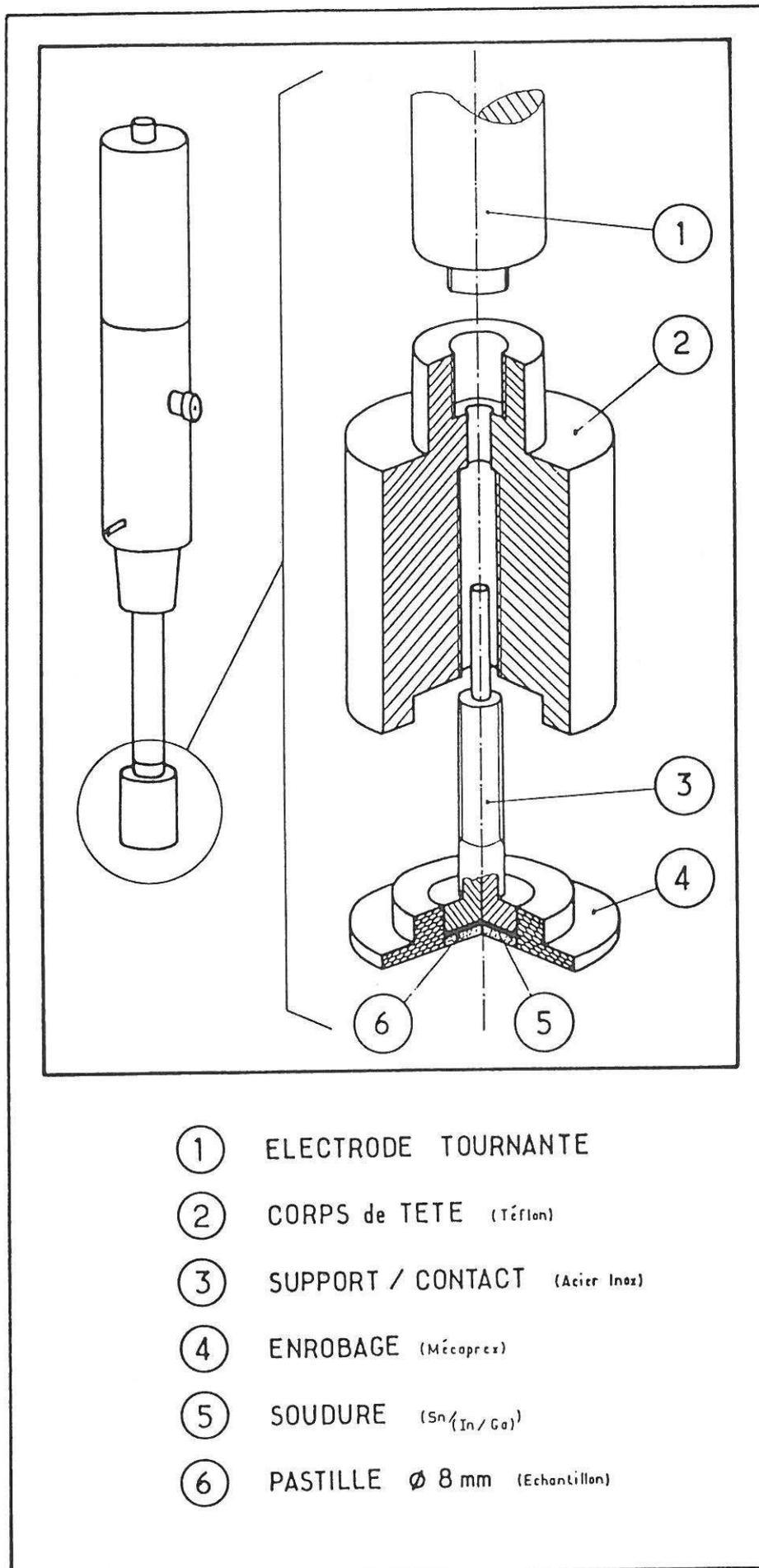


Fig. 9 - a) Vue d'ensemble de l'électrode tournante.  
 b) description de la tête de l'électrode tournante.

d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH 9N PROLABO (R.P. Normapur) et d'eau distillée très pure dont la résistivité est supérieure au  $M\Omega$ . La normalité des solutions utilisées est comprise entre 0,1 et 5N. Elle est déterminée à 0,5% près par volumétrie à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique 1N. L'indicateur employé est le bleu de bromothymol. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau II.

Le conductimètre TACUSSEL de type CD7 est utilisé pour déterminer la conductivité de ces solutions. La cellule de mesure est constituée de deux électrodes de platine platiné plongeant dans la solution à analyser. Une solution titrée de chlorure de potassium KCl 0,1N permet l'étalonnage de la constante de cellule. La conductivité de nos solutions est ainsi déterminée par simple lecture directe. La figure 10 montre qu'elle est maximale pour une normalité comprise entre 6 et 7 et augmente avec la température.

Sauf indication contraire, dans la plupart des expériences, l'électrolyte utilisé est une solution KOH, 1N.

#### Préparation de l'électrolyte :

Afin d'éliminer l'effet d'inhibiteurs et d'adsorptions organiques, l'électrolyte subit une préélectrolyse d'intensité relativement élevée pendant 48 heures, au sein même de la cellule électrochimique avant toute manipulation. On utilise à cet effet une électrode de travail auxiliaire, de même nature que l'électrode de travail à analyser, sur laquelle les impuretés gênantes sont adsorbées (ions oxygénés, ions étrangers, espèces électroactives adsorbables...)

#### II.3.6 - La température

La température du montage est maintenue constante lors des diverses manipulations,  $T = (293 \pm 1) \text{ K}$ .

#### II.3.7 - Atmosphère

Sauf indication contraire (cf. Chap. IV), les expériences seront effectuées sous air ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ).

TABLEAU II

Normalité en ions  $\text{OH}^-$  des solutions utilisées en  $\text{mole.l}^{-1}$ .

NORMALITE THEORIQUE	0,1	0,5	1	3	5	9
NORMALITE après DOSAGE	0,099	0,498	0,99	2,99	4,80	9,57

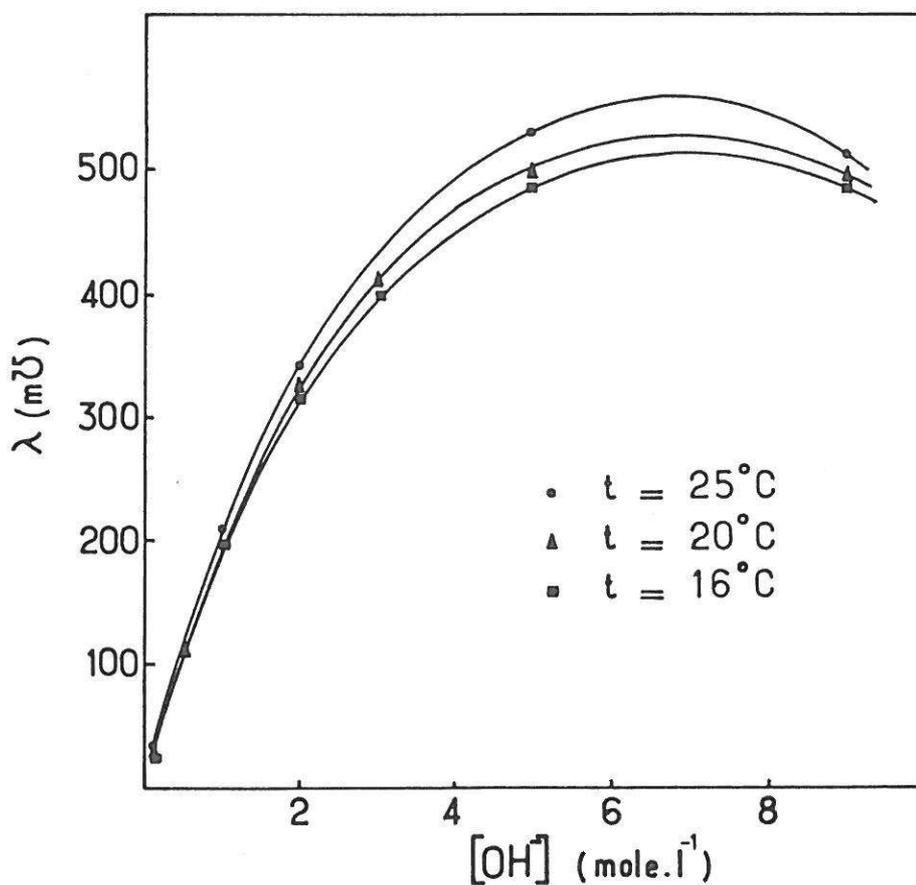


Fig. 10 - Variation de la conductivité  $\lambda$  de l'électrolyte en fonction de sa concentration  $[\text{OH}^-]$  à température constante.

## II.4 - MONTAGES ELECTROCHIMIQUES UTILISES

Deux montages électrochimiques classiques ont permis de tracer les courbes intensité-potentiel :

- montage potentiostatique ou potentiodynamique (Fig. 11),
- montage intensiostatique ou intensiodynamique (Fig. 12).

Dans le premier, le potentiel est imposé soit de façon constante : montage potentiostatique, soit de façon continue : montage potentiodynamique.

Le potentiostat TACUSSEL PRT20-2X permet de maintenir fixe le potentiel de l'électrode étudié par rapport à l'électrode de référence (potentiostatique).

Un pilote automatique TACUSSEL type SERVOVIT 10A permet une variation linéaire de cette tension de consigne en fonction du temps (potentiodynamique). La vitesse de balayage est réglable de 0,1 à 1100 mV.mn<sup>-1</sup>.

L'enregistrement de l'intensité est effectué par l'intermédiaire d'un électromètre KEITHLEY 616 à haute impédance d'entrée ( $10^{14} \Omega$ ). Le potentiel est mesuré à l'aide d'un multimètre AOIP MNK/77.

Les courbes anodiques et cathodiques sont enregistrées sur une table XY BRYANS 50000. Equipée d'un module logarithmique, elle permet de déterminer directement les domaines de Tafel.

Une légère modification permet de travailler soit en mode intensiostatique (intensité constante) soit en mode intensiodynamique (Fig. 12). Il suffit pour cela d'incorporer une résistance étalon  $R_2$  à la cellule d'électrolyse et de la placer entre le potentiostat et l'électrode de travail.

Un enregistreur X(t) BRYANS BS312 permet de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps à intensité constante (intensiostatique) ou inversement

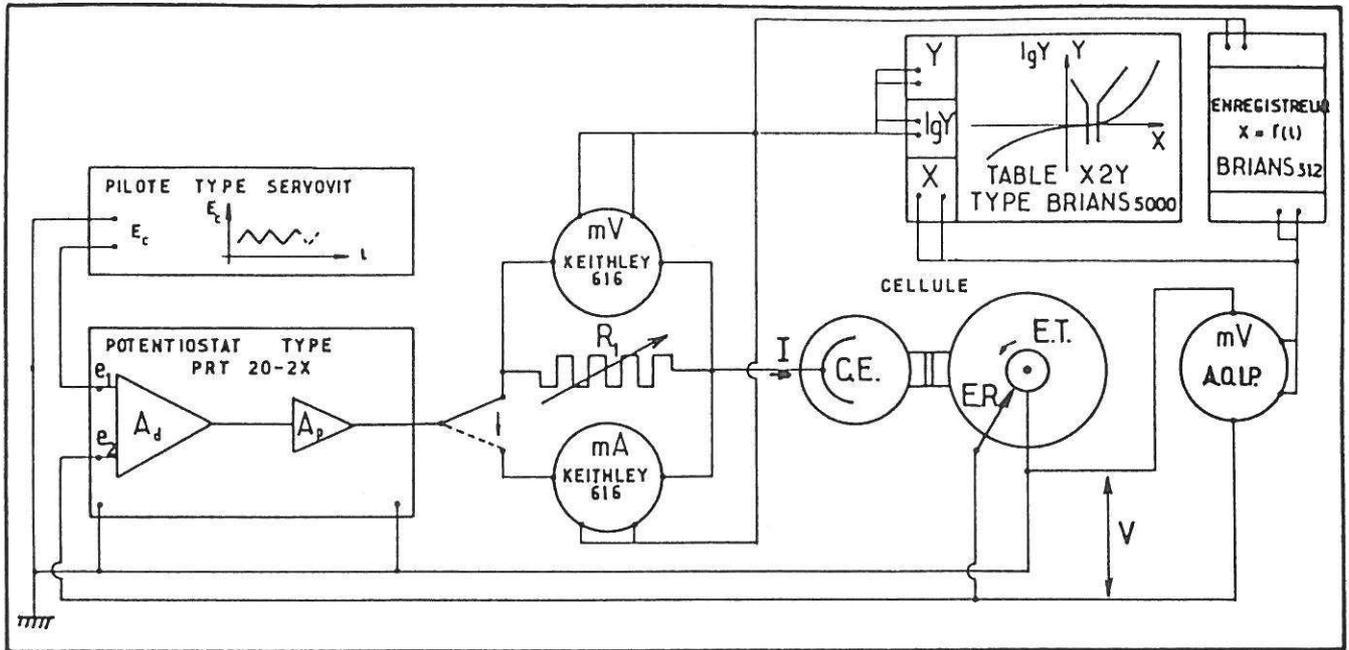


Fig. 11 - Schéma synoptique d'un montage potentiostatique ou potentiodynamique.

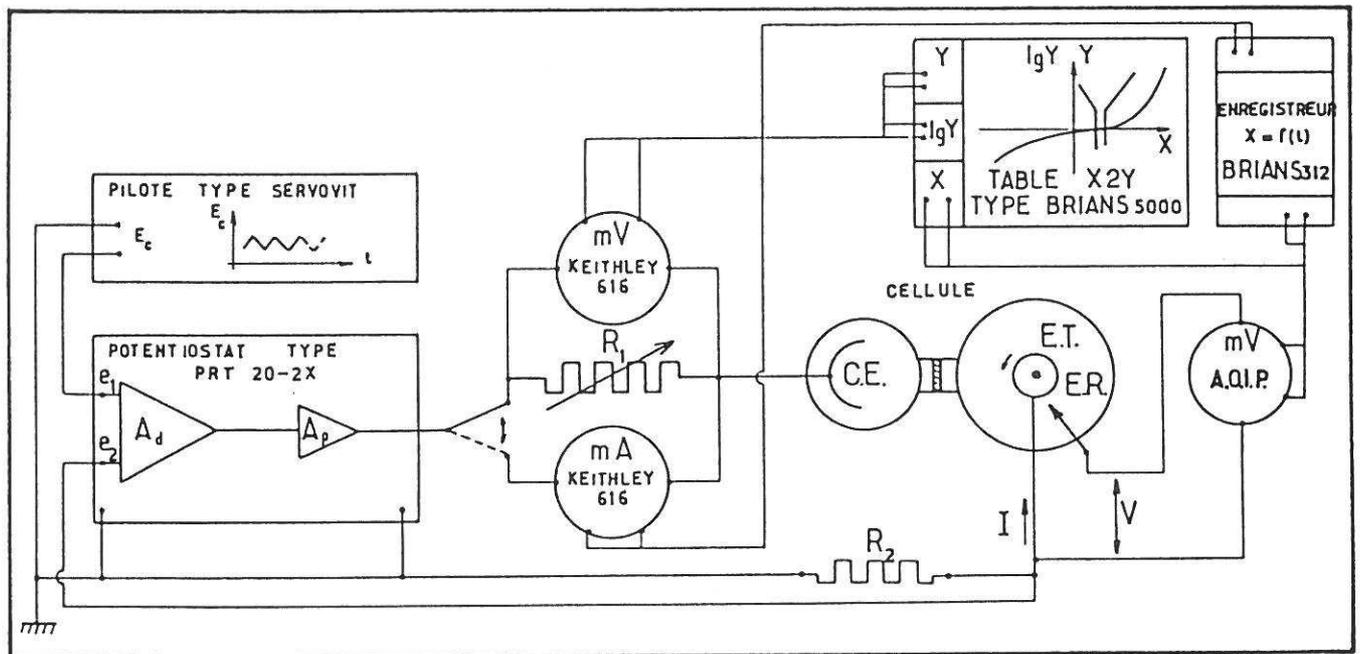


Fig. 12 - Schéma synoptique d'un montage intensiostatique ou intensiodynamique.

l'intensité en fonction du temps à potentiel constant (potentiostatique).

## II.5 - VALIDITE DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE : VERIFICATION DU CRITERE DE LEVICH

L'utilisation d'une électrode tournante implique nécessairement la vérification du critère de LEVICH (cf. Chap. II.3.4.2) exprimant la proportionnalité entre le courant limite  $I_L$  de diffusion et la racine carrée de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode. Ce contrôle a été effectué dans les conditions suivantes :

- température : 293 K
- électrolyte : KOH 1N
- atmosphère : air ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ )
- électrode de référence : Hg/HgO
- électrode de travail : électrode tournante équipée d'un disque de nickel ( $0,5 \text{ cm}^2$ ) métallique ultrapur poli sur alumine ( $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ )
- contre électrode : Au ( $S_e = 62,5 \text{ cm}^2$ )
- montage potentiostatique :  $E = 550 \text{ mV}/(\text{Hg}/\text{HgO})$  (potentiel correspondant au palier de diffusion du couple  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4/\text{BNiOOH}$  (76)).

Les résultats obtenus, reportés aux figures 13 et 14, montrent que le critère de LEVICH

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_a} + \frac{1}{k\omega^{1/2}} \quad (\text{cf. Chap. II.5.3})$$

est vérifié pour  $\omega \geq 2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

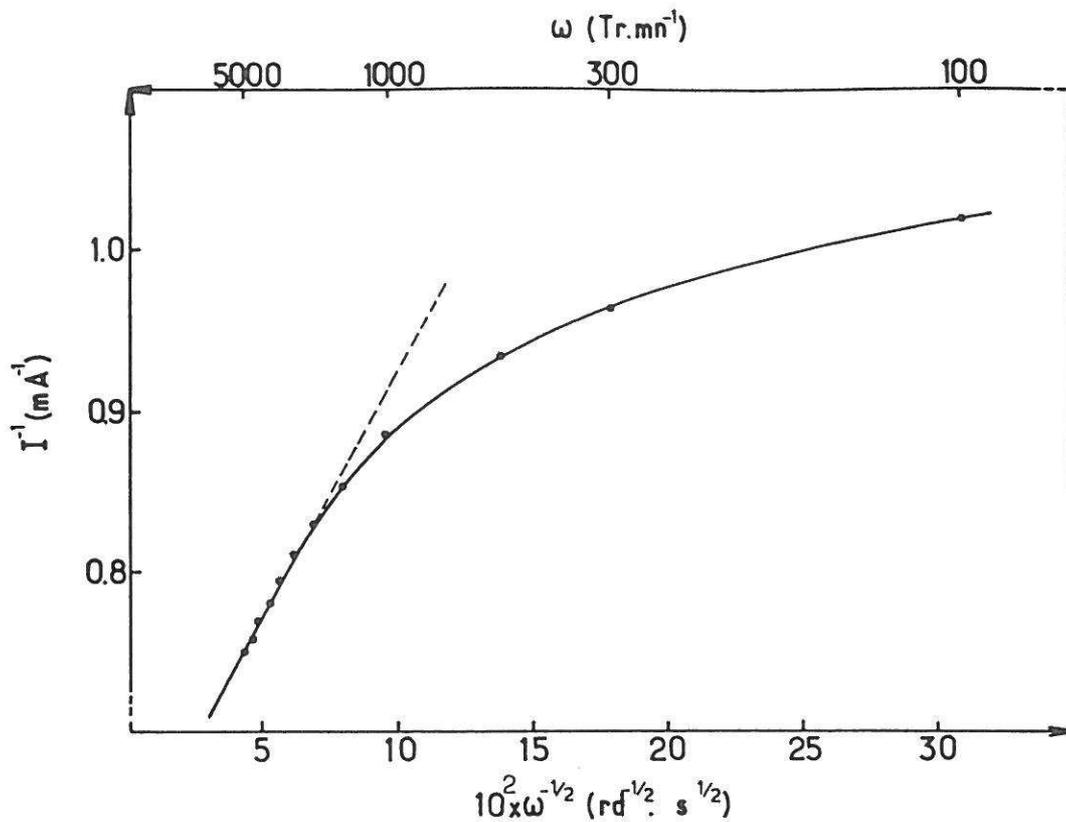


Fig. 13 - Variation de  $I^{-1}$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$ .

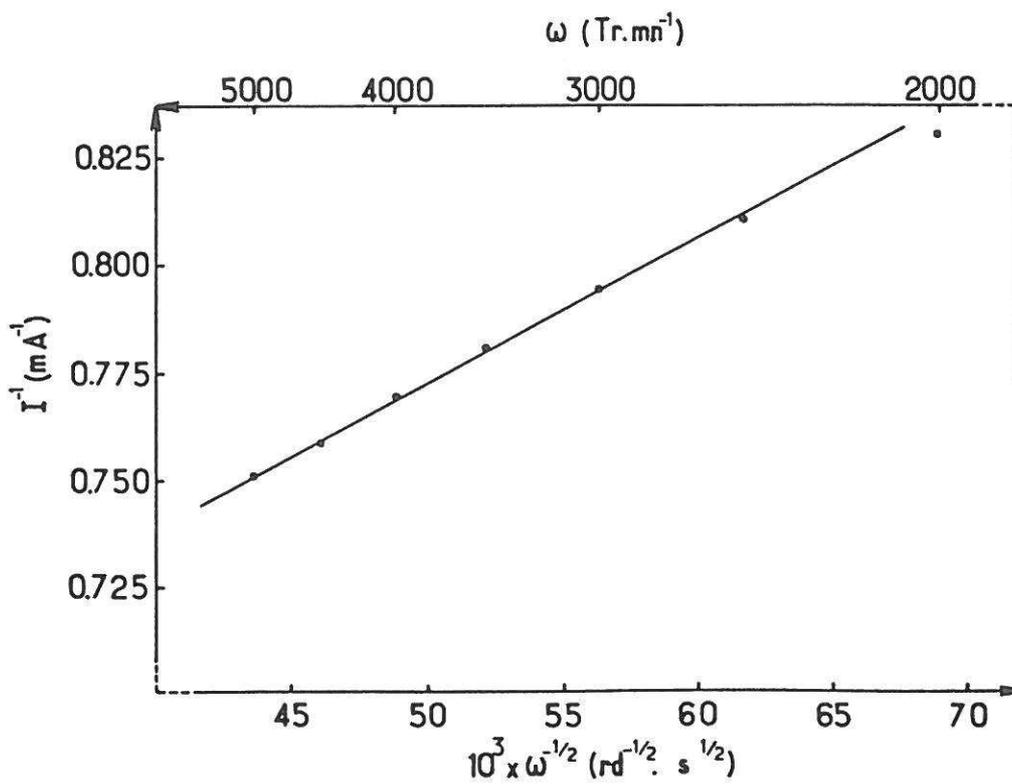


Fig. 14 - Variation de  $I^{-1}$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$ .

La représentation graphique (Fig.15) de  $I = f(\omega)$  montre que :

$$I \approx I_a \approx \text{cte} \quad \forall \omega \in [2500, 5000] \text{ tr.mn}^{-1}$$

En conséquence, dans la suite de ce travail, la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode tournante sera prise égale

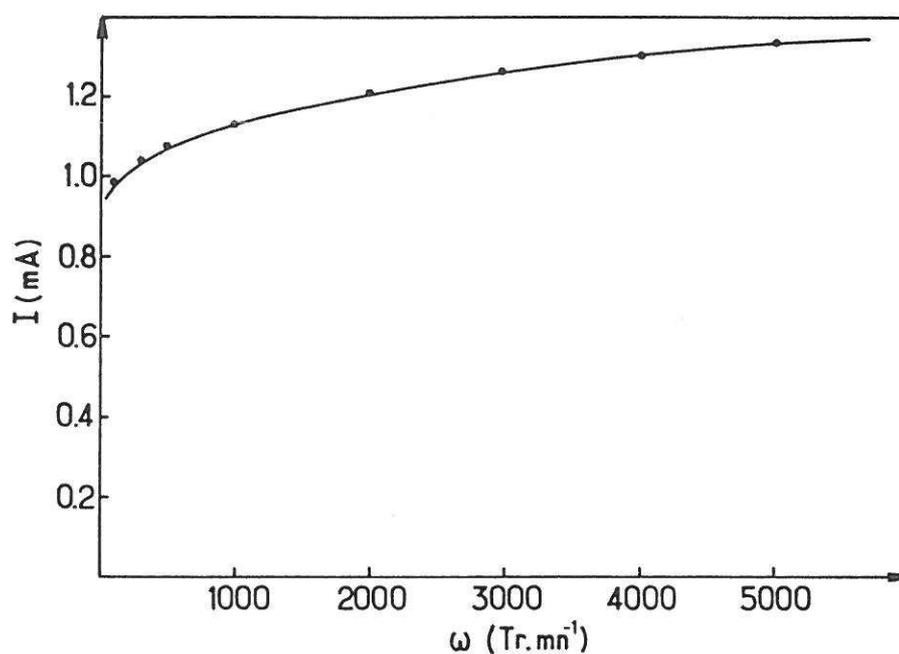


Fig. 15 - Evolution de l'intensité I en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode.

à 3500 tr.mn<sup>-1</sup> : vitesse pour laquelle le courant total I est sensiblement égal au courant d'activation  $I_a$  propre au mécanisme réactionnel étudié.

CHAPITRE III

**CARACTERISATIONS  
PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES**



L'étude des caractéristiques physico-chimiques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  est divisée en deux parties :

- une étude générale des ferrates ( $z=0$ ) dont le but était de guider le choix des matériaux testés en électrochimie,
- et une étude plus spécifique des matériaux destinés aux études électrochimiques.

Par ailleurs, les phases mixtes fer-cobalt ( $z \neq 0$ ) ont été largement décrites dans la littérature ; nous y avons consacré une part plus limitée, avec le souci essentiel de comparer leurs performances électrochimiques à celles décrites par les auteurs antérieurs ou à celles des ferrates ( $z=0$ ) étudiés dans ce travail.

### III.1 - ETUDES DES FERRATES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{O}_{3-y}$ ( $z=0$ )

#### III.1.1 - Influence du traitement thermique sur la composition chimique ( $x, y, \tau$ ) et aspects structuraux

##### III.1.1.1 - Etude sur poudre

Ces phases appelées "ferrates" ont été synthétisées sous forme de poudre pulvérulente, selon la méthode décrite précédemment (cf. Chap. II.1). Un recuit final est effectué à l'air à diverses températures. Les figures 16 et 17 montrent l'évolution respectivement du taux de lacunes  $y$  et du taux de Fe(+IV) en fonction de  $x$  pour des phases recuites à l'air à diverses températures puis trempées : le taux de lacunes anioniques  $y=(x-\tau)/2$  croît de manière monotone avec le paramètre  $x$ . De plus pour une valeur donnée de  $x$ , le taux de fer tétravalent ( $\tau$ ) est d'autant plus important que la température de recuit est plus basse.

A titre de comparaison, est reporté à la figure 17 l'évolution du taux de fer +IV en fonction de  $x$  pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  (ce travail) et les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  (77), recuites à  $1100^\circ\text{C}$  à l'air pendant trois jours, puis trempées. Il apparaît clairement que le remplacement du Ca par le Sr, d'oxyde plus basique, conduit à une plus grande oxydation

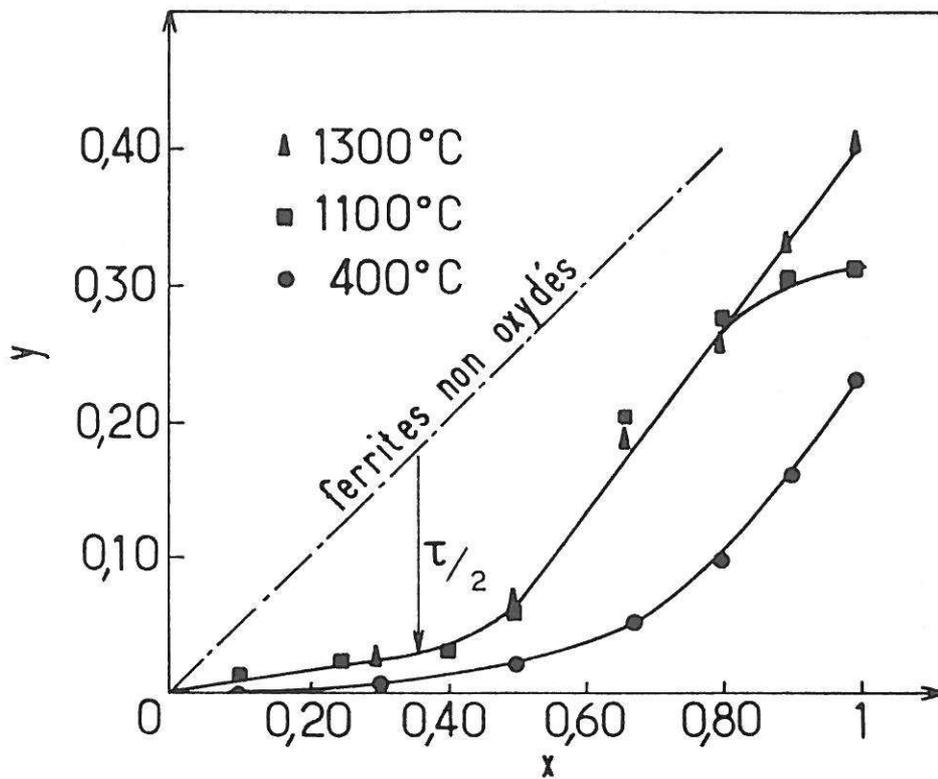


Fig. 16 - Evolution du taux de lacunes  $y$  en fonction de  $x$  pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  recuites à diverses températures et trempées.

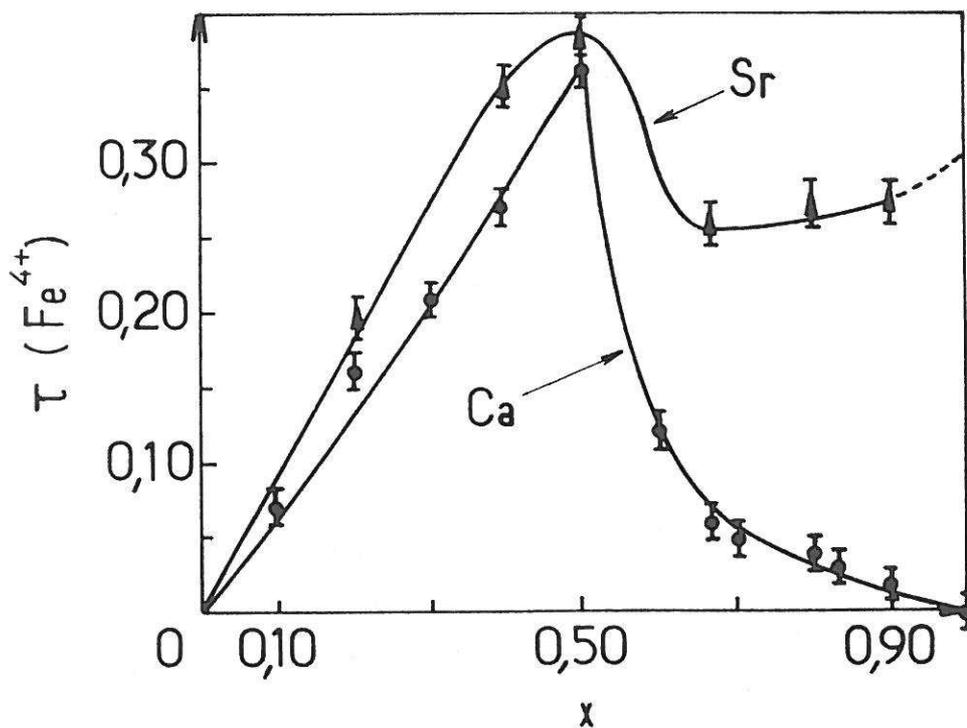


Fig. 17 - Evolution du taux de fer +IV ( $\tau$ ) en fonction de  $x$  des phases  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-y}$  (A=Sr, Ca) recuites à 1100°C à l'air.

( $y_{\text{Sr}} < y_{\text{Ca}}$ ), c'est à dire à la formation plus aisée de liaisons covalentes  $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}$  pour des conditions thermodynamiques identiques. Ce phénomène sera largement utilisé pour préparer des matériaux dont la teneur en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , et le taux de non-stoechiométrie  $y$  sont préalablement choisis. Les données de l'analyse radiocristallographique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  sont consignées au tableau III.

### III.1.1.2 - Aspects structuraux

La structure de ces phases, bien que directement apparentée à la structure de la perovskite, est largement influencée par le taux de lacunes  $y$ . Ces phénomènes de non-stoechiométrie ont fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire (78). Nous rappellerons ici les résultats fondamentaux utiles à la compréhension de ce travail.

La structure de la perovskite ( $\text{AMO}_3$ ) est formée d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres  $\text{MO}_6$  liés par le sommet (Fig.18) ; les cations M (M=Fe,Co) se trouvent au centre des octaèdres et les cations A (A=La,Sr) de rayon ionique plus important au centre des sites de coordination 12. La structure perovskite idéale ( $\text{SrTiO}_3$ ) possède une maille cubique ( $a_c$ ). Cette structure comporte généralement diverses distorsions (orthorhombique, rhomboédrique...) (79).

L'une des plus courantes est la distorsion orthorhombique, observée pour les orthoferrites de terres rares (tel  $\text{LaFeO}_3$ ) ; elle correspond à un basculement alterné des octaèdres (Fig.19) qui conduit à une maille orthorhombique qui se déduit de la maille cubique de la perovskite par les relations :

$$a_o \approx a_c \sqrt{2} \quad ; \quad b_o \approx a_c \sqrt{2} \quad ; \quad c_o \approx 2a_c$$

(groupe d'espace Pbnm,  $D_{2h}^{16}$ )

Dans de nombreux travaux récents, J.C. GRENIER a montré l'influence de la création de lacunes anioniques sur les propriétés structurales des perovskites. Sur la base d'observations en microscopie électronique et d'études par résonance Mössbauer (77), un mécanisme général de non-stoechiométrie a été proposé pour les ferrites de structure perovskite. Celui-ci est

TABLEAU III

Paramètres cristallins des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  (poudres recuites à 1100°C à l'air).

x	y	Formulation	Paramètres Cristallins ( $\pm 0002\text{\AA}$ )			Symétrie
0	0	$\text{LaFeO}_3$	a = 5,515	b = 5,536	c = 7,820	ORTHORHOMBIQUE P bnm
0,10	0,02	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Fe}_{0,97}^{4+}\text{Fe}_{0,93}^{3+}\text{O}_{2,98}$	a = 5,510	b = 5,522	c = 7,815	
0,25	0,03	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Fe}_{0,20}^{4+}\text{Fe}_{0,80}^{3+}\text{O}_{2,97}$	a = 5,479	b = 5,523	c = 7,789	
0,40	0,03	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Fe}_{0,35}^{4+}\text{Fe}_{0,65}^{3+}\text{O}_{2,97}$	a = 5,460	b = 5,512	c = 7,757	
0,50	0,06	$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Fe}_{0,38}^{4+}\text{Fe}_{0,62}^{3+}\text{O}_{2,94}$	a = 5,442	b = 5,492	c = 7,750	
0,67	0,20	$\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{Fe}_{0,26}^{4+}\text{Fe}_{0,74}^{3+}\text{O}_{2,80}$	a = 3,887		c = 3,843	QUADRATIQUE
0,80	0,26	$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,27}^{4+}\text{Fe}_{0,73}^{3+}\text{O}_{2,74}$	a = 3,858		c = 3,886	
0,90	0,31	$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Fe}_{0,27}^{4+}\text{Fe}_{0,73}^{3+}\text{O}_{2,69}$	a = 5,484 b = 5,620 c = 5,598	+	a = 3,866 c = 3,834	ORTHORHOMBIQUE I2mb + QUADRATIQUE
1	0,31	$\text{SrFe}_{0,39}^{4+}\text{Fe}_{0,61}^{3+}\text{O}_{2,69}$	a = 5,506 b = 5,517 c = 5,644	+	a = 3,860 c = 3,836	

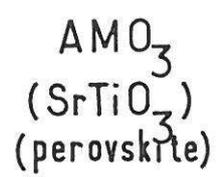
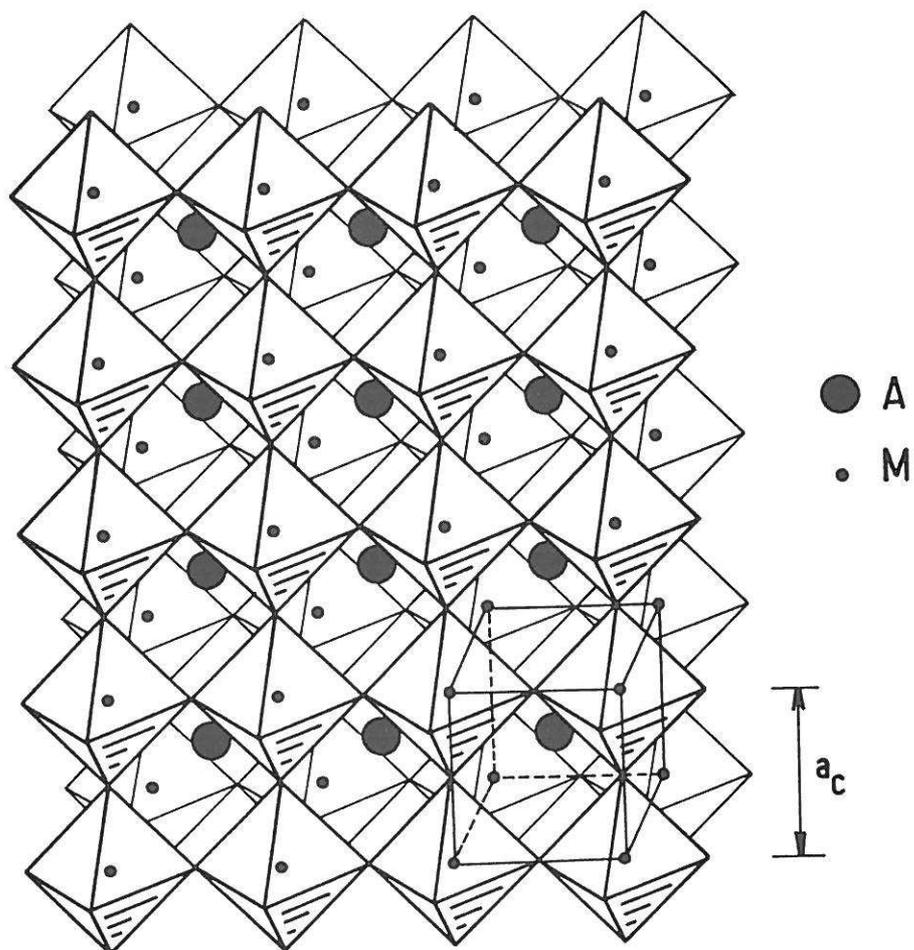


Fig. 18 - Structure idéalisée de la perovskite SrTiO<sub>3</sub> (y=0).

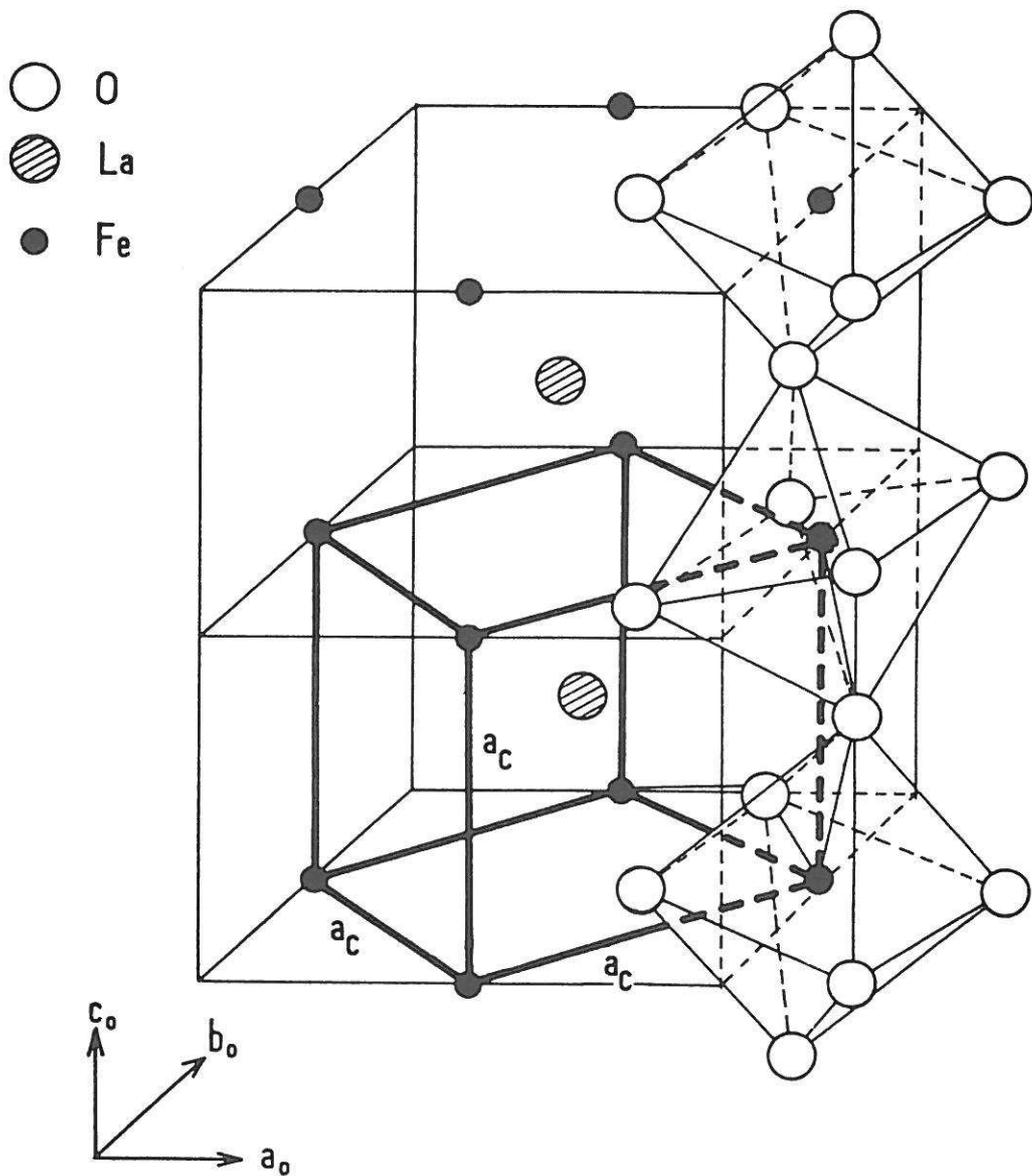


Fig. 19 - Maille orthorhombique de type  $\text{LaFeO}_3$

régi essentiellement par le taux de lacunes  $y$ , la température de recuit des échantillons et la pression partielle d'oxygène de préparation. Il peut être résumé ainsi :

① Pour de faibles taux de lacunes,  $y \leq 0,15$  ( $\leq 5\%$ ), les lacunes interagissent pour former des rangées de longueur finie dans les directions équivalentes à  $[110]$ , ce qui conduit à la formation de files de longueur finie de tétraèdres, distribuées aléatoirement au sein du réseau (Fig.20). Quelques sites de coordinence [5] apparaissent en bout de rangées.

② Lorsque le taux de lacunes  $y$  augmente,  $y \geq 0,15$  ( $\geq 5\%$ ), mais reste inférieur à une valeur critique  $y_c$  dépendant des phases étudiées, deux situations peuvent apparaître :

②a) dans le cas des ferrites (contenant uniquement du fer trivalent, préparés à température relativement basse ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) et sous pression partielle d'oxygène contrôlée), les files de tétraèdres s'ordonnent parallèlement dans des plans. Ces plans finis ou infinis de défauts, que constituent les plans de tétraèdres, forment avec les plans d'octaèdres des intercroissances généralement désordonnées. Un exemple, appartenant à la série homologue  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ , est donné à la figure 21.

②b) dans le cas de ferrites oxydés (contenant simultanément Fe(+III) et Fe(+IV), recuits à haute température ( $T \geq 1300^\circ\text{C}$  à l'air), ces plans de tétraèdres, tous de dimension finie, s'ordonnent pour former une texture en microdomaines tridimensionnels. Une image microscopique de la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,74}$  est donnée à la figure 22 ; la représentation schématique des microdomaines laisse apparaître la succession des plans d'octaèdres et de tétraèdres à l'intérieur des 3 sortes de microdomaines observés ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). De plus, il a été montré que le fer +IV était stabilisé essentiellement dans les parois de ces domaines où le taux de sites de coordinence [5] est relativement important (81).

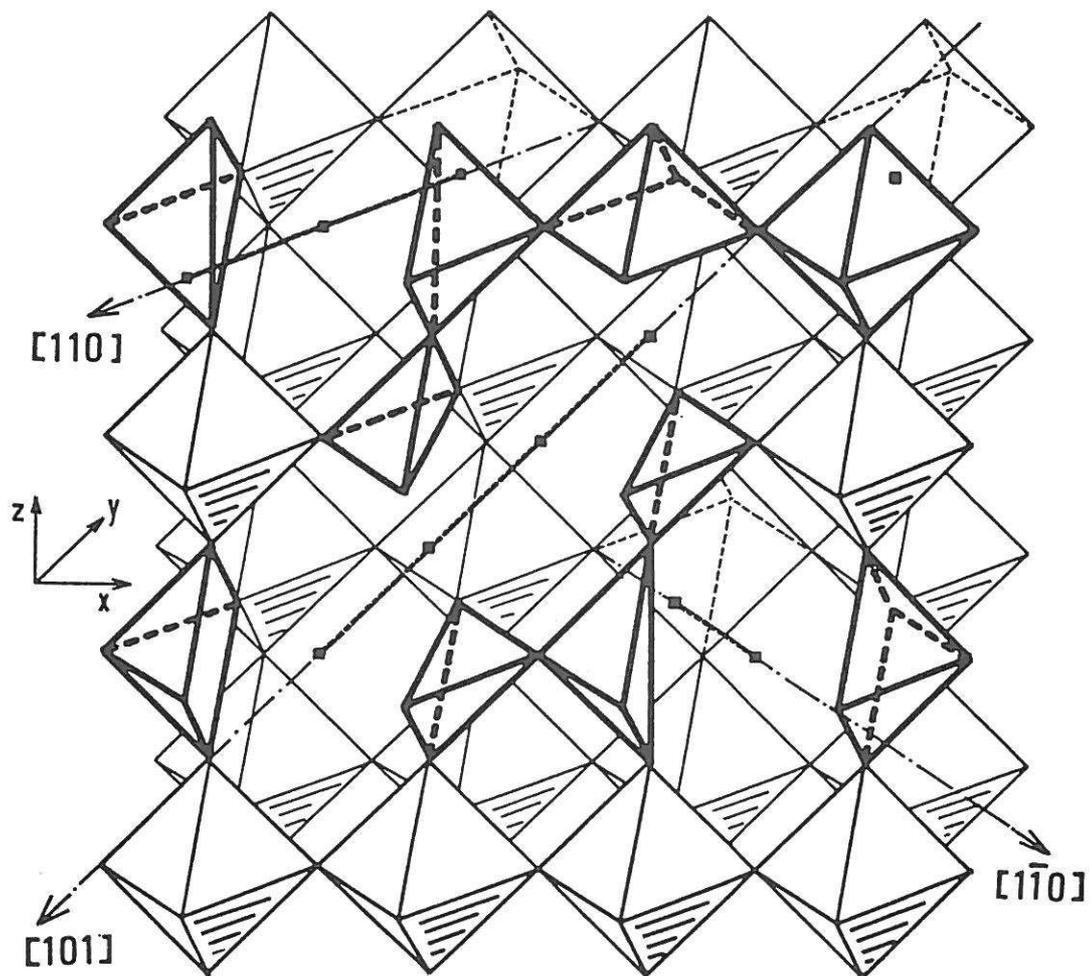
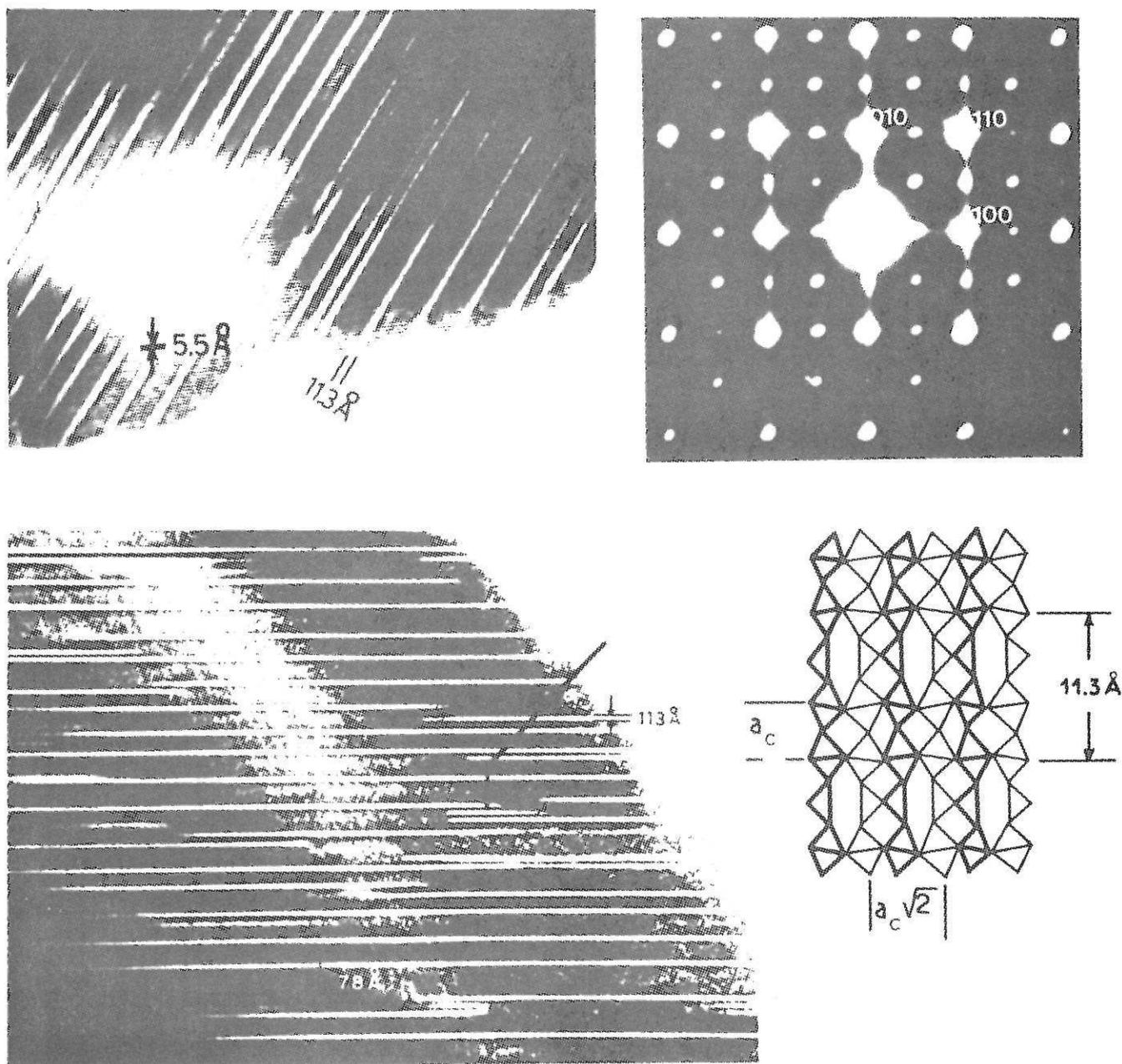


Fig. 20 - Ordonnement des lacunes selon des rangées équivalentes à  $[110]$  et formation de files finies de tétraèdres ( $y \leq 0,15$ ).



$$y = 0.20$$

Fig. 21 - Exemples d'intercroissances entre plans d'octaèdres et de tétraèdres (plans de défauts) ( $0,15 \leq y \leq y_c$ ) (80).

\* Les images de microscopie électronique ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Professeur M.A. ALARIO-FRANCO (Université Complutense, Madrid).

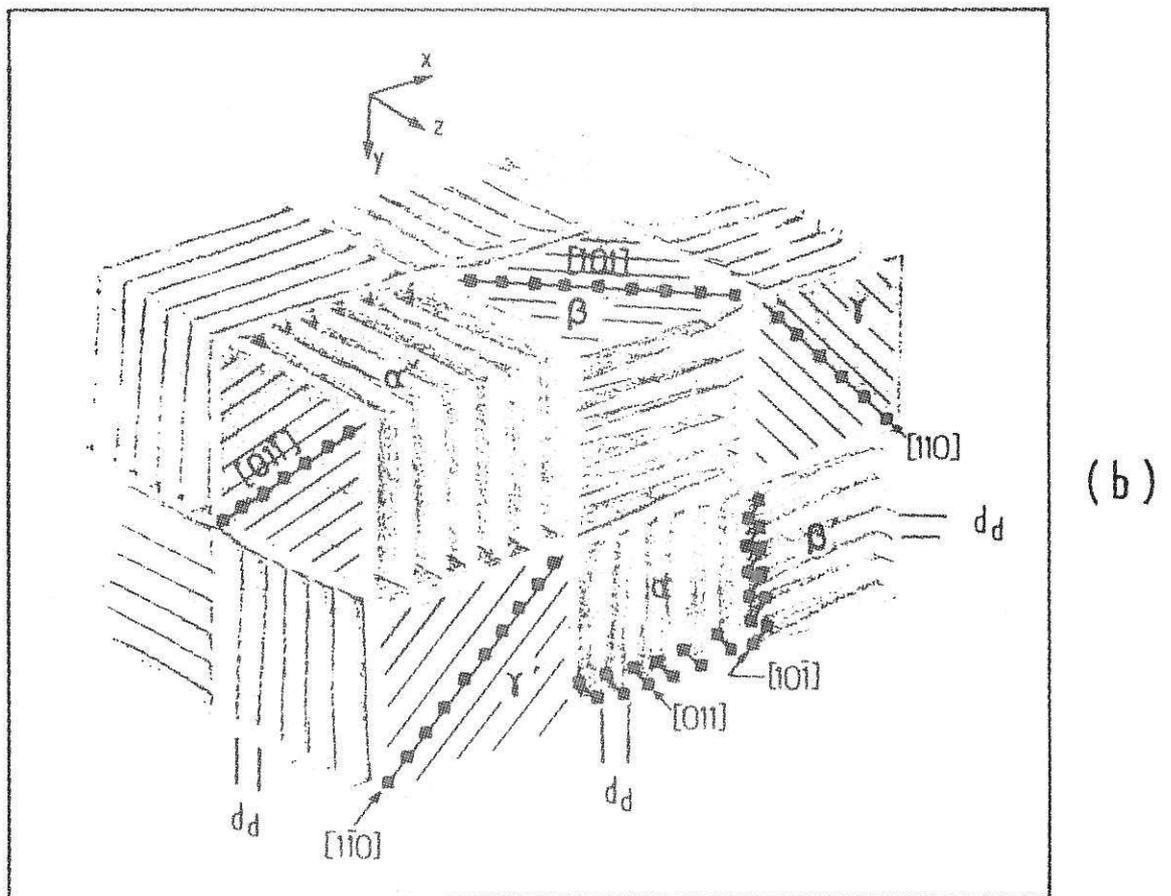
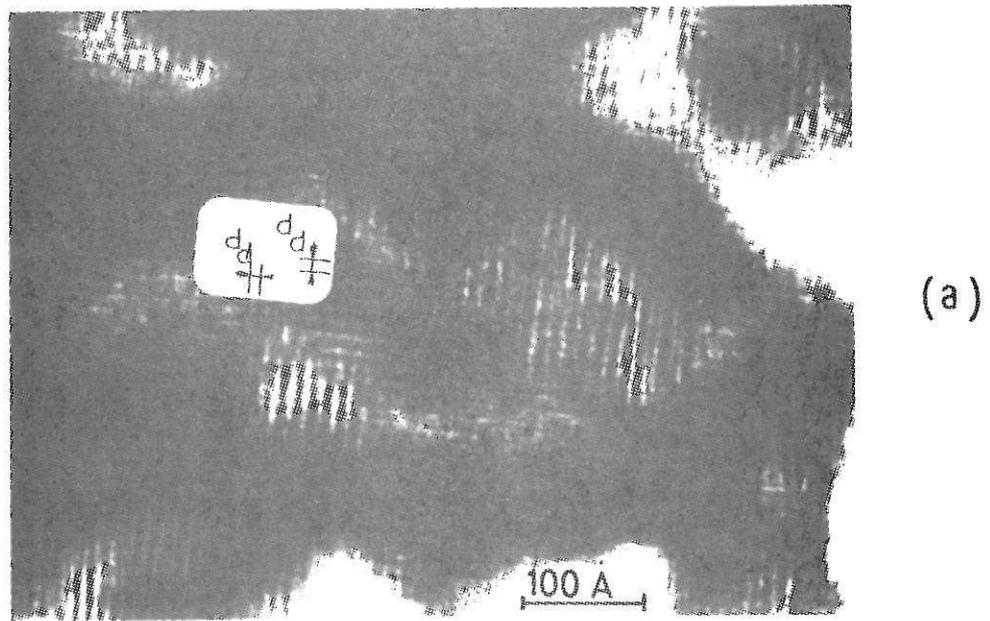


Fig. 22 - (a) Image microscopique de  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,74}$ .  
 (b) Représentation schématique de la texture en microdomaines tridimensionnels.

③ Lorsque le taux de lacunes  $y_c \leq y \leq 0,50$ , l'ordre à longue distance apparaît ; les plans de lacunes sont infinis et de nouvelles structures apparaissent, formées par l'intercroissance entre plans d'octaèdres et de tétraèdres (Fig.23). Ces phases appartiennent à la série  $A_n M_n O_{3n-1}$  ; leur structure a été décrite en détail par ailleurs (79,82).

Pour  $y = 0,50$  (taux maximal de lacunes), c'est à dire  $SrFeO_{2,50}$  ou  $Sr_2Fe_2O_5$ , on obtient une nouvelle structure de type brownmillérite correspondant à une succession alternée de plans d'octaèdres et de tétraèdres. Les lacunes ( $\approx 16\%$ ) sont toutes ordonnées selon des files  $[101]$  dans un plan sur deux (Fig.24a). Une image obtenue par microscopie électronique de  $Sr_2Fe_2O_5$  est donnée à la figure 24b.

Pour illustrer les phénomènes décrits ci-dessus, une étude des phases  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  a été faite pour diverses compositions en fonction de la température de recuit  $T_r$  ; le taux de non-stoechiométrie  $y$  et les caractéristiques structurales sont reportés à la figure 25.

- Pour  $x \leq 0,60$ , quelle que soit la température de recuit, la symétrie demeure celle du type  $LaFeO_3$ ,  $y$  est faible ( $y \leq 0,15$ ) ; la non-stoechiométrie est de type ①.

- Pour  $x \geq 0,60$ , deux types de non-stoechiométrie ont été observés.

Un domaine ( $0,15 \leq y_{1100^\circ C} \leq 0,25$ ) où la symétrie des phases est pseudo-cubique (cubique, quadratique, cubique double). Leur structure est formée de microdomaines tridimensionnels (type ②b).

Un domaine correspondant à des valeurs de  $y > y_c$  pour lesquelles un ordre à longue distance des lacunes apparaît (non-stoechiométrie de type ③).

La limite des divers domaines est en fait fonction de la température de recuit  $T_r$  ; ainsi la concentration critique  $y_c$  augmente lorsque  $T_r$  augmente.

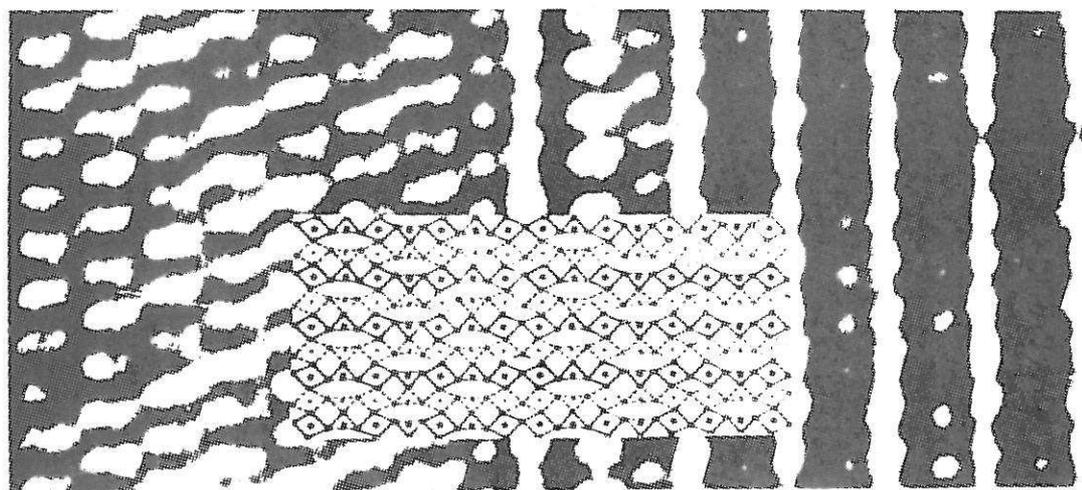
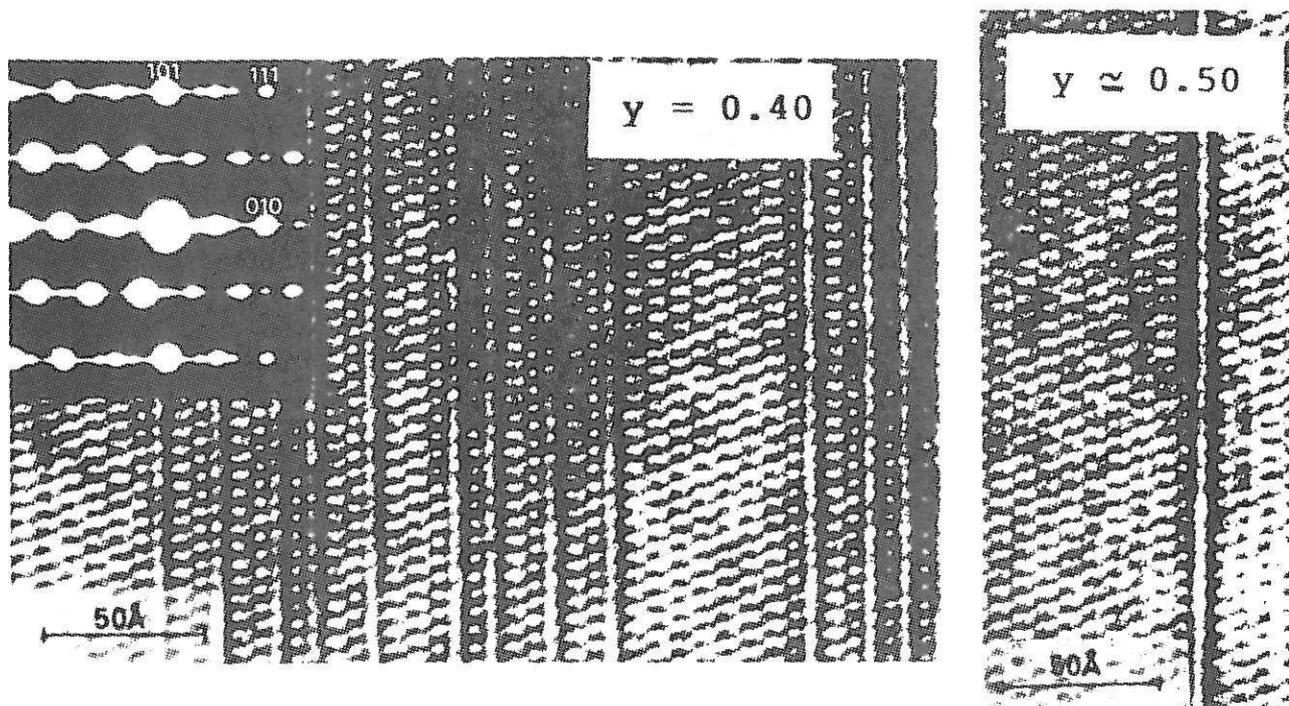


Fig. 23 - Intercroissances entre plans d'octaèdres et de tétraèdres pour les phases dont le taux de lacunes  $y_e \leq y \leq 0,50$  (87).

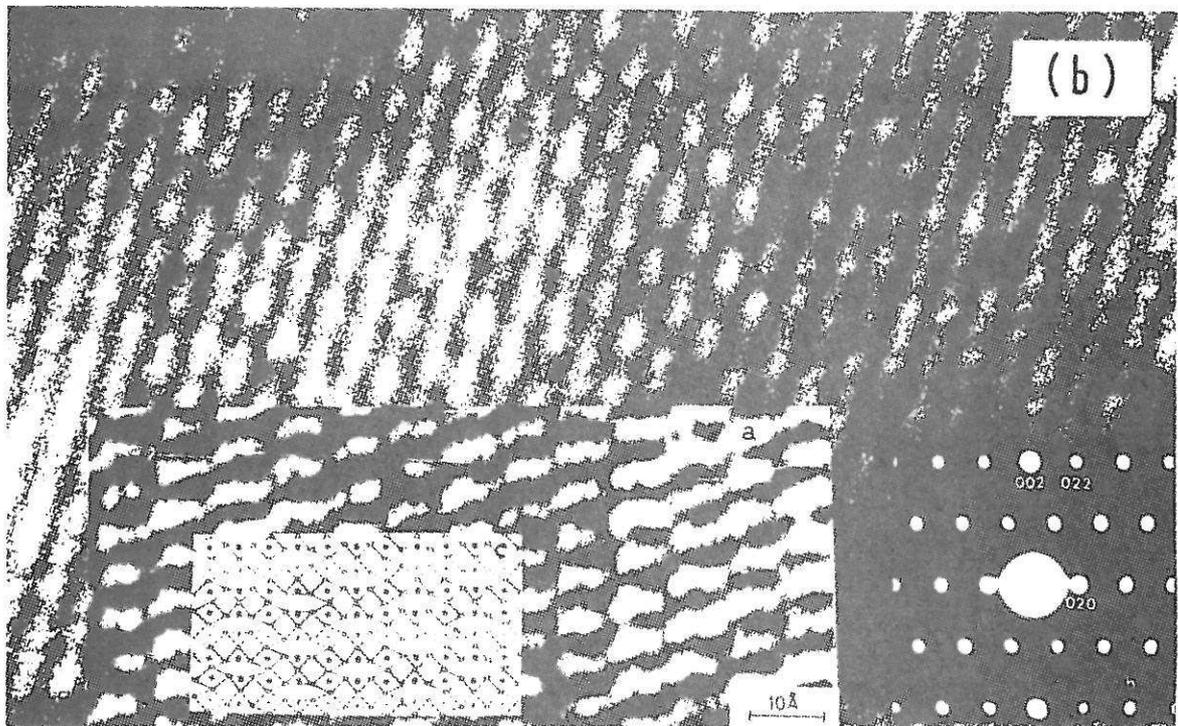
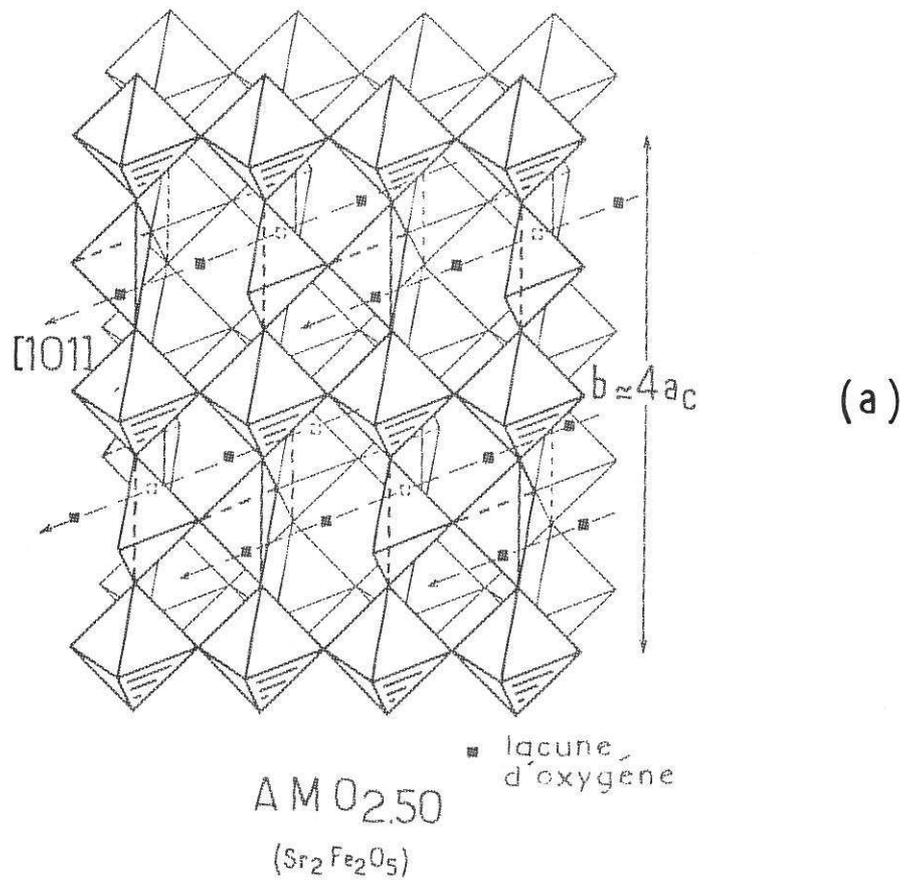


Fig. 24 - (a) Structure idéalisée de  $Sr_2Fe_2O_5$ .  
(b) Image microscopique de  $Sr_2Fe_2O_5$ .

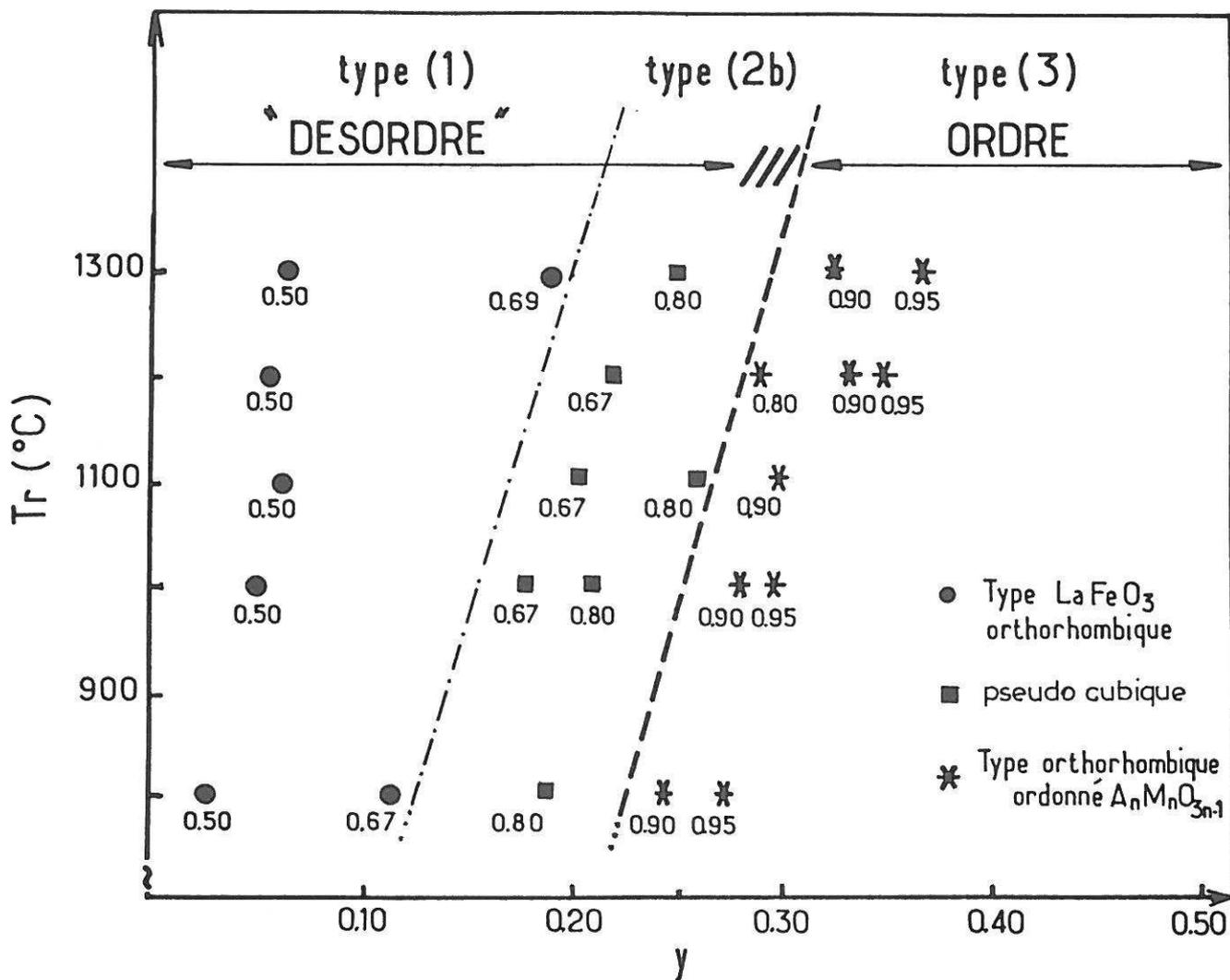


Fig. 25 - Evolution structurale en fonction du taux de lacunes  $y$  et de la température de recuit  $T_r$  des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ .

### III.1.1.3 - Etude sur céramique

Les techniques d'étude des propriétés électriques et électrocatalytiques nécessitent, en fait, que les matériaux soient mis sous forme céramique (barreaux ou pastilles frittés). Un deuxième type d'étude a concerné ces matériaux sous forme céramique.

Dans ces conditions, l'homogénéité et la tenue mécanique des céramiques imposent un temps de recuit plus long que dans le cas d'obtention des phases sous forme de poudre pulvérulente, ainsi qu'un refroidissement lent ( $100^{\circ}\text{C/h}$ ) ou très lent ( $<50^{\circ}\text{C/h}$ ).

A ce titre, est représentée à la figure 26 l'évolution du taux de fer tétravalent ( $\tau$ ) et de l'écart à la stoechiométrie ( $y$ ) en fonction de  $x$  des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  recuites à  $1300^{\circ}\text{C}$  à l'air suivi d'un refroidissement lent ou recuites à  $1000^{\circ}\text{C}$  à l'air suivi d'un refroidissement très lent. On note que :

- le taux de non-stoechiométrie,  $y=(x-\tau)/2$ , croît de façon monotone avec le paramètre  $x$ ,
- le taux de fer tétravalent est d'autant plus important que la température de recuit est plus basse et que le refroidissement est plus lent.

Ceci corrobore, tout à fait, les résultats décrits ci-dessus (cf. Fig.26).

De plus, les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux, qui seront étudiées dans un chapitre ultérieur, font apparaître l'importance que joue le Fe +IV en tant que site actif dans le mécanisme réactionnel de dégagement de l'oxygène. Ceci justifie nos conditions de frittage qui ont permis d'atteindre des taux de fer tétravalent dépassant 60% ( $T_p = 1000^{\circ}\text{C}$ , refroidissement très lent  $< 50^{\circ}\text{C/h}$ ).

Du point de vue cristallographique, le diffractogramme de ces phases est semblable à celui de la perovskite cubique pour  $0,30 \leq x \leq 0,95$  ou pseudo-cubique (légère distorsion orthorhombique de type  $\text{LaFeO}_3$ ) pour  $0 \leq x \leq 0,30$ .

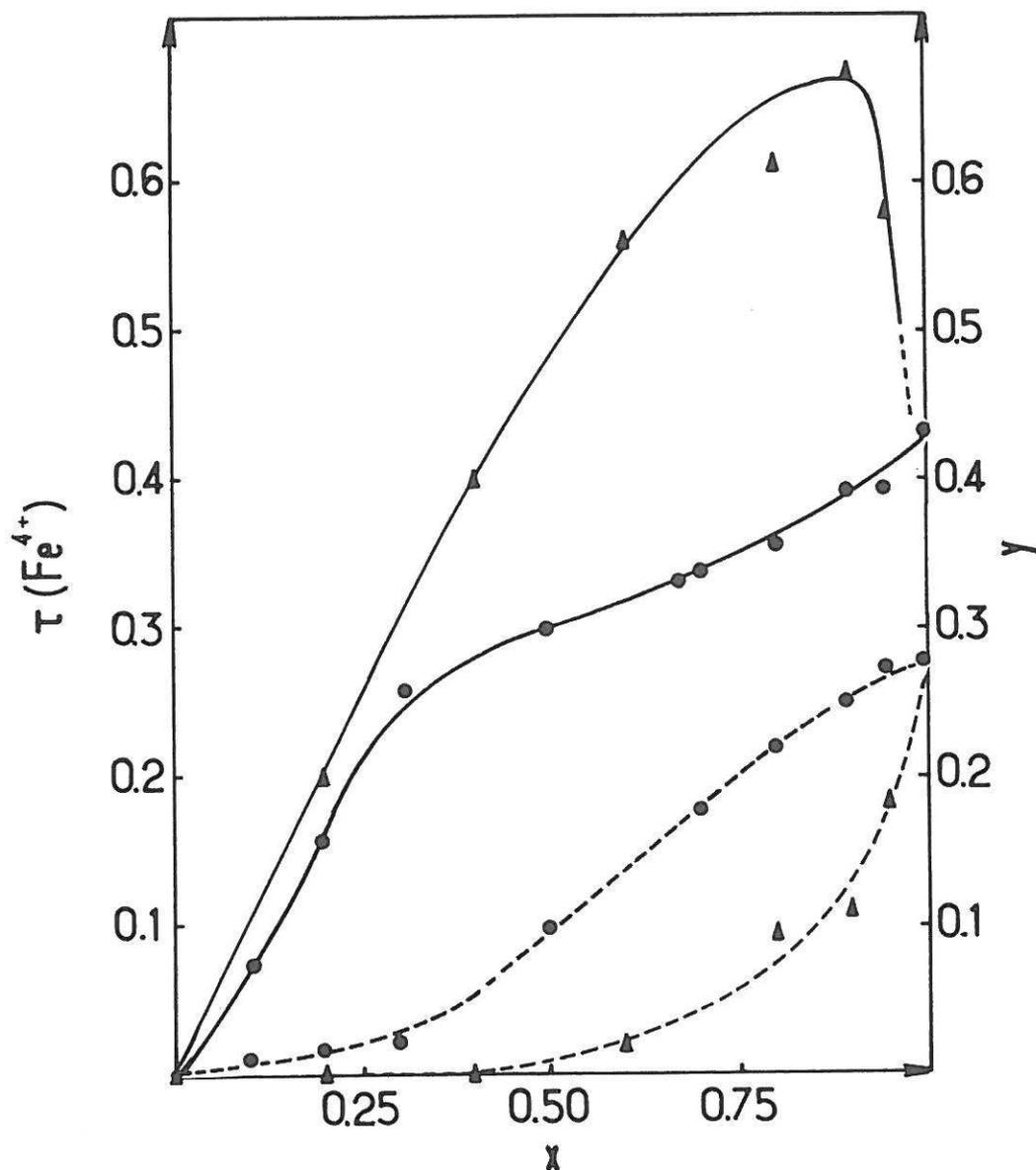


Fig. 26 - Evolution en fonction de  $x$  du taux  $\tau$  de  $\text{Fe}^{IV}$  (—), et de l'écart à la stoechiométrie  $y$  (---) pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ).

- $T_r = 1300^\circ\text{C}$  à l'air, refroidissement lent ( $\approx 100^\circ\text{C/h}$ )
- ▲  $T_r = 1000^\circ\text{C}$  à l'air, refroidissement très lent ( $< 50^\circ\text{C/h}$ ).

La figure 27 représente les variations du paramètre réduit  $a_r$  et du volume  $V_m$  de la maille élémentaire en fonction (a) de la composition  $x$ , (b) du taux de fer tétravalent ( $\tau$ ) et (c) du taux de lacunes  $y$ . La décroissance observée est en bon accord avec le remplacement de fer trivalent ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ ) par le fer tétravalent ( $r_{\text{Fe}^{4+}} \approx 0,52 \text{ \AA}$ ).

Les phénomènes de non-stoechiométrie sont identiques à ceux décrits précédemment pour les phases obtenues sous forme de poudre pulvérulente.

### III.1.2 - Propriétés électriques

Une des conditions souhaitées pour l'utilisation de ces matériaux en tant qu'électrode à oxygène est que leur conductivité électrique soit élevée afin d'éviter une forte chute ohmique en leur sein.

Leur résistivité est généralement comprise entre 0,03 et 1  $\Omega\text{cm}$ , valeurs acceptables pour des tests électrochimiques.

La conductivité électrique des céramiques (recuites à  $1300^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent) a été mesurée dans un domaine de température ( $120\text{K} < T < 350\text{K}$ ) où leur composition est stable ( $y$  constant).

L'énergie d'activation a été déterminée à partir des droites  $\log \sigma = f(T^{-1})$  (Fig.28). Elle est très inférieure à l'énergie d'activation intrinsèque de  $\text{LaFeO}_3$  ( $\Delta E \approx 1,20 \text{ eV}$ ) et est attribuable à la mobilité des porteurs.

Ceci est en accord avec la diminution de  $\Delta E$  lorsque le taux de fer tétravalent  $\tau$  augmente (Fig.29) qui implique un accroissement de la covalence de la liaison Fe-O, avec pour corrélaire une augmentation de la largeur de la bande étroite  $\sigma_g^*$  (voir discussion ci-dessous).

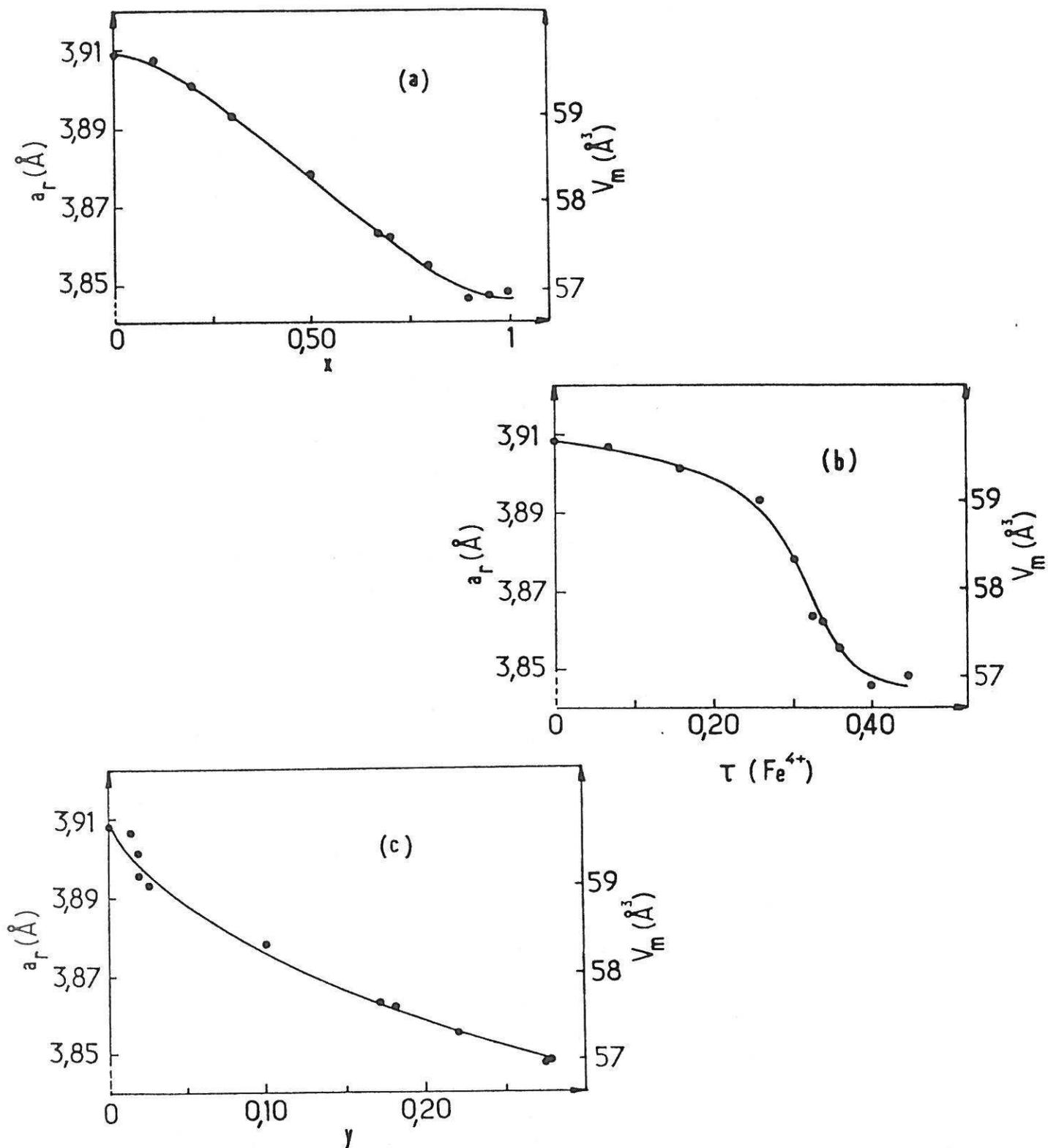


Fig. 27 - Variation du paramètre réduit  $a_r$  et du volume de la maille perovskite des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  (frittées à 1300°C suivi d'un refroidissement lent ( $\approx 100^\circ\text{C/h}$ ) en fonction :

- (a) de la composition  $x$
- (b) du taux de fer tétravalent ( $\tau$ )
- (c) du taux de lacunes  $y$ .

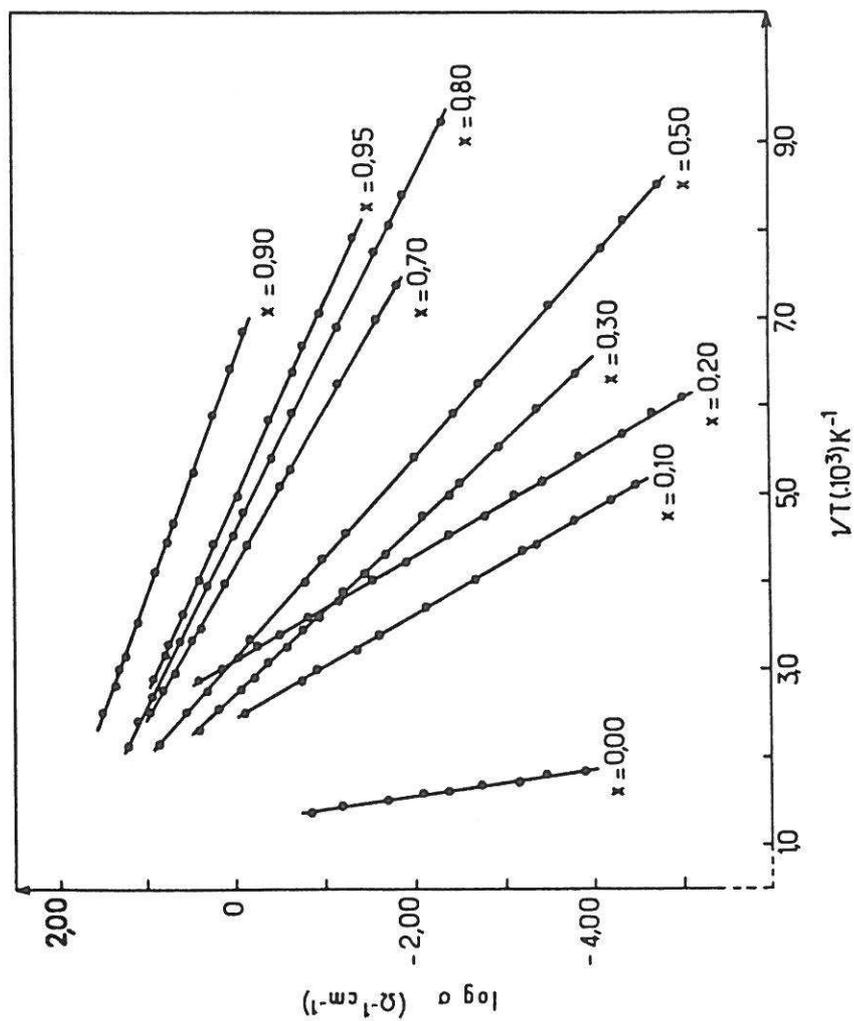


Fig. 28 - Evolution thermique de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  pour diverses valeurs de  $x$  ( $0 \leq x < 1$ ) (recuites à  $1300^\circ\text{C}$  à l'air suivi d'un refroidissement lent) ( $\approx 100^\circ\text{C/h}$ ).

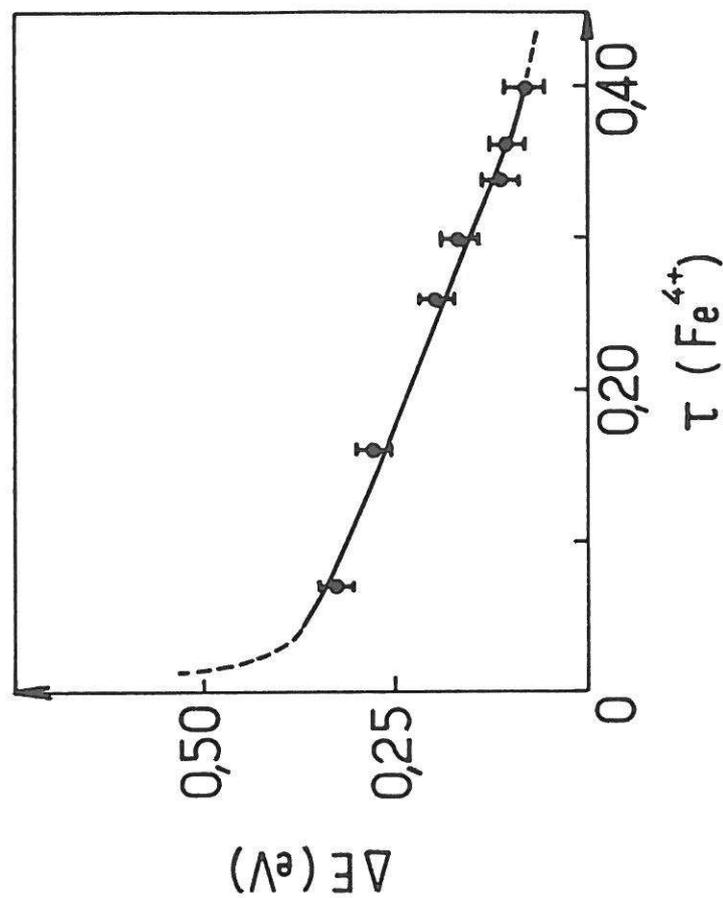
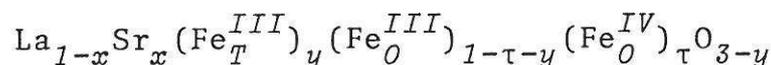


Fig. 29 - Evolution de l'énergie d'activation  $\Delta E$  en fonction du taux de fer(+IV) pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ .

La nature des porteurs a été précisée par des mesures du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$ . L'évolution de  $\alpha$  à 300K en fonction du taux de fer (+IV) est portée à la figure 30a. Il apparaît que pour un taux voisin de 35% le pouvoir thermoélectrique change de signe traduisant ainsi un changement de nature des porteurs majoritaires. Pour  $\tau \leq 0,35$ , les porteurs majoritaires sont de type p, conséquence du remplacement partiel de fer (+III) par le fer (+IV) ; en revanche, pour  $\tau \geq 0,35$ , les porteurs majoritaires sont de type n.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que, dans ces phases, une partie des électrons, appartenant au fer trivalent placé en site tétraédrique, est piégée par les lacunes et ne participe pas à la conduction.

En effet, comme nous l'avons vu, la création de lacunes anioniques implique l'apparition de tétraèdres oxygénés. Dans des travaux antérieurs, J.C. GRENIER et S. KOMORNICKI ont déterminé l'évolution du taux de tétraèdres en fonction du taux de lacunes  $y$  (78,83,84). Celui-ci est égal au taux de lacunes pour  $y \geq 0,25$  et légèrement inférieur à celui-ci pour  $0 \leq y \leq 0,25$  (Fig.31). Pour simplifier le calcul, nous considérerons en première approximation que le taux de tétraèdres créés est voisin du taux de lacunes  $y$  quel que soit  $y$  ; la distribution des cations en sites octaédriques et tétraédriques peut alors se formuler :



Elle suppose, bien entendu, que seul le fer trivalent occupe les tétraèdres (ceci a été largement démontré (78)).

Par ailleurs, HEIKES (85) a montré que le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  caractérisant un matériau semi-conducteur à bande étroite était de la forme :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left( \frac{\Delta S_r}{k} - \ln \frac{c}{1-c} \right)$$

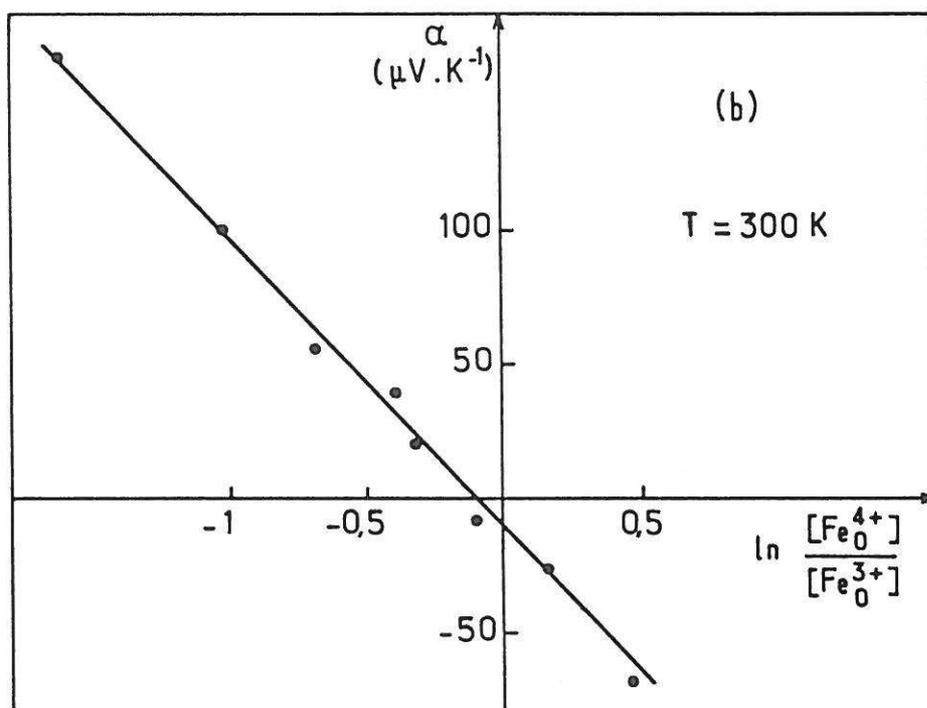
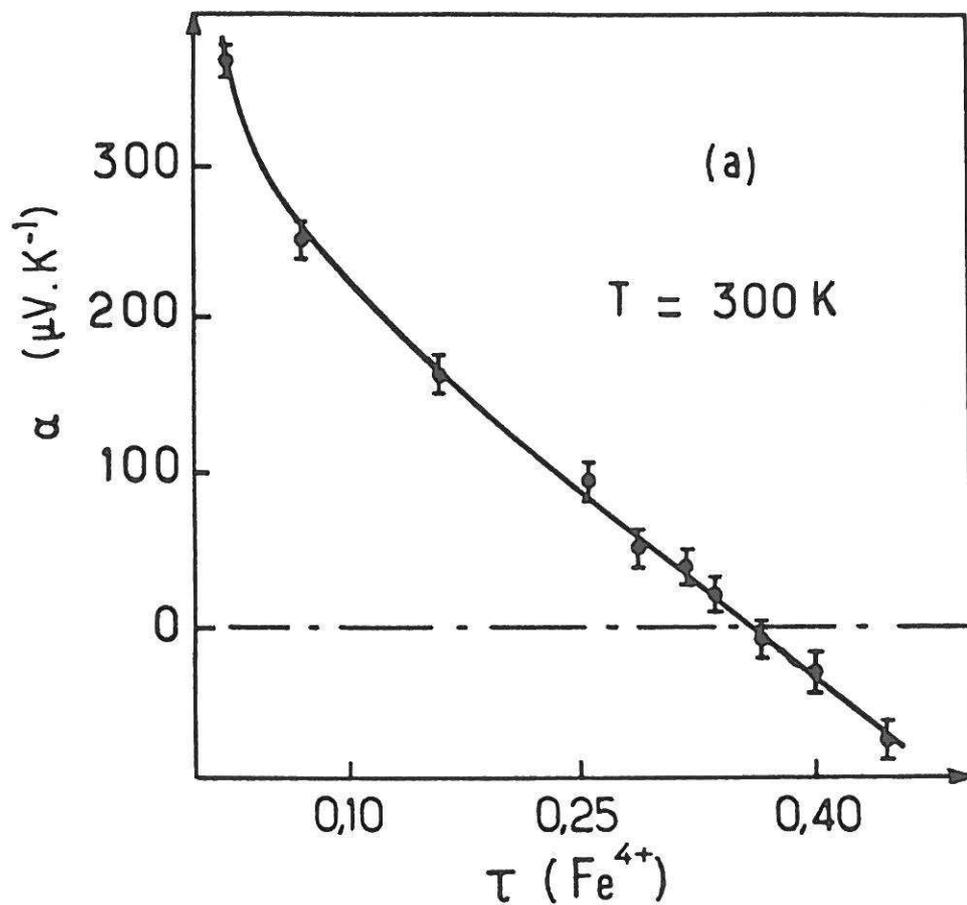


Fig. 30 - Evolution du pouvoir thermoélectrique

à 300K des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  :

(a) en fonction du taux de fer(+IV)

(b) en fonction du rapport  $\frac{[\text{Fe}_0^{4+}]_\tau}{[\text{Fe}_0^{3+}]_{1-y-\tau}}$

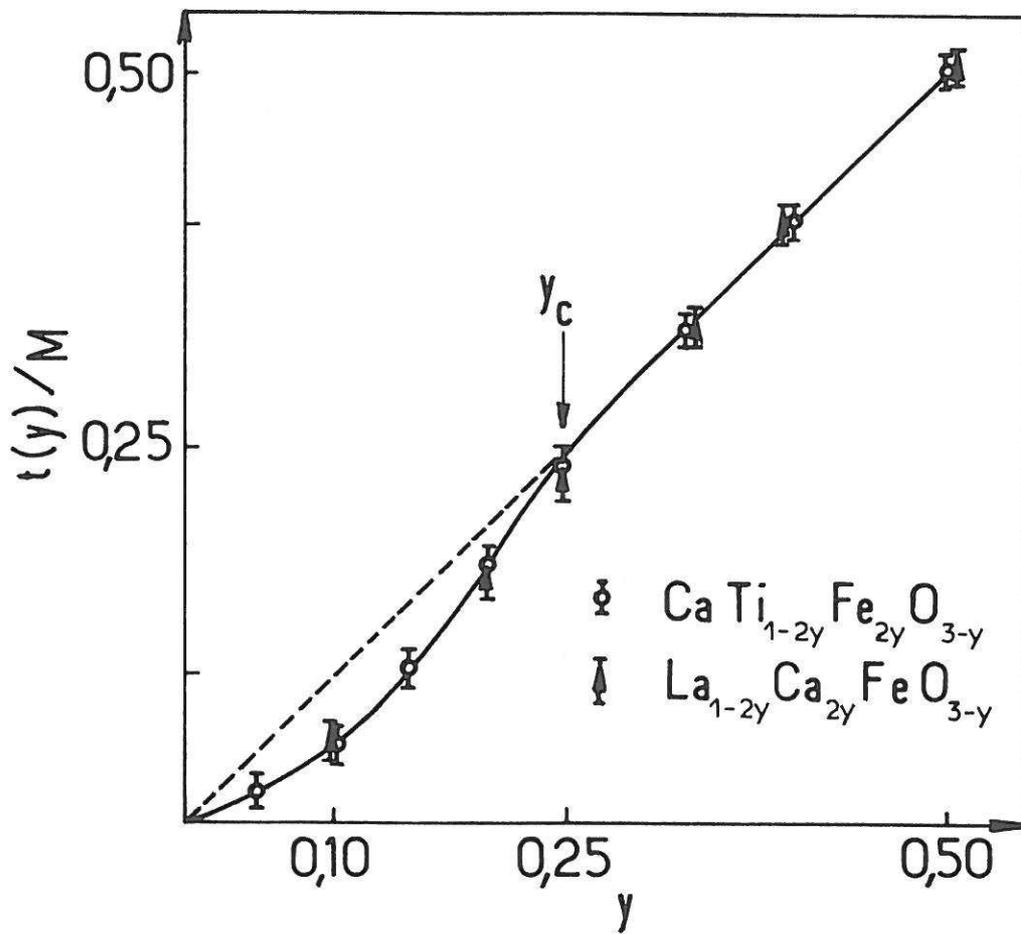


Fig. 31 - Evolution du taux de tétraèdres par mole en fonction du taux de lacunes  $y$

où  $\Delta S_r$  représente l'entropie effective de réseau due aux porteurs majoritaires de concentration  $c$ .

Dans cette hypothèse, la concentration des porteurs sur les  $(1-y)$  sites équivalents participant à la conduction est:

$$c = \text{Fe}_O^{IV} = \tau/(1-y)$$

$$1-c = \text{Fe}_O^{III} = (1-y-\tau)/(1-y)$$

La figure 30b représente la variation de  $\alpha$  en fonction de  $\ln (c/(1-c)) = \ln (\tau/(1-y-\tau))$ . L'évolution linéaire confirme l'hypothèse choisie, c'est-à-dire le mécanisme de conductivité par sauts d'électrons portant essentiellement sur les sites octaédriques ainsi que les degrés d'oxydation adoptés par le fer. De plus, la valeur de la pente ( $-110 \mu\text{V.K}^{-1}$ ) est assez proche de la valeur théorique  $(k/e) = -86 \mu\text{V.K}^{-1}$ .

### III.1.3 - Propriétés magnétiques

L'analyse thermomagnétique a montré l'existence d'une température d'ordre magnétique  $T_N$  et, pour la plupart des échantillons, d'une composante ferromagnétique en-deçà de  $T_N$ .

L'évolution de la température d'ordre magnétique est liée uniquement au taux de fer (+IV), elle est indépendante du taux de lanthane ou de strontium présents, ainsi que du taux de non-stoechiométrie  $y$ . Cette décroissance est tout à fait similaire à celle observée pour la série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  (Fig.32) (77).

Dans les deux cas, une décroissance aussi brutale avec  $\tau$  laisse supposer que le fer tétravalent n'est pas entièrement dans une configuration à spin fort ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ). Cette hypothèse semble être confortée par une comparaison de  $T_N$  ( $\tau=0,40$ ) = 250K avec la valeur de la température obtenue pour la phase  $\text{LaFe}_{0,60}^{III}\text{Mn}_{0,40}^{III}\text{O}_3$  ( $T_N=480\text{K}$ ) que nous avons déterminée et dans laquelle tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) ont une configuration à spin fort.

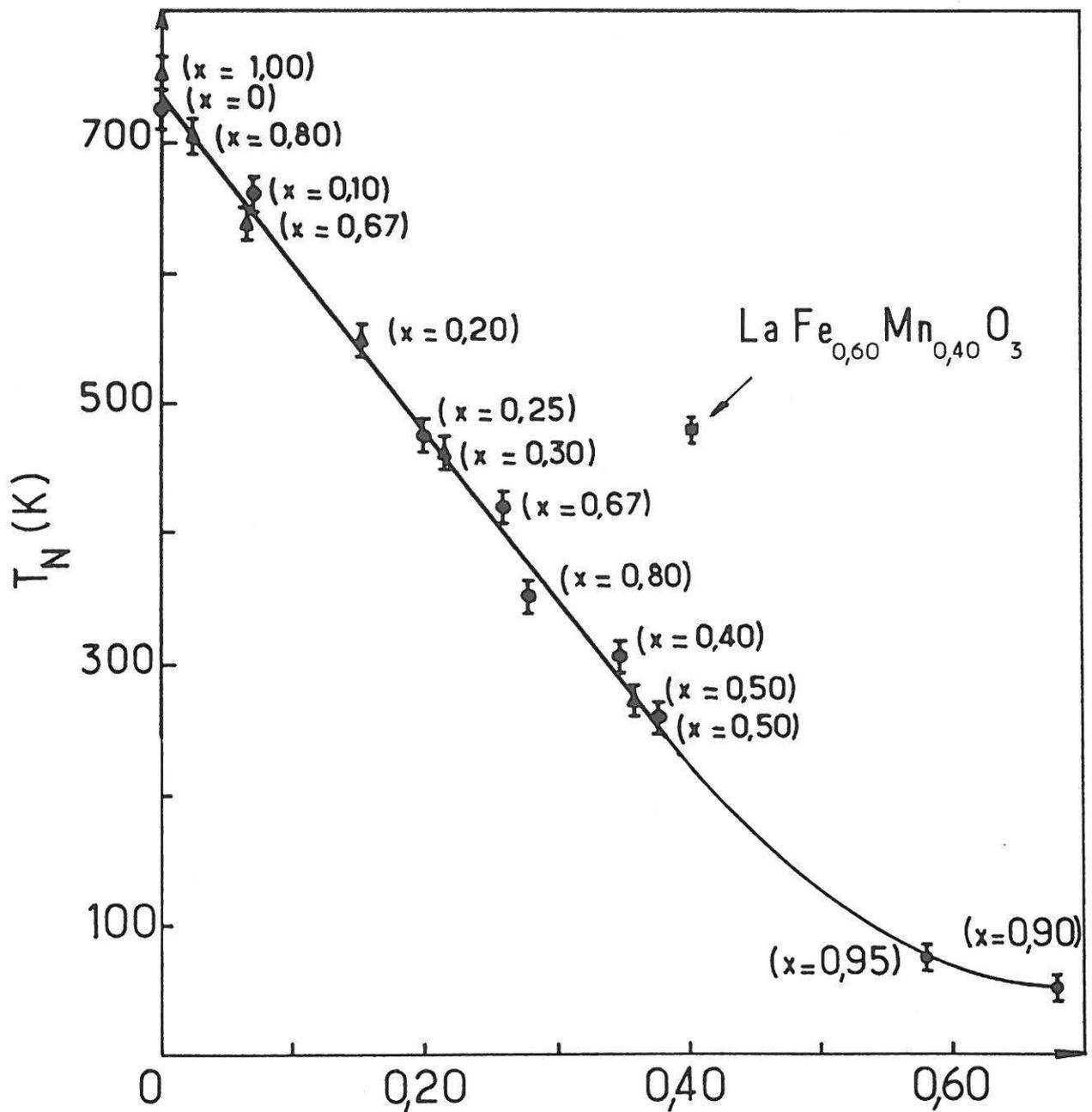


Fig. 32 - Evolution de la température d'ordre magnétique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  (●) et  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  (▲) (77) en fonction du taux de fer(+IV) ( $\tau$ ).

Un tel argument n'est cependant pas tout à fait irréfutable dans la mesure où  $T_N$  peut aussi diminuer lorsque l'intégrale de transfert  $b_\sigma$  augmente lorsque  $b_e < b_\sigma < b_g$  (cf. GOODENOUGH (86)).

Par ailleurs, comme des travaux antérieurs relatifs à des ferrites de calcium et de lanthane l'ont démontré (83), la présence de lacunes anioniques ne modifie pas sensiblement l'évolution de la température d'ordre ; en effet, les tétraèdres oxygénés résultant de la formation de lacunes conduisent à une diminution du nombre d'interactions magnétiques entre premiers voisins sensiblement compensée cependant par un renforcement des couplages résultant de liaisons  $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O})_{T_d}$  plus covalentes.

#### III.1.4 - Etude par résonance Mössbauer

Cette étude a pour but de préciser les degrés d'oxydation du fer au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ . A titre d'exemple, nous reportons ici une étude relative à la phase  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{FeO}_{2,95}$ , typique de la série. Compte tenu de la faible valeur du taux de non-stoechiométrie ( $y=0,05$ ), nous négligeons le rôle des lacunes et l'incidence de leur présence sur le plan structural.

Les spectres Mössbauer ont été réalisés à diverses températures ( $4,2\text{K} \leq T \leq 295\text{K}$ ).

A température croissante, les spectres hyperfins caractéristiques d'un ordre magnétique (Fig.33) disparaissent pour une température voisine de 220K pour laisser place à des spectres d'une phase paramagnétique (Fig.34), confirmant ainsi la température de NEEL déterminée précédemment par mesure magnétique ( $T = 225 \pm 5\text{K}$ ) (Fig.32).

En deçà de cette température, la déconvolution des spectres hyperfins en une somme de sextuplets à raies étroites, par une méthode classique de moindres carrés, n'a pas été possible, mais a nécessité, en revanche, l'utilisation d'un programme tenant compte d'une distribution des champs hyperfins.

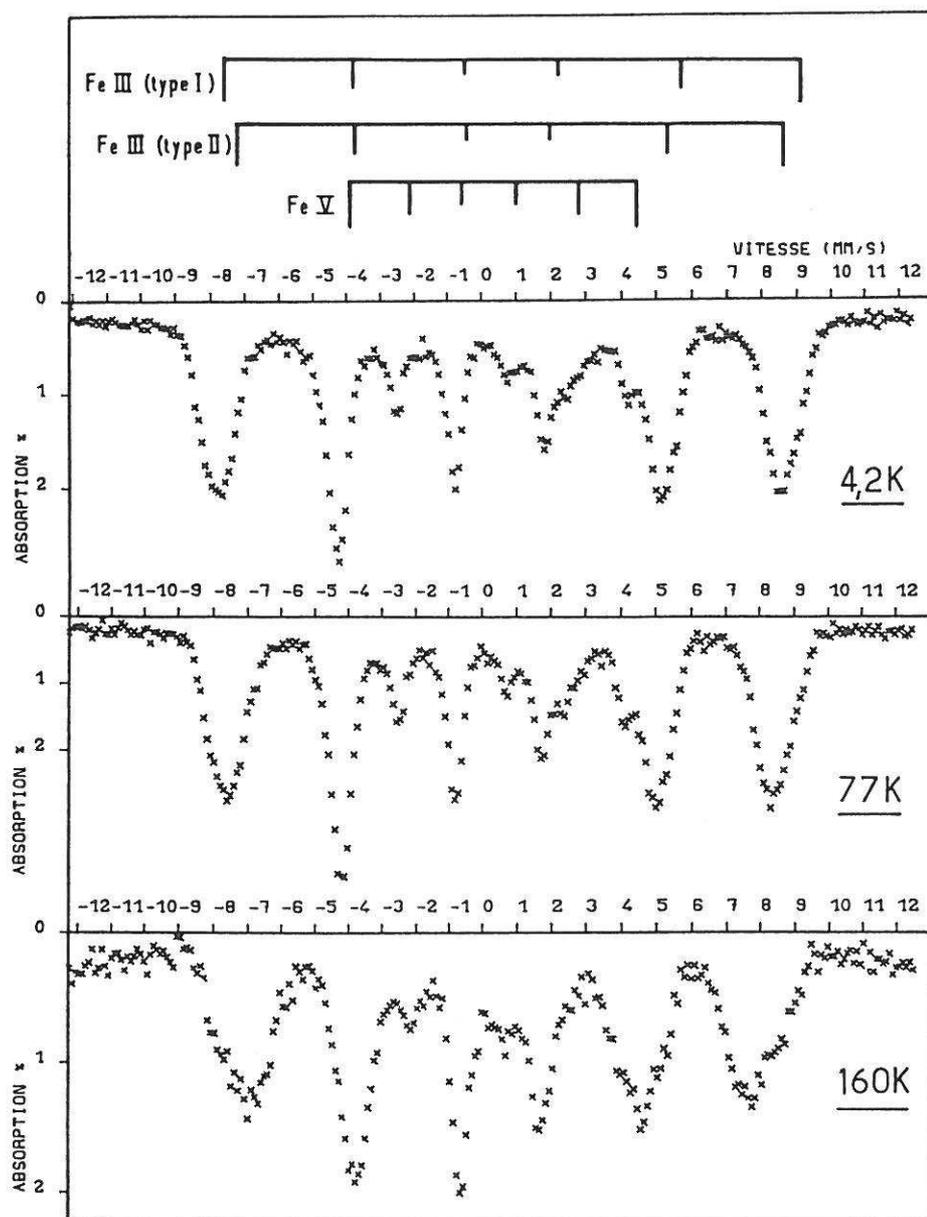
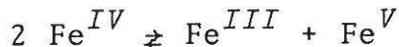


Fig. 33 - Spectres de résonance Mössbauer de  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{FeO}_{2,95}$  pour  $4,2 \leq T \leq 160$  K (domaine antiferromagnétique).

Pour chaque distribution, le déplacement chimique  $\delta$  et la perturbation  $\epsilon$ , due au champ électrique, étaient préalablement fixés. Une déconvolution avec trois distributions, deux d'entre elles étant relatives au fer trivalent, est apparue la plus raisonnable. Le pourcentage de chaque espèce de fer a été obtenu à partir de l'aire relative des raies, en supposant un facteur de recul identique pour chacun d'eux. Les résultats

numériques sont reportés au tableau IV. Ils conduisent à proposer, dans ce domaine de température, une dismutation du fer +IV selon le schéma :



En effet, la proportion de l'aire relative à  $\text{Fe}^V$ , attribuée à celle qui correspond au champ hyperfin le plus faible, est égal à la moitié du taux de  $\text{Fe}^{IV}$  obtenu par analyse chimique ( $\tau=0,40$ ) ce qui prouve, de manière irréfutable, la formation de fer pentavalent à basse température.

Cette dismutation du fer avait déjà été observée par M. TAKANO et al. (88) lors de l'étude de  $\text{CaFeO}_3$  par résonance Mössbauer à basse température et confirmée au laboratoire par S. KOMORNICKI et al. dans les phases homologues  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  (77). Par ailleurs, plus récemment, la synthèse et la caractérisation, par diverses techniques, par B. BUFFAT et al. (90) de la phase  $\text{La}_2\text{LiFe}^V\text{O}_6$  de structure perovskite a définitivement montré que le fer pentavalent pouvait être stabilisé dans un environnement octaédrique en raison de sa configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^0$ .

TABLEAU IV

Paramètres Mössbauer de  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Fe}_{0,60}^{III}\text{Fe}_{0,40}^{IV}\text{O}_{2,95}$ .

T		FeIII type I	FeIII type II	FeV
4,2K	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0,40	0,39	-0,03
	H (T)	52,7	48,9	26,4
	% obs. cal.	46 21	35 59	19 20
300K	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0,18		
	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0,60		

Les vitesses sont données à  $\pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$ , les champs hyperfins à  $\pm 0,5 \text{ T}$  et l'aire des raies à  $\pm 1\%$ .

Les paramètres Mössbauer du fer pentavalent (tableau IV) sont très proches de ceux obtenus par TAKANO ou KOMORNICKI. Cependant, le déplacement chimique est nettement plus grand que celui observé dans  $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\delta_{4,2K} = -0,34 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Ceci provient de "l'effet inductif" (91) du lithium dont la présence conduit à augmenter la covalence de la liaison  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{-O}$ , soit encore à accroître la densité des électrons 4s autour du noyau du fer, donc à diminuer le déplacement chimique.

De même, le remplacement du calcium par le strontium semble aussi affecter les liaisons Fe-O, dans le sens d'un abaissement de la dismutation. Ceci se traduit par une légère diminution du déplacement chimique et du champ hyperfin relatifs au Fe(III) (pour  $\text{Ca}_{0,50}\text{La}_{0,50}\text{FeO}_{2,93}$  (77),  $\delta_{4,2K} = 0,47$  et  $0,45 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $H = 54,4$  et  $50,5 \text{ T}$ ), le Fe(V) étant, en revanche, moins affecté ( $\delta = -0,07 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $H = 26,6 \text{ T}$ ). Ceci peut être aussi lié à la charge formelle portée par le fer qui peut s'écrire  $\text{Fe}^{(3+)+\gamma}$  et  $\text{Fe}^{(5+)-\gamma}$ ,  $\gamma$  croissant lorsque l'on passe du lithium au calcium puis au strontium.

L'existence d'une distribution de champs hyperfins, pour le fer trivalent, est le résultat d'une répartition statistique de Fe(III) et de Fe(V) dans les sites octaédriques. En effet, deux types de fer peuvent être reconnus, ceux ayant uniquement du fer trivalent comme premiers voisins (type I) et ceux ayant au moins un atome de Fe(V) comme premier voisin (type II). Dans cette hypothèse, la proportion de Fe(III) (type I) est égale à  $(1-\tau/2)^2$  et celle de type II à  $1-\tau/2-(1-\tau/2)^2$ . Les valeurs calculées sont également reportées au tableau IV.

Le désaccord entre les valeurs calculées et observées provient du fait que les déplacements chimiques relatifs à ces atomes de fer trivalent sont trop proches pour permettre une déconvolution correcte et un calcul des aires des raies qui ait un sens. Seule la proportion totale de fer trivalent a, dans ce cas, une signification.

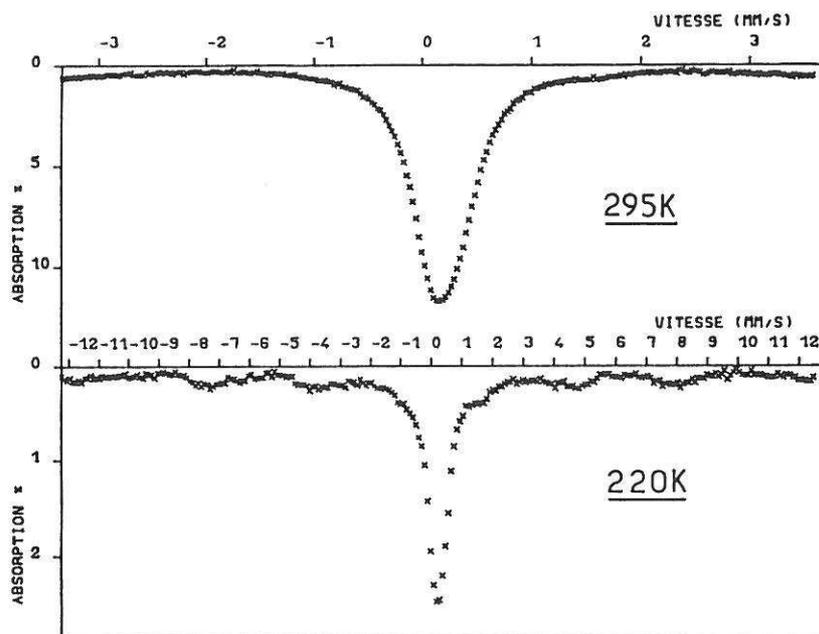


Fig. 34 - Spectres de résonance Mössbauer de  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{FeO}_{2,95}$  pour  $T \geq 220 \text{ K}$  (domaine paramagnétique).

Dans le domaine paramagnétique, les spectres (Fig.34) sont caractérisés par une raie unique de résonance relativement large et symétrique. Son déplacement chimique  $\delta = + 0,18 \text{ mm.s}^{-1}$  (à 295K) est intermédiaire entre celui habituellement rencontré pour le fer trivalent en environnement octaédrique ( $\delta_{300\text{K}} \approx 0,35 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et celui du fer tétravalent ( $\delta_{300\text{K}} \approx 0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Ceci implique que, dans ce domaine de température, le fer se trouve dans un degré d'oxydation moyen. Un tel phénomène avait été aussi observé au laboratoire pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  (77).

En conclusion, la dismutation du fer (+IV) au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  est la conséquence d'une localisation des électrons, à basse température, qui conduit à une situation "gelée" pour laquelle le fer (+III) de configuration  $t_{2g}^3 e_g^2$  et le fer (+V) de configuration  $t_{2g}^3 e_g^0$  se trouvent fortement stabilisés dans les sites octaédriques de symétrie  $O_h$  de la structure perovskite.

En revanche, à température plus élevée ( $T \geq 220\text{K}$ ), la

délocalisation électronique qui augmente, semble apparemment stabiliser une valence moyenne du fer.

Cet état de valence moyenne peut être attribué :

- soit au saut d'un électron entre  $\text{Fe}^{III}$  et  $\text{Fe}^{IV}$  comme l'avaient suggéré SHIMONY et GALLAGHER (92,93)

- soit au saut de 2 électrons entre 1  $\text{Fe}^{III}$  et 1  $\text{Fe}^V$  envisagé par TAKANO (94,95)

- soit au saut simultané de 2 électrons sur 2 atomes adjacents selon le mécanisme :  $\text{Fe}^{III} + \text{Fe}^V \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{IV}$

Dans la mesure où la raie de résonance des spectres paramagnétiques est attribuable à un seul type d'atome de fer, son élargissement ( $\Gamma \approx 0,60 \text{ mm.s}^{-1}$ ) montre cependant que le temps de saut n'est guère plus court que  $10^{-7} \text{ s}$ . En effet, dans l'hypothèse d'une fréquence de saut beaucoup plus grande que  $10^7 \text{ Hz}$ , une raie plus fine eût été observée.

### III.1.5 - Discussion

L'interprétation des propriétés physiques et plus particulièrement des propriétés électrocatalytiques des ferrites oxydés de structure perovskite est liée à la configuration électronique du fer et plus généralement aux propriétés qui en résultent.

Les résultats obtenus permettent de proposer le modèle de conduction suivant :

la figure 35a représente le diagramme d'énergie de l'orthoferrite  $\text{LaFeO}_3$ . Il correspond à des électrons 3d localisés. Selon la nomenclature de J.B. GOODENOUGH (86) les intégrales de transfert sont telles que  $b_c \gg b_\sigma > b_\pi$  et le composé est antiferromagnétique. Lorsque  $\text{LaFeO}_3$  est stoechiométrique, la conduction (comportement intrinsèque) s'effectue par sauts d'électrons dans la bande  $t_{2g}^\beta$  correspondant au fer (+II). Dans le cas de sous-stoechiométrie en oxygène ( $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ ) (Fig.35b), la

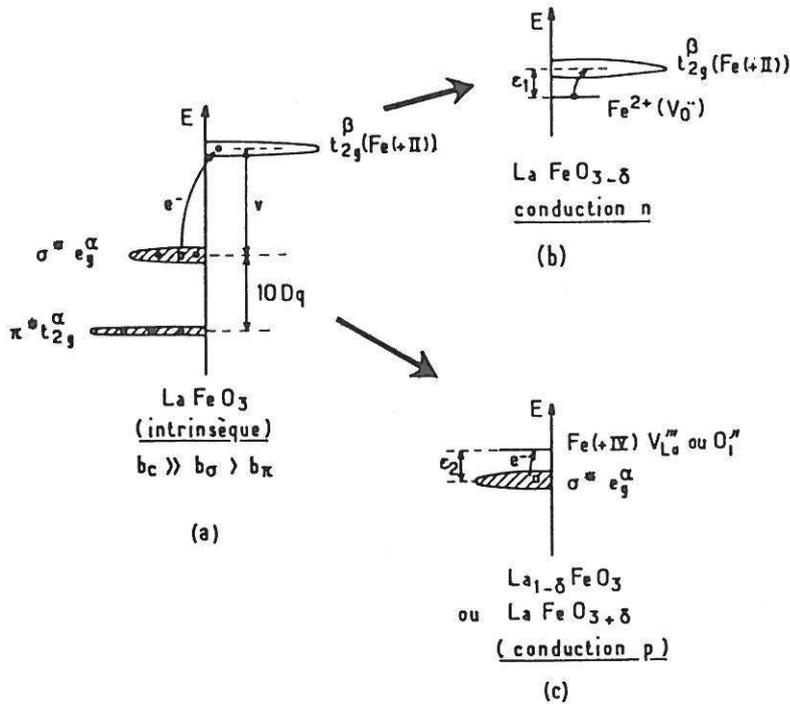


Fig. 35 - Diagramme d'énergie de  $\text{LaFeO}_3$ .

conduction de type n est due, au moins à basse température, aux sauts d'électrons provenant de niveaux donneurs correspondant au fer (+II) associé aux lacunes d'oxygène. La mobilité de ces porteurs n est thermiquement activée dans la bande étroite  $t_{2g}^\beta(\text{Fe}^{+II})$  ( $\mu_n \approx \exp(-E_n/kT)$ ). Lors de l'apparition de fer (+IV) par lacunes de lanthane ( $V_{\text{La}}'''$ ,  $\text{La}_{1-\delta}\text{FeO}_3$ ) ou sur-stoechiométrie en oxygène ( $O_i''$ ,  $\text{LaFeO}_{3+\delta}$ ), la conduction de type p qui en résulte s'effectue par sauts d'électrons sur des niveaux accepteurs correspondant au fer (+IV) associé à ces défauts et création de porteurs p dans la bande  $\sigma^* e_g^\alpha$  du fer trivalent. Ceux-ci ont également une mobilité thermiquement activée :  $\mu_p \approx \exp(-E_p/kT)$  (Fig.35c).

Le remplacement du lanthane par le strontium et parallèlement du fer (+III) par le fer (+IV), qui est alors à un taux  $\tau$ , conduit du fait de la diminution du volume de la maille unitaire et d'une augmentation du caractère basique du gros cation, à un renforcement de la covalence des liaisons Fe-O. Ce phénomène entraîne une augmentation des intégrales de transfert  $b_\sigma$  et  $b_\pi$ , un renforcement du champ cristallin ( $10 Dq$  aug-

mente) et un élargissement des bandes  $\sigma^*$  et  $\pi^*$ . Il en résulte en particulier une diminution de  $E_p$ . Par ailleurs, l'énergie de la bande  $t_{2g}^\beta$  du fer (+III) est abaissée.

La figure 36a représente le diagramme d'énergie des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  pour des températures  $T \leq 400\text{K}$  et pour un taux faible en fer (+IV) ( $0 < \tau \leq 0,20-0,30$ ).

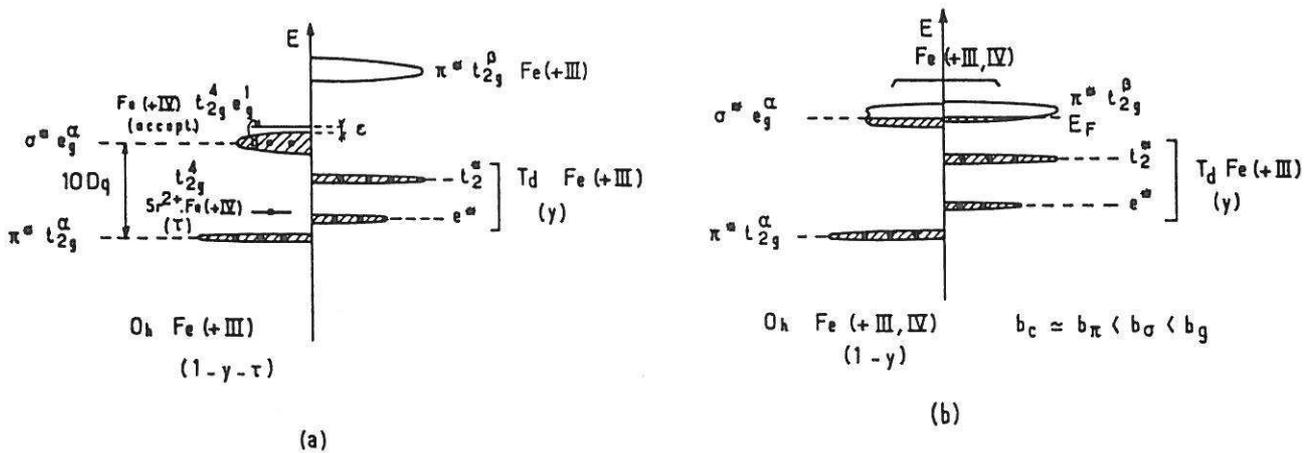


Fig. 36 - Diagrammes d'énergie de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-\tau}^{\text{III}}\text{Fe}_{\tau}^{\text{IV}}\text{O}_{3-y}$ .

Ce diagramme tient compte de l'apparition d'un taux  $y$  de tétraèdres occupés exclusivement par des atomes de fer (+III) dans lesquels les électrons sont localisés. Par ailleurs, il suppose qu'un taux  $\tau$  de fer (+IV) en sites  $O_h$  associé aux ions  $\text{Sr}^{2+}$  (compositions pour lesquelles  $x \approx \tau$ , Fig.26) est dans un état de spin faible ( $t_{2g}^4 e_g^0$ ) et que de plus, leur niveau accepteur  $t_{2g}^4 e_g^1$  est plus stable que le niveau  $t_{2g}^5 e_g^0$ . Dans ces conditions, la conduction s'effectue par excitation d'électrons de la bande  $\sigma^* e_g^\alpha$  du fer (+III) dans ces niveaux vides avec une énergie  $\epsilon$  vraisemblablement très faible ; la mobilité des trous ainsi créés est thermiquement activée,  $E_p$  diminuant avec  $\tau$ .

Pour des taux en fer (+IV) plus élevés ( $\tau \geq 0,30$ ), le paramètre cristallin décroît brutalement (Fig.27b) et pour

des raisons similaires à celles énoncées ci-dessus, le diagramme d'énergie peut être décrit selon la figure 36b. Comme auparavant, les électrons appartenant au fer (+III) en sites tétraédriques sont localisés, de même que ceux appartenant aux orbitales  $t_{2g}^{\alpha}$  du fer en site octaédrique.

Ce diagramme suppose que les niveaux accepteurs  $t_{2g}^4 e_g^1$  du fer(+IV) s'élargissent en une bande  $\sigma^* e_g^{\alpha}$ . Une telle hypothèse tient compte du fait que chaque atome de fer est entouré d'un nombre moyen sensiblement égal d'atomes de strontium ( $n \approx 8x$ ). De plus, l'augmentation de la covalence et du champ cristallin provoque un abaissement de la bande  $\pi^* t_{2g}^{\beta}$  au point qu'une partie des électrons se trouvent dans cette bande et une autre partie dans la bande  $\sigma^* e_g^{\alpha}$ .

Pour les valeurs de  $\tau$  considérées, il est vraisemblable que les intégrales  $b_{\sigma}$  et  $b_{\pi}$  sont voisines de  $b_c$  mais toujours inférieures à  $b_g$ . Ceci autorise un saut d'électrons aisé et relativement rapide entre atomes de fer en sites octaédriques. La fréquence de sauts est supérieure à  $10^7$  Hz comme l'a montré l'étude par résonance Mössbauer. En effet, à température ambiante, un pic unique et large est observé, témoin d'un degré d'oxydation moyen du fer.

Dans ces conditions,  $(3+2y)$  électrons sont parfaitement localisés et  $(2-2y-\tau)$  électrons participent à la conduction dans les orbitales  $\sigma^* e_g^{\alpha}$  ou  $\pi^* t_{2g}^{\beta}$  du fer.

Nous avons observé que, pour de faibles valeurs de  $\tau$ , les porteurs majoritaires sont de type p ( $\alpha > 0$ ). Lorsque  $\tau$  augmente, la valeur du coefficient  $\alpha$  diminue pour s'annuler puis devenir négative. Compte tenu du modèle proposé, ce changement de signe peut aussi être corrélié à l'apparition d'électrons dans la bande  $\pi^* t_{2g}^{\beta}$  qui tend à abaisser le nombre d'électrons présents dans la bande  $\sigma^* e_g^{\alpha}$ .

Du point de vue magnétique, lorsque  $\tau$  est faible, les couplages antiferromagnétiques Fe(+III)-O-Fe(+III) dominent. L'apparition de fer(+IV) dans un état de spin faible conduit

non seulement à diminuer le nombre d'électrons célibataires portés par les ions magnétogènes, mais aussi à remplacer ces couplages par des couplages Fe (+III)-O-Fe (+IV) qui sont de caractère ferromagnétique aussi bien via les orbitales  $e_g$  que  $t_{2g}$  du fer. Tout ceci contribue à abaisser fortement la température d'ordre magnétique comme le confirment les résultats expérimentaux (Fig.32).

Dans cette étude, deux points importants doivent être notés pour la compréhension des propriétés électroniques des ferrites oxydés de structure dérivée de la perovskite :

- le mécanisme de conduction s'effectue essentiellement sur les sites octaédriques, les lacunes piégeant une partie des électrons autour du fer (+III) situé dans un environnement tétraédrique.
- le fer (+IV) semble être préférentiellement dans un état de spin faible, et les électrons correspondant ont une mobilité élevée.

### III.2 - CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET GEOMETRIQUES DES PHASES $LA_{1-x}SR_xFe_{1-z}Co_zO_{3-y}$ TESTEES PAR VOIE ELECTRO - CHIMIQUE

---

L'analyse des travaux antérieurs concernant les propriétés électrocatalytiques des matériaux a montré que dans de nombreux cas les caractérisations physico-chimiques étaient très succinctes et parfois absentes. De plus, il est apparu que la grande dispersion des résultats concernant a priori un même matériau provenait bien souvent de la non caractérisation de celui-ci.

Nous nous sommes donc attachés à dresser pour chaque matériau étudié, son portrait physico-chimique avec pour but de tenter de corrélérer son activité électrocatalytique à ses propriétés physico-chimiques.

A cet effet, diverses caractérisations ont été réalisées pour chacun des matériaux avant les tests électrochimiques. Nous reportons ici, les principaux résultats relatifs aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ .

### III.2.1 - Analyses radiocristallographique et chimique.

Les cobaltites de strontium et de lanthane  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $z=1$ ) et la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{3-y}$  ( $z=0,80$ ) ont été largement étudiés par ailleurs (96 à 101).

Les données cristallographiques reportées au tableau V sont en bon accord avec les résultats antérieurs. On notera toutefois que, dans le cas, des cobaltites, la température de recuit, lors du frittage, influe peu sur les paramètres cristallins ainsi que sur le taux de lacunes anioniques contrairement à la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{3-y}$  laquelle est cubique à 1000°C et rhomboédrique à 1350°C.

Les phénomènes de non-stoechiométrie au sein de ces phases sont en cours d'étude. Il est vraisemblable que pour les phases déficitaires en oxygène, la non-stoechiométrie sera du même type que celle observée dans le cas des ferrites (102); pour les phases excédentaires en oxygène, on peut raisonnablement penser qu'elle sera du type des phases  $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$  étudiées par R. PORTIER (103).

Au tableau VI, est reporté l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ), préparées sous forme céramique.

### III.2.2-- Propriétés électriques et magnétiques

La figure 37 montre l'évolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction du taux de fer tétravalent  $\tau$ . Pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  la conductivité est d'autant plus élevée que le taux de  $\text{Fe}^{4+}$  est grand. De ce fait, plus le taux de  $\text{Fe}^{4+}$

TABLEAU V

Caractéristiques physicochimiques et structurales des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $x=0,20;0,40$ ) et  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{3-y}$  (céramiques recuites à 1000°C ou à 1350°C à l'air suivi d'un refroidissement très lent (<50°C/h)).

Formulation	$\tau$	$\gamma$	Paramètres Cristallins		$a_F$ (Å)	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )	Symétrie	température de recuit (°C)
			a (Å)	$\alpha$ (°)				
$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{CoO}_{2,835}$	0,070	0,165	5,386	60,69	3,828	56,09	Rhomboédrique	1000
$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{CoO}_{2,826}$	0,052	0,174	5,386	60,72	3,829	56,13		1350
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CoO}_{3,080}$	0,360	-0,080	5,407	60,34	3,833	56,31		1000
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CoO}_{3,070}$	0,348	-0,074	5,407	60,35	3,834	56,35		1350
$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,720}$	0,240	0,280	3,848	-	3,848	56,98	Cubique	1000
$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,750}$	0,300	0,250	5,424	60,14	3,844	56,61	Rhomboédrique	1350

TABLEAU VI

Caractéristiques physicochimiques et structurales des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  pour diverses compositions (céramiques recuites à 1000°C à l'air suivi d'un refroidissement très lent (<50°C/h)).

Formulation	$\tau$	$\gamma$	Paramètres Cristallins (Å)			$a_F$ (Å)	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )	Symétrie
			a	b	c			
$\text{LaFeO}_3$	0	0	5,515	5,536	7,820	3,908	59,69	Orthorhombique type Pbnm
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{FeO}_{3,000}$	0,20	0	5,484	5,531	7,805	3,897	59,18	
$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{FeO}_{3,000}$	0,40	0	5,472	5,507	7,743	3,878	58,33	
$\text{La}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{FeO}_{2,960}$	0,56	0,020	5,445	5,487	7,748	3,868	57,87	Cubique
$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$	0,61	0,095	3,855	-	-	3,855	57,31	
$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,830}$	0,68	0,110	7,711	-	-	3,858	57,42	Cubique double
$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{FeO}_{2,815}$	0,58	0,185	3,851	-	3,864	3,860	57,50	Quadratique
$\text{SrFeO}_{3,090}$	0,38	0,310	5,506 3,860	15,517 -	5,644 3,836	-	-	Orthorhombique I 2mb + Quadratique

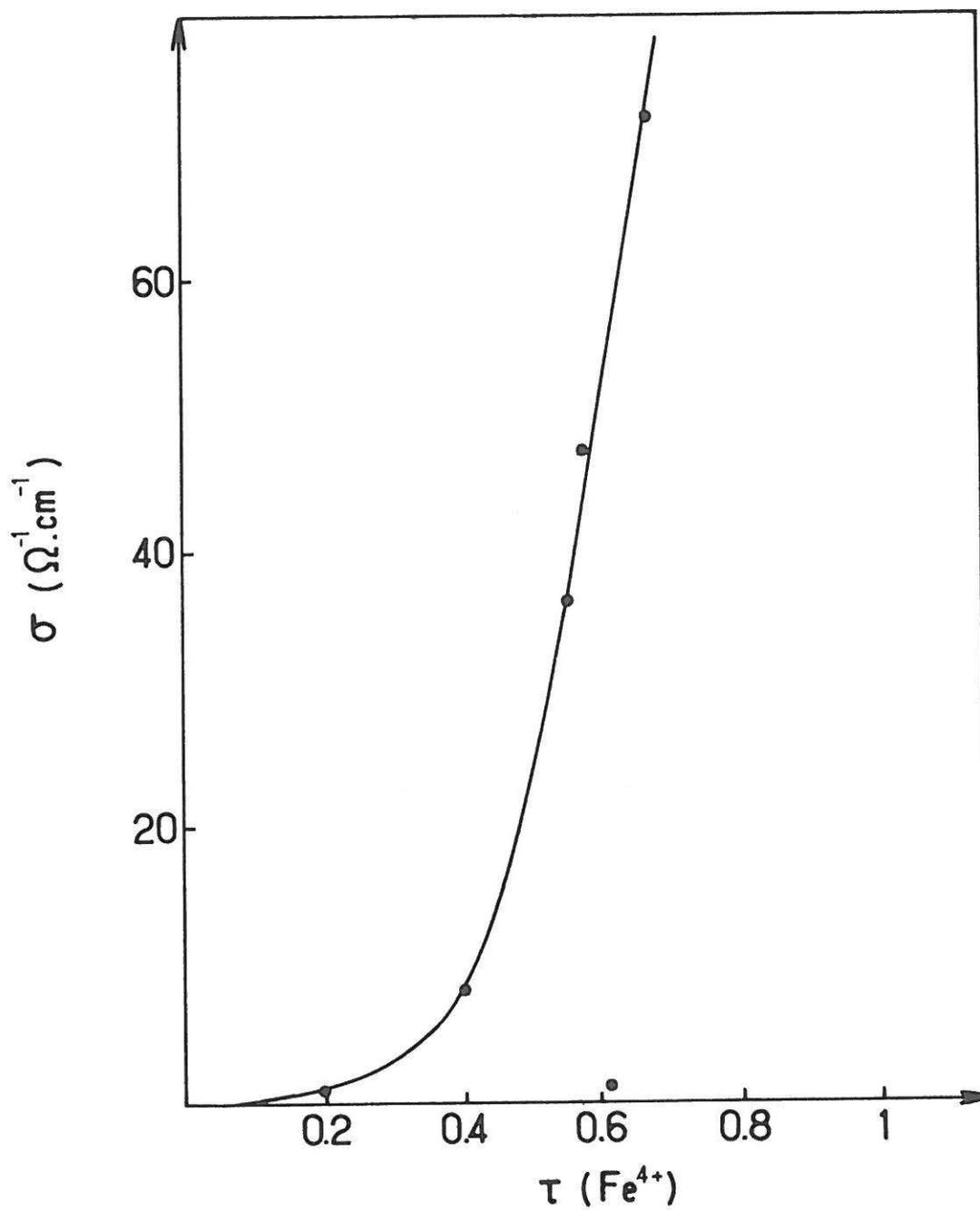


Fig. 37 - Evolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction du taux  $\tau$  de fer tétravalent pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

est élevé, plus la chute ohmique au sein du matériau est faible. Pour la phase de composition  $x = 0,80$ , la valeur anormalement faible de la conductivité est liée à la forte augmentation de la résistance aux joints de grain due à la structure très peu compacte de cet échantillon (compacité  $c \approx 72\%$ ).

La conductivité des cobaltites est 100 à 1000 fois plus élevée que celle des ferrates de lanthane et de strontium pour une température de recuit et un taux de substitution en strontium  $x$  identiques (tableau VII).

Les caractéristiques électriques et magnétiques, à 25°C, sont données pour chaque composé dans le tableau VII.

### III.2.3 - Caractéristiques géométriques

#### III.2.3.1 - Taux de compacité et retrait

Le taux de compacité  $c$  et le retrait constituent deux caractéristiques importantes du frittage. Le premier est déterminé à partir du rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique.

$$c = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 = \frac{m/V}{M/NV_m} \times 100$$

$c$  compacité exprimée en %

$m$  masse de l'échantillon (en g)

$V$  volume de la pastille (en  $\text{cm}^3$ ) :  $V = \pi r^2 h$

( $r$ , le rayon et  $h$  l'épaisseur)

$M$  masse molaire du produit

$N$  nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moles)

$V_m$  volume de la maille (en  $\text{cm}^3$ ) :  $V_m = a_c^3$

( $a_c$  paramètre cristallin réduit)

Le retrait exprimé en %, est déterminé par le rapport entre le volume final après frittage, et le volume initial de la pastille.

TABLEAU VII

Caractéristiques électriques et magnétiques à 25°C des phases  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions (recuites à 1000°C  
ou 1350°C à l'air suivi d'un refroidissement très lent (<50°C/h).

Formulation	t°C recuit	$\tau$	$\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E(\text{eV})$	type de porteurs	Comportement Magnétique	$T_N(\text{K})$
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{FeO}_{3.000}$	1000	0,2	0,315	0,39	p	antiferro.	475
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	1000	0,4	7,690	0,30	p	para.	235
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	1000	0,56	36,1	0,18	n	para.	80
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	1000	0,61	0,42	0,16	n	para.	60
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.890}$	1000	0,68	71,1	0,07	n	para.	48
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	1000	0,58	47,2	0,13	p	para.	75
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.080}$	1000	0,35	3330	-	p	para.	-
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.070}$	1350	0,36	2730	-	p	para.	-
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.835}$	1000	0,071	750	-	p	para.	-
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.826}$	1350	0,052	1875	-	p	para.	-
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.720}$	1000	0,24	850	-	n	para.	-
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.750}$	1350	0,30	545	-	n	para.	-

Le tableau VIII indique les valeurs de la compacité  $c$  et du retrait pour l'ensemble des matériaux étudiés.

Le taux de compacité est généralement supérieur à 80%, assurant à la plupart des échantillons une très bonne tenue mécanique. Pour des conditions identiques de frittage et pour une même composition  $x$ , le taux de compacité augmente lorsque le cobalt substitue le fer. Pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$ , le taux de compacité est exceptionnellement faible ce qui lui confère un comportement anormal tant du point de vue électrochimique que du point de vue électrique. Ceci est illustré à la figure 37 où la valeur de la conductivité électrique ( $\sigma \approx 0,42 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est nettement trop faible pour le taux de  $\text{Fe}^{4+}$  obtenu ( $\tau > 60\%$ ). Ceci pourrait être dû à un effet d'ordre structural puisque seule cette composition est apparue cubique en diffraction X.

On verra dans un chapitre ultérieur (cf. Chap. IV) l'importance d'obtenir un taux de compacité élevé, qui permet de mieux appréhender la surface active après polissage.

### III.2.3.2 - Surface spécifique : B.E.T.

Au même titre que la compacité (ou le retrait), la surface spécifique  $S_{sp}$  constitue une grandeur caractéristique de la céramique étudiée. La détermination de cette surface est étroitement liée au modèle d'adsorption solide-gaz adopté.

Il a été vu dans le chapitre I que pour une adsorption solide-liquide le modèle d'isotherme de LANGMUIR (64,65) considérait que cette adsorption était monocouche. Dans ces conditions, le modèle le plus approprié pour une telle étude semble être celui de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) pour lequel la valeur de la surface spécifique relative à la première couche gazeuse monomoléculaire adsorbée peut être déterminée (104 à 106).

TABLEAU VIII

Valeur de la compacité et du retrait, exprimée en %, pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ .

Formulation	t °C recuit	C %	retrait %
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{FeO}_{3.000}$	1000	77	4,8
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	1000	86	7,5
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	1000	93	8,8
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	1000	72	4
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.890}$	1000	86	5,8
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	1000	85	5,5
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.080}$	1000	89	8
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.070}$	1350	90	11,1
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.835}$	1000	94	9,5
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.826}$	1350	95	8,5
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.720}$	1000	90	9
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.750}$	1350	85	9

L'appareil utilisé est un analyseur de surface spécifique et de structure poreuse de type ACCUSORB 2100 fabriqué par COULTRONICS. Les mesures ont été réalisées à température de l'azote liquide avec le krypton comme adsorbat, sur pastilles frittées ayant subi divers polissages.

La surface spécifique  $S_{sp}$  ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) ne représente pas pour le matériau, obtenu sous forme de pastilles frittées, une grandeur intrinsèque. Il est beaucoup plus parlant de se référer à la surface spécifique réelle  $S_r$  relative à un échantillon de masse  $m$  et déterminée par la relation  $S_r = mS_{sp}$ . Elle représente la surface active développée de la pastille pour le gaz adsorbant considéré.

L'ensemble des résultats est reporté au tableau IX. Pour un même échantillon, sa surface spécifique réelle dépend du polissage effectué. Plus le polissage est fin (granulométrie  $g \leq 0,1 \mu m$ ) plus la surface spécifique réelle est faible.

Dans le cas d'échantillon fritté de compacité différente de 1 (0,72 à 0,93), le rapport entre la surface spécifique réelle et la surface géométrique détermine ce qu'on appelle le facteur de rugosité  $r$ .

Pour une pastille cylindrique de masse  $m$  (en g), de diamètre  $d$  (en cm) et de hauteur  $h$  (en cm) celui-ci s'écrit :

$$r = \frac{S_r}{S_g} = \frac{2mS_{sp}}{\pi d(2h+d)}$$

Cette grandeur  $r$  est caractéristique de l'écart entre la surface spécifique réelle  $S_r$  et la surface géométrique  $S_g$  (pour  $r = 1$ ,  $S_r = S_g$ ). Les valeurs de  $r$  sont reportées au tableau IX pour les échantillons analysés. On constate que le facteur de rugosité atteint des valeurs élevées comprises entre 100 et 350, ceci malgré un polissage fin utilisant un abrasif (alumine en suspension dans de l'eau) de très faible granulométrie ( $\leq 0,1 \mu m$ ). Bien que très important (cf. Chap. IV), il apparaît que le polissage ne soit pas le seul facteur influençant la valeur de  $r$ . En effet, le facteur de rugosité est lié à la

TABLEAU IX

Détermination de la surface spécifique et du facteur de rugosité des phases  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  de diverses compositions en fonction du polissage effectué.

Formulation	C %	S <sub>g</sub> (cm)	Polissage grossier (g≈90 μm)		Polissage fin (g≈0,1 μm)			
			S <sub>sp</sub> (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>r</sub> (cm <sup>2</sup> )	r	S (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S (cm <sup>2</sup> )	r
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	72	1,12	1700	528	447	1360	422	358
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	85	1,15	2000	639	555	-	-	-
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	93	1,08	560	202	187	396	143	132
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	87	1,10	1670	510	464	1250	382	347
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.720}$	90	1,07	832	290	271	605	211	197

compacité comme l'indique le tableau IX . Plus la compacité est faible, plus le facteur de rugosité est élevé.

### III.3 - CONCLUSION

Les diverses caractérisations physico-chimiques des matériaux montrent la complexité des paramètres permettant de définir parfaitement une céramique destinée à des mesures électrochimiques.

Outre des caractéristiques physico-chimiques telles l'analyse radiocristallographique, l'analyse chimique et certaines propriétés physiques (magnétiques ou électriques) destinées à définir les paramètres intrinsèques du matériau étudié, il s'avère indispensable de définir aussi les caractéristiques physiques de la céramique susceptibles d'intervenir dans la détermination des propriétés électrocatalytiques.

Ces derniers paramètres difficiles à maîtriser devront néanmoins être reproduits avec un minimum de dispersion afin de réaliser des études comparatives fiables au sein d'une même série. Contrairement aux études menées sur les métaux, où leur fluctuation est moins importante, la connaissance de l'ensemble de ces paramètres s'avère nécessaire.

Le chapitre suivant illustre ceci.

CHAPITRE IV

**INFLUENCE DES CONDITIONS  
EXPERIMENTALES SUR LES  
MESURES ELECTROCHIMIQUES**

---

Pour des raisons analogues à celles explicitées dans le chapitre précédent (reproductibilité des mesures, comparaison entre deux matériaux sous forme céramique...), il est impératif de connaître les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les mesures électrochimiques.

En effet, certains paramètres tels que l'atmosphère de travail, le polissage, la vitesse de balayage, peuvent modifier de manière non négligeable les phénomènes électrocatalytiques des matériaux étudiés.

Nous nous sommes donc attachés, dans ce chapitre, à étudier l'influence de ces divers paramètres afin d'établir des conditions standard de mesure.

#### IV.1 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL

Dans le cas de l'étude du dégagement de l'oxygène, la pression partielle d'oxygène est susceptible d'avoir une influence sur les courbes de polarisation (I,E).

A cet effet, l'évolution des courbes courant-potentiel pour l'échantillon  $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{FeO}_{2,815}$  est reportée à la figure 38 pour diverses pressions partielles de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

Pour des potentiels élevés ( $E \geq 1000$  mV), il existe une légère différence ( $\leq 15\%$ ) due à un dégagement important d'oxygène à l'anode, perturbant ainsi les couches de diffusion et hydrodynamique au niveau de l'électrode de travail. Bien que cette différence soit faible, il devient difficile, dans ces conditions, de tirer des conclusions précises des courbes de polarisation (I,E).

En revanche, pour de faibles potentiels ( $E \leq 800$  mV) aucune différence notable n'est observée et ceci quelle que soit l'atmosphère utilisée ( $\text{N}_2$  ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$  atm),  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} \approx 1$  atm), Air ( $p_{\text{O}_2} \approx 0,21$  atm)).

Il apparaît que pour ces potentiels, la pression

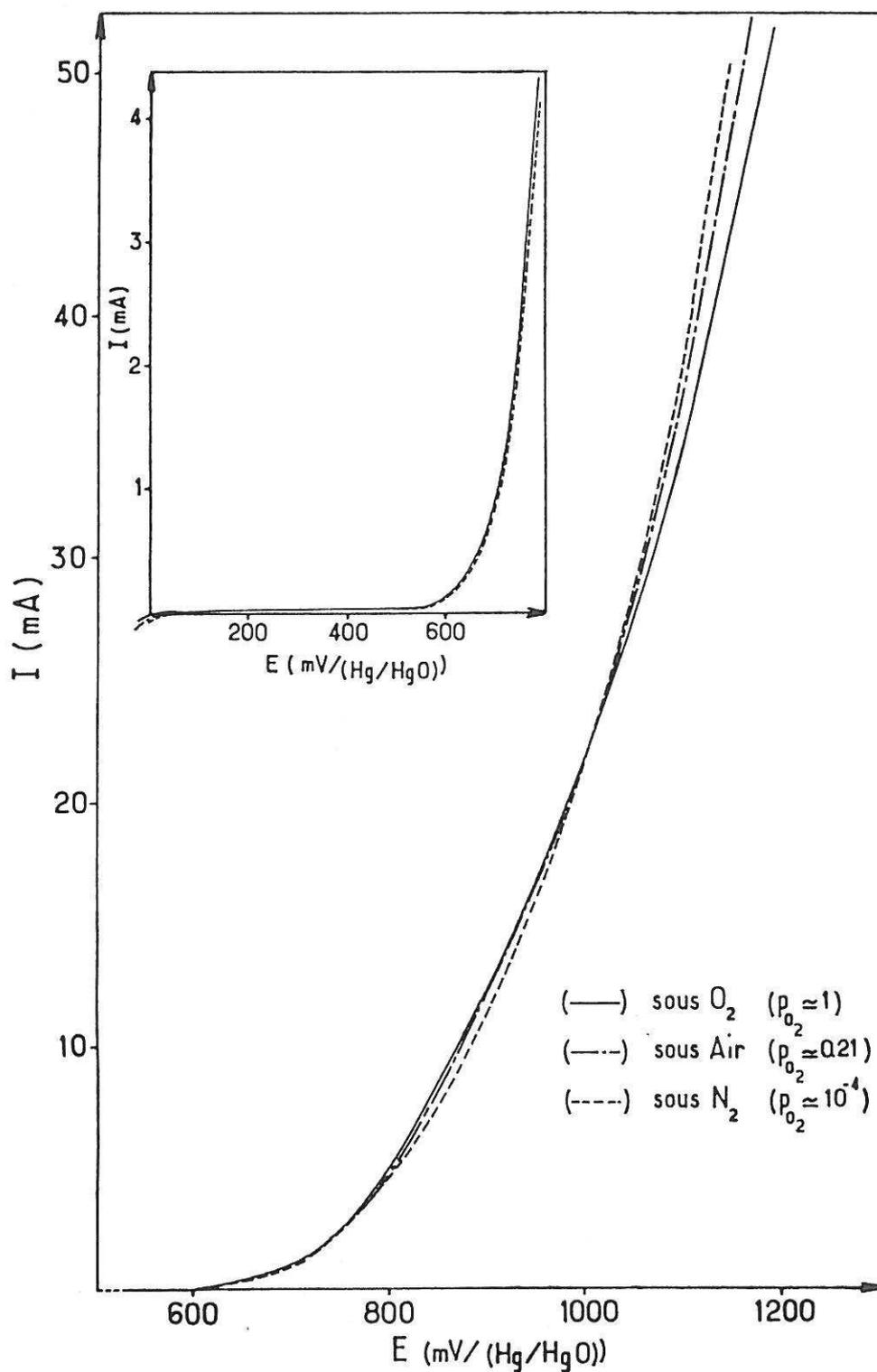
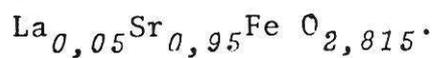


Fig. 38 - Evolution des courbes de polarisation anodique (I,E) en fonction de l'atmosphère de travail de la phase



partielle d'oxygène ne constitue pas un facteur limitant pour la réaction de dégagement d'oxygène (cf. Chap. V et VI).

A l'issue de cette étude et dans la suite de ce travail, pour lequel les potentiels imposés sont généralement inférieurs à 1000 mV, les expériences seront menées sous air ( $p_{O_2} \approx 0,21 \text{ atm}$ ).

## IV.2 - INFLUENCE DU POLISSAGE

La détermination de la densité de courant réelle  $i$  à partir de la relation,

$$i = \frac{I}{S_\alpha} \quad [IV.1]$$

suppose la connaissance de la surface électroactive  $S_\alpha$  ainsi que celle de l'intensité  $I$  parcourant la cellule. L'influence du polissage sur ces deux variables sera successivement examinée.

### IV.2.1 - Influence qualitative du polissage sur la surface électroactive $S_\alpha$

Dans un chapitre précédent (cf. Chap. III), il a été montré que la surface spécifique réelle  $S_r$  des matériaux frittés dépendait du polissage. Il apparaît alors raisonnable de penser que la surface électroactive  $S_\alpha$  dépend elle aussi du polissage. Dans ces conditions, il semble difficile de déterminer par la relation [IV.1] la densité de courant réelle pour ces échantillons. En fait, généralement cette densité de courant est rapportée à la surface géométrique  $S_g$  :

$$i_g = \frac{I}{S_g} \quad \text{de telle manière que} \quad i_g = \frac{S_\alpha}{S_g} i$$

En supposant que la surface spécifique réelle  $S_r$  est voisine de la surface électroactive  $S_\alpha$  (compte tenu de la méthode de détermination utilisée cf. Chap. III), le rapport entre celle-ci et la surface géométrique représente alors le facteur de rugosité, lequel peut atteindre des valeurs très

élevées (cf. Chap. III, tab. IX). Ainsi même pour un polissage fin, la surface géométrique  $S_g$  des pastilles est très faible en regard de la surface active  $S_a$  ou de la surface réelle  $S_r$ .

#### IV.2.2 - Influence qualitative du polissage sur l'intensité I

Dans la relation [IV.1], l'intensité I peut également être affectée par le polissage. En effet, dans le cas d'un processus d'activation-diffusion (cf. Chap. II), le courant total I s'exprime par la relation :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_t} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{cf. Chap. II.3.4.3})$$

dans laquelle  $I_t$  représente le courant d'activation et  $I_L$  le courant limite de diffusion. Or, dans le cas d'une électrode tournante, il existe au voisinage de celle-ci une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta_x$  à l'intérieur de laquelle le courant limite de diffusion  $I_L$  est relié à la viscosité cinématique  $\nu$ , relative à l'électrolyte utilisé, par la relation :

$$I_L = 0.62nFC_x^{\circ} D_x^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} S \quad [\text{IV.2}]$$

L'influence de la rugosité sur la viscosité, largement étudiée par la mécanique des fluides montre que, plus la rugosité est élevée, plus la valeur de la viscosité cinématique est importante. En conséquence, l'intensité limite  $I_L$  déterminée par la relation [IV.2] est majorée.

Par ailleurs, cette relation étant déterminée à partir d'une surface plane (58,59), sa validité se trouve remise en question pour une rugosité importante.

De plus pour une surface non parfaitement polie, il existe toujours un profil "en dents de scie". Au niveau de ces pointes, il y a création d'un champ intense, dû à l'accumulation de charge, caractéristique de l'effet de pointe. Localement la densité de charge est anormalement élevée et peut entraîner une augmentation de l'intensité I.

### IV.2.3 - Résultats expérimentaux et discussion

L'influence du polissage se traduit donc directement sur la surface du matériau et indirectement sur l'intensité  $I$ . Il est cependant raisonnable de penser que l'influence du polissage sur la surface active du matériau est prépondérante.

Toutes ces considérations qualitatives ont conduit à étudier l'influence du polissage sur les courbes (I,E). A titre d'exemple sont reportées aux figures 39, 40 et 41 les courbes de polarisation de  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$ , de  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,72}$  et du nickel métallique obtenues en fonction de la granulométrie  $g$  de l'abrasif utilisé.

Pour une compacité  $c$  égale à 72%, de l'échantillon  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$ , on enregistre des écarts pouvant aller jusqu'à 400% sur l'intensité entre un échantillon finement poli ( $g \leq 1 \mu\text{m}$ ) et un échantillon grossièrement poli ( $g \approx 90 \mu\text{m}$ ).

En revanche, dans le cas du nickel (Fig.41) pour lequel la compacité est voisine de 100%, le polissage affecte peu la valeur de l'intensité à potentiel constant.

L'influence du polissage est donc d'autant plus marquée que la compacité est faible.

Sur les figures 42 et 43 est représentée, à potentiel constant, l'intensité  $I$  en fonction de l'inverse de la granulométrie  $g$ . Pour une granulométrie faible ( $1/g$  élevé), l'intensité  $I$  à potentiel constant tend vers une valeur limite finie  $I_L$ . Par ailleurs, plus la compacité est faible, plus la granulométrie  $g$  de l'abrasif, nécessaire pour atteindre la valeur  $I_L$  est petite (polissage fin) (tableau X ci-dessous).

TABLEAU X

Formulation	$I_L$ (mA)	$1/g_L$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$g_L$ ( $\mu\text{m}$ )	C%
$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$	0,33	0,50	$\leq 2$	72
$\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,720}$	0,19	0,071	$\leq 14$	90
Ni	15	0,045	$\leq 22$	$\approx 100$

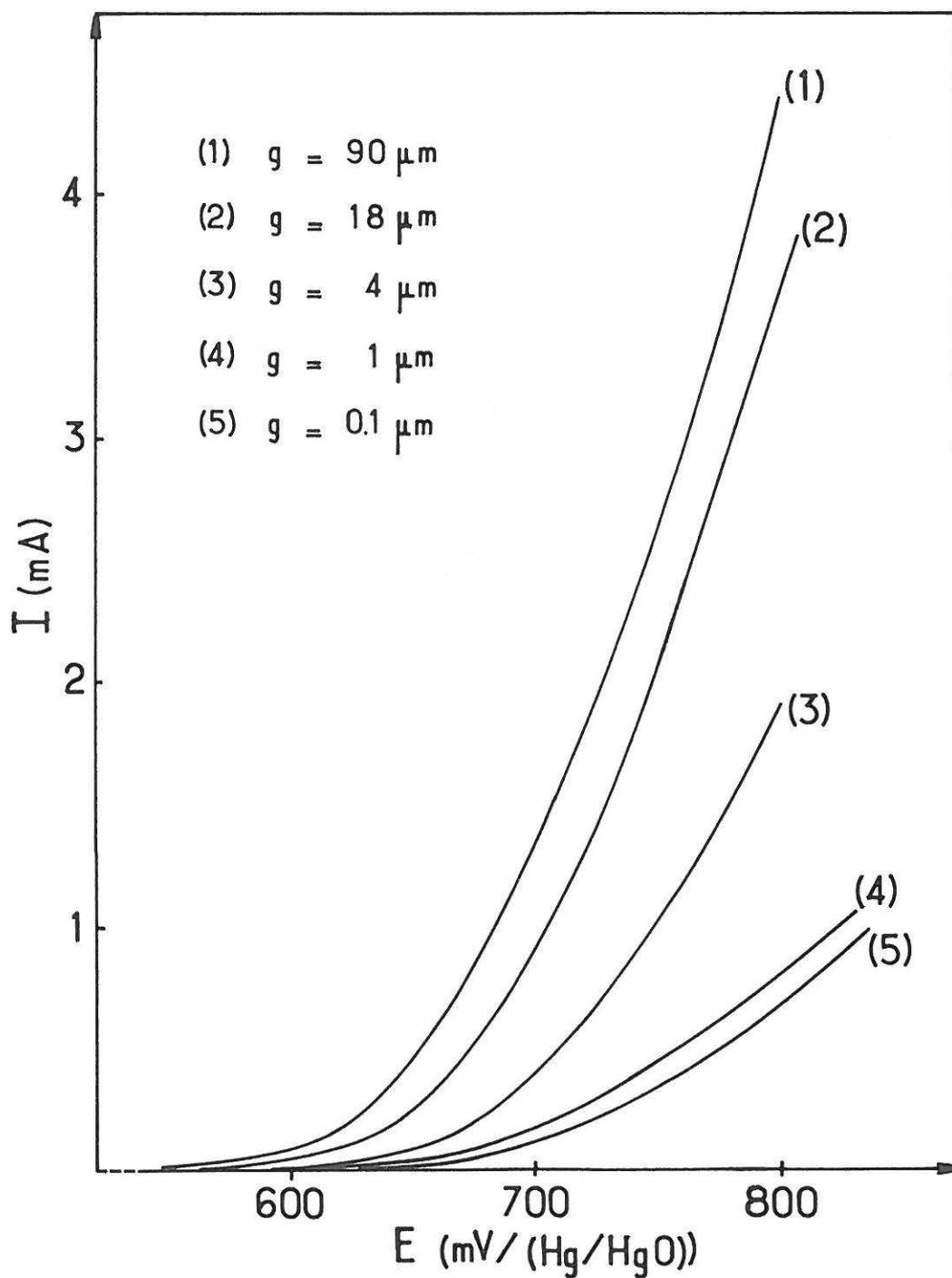


Fig. 39 - Evolution des courbes de polarisation (I,E) en fonction de la granulométrie  $g$  de l'abrasif utilisé pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$  (compacité 72%)

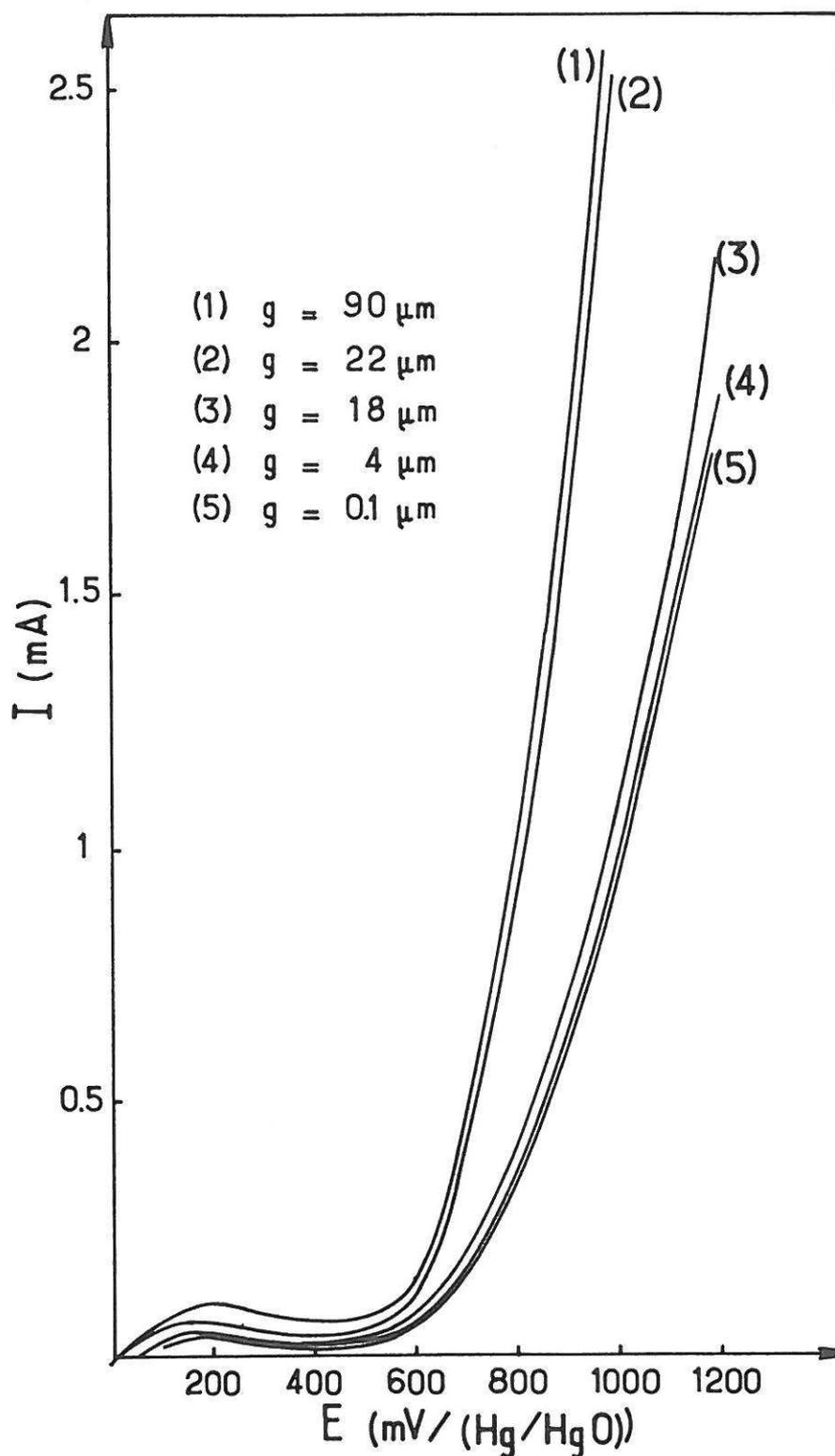


Fig. 40 - Evolution des courbes de polarisation (I,E) en fonction de la granulométrie  $g$  de l'abrasif utilisé pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,72}$  (compacité 90%)

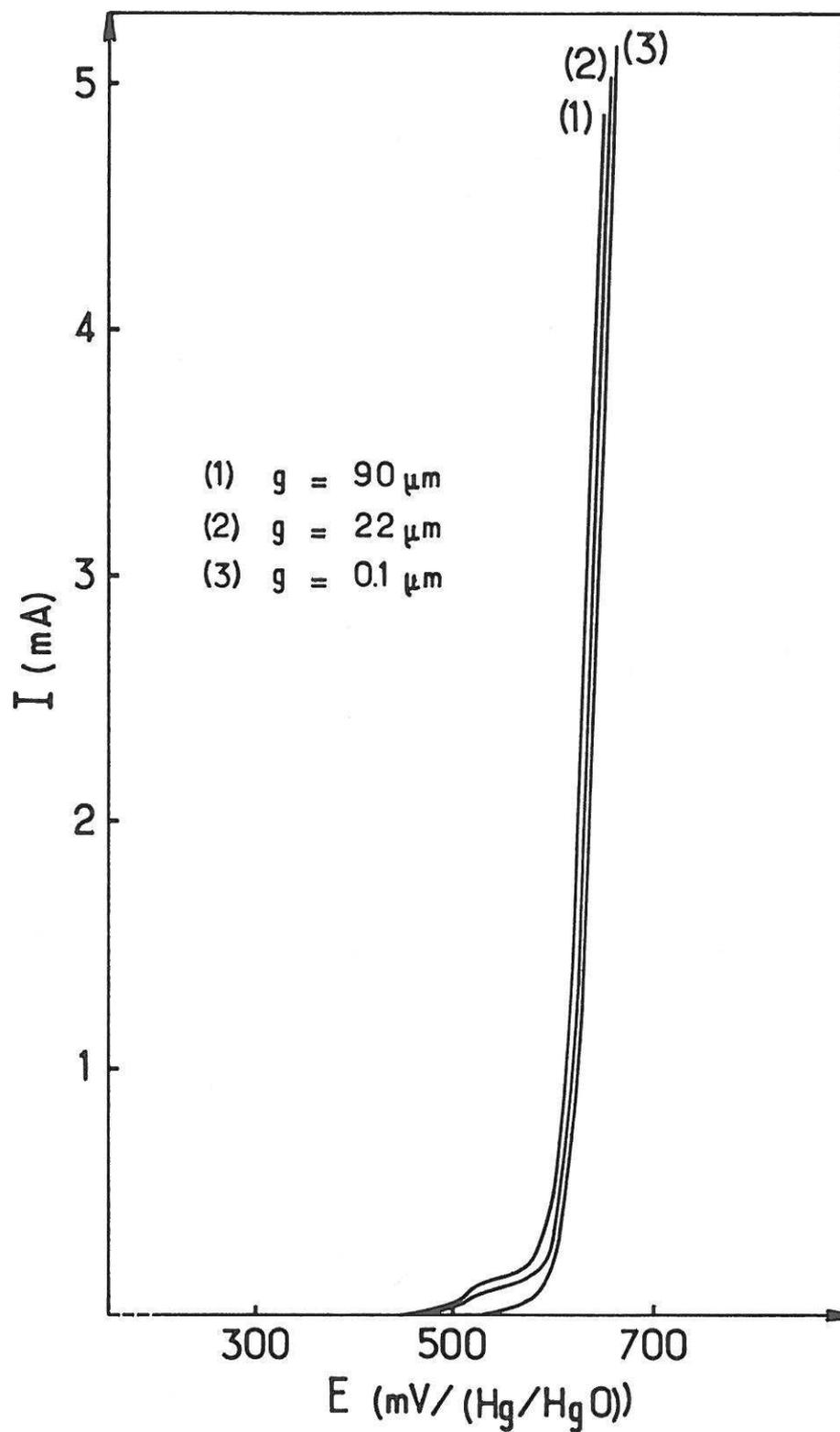


Fig. 41 - Evolution des courbes de polarisation (I,E) en fonction de la granulométrie  $g$  de l'abrasif utilisé pour Ni métallique (compacité  $\approx 100\%$ )

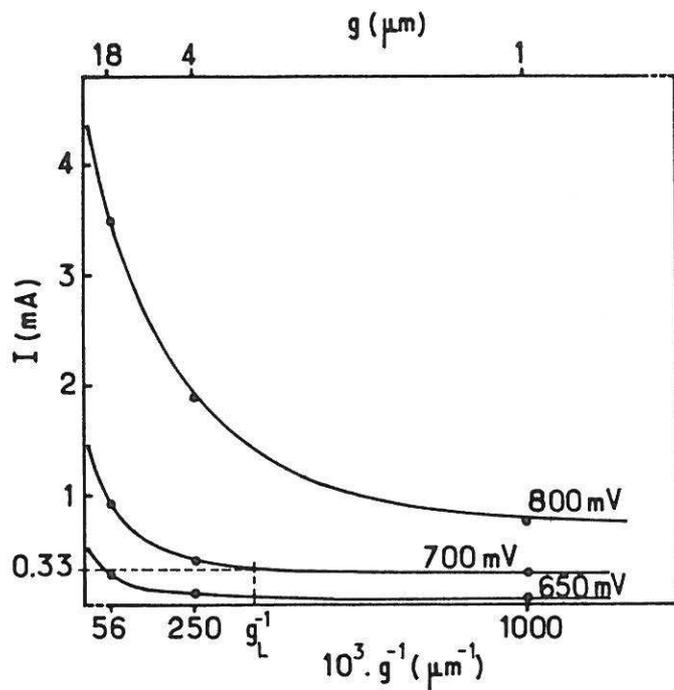


Fig. 42 - Variation de l'intensité  $I$  à potentiel constant  $E$ , en fonction de l'inverse de la granulométrie  $g$  pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$ .

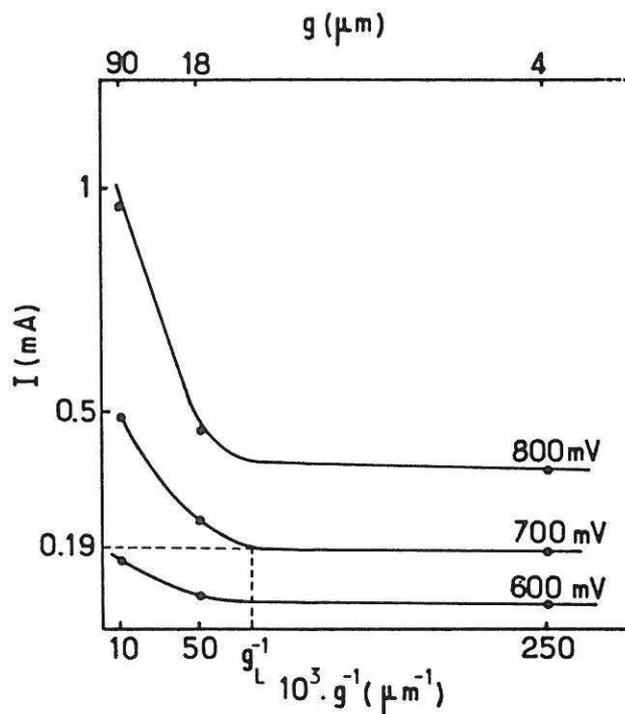


Fig. 43 - Variation de l'intensité  $I$ , à potentiel constant  $E$ , en fonction de l'inverse de la granulométrie  $g$  pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{2,72}$ .

Les courbes  $\log i$  en fonction de  $E$  (Fig.44) ( $i$  densité de courant exprimée par rapport à la surface géométrique  $S_g$ ) obtenues à partir des courbes de polarisation anodique, caractéristiques d'un comportement de Tafel, apparaissent aussi affectées par le polissage du matériau. Cependant, la valeur de la pente  $b$  des droites de Tafel demeure quasi constante. Alors que l'ordonnée à l'origine en dépend de manière non négligeable. Plus la granulométrie  $g$  est faible, plus l'ordonnée à l'origine est faible.

En effet, dans le domaine de Tafel des courbes de polarisation anodique, l'expression de la surtension se met sous la forme :

$$\eta = - \frac{R T}{\alpha n F} \ln (i_o) + \frac{R T}{\alpha n F} \ln i \text{ (cf. Chap.I)}$$

En substituant dans cette relation  $i$  par l'expression :

$$i = \frac{S_g}{S_a} i_g \quad \text{on obtient :}$$

$$\eta = - \frac{R T}{\alpha n F} \ln (i_o) + \frac{R T}{\alpha n F} \ln \left( \frac{S_g}{S_a} i_g \right)$$

soit :

$$\eta = a + b \ln (i_g)$$

avec

$$a = - \frac{R T}{\alpha n F} \left( \ln (i_o) - \ln \left( \frac{S_g}{S_a} \right) \right)$$

$$b = \frac{R T}{\alpha n F}$$

Ceci démontre que la valeur de la pente de Tafel n'est pas affectée par l'état de surface contrairement à celle de l'ordonnée à l'origine  $a$ , résultats en parfait accord avec l'expérience (Fig.44). En revanche, il est impossible de déterminer directement la valeur expérimentale du courant d'échange  $i_o$  à partir des courbes de Tafel. Seul le courant d'échange apparent défini par la relation,

$$i_{o_{app}} = i_o \frac{S_a}{S_g}$$

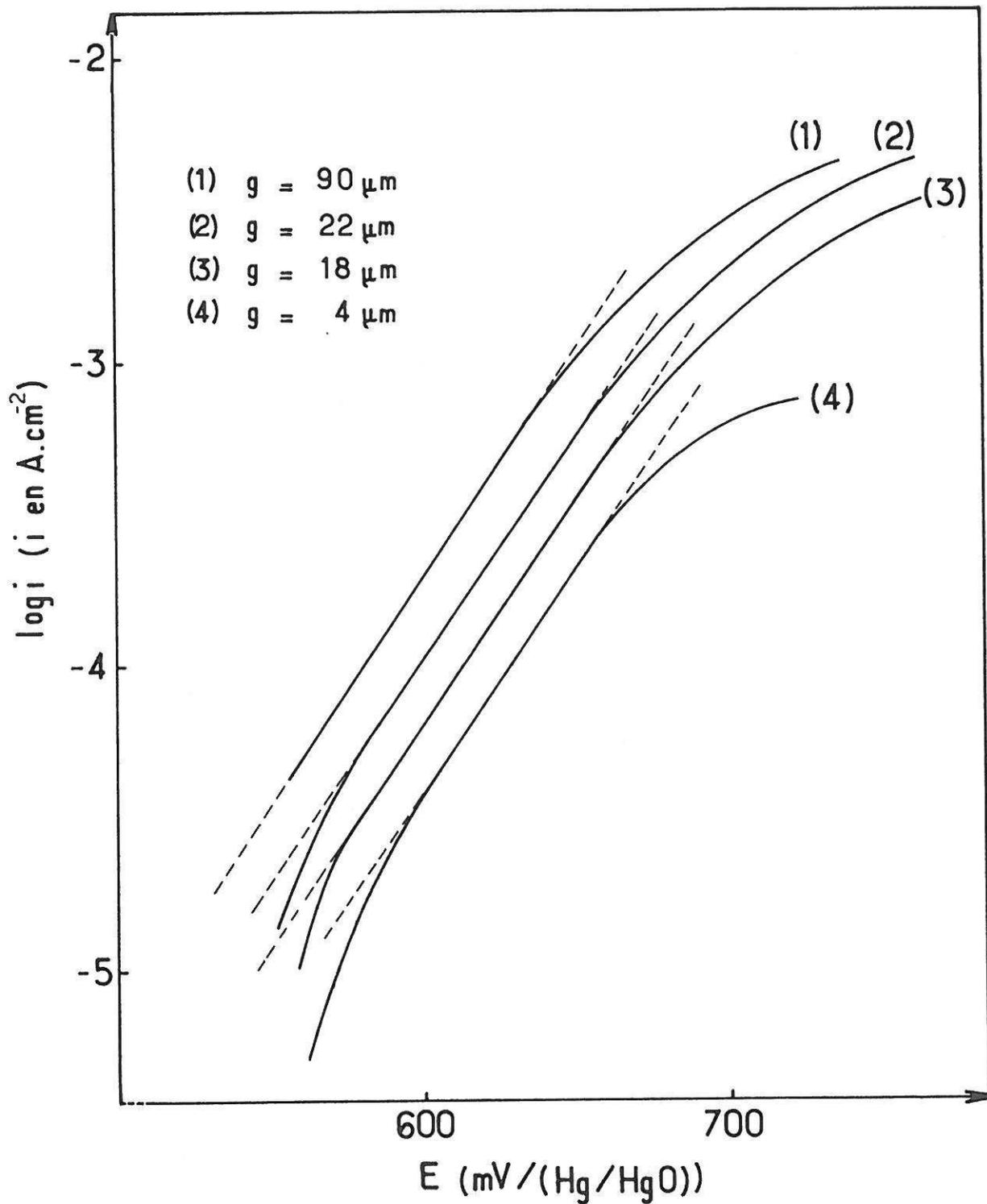


Fig. 44 - Evolution des droites de Tafel en fonction de la granulométrie  $g$  de l'abrasif utilisé pour  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$  (la densité de courant  $i$  est déterminée à partir de  $S_g$ ).

peut être atteint. Comme celui-ci dépend du facteur de rugosité du matériau, il ne représente plus une caractéristique propre de la vitesse du mécanisme étudié. Il permet de donner un ordre de grandeur de celle-ci pour un matériau considéré et préparé dans des conditions bien déterminées.

En conclusion, il apparaît que le polissage est un paramètre prépondérant dans l'étude des courbes de polarisation des matériaux sous forme céramique. En toute rigueur, la densité de courant réelle  $i$  est égale à la densité de courant  $i_g$  dans le cas où le facteur de rugosité  $S_a/S_g$  est égal à 1. Or pour une compacité donnée, il a été montré que  $I$ , à potentiel constant, tendait vers une limite finie pour de faibles granulométries ( $g \leq 0,1 \mu\text{m}$ ).

Il s'avère donc que le polissage doit être le plus fin possible afin de minimiser la valeur du facteur de rugosité  $r$  ( $r = S_r/S_g \approx S_a/S_g$ ) et reproductible pour permettre la comparaison entre divers matériaux.

### IV.3 - INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE

Les études menées sur nos matériaux ont montré que l'établissement d'un état stationnaire pour les courbes de polarisation (I,E) dépend fortement de la vitesse de balayage, exprimée dans le cas d'un montage potentiodynamique en  $\text{mV.mn}^{-1}$ . Cet état stationnaire est directement lié à la stabilité et à la reproductibilité de l'interface électrode-électrolyte en fonction du temps et du potentiel.

Remarque : par ailleurs dans tous les cas, les cycles de balayage ont été réalisés après une préélectrolyse de 5mn à 0mV et un cycle de balayage de 0 à 1000 mV.

Une étude en fonction de la vitesse de balayage a été menée sur diverses phases. A titre d'exemple ont été reportés à la figure 45, les résultats concernant  $\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,890}$ . Pour des potentiels supérieurs à 1000 mV,

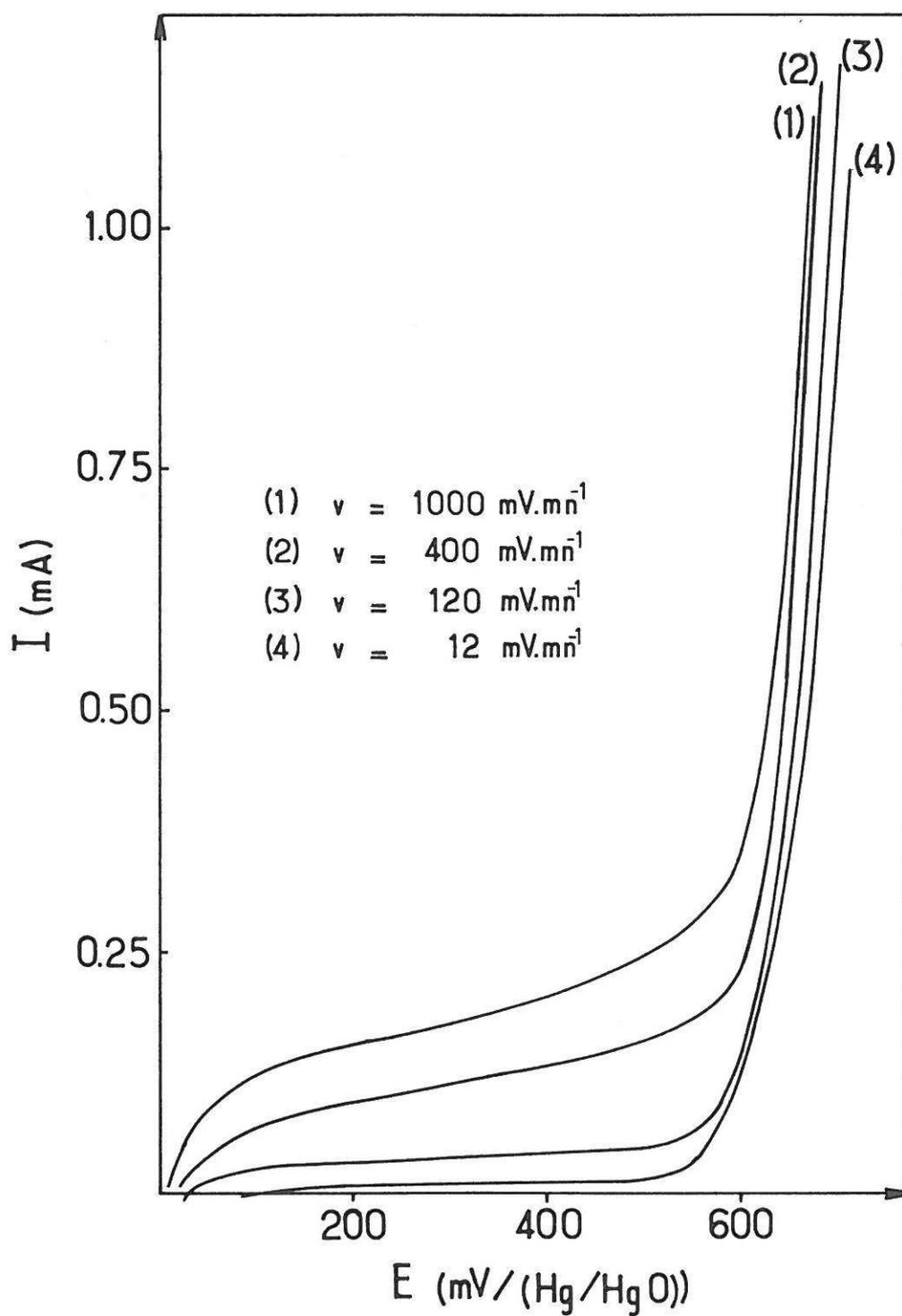


Fig. 45 - Influence de la vitesse de balayage  $v$  ( $\text{mV.mn}^{-1}$ ) sur les courbes de polarisation (I,E) pour la phase  $\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,89}$  ( $S_g = 0,44 \text{ cm}^2$ ).

il est difficile de déterminer les caractéristiques (I,E) du fait d'un dégagement important d'oxygène à l'électrode de travail et de la variation rapide de sa surface électroactive (espèces adsorbées ou désorbées...). De plus, en utilisant comme électrode de travail une électrode tournante, le critère de LEVICH (cf. Chap. I) ne semble pas parfaitement respecté dans ces conditions.

Pour des potentiels anodiques inférieurs à 1000 mV, en régime dynamique (cf. Chap. I), plus la vitesse de balayage est faible plus l'état considéré devient proche de l'état stationnaire (Fig.45). Par ailleurs, il a été représenté à la figure 46, la variation de l'intensité I à potentiel constant en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage. Pour des vitesses de balayage très faibles, l'intensité tend vers une valeur finie, caractéristique de l'état stationnaire. Cependant dans le cas de certains matériaux étudiés, le temps d'obtention de cette valeur est excessivement long (quelques heures). De plus, pour de telles vitesses, des phénomènes dus au coeur du matériau fritté (par exemple la diffusion de l'oxygène) peuvent se superposer à ceux siégeant à l'interface électrode-électrolyte et de ce fait perturber leur interprétation.

En conséquence, ne pouvant définir que très difficilement l'état stationnaire, nous nous sommes efforcés d'obtenir des courbes de polarisation reproductibles en fonction du temps et du potentiel et pour lesquelles la comparaison quantitative entre les divers matériaux étudiés s'avérait alors possible.

Dans la suite de ce travail, la vitesse de balayage utilisée, sauf indication contraire, sera égale à  $120 \text{ mV.mn}^{-1}$ , vitesse pour laquelle les courbes anodiques correspondant aux composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ , sont généralement reproductibles dans la gamme des potentiels balayés et vraisemblablement caractéristiques de l'interface électrode-électrolyte.

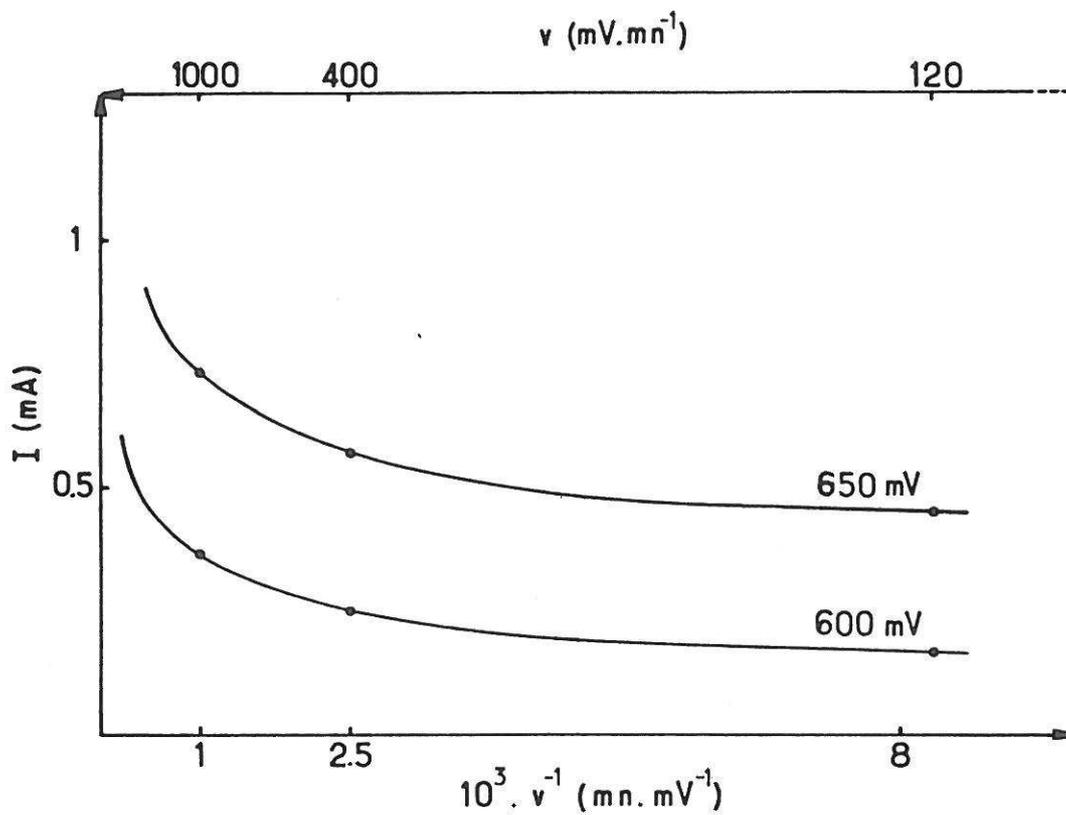


Fig. 46 - Variation de l'intensité, à potentiel constant  $E$ , en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage pour la phase  $\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,89}$  ( $S_g = 0,44 \text{ cm}^2$ ).

#### IV.4 - CONCLUSION

Ce chapitre a permis de montrer l'influence notable de divers paramètres tels que le polissage, la capacité, la vitesse de balayage. De ce fait, la reproductibilité des courbes de polarisation, la compréhension des divers phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte nécessite impérativement pour chaque mesure électrochimique la connaissance de ces divers facteurs qui deviennent ainsi des caractéristiques intrinsèques pour l'étude réalisée.

CHAPITRE V

**ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUE  
RESULTATS EXPERIMENTAUX**

---

L'étude comparative tant du point de vue qualitatif que quantitatif que l'on se propose de réaliser nécessite la définition d'une méthodologie pour l'obtention de courbes de polarisation (I,E) reproductibles.

Sauf indication contraire, les conditions expérimentales pour le tracé des courbes intensité-potentiel des divers échantillons sont reportées au tableau ci-dessous.

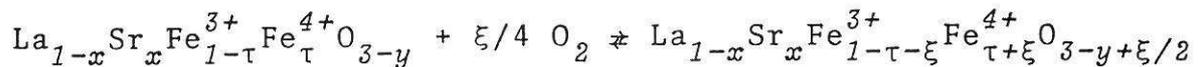
DESIGNATION		REF.
MONTAGE A 3 ELECTRODES	Potentiodynamique	cf. Chap. II
ELECTRODE DE TRAVAIL	matériau testé pastille Ø8 mm	
CONTRE ELECTRODE	Plaque d'Or	
ELECTRODE DE REFERENCE	Hg/HgO	
ELECTROLYTE	KOH 1N	cf. Chap. II
TEMPERATURE	20°C	
POTENTIEL BALAYE	0 → 1100 mV	
ATMOSPHERE	Air ( $p_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ )	cf. Chap. IV
VITESSE DE BALAYAGE	120 mV. mn <sup>-1</sup>	
PREELECTROLYSE	5 mn à 0mV puis 1 cycle de polarisation	
SURFACE GEOMETRIQUE	$S_j \approx 0.5 \text{ cm}^2$	cf. Chap. III
COMPACITE	cf. Chap. III Tab. VI	
POLISSAGE	15 mn sur poudre d'alumine 0.1µm	cf. Annexe I

## V.I - CYCLE DE POLARISATION

La présence au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  de deux degrés d'oxydation différents ( $\text{M}^{3+}$  ou  $\text{M}^{4+}$ ) du ou des cations métalliques peut conduire, lors de la réaction d'oxydo-réduction  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ , à une réduction cathodique ou à une oxydation anodique des matériaux (42,107 à 112).

Ce phénomène a été mis en évidence au moyen de cycles de polarisation (I,E) répétitifs pour  $-1 \text{ V} \leq E \leq 0,75 \text{ V}$  ( $E/(\text{Hg}/\text{HgO})$ ). Afin d'amplifier le phénomène par rapport au cycle d'étude (cycle 1), et à titre d'exemple, est reporté à la figure 47 la courbe de polarisation de  $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{FeO}_{2,815}$  correspondant au dixième cycle de balayage (cycle 10). L'allure des courbes est caractéristique des phénomènes siégeant à l'électrode.

En polarisation anodique, le dégagement d'oxygène s'accompagne d'une légère oxydation du produit (pics A et A') suivant la réaction :



L'importance du palier d'oxydation (A') obtenu au dixième cycle de balayage provient de la polarisation cathodique qui, lors d'un cycle, provoque une réduction importante en surface du  $\text{Fe}^{4+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  pour des potentiels  $E \leq -500 \text{ mV}$ , créant ainsi un excès de  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport à la concentration initiale.

Les 4 pics de réduction (B ou B',C,D,E) sont caractéristiques d'un comportement cathodique complexe de ces oxydes. Comme il sera vu ultérieurement, le mécanisme de dégagement de l'oxygène est un mécanisme à cinq étapes élémentaires. Il est alors raisonnable de penser que les pics cathodiques correspondent d'abord à la réduction de l'oxygène puis à celle du matériau étudié.

En conclusion, la réduction ou l'oxydation partielle de ces phases peut engendrer une évolution des

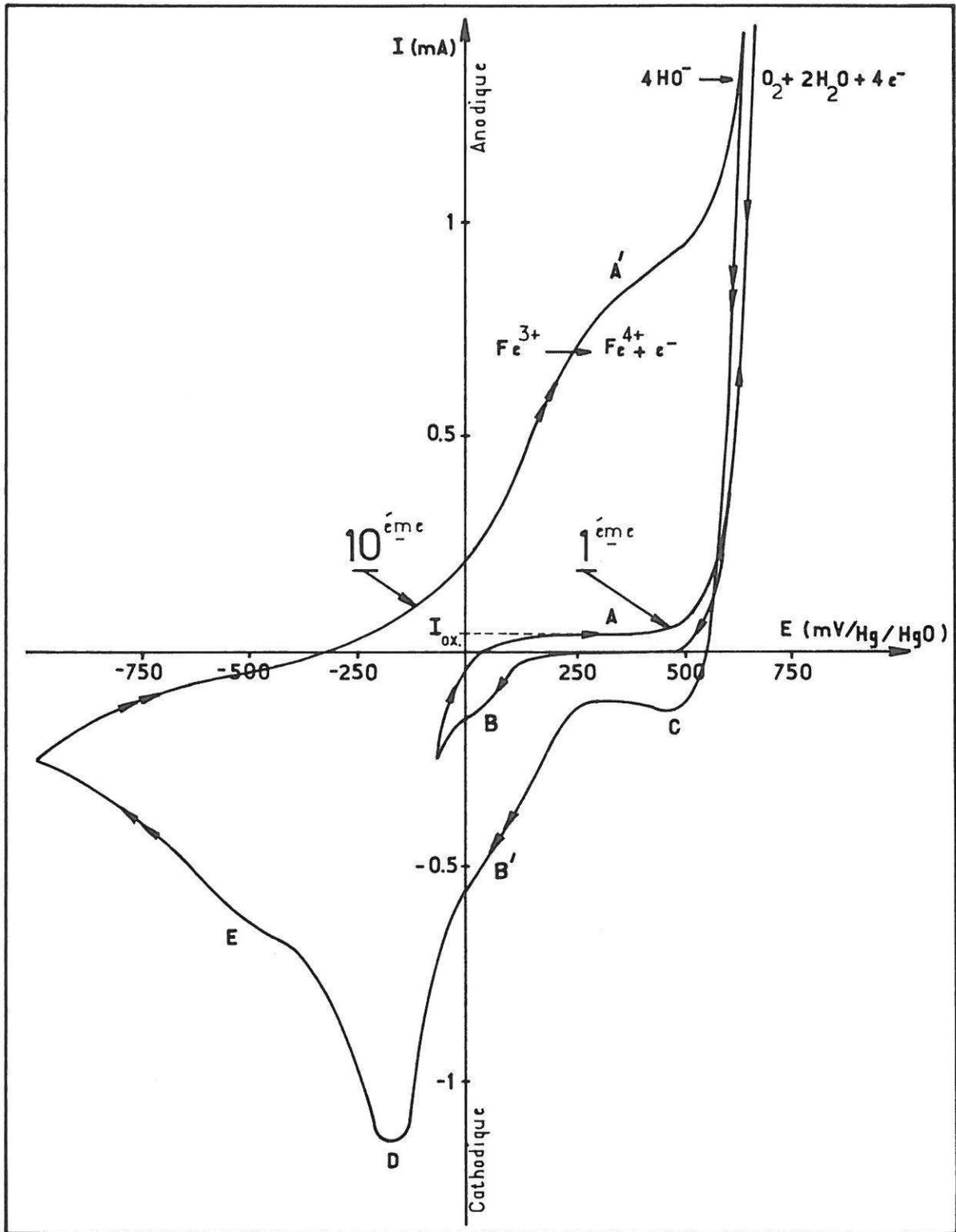


Fig. 47 - Dixième cycle de polarisation et cycle d'étude (I,E) de la phase  $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{FeO}_{2,815}$ .

propriétés physico-chimiques en surface, voire même dans le coeur du matériau, et d'en modifier ainsi l'activité électrocatalytique.

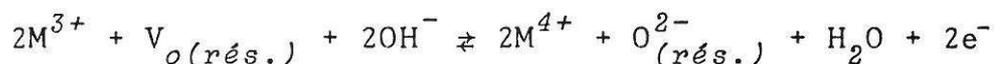
Les courants limites  $I_{ox}$  d'oxydation déduits du cycle d'étude de polarisation sont reportés au tableau XI pour l'ensemble des phases étudiées. En conséquence, le courant  $I_{O_2}$  caractéristique du dégagement de l'oxygène sera obtenu à partir du courant total mesuré  $I$  auquel on soustraira le courant  $I_{ox}$  dû à l'oxydation du matériau ( $I_{O_2} = I - I_{ox}$ ).

### V.1 - CHRONOAMPEROMETRIE : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'OXYGENE $D_{O^{2-}}$

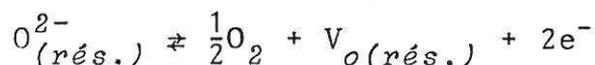
Des travaux antérieurs ont montré que la diffusion de l'oxygène au sein des phases  $Ln_{1-x}Sr_xM O_{3-\epsilon}$  ( $M=Fe,Co; Ln=La,Nd$ ) était relativement élevée (52 à 54, 108, 113 à 115).

De ce fait, une oxydation anodique ou une réduction cathodique des phases  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-z}Co_zO_{3-y}$  pourrait non seulement perturber la surface mais aussi le coeur du matériau en raison d'un gradient de concentration, en faisant intervenir la diffusion de l'oxygène. De façon schématique, les réactions électrochimiques se produisant à l'anode peuvent s'écrire :

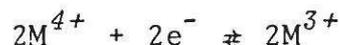
- à l'interface électrode électrolyte :



- à l'interface électrode gaz :



- en phase solide :



Ces équilibres sont relatifs à des mécanismes de transfert-diffusion.

Pour des surtensions relativement élevées, le mécanisme de diffusion devient limitant. Dans ces conditions, l'application des lois de diffusion de Fick conduit à

TABLEAU XI

Valeur du courant d'oxydation  $I_{ox}$ , déterminée par simple lecture à partir du cycle d'étude (cf. Chap. IV), pour les diverses phases  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-z}Co_zO_{3-y}$ .

Formulation	$I_{ox}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
$La_{0.80}Sr_{0.20}FeO_{3.000}$	—
$La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_{3.000}$	10
$La_{0.40}Sr_{0.60}FeO_{2.980}$	8
$La_{0.20}Sr_{0.80}FeO_{2.905}$	74
$La_{0.10}Sr_{0.90}FeO_{2.890}$	110
$La_{0.05}Sr_{0.95}FeO_{2.815}$	30
$La_{0.80}Sr_{0.20}CoO_{3.080}$	6
$La_{0.80}Sr_{0.20}CoO_{3.070}$	10
$La_{0.60}Sr_{0.40}CoO_{2.835}$	2
$La_{0.60}Sr_{0.40}CoO_{2.826}$	2
$La_{0.20}Sr_{0.80}Fe_{0.20}Co_{0.80}O_{2.720}$	42
$La_{0.20}Sr_{0.80}Fe_{0.20}Co_{0.80}O_{2.750}$	50

exprimer le courant de diffusion  $I_d$  sous la forme :

$$I_d = \frac{nFSC\sqrt{D_{O^{2-}}}}{\sqrt{\pi}} \times \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (53)$$

dans laquelle,

$t$  représente le temps de polarisation (s)

$S$  la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) ( $S=S_g$ )

$C$  la concentration  $[\text{OH}^-]$  de l'électrolyte ( $\text{mole.l}^{-1}$ )

$D_{O^{2-}}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène.

Ainsi la pente de la droite  $I_d = f(1/\sqrt{t})$  permet de déterminer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion  $D_{O^{2-}}$  de l'oxygène au sein des matériaux.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un montage potentiostatique sans agitation du bain électrolytique. Les mesures de courant  $I$  en fonction de  $t$  (méthode chronoampérométrie) ont permis d'obtenir les droites  $I = f(1/\sqrt{t})$  représentées aux figures 48 et 49.

Le coefficient de diffusion varie assez peu en fonction du potentiel d'étude pour un même matériau (Fig. 48). Ceci peut provenir en partie du fait que l'on ne soit pas dans un régime de diffusion pure, mais aussi du potentiel chimique de l'oxygène qui varie avec la polarisation imposée. Au tableau XII sont reportées les valeurs de ce coefficient à 20°C pour divers échantillons.

Les valeurs données sont comparables à celles déterminées par des auteurs antérieurs (108, 113 à 115). Ces valeurs comprises entre  $10^{-14}$  et  $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sont relativement élevées.

En conséquence, lors d'une polarisation anodique (ou cathodique), les caractéristiques physico-chimiques du matériau telles le taux de lacunes  $y$  sont susceptibles de changer de façon sensible. Ceci est lié à l'évolution de la surface du catalyseur, par la modification de la répartition et du nombre des couples ( $M^{3+}, M^{4+}$ ) ainsi que du taux de lacunes  $y$  qui leur est corrélé.

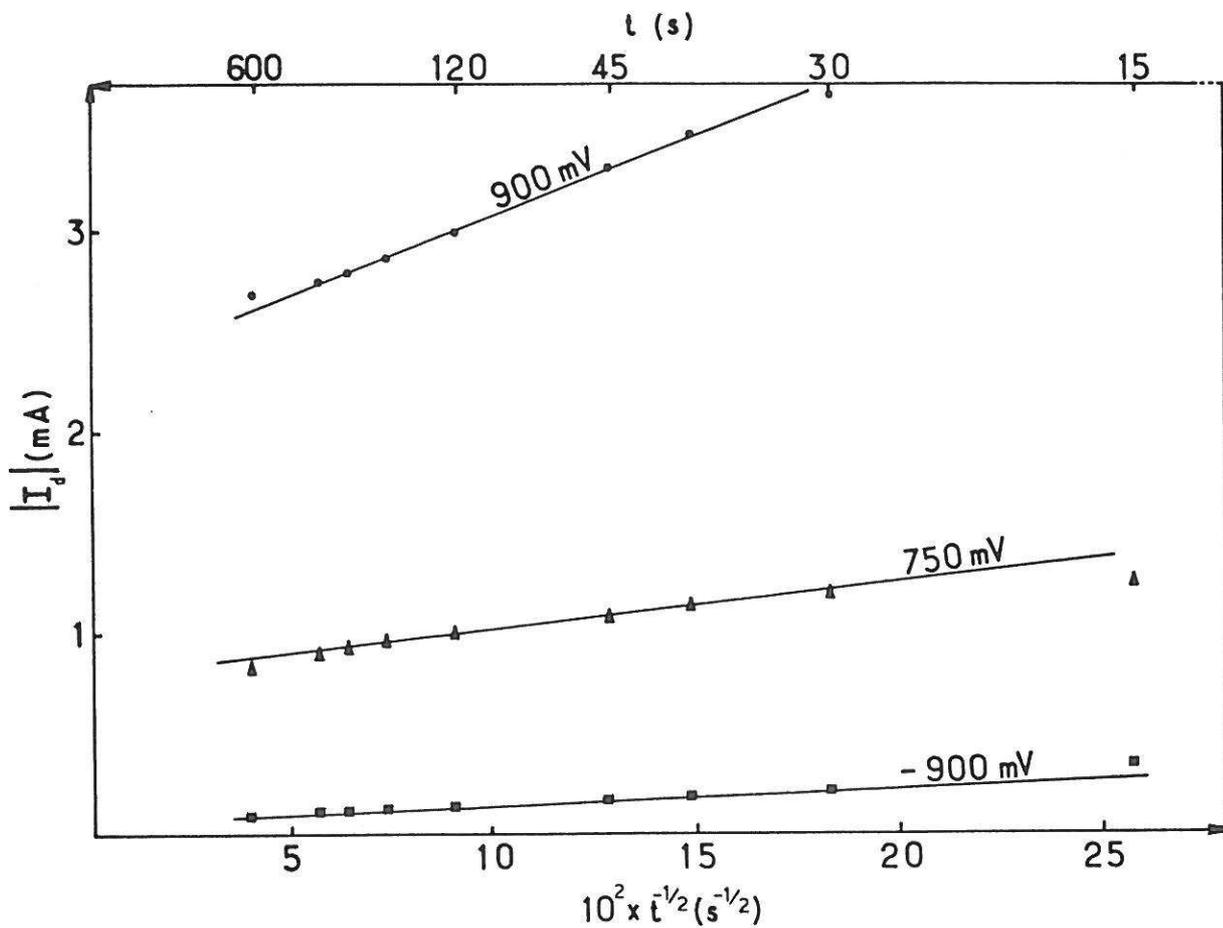


Fig. 48 - Evolution de l'intensité  $I_d$  en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps  $t$ , à potentiel constant, pour la phase  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{FeO}_{2,905}$ .

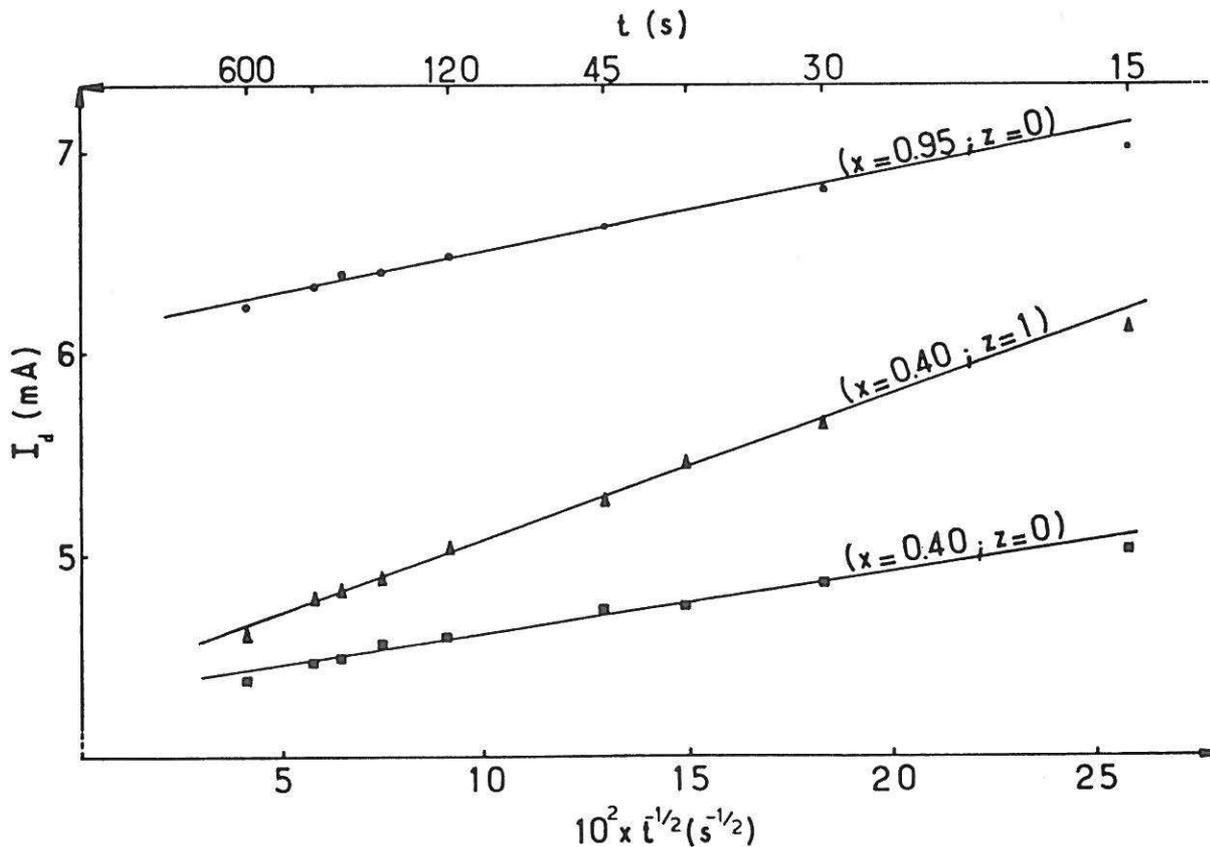


Fig. 49 - Evolution de l'intensité  $I_d$  en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps  $t$  à potentiel constant, pour les diverses phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ .

TABLEAU XII

Valeur du coefficient de diffusion  $D_{O^{2-}}$  de l'oxygène à 25°C des phases  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-z}Co_zO_{3-y}$ .

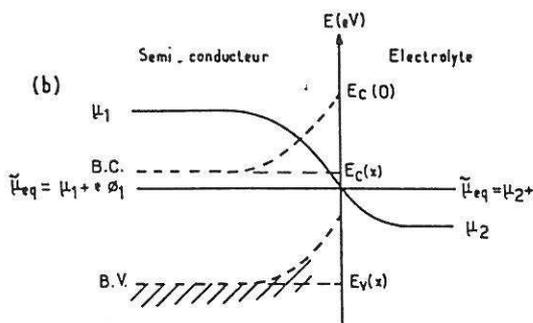
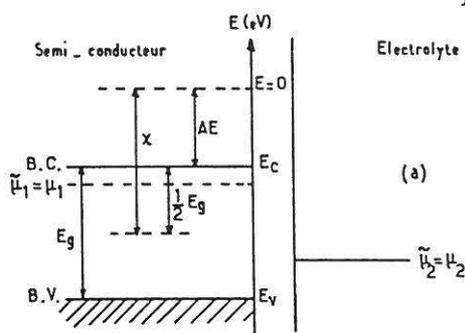
Formulation	E (mV)	$D_{O^{2-}}$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	Réf.
$La_{0.05}Sr_{0.95}FeO_{2.815}$	750	$4.8 \times 10^{-15}$	CE TRAVAIL
$La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_{3.000}$	750	$3.2 \times 10^{-15}$	
$La_{0.60}Sr_{0.40}CoO_{2.835}$	750	$1.7 \times 10^{-14}$	
$La_{0.20}Sr_{0.80}FeO_{2.905}$	900	$2.2 \times 10^{-14}$	
	750	$1.8 \times 10^{-15}$	
	-900	$2.4 \times 10^{-16}$	
$Nd_{0.80}Sr_{0.20}CoO_{3-\epsilon}$	—	$1.4 \times 10^{-11}$	(108)
$Nd_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-\epsilon}$	—	$7.6 \times 10^{-14}$	"
$La_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-\epsilon}$	—	$3 \times 10^{-15}$	(113)
$SrFeO_{2.50}$	—	$10^{-43}$	(114)
$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$	—	$10^{-22}$	(115)

Il paraît ainsi évident que plus le temps de polarisation est long, plus le phénomène de diffusion décrit ci-dessus devient important. Ceci explique le choix des vitesses de balayage ( $120 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Cette étude met aussi en évidence la difficulté d'atteindre un état stationnaire pour ce type de matériau (cf. Chap IV).

### V.3 - POTENTIEL DE REPOS : $E_{i=0}$

Lorsqu'un semiconducteur de potentiel électrochimique ou niveau de Fermi  $\tilde{\mu}_1$ , est mis au contact d'un électrolyte liquide contenant plusieurs couples redox de potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i$ , un échange électronique se produit entre les deux milieux de façon qu'à l'équilibre :

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_{eq}$$



- $E_c$ : énergie du bas de la bande de conduction
- $E_v$ : énergie du haut de la bande de valence
- $E_g$ : largeur de la bande interdite
- $x$ : électronégativité du semi-conducteur
- A.E: affinité électronique du semi-conducteur

Schéma énergétique avant jonction (a);  
variation, après jonction, du potentiel chimique (b)

Le potentiel électrochimique d'équilibre correspond au potentiel mixte de repos  $E_{i=0}$  déterminé pour  $i=0$  (cf. Chap. 1). Plus ce potentiel est proche de la valeur du couple redox considéré ( $O_2/OH^-$ ;  $E = 305 \text{ mV}/(\text{Hg}/\text{HgO})$  à  $\text{pH}=14$ ), plus la surtension à appliquer, à intensité donnée, est faible et meilleure est l'activité catalytique du matériau. Ceci a fait l'objet de nombreux travaux (116,117).

Le tableau XIII rassemble les valeurs du potentiel de repos (par rapport à  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) déterminées après 5 mn en

TABLEAU XIII

Valeurs du potentiel de repos  $E_{i=0}$  et du potentiel  $E$  pour  $i=1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , des diverses phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  étudiées.

Formulation	$E_{i=0}$ (mV)	$E$ (mV) à 1mA
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{FeO}_{3.000}$	150	-
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	255	790
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	307	775
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	318	697
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.890}$	365	690
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	325	700
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.080}$	230	780
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.070}$	255	725
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.835}$	105	820
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.826}$	105	740
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.720}$	92	1010
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_{2.750}$	110	800

circuit ouvert pour divers échantillons. Le temps de 5 mn a été pris de façon tout à fait arbitraire et correspond à une pseudostabilité de  $E_{i=0}$ .

A titre indicatif est reporté dans ce même tableau, le potentiel  $E$  (mV/(Hg/HgO)), pour une densité de courant égale à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , caractéristique de l'activité électrocatalytique du matériau (cf. paragraphe ci-dessous).

Il apparaît que plus l'activité catalytique est grande, plus le potentiel de repos est élevé. Ceci corrobore les résultats qualitatifs antérieurs à savoir que le meilleur matériau  $\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,890}$  correspond à la valeur  $E_{i=0}$  la plus élevée.

De ce fait, la détermination du potentiel de repos permet de comparer de façon très qualitative l'activité électrocatalytique de l'ensemble des composés étudiés.

Cependant, on a observé un manque de stabilité et de reproductibilité des mesures du potentiel de repos  $E_{i=0}$ , certains étant même supérieurs à la valeur  $E_{th}$ ; ceci pourrait résulter de l'existence d'un profil de concentration des lacunes entre la surface et le coeur du matériau lors de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte, entraînant une variation continue des propriétés physico-chimiques de celui-ci.

#### V.4 - POUVOIR ELECTROCATALYTIQUE

La comparaison qualitative de l'activité électrocatalytique des divers matériaux étudiés est réalisée à l'aide des courbes de polarisation ( $i, E$ ) pour lesquelles  $i$  représente la densité de courant calculée à partir de la surface géométrique du matériau en contact avec l'électrolyte.

A titre d'exemple, sont reportées aux figures 50, 51 et 52 les courbes de polarisation ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions ( $0,20 \leq x \leq 0,95$ ;  $z=0, 0,80, 1$ ). Pour  $z = 0$  (Fig.50), l'activité électrocata-

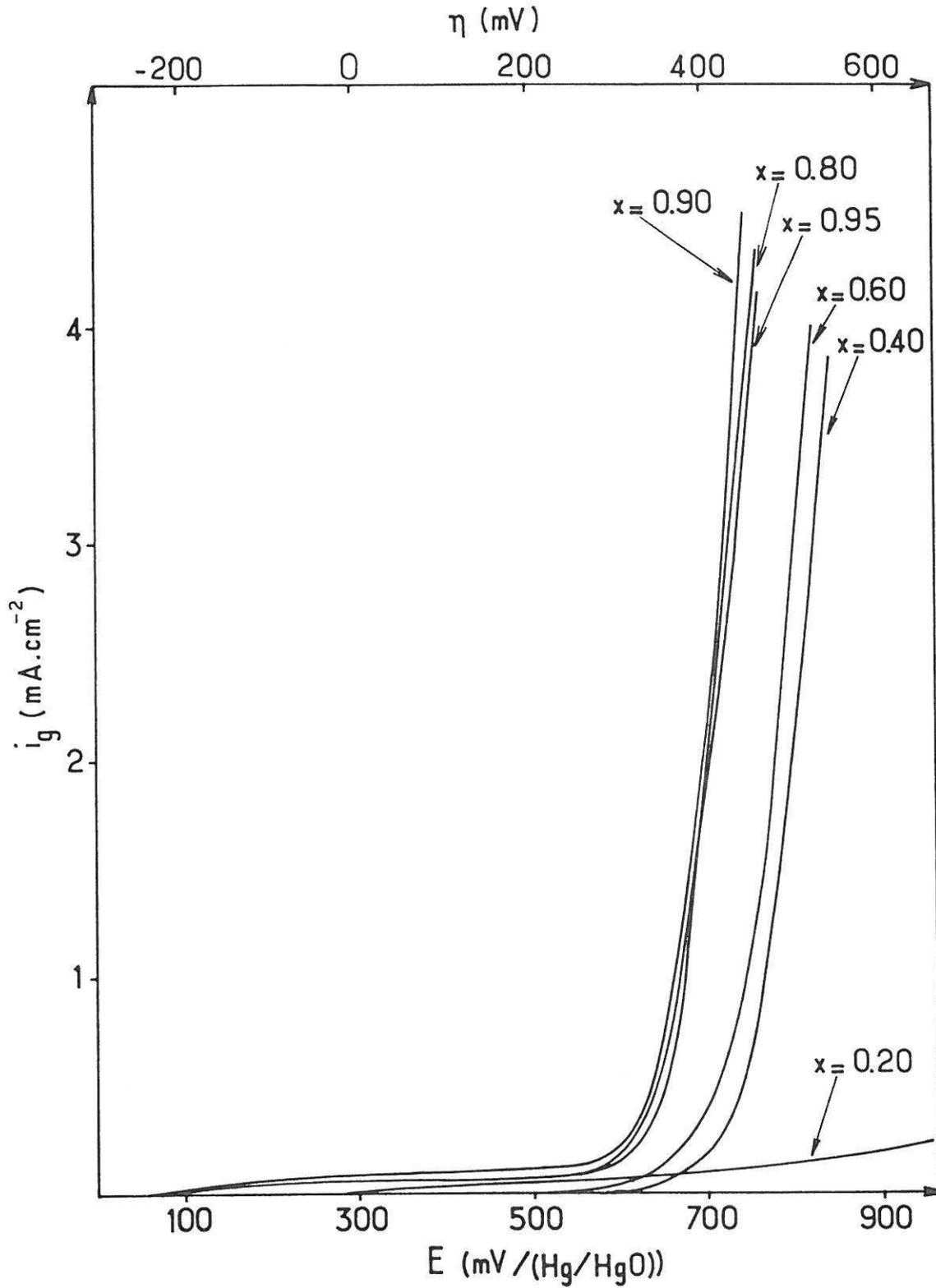


Fig. 50 - Courbes de polarisation anodique ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ) pour diverses compositions ( $0,20 \leq x \leq 0,95$ ).

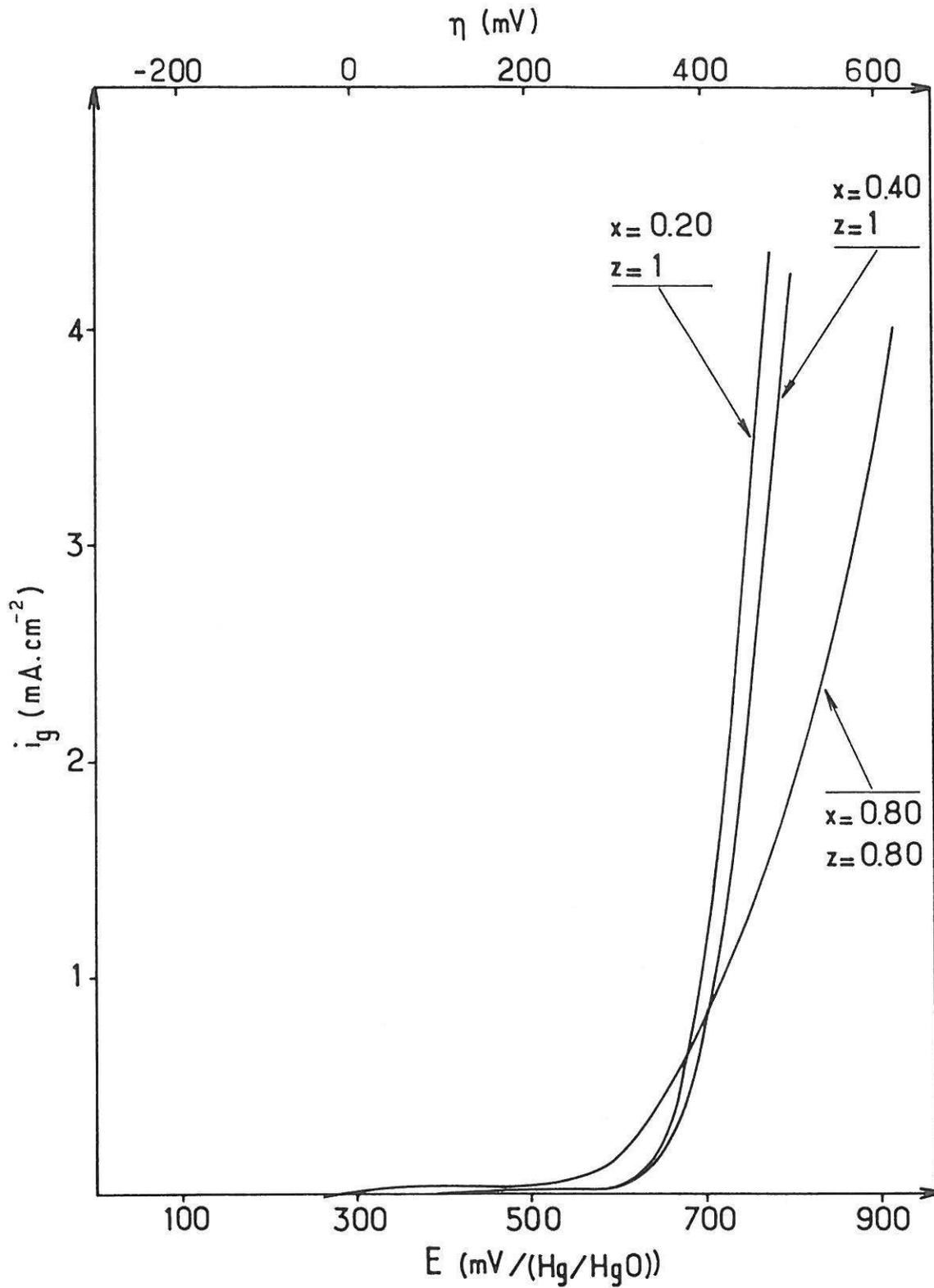


Fig. 51 - Courbes de polarisation anodique ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  ( $z \neq 0$ ) recuites à  $1350^\circ\text{C}$ , pour diverses compositions.

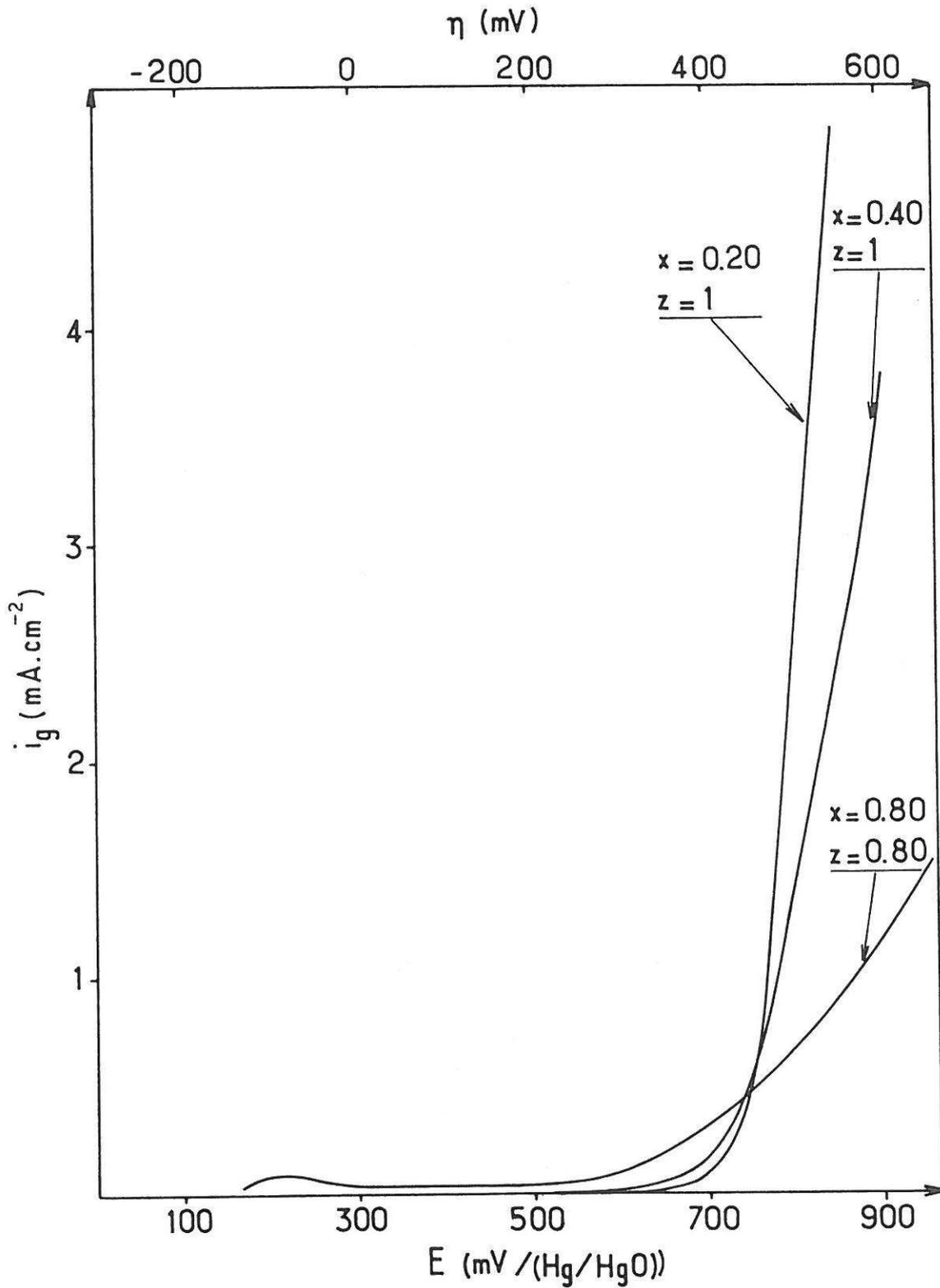


Fig. 52 - Courbes de polarisation anodique ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions, recuites à  $1000^\circ\text{C}$  ( $z \neq 0$ ).

lytique est maximale pour un taux de substitution  $x$  de lanthane en strontium égal à 0,90 et est quasiment nulle pour  $x = 0,20$ . A potentiel constant supérieur à 700 mV, la densité de courant augmente avec  $x$  ( $x \leq 0,90$ ).

En revanche pour  $z = 1$  (Fig.51), l'activité diminue lorsque  $x$  augmente. De plus, on observe une évolution sensible des courbes de polarisation ( $i, E$ ) pour un même matériau en fonction de la température de frittage (Fig.53)). Ceci corrobore les conclusions antérieures concernant l'influence des conditions expérimentales de préparation des échantillons sur les courbes de polarisation (cf. Chap. III et IV). En particulier, ceci prend tout son sens dans le cas d'oxydes non-stoechiométriques.

Par ailleurs, les résultats obtenus ci-dessus ont été reportés à la figure 54 en comparaison de ceux obtenus par BRONOEL et al.(118,119) pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $x = 0,20 ; 0,90$ ) et par MATSUMOTO et al. (37) pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $x=0,20 ; 0,40$ ).

La non reproductibilité des résultats entre les divers travaux, pour a priori un même matériau, est une preuve de l'influence des caractéristiques physicochimiques et géométriques (cf. Chap. III) et des conditions expérimentales des mesures électrochimiques (cf. Chap. IV). Dans ces conditions, l'étude comparative de l'activité électrocatalytique de ces phases s'avère difficile et nécessite quelques précautions en ce qui concerne la définition du matériau.

En conclusion, ont été reportées à la figure 55 les courbes de polarisation ( $i, E$ ) des matériaux possédant la meilleure activité électrocatalytique pour  $z = 0$  et  $z = 1$ . A titre de comparaison est représentée également celle du nickel à l'état métallique. Malgré un pouvoir électrocatalytique notable pour  $E \leq 650$  mV, les matériaux testés semblent loin des performances du nickel pour des potentiels supérieurs à 650 mV, si tant est que l'on puisse comparer des matériaux sous forme céramique à des métaux.

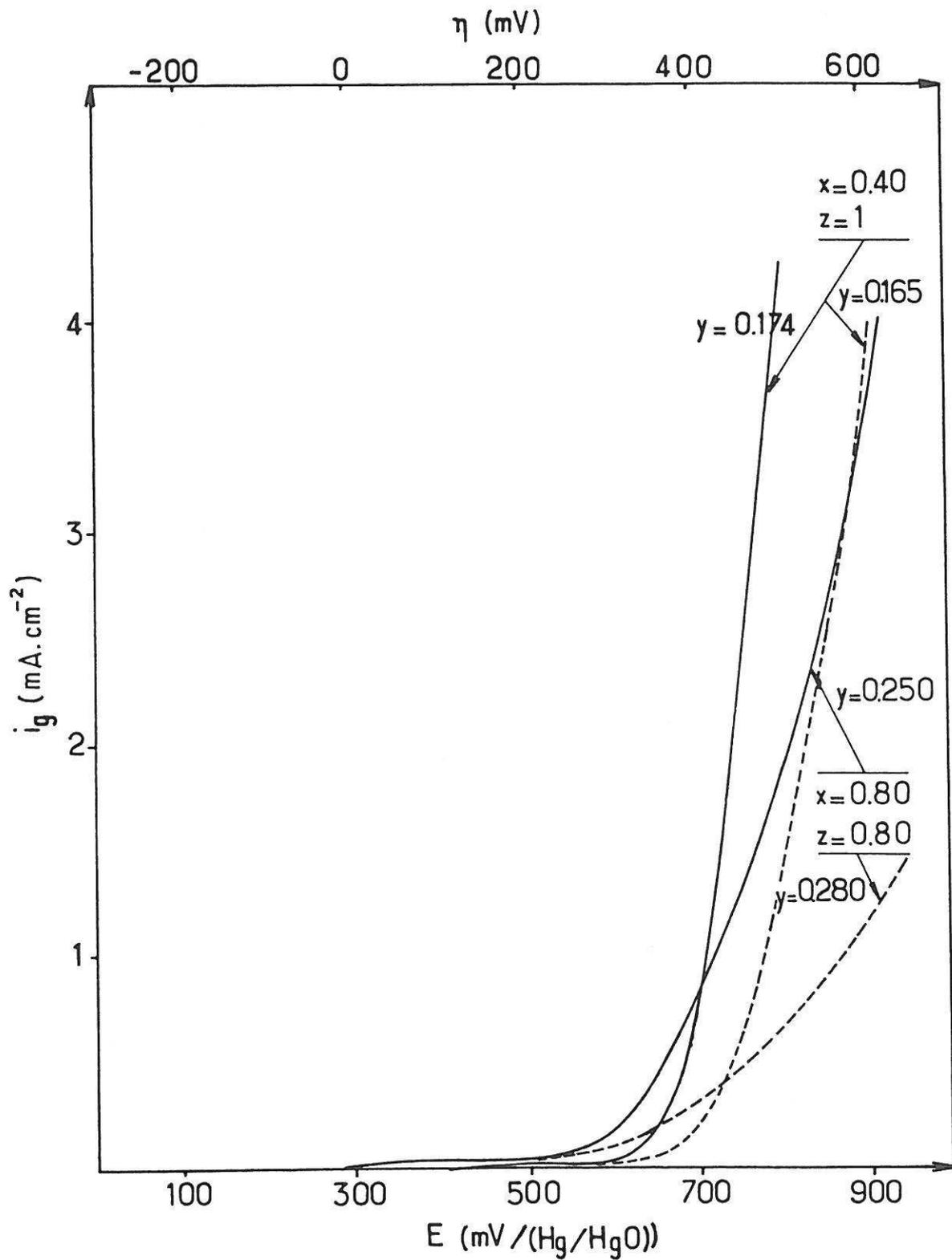


Fig. 53 - Courbes de polarisation ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions, recuites à 1350°C (—) et à 1000°C (---).

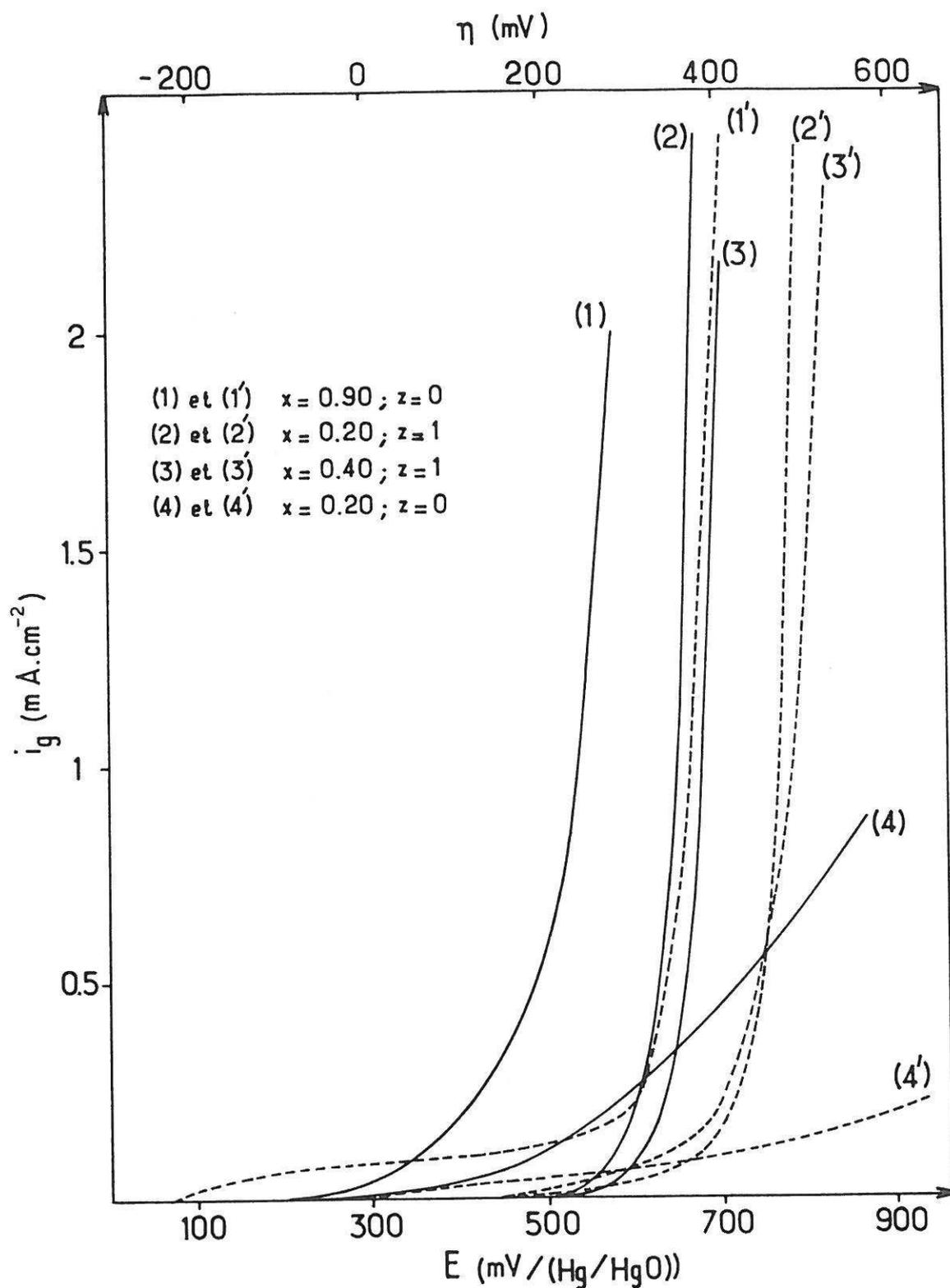


Fig. 54 - Courbes de polarisation anodique ( $i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions,  
 (---) ce travail  
 (—) travaux de BRONOEL et al. (119) ( $z=0$ )  
 et de MATSUMOTO et al. ( $z=1$ ) (37).

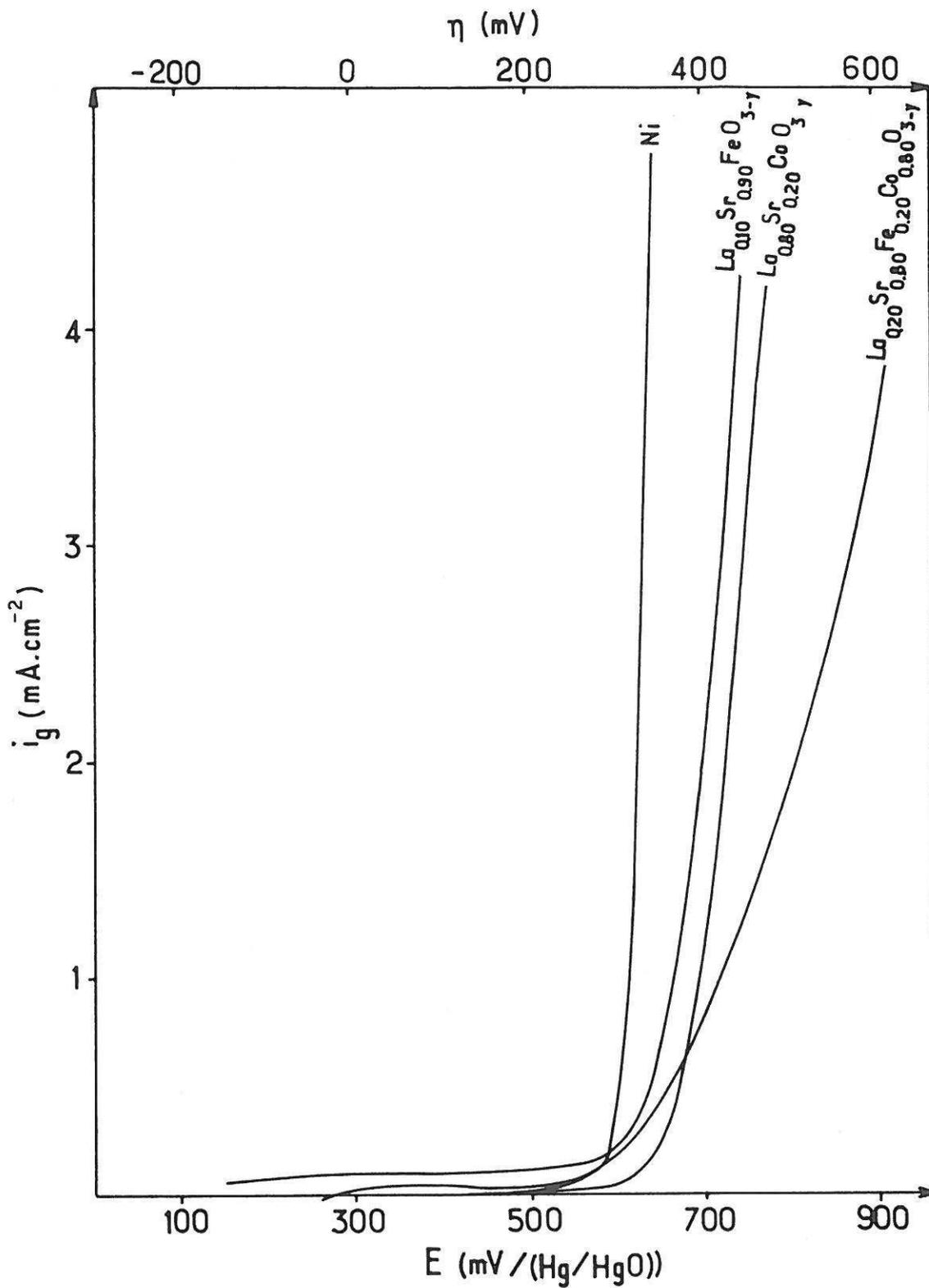


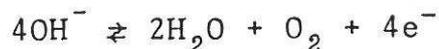
Fig. 55 - Courbes de polarisation anodique ( $i, E$ ) du Ni à l'état métallique et des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  étudiées, présentant la meilleure activité électro-catalytique.

CHAPITRE VI

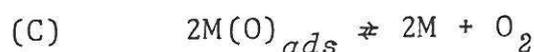
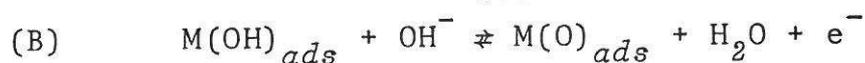
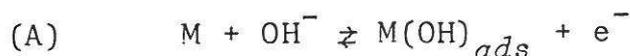
ETUDE DU MECANISME  
REACTIONNEL DU DEGAGEMENT  
DE L' OXYGENE :  
application aux perovskites non-stœchiométriques  
du type  $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{Fe}_{1-z} \text{Co}_z \text{O}_{3-y}$

## VI.1 - TRAVAUX ANTERIEURS

Les considérations thermodynamiques (52) et les preuves expérimentales (3) ont montré que le bilan global de la réaction de dégagement de l'oxygène pouvait s'écrire :



La décomposition en étapes élémentaires peut s'effectuer de diverses manières. Dans le cas d'oxydes ternaires de type perovskite, le choix du mécanisme relatif au dégagement de l'oxygène a été guidé par les travaux antérieurs de BOCKRIS (21,120). La décomposition, la plus probable, admise par la majorité des auteurs (33 à 44,121 à 123), est la suivante :



où M représente un site actif au sens de LANGMUIR (cf. Chap. I), sur lequel aucune hypothèse particulière sur sa nature n'a été faite (65,66).

D'un point de vue descriptif, l'étape (A) représente l'adsorption de l'espèce électroactive  $\text{OH}^-$  sur un site actif M, couplée à une étape de transfert électronique. L'étape (B) est la combinaison d'une réaction purement chimique et d'une étape de transfert de charge. Et enfin, l'étape (C) est une étape de désorption conduisant au dégagement de l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$ .

Sur la base de calculs électrocinétiques (que nous détaillerons par la suite (Chap.VI.3 et Annexes 2 à 5)) et en supposant que l'une des trois étapes du mécanisme réactionnel est limitante, des auteurs antérieurs (21,120) ont déterminé l'expression de la vitesse globale du mécanisme et en ont déduit les divers paramètres cinétiques, à savoir : la pente de Tafel  $b$ , le courant d'échange  $i_o$ , les rapports  $(\partial \ln i / \partial \ln [\text{OH}^-])_n$  et  $(\partial \ln i / \partial \ln [\text{OH}^-])_i$ .

Les résultats obtenus sont reportés au tableau XIV.

Les divers paramètres peuvent être déterminés expérimentalement, à partir des courbes  $\ln i = f(\eta, [\text{OH}^-])$  et permettre ainsi de vérifier la validité des hypothèses, et conduire enfin au choix de l'étape déterminante.

## VI.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### VI.2.1 - Etude de $\ln i = f(E)$

Aux figures 56, 57 et 58, sont représentées les courbes ( $\log i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions ( $0,20 \leq x \leq 0,95$  ;  $z = 0; 0,80; 1$ ).

Il existe toujours un domaine de potentiels pour lequel on observe un comportement de Tafel (cf. Chap. I),

$$\eta = a' + b' \ln i$$

ou encore,

$$E = a + b \log i \quad (\eta = E - E_{th})$$

Pour  $z=0$  et  $0,40 \leq x \leq 0,95$ , on constate deux domaines de Tafel suivant le potentiel appliqué  $E$  dont les pentes sont distinctes. En revanche, pour  $z \neq 0$ , un seul domaine de Tafel est observé.

Les valeurs de la pente de Tafel  $b$  et du courant d'échange  $i_0$ , déterminées par régression linéaire, sont reportées aux tableaux XV et XVI(a et b).

La grande dispersion des valeurs de  $i_0$  corrobore l'étude réalisée au chapitre IV pour laquelle il a été montré que celui-ci dépendait fortement du polissage et de la compacité, en d'autres termes de la surface électroactive réelle du matériau. De ce fait, il est quasiment impossible d'utiliser ce paramètre pour évaluer de façon quantitative le pouvoir électrocatalytique des échantillons testés.

TABLEAU XIV

Détermination des divers paramètres caractéristiques d'un comportement de Tafel à partir de la relation  $i = f(\eta, [\text{OH}^-])$

ETAPE DETERMINANTE		$i = f(\eta, [\text{OH}^-])$	$\eta = f(i, [\text{OH}^-])$
ETAPE (A) $M + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ads}} + e^-$	$\eta \setminus$	$nFK [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha F} \ln nFK [\text{OH}^-] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$
	$\eta /$		
ETAPE (B) $M(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + e^-$	$\eta \setminus$	$nFK [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln nFK [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln i$
	$\eta /$	$nFK [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha F} \ln nFK [\text{OH}^-] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$
ETAPE (C) $2 M(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons 2M + \text{O}_2$	$\eta \setminus$	$nFK [\text{OH}^-]^4 \exp\left(\frac{4F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{4F} \ln nFK [\text{OH}^-]^4 + \frac{RT}{4F} \ln i$
	$\eta /$	$nFK [\text{OH}^-]$	$\forall \eta \quad i = \text{cte}$

ETAPE DETERMINANTE		$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_{\eta}$	$\left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_i$	$b' = \left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln i}\right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_j = 1/2$	b (mV)	$i_0$ (A.m <sup>-2</sup> )
ETAPE (A) $M + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ads}} + e^-$	$\eta \setminus$	1	$-\frac{RT}{\alpha F}$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nFK [\text{OH}^-]$
	$\eta /$						
ETAPE (B) $M(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + e^-$	$\eta \setminus$	2	$-\frac{2RT}{(1+\alpha)F}$	$\frac{RT}{(1+\alpha)F}$	$\frac{2RT}{3F}$	38	$nFK [\text{OH}^-]^2$
	$\eta /$	1	$-\frac{RT}{\alpha F}$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nFK [\text{OH}^-]$
ETAPE (C) $2 M(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons 2M + \text{O}_2$	$\eta \setminus$	4	$-\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{4F}$	$\frac{RT}{4F}$	145	$nFK [\text{OH}^-]^4$
	$\eta /$	1	-	-	-	-	-

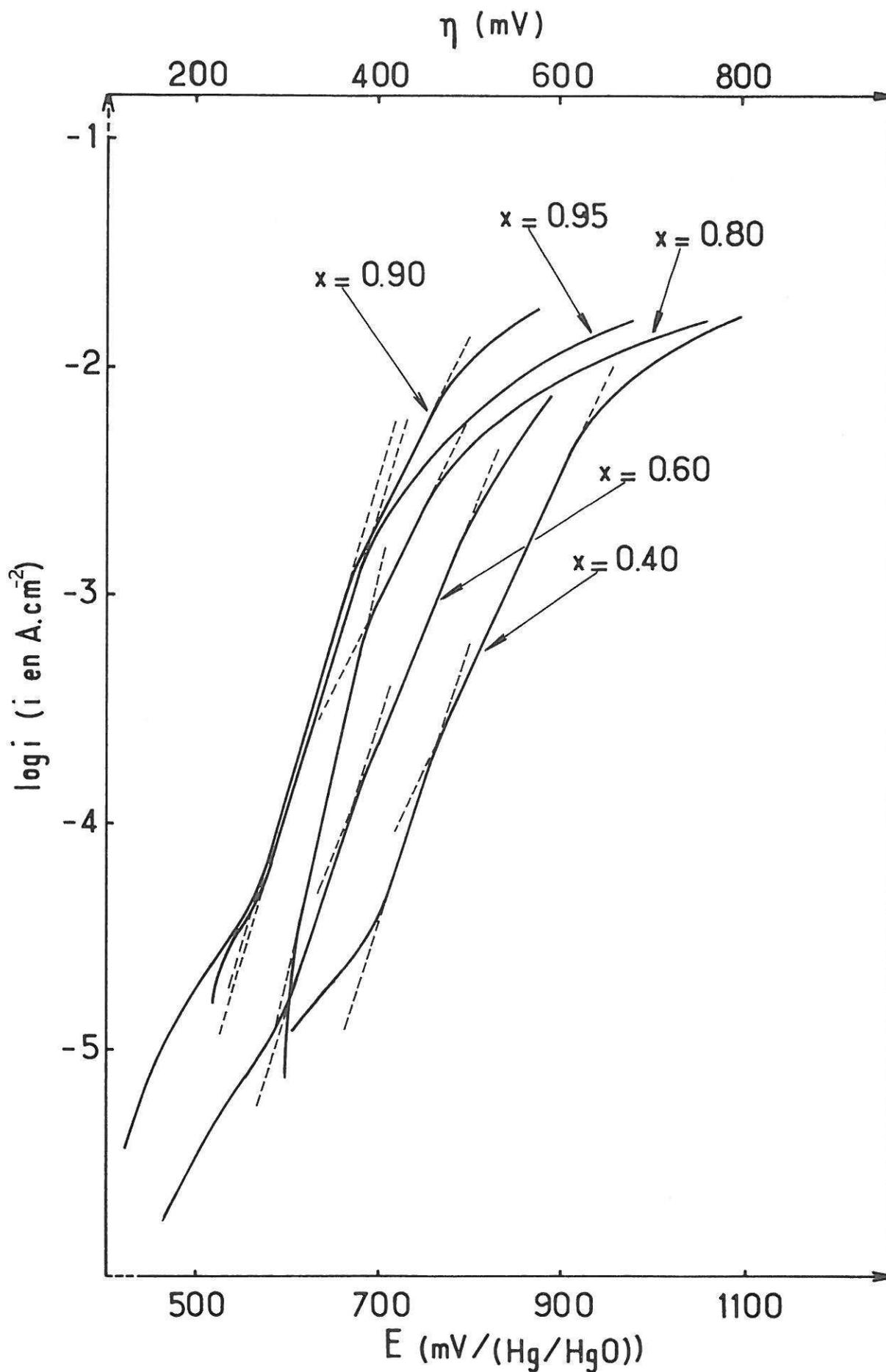


Fig. 56 - Courbes de polarisation anodique ( $\log i, E$ ) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ) pour diverses compositions ( $0,40 \leq x \leq 0,95$ ).

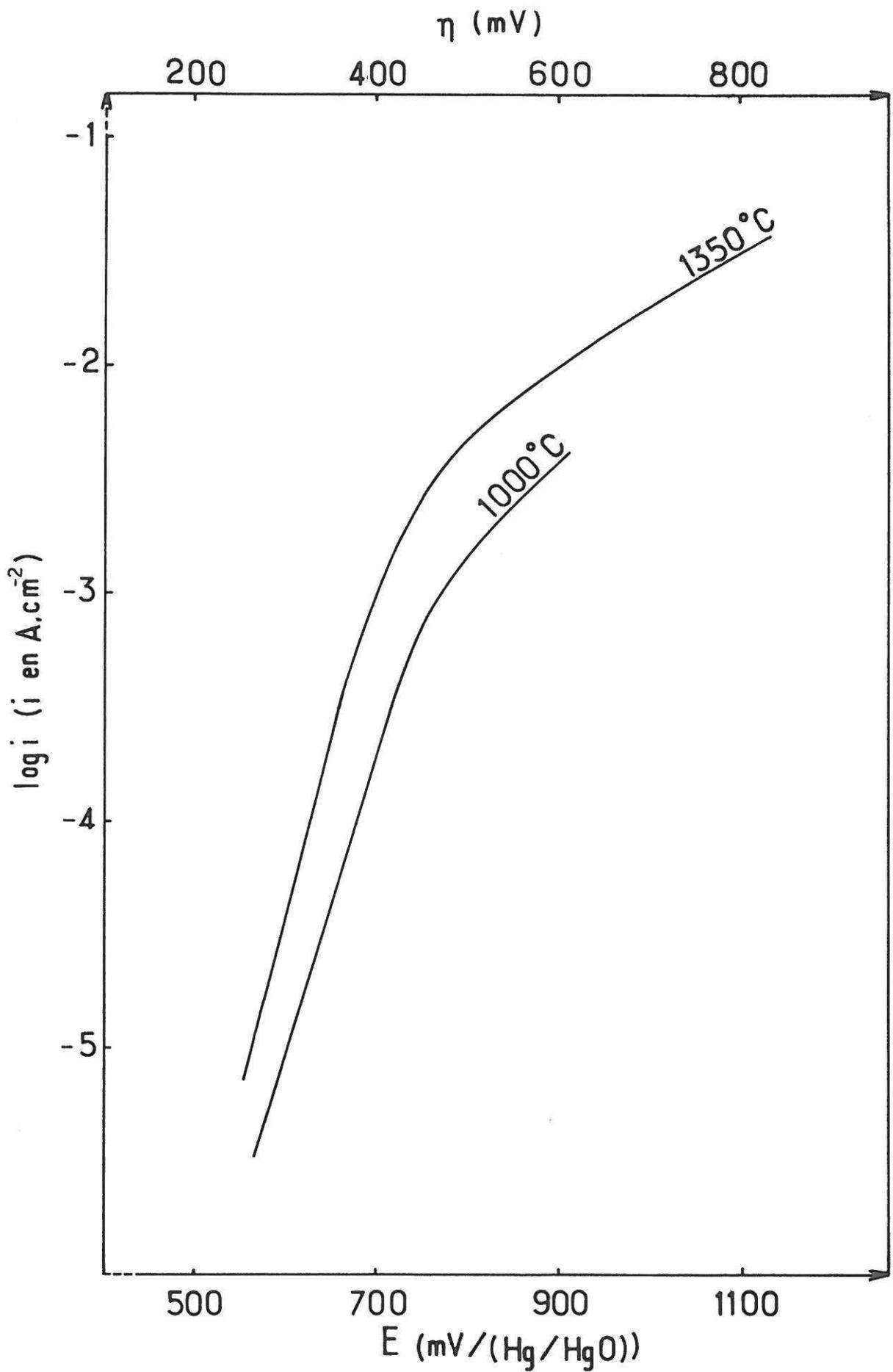


Fig. 57 - Courbes de polarisation anodique ( $\log i, E$ ) de la phase  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CoO}_{3-y}$  recuite à diverses températures.

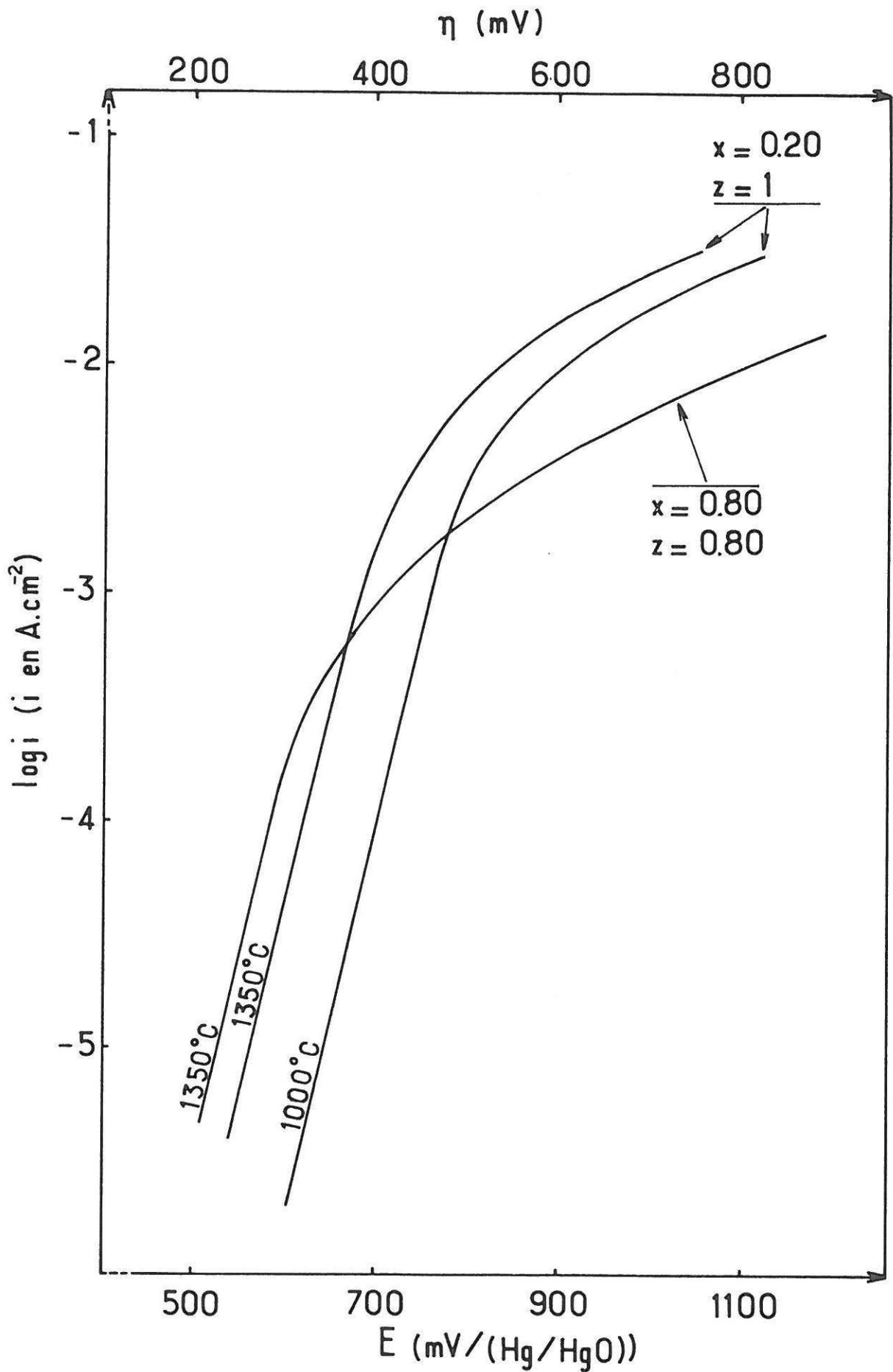


Fig. 58 - Courbes de polarisation anodique ( $\log i, E$ ) des phases  $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{CoO}_{3-y}$  et  $\text{La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_{3-y}$ , recuites à diverses températures.

TABLEAU XV

Résultats expérimentaux décrivant le comportement de Tafel des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-2z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  ( $z \neq 0$ ).

Formulation	Domaine de Tafel (mV)	$b_{\text{app}}$ (mV)	$i_0$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$b_{\text{ik}}^-$	$b_{\text{ik}}$ (mV)	Réf.
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.835}$	550 → 650	64	$2 \times 10^{-14}$	$\frac{RT}{F}$	58	CE TRAVAIL
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.826}$	575 → 725	79	$2.3 \times 10^{-13}$			
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.080}$	575 → 675	56	$6.9 \times 10^{-16}$			
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3.070}$	600 → 750	60	$1.4 \times 10^{-16}$			
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.60}\text{O}_{2.720}$	500 → 600	61	$2.8 \times 10^{-14}$			
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.60}\text{O}_{2.750}$	550 → 675	65	$1.2 \times 10^{-14}$			
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{3-y}$	550 → 700	65	$7.4 \times 10^{-9}$	$\frac{RT}{F}$	58	(36)
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3-y}$	550 → 700	65	$3 \times 10^{-9}$			(37)
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.60}\text{O}_{3-y}$	-	80	-			

TABLEAU XVIa

Résultats expérimentaux décrivant le comportement de Tafel dans la région des faibles potentiels, des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$  ;  $0,40 \leq x \leq 0,95$ ).

Formulation	Domaine de Tafel (mV)	$b_{\text{app}}$ (mV)	$i_0$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$b_{\text{ik}}^-$	$b_{\text{ik}}$ (mV)
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	600 → 670	95	$9 \times 10^{12}$	$\frac{RT}{F}$ ou $2\frac{RT}{F}$	58 ou 116
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	650 → 750	96	$1.2 \times 10^{11}$		
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	630 → 700	66	$4.4 \times 10^{13}$		
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.990}$	600 → 680	90	$2 \times 10^{11}$		
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	550 → 670	75	$1.2 \times 10^{12}$		

TABLEAU XVIb

Résultats expérimentaux décrivant le comportement de Tafel dans la région des potentiels élevés, des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$  ;  $0,40 \leq x \leq 0,95$ ).

Formulation	Domaine de Tafel (mV)	$b_{\text{app}}$ (mV)	$i_0$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$b_{\text{ik}}^-$	$b_{\text{ik}}$ (mV)
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	670 → 800	112	$10^{-10}$	$2\frac{RT}{F}$	116
$\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{FeO}_{2.980}$	750 → 800	110	$1.3 \times 10^{-9}$		
$\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.905}$	700 → 750	122	$3.2 \times 10^{-9}$		
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.890}$	680 → 720	121	$2 \times 10^{-9}$		
$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{FeO}_{2.815}$	675 → 720	132	$9.5 \times 10^{-9}$		

Pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  avec  $z \neq 0$  (tableau XV), la valeur de la pente de Tafel ( $b \approx 60$  mV) est proche de la valeur théorique,  $b_{th} = 2,303RT/F \approx 58$  mV.

Ce résultat est en parfait accord avec les travaux antérieurs réalisés par MATSUMOTO et al. sur ces phases (36,37) (cf. Fig. 59 et tableau XV). Dans ce cas, l'expression de la surtension est de la forme :

$$\eta = a' + \frac{RT}{F} \ln i \quad (b_{th} \approx 58 \text{ mV})$$

Cependant, l'examen du tableau XIV montre qu'aucune des étapes limitantes ne peut être retenue sans ambiguïté, même si la valeur expérimentale (60 mV) n'est pas très éloignée de 38 mV, valeur pour laquelle l'étape (B) serait limitante.

Dans le cas des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ), à potentiel élevé ( $E \geq 700$  mV) (tableau XVIb), la valeur de la pente de Tafel ( $b \approx 120$  mV) est en excellent accord avec la valeur théorique,  $b_{th} = 2,303RT/F \approx 116$  mV, caractéristique des étapes (A) et (B) (cf. tableau XIV) pour lesquelles

$$\eta = a' + \frac{2RT}{F} \ln i \quad (b_{th} \approx 116 \text{ mV})$$

A faible potentiel ( $E < 680$  mV), la valeur de la pente de Tafel, comprise entre 65 mV et 95 mV, ne permet pas de conclure de façon précise sur la nature de l'étape limitante.

#### VI.2.2 - Evolution de la densité de courant en fonction du pH

Dans le domaine de Tafel, l'évolution de  $\log i$  en fonction de  $\log [\text{OH}^-]$ , à potentiel constant  $E$  pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  est représentée à la figure 60. L'ensemble des résultats est résumé au tableau XVII.

Pour les cobaltites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $z=1$ ), la pente ( $\partial \log i / \partial \log [\text{OH}^-]$ ) de la droite est indépendante du potentiel imposé et est voisine de 2.

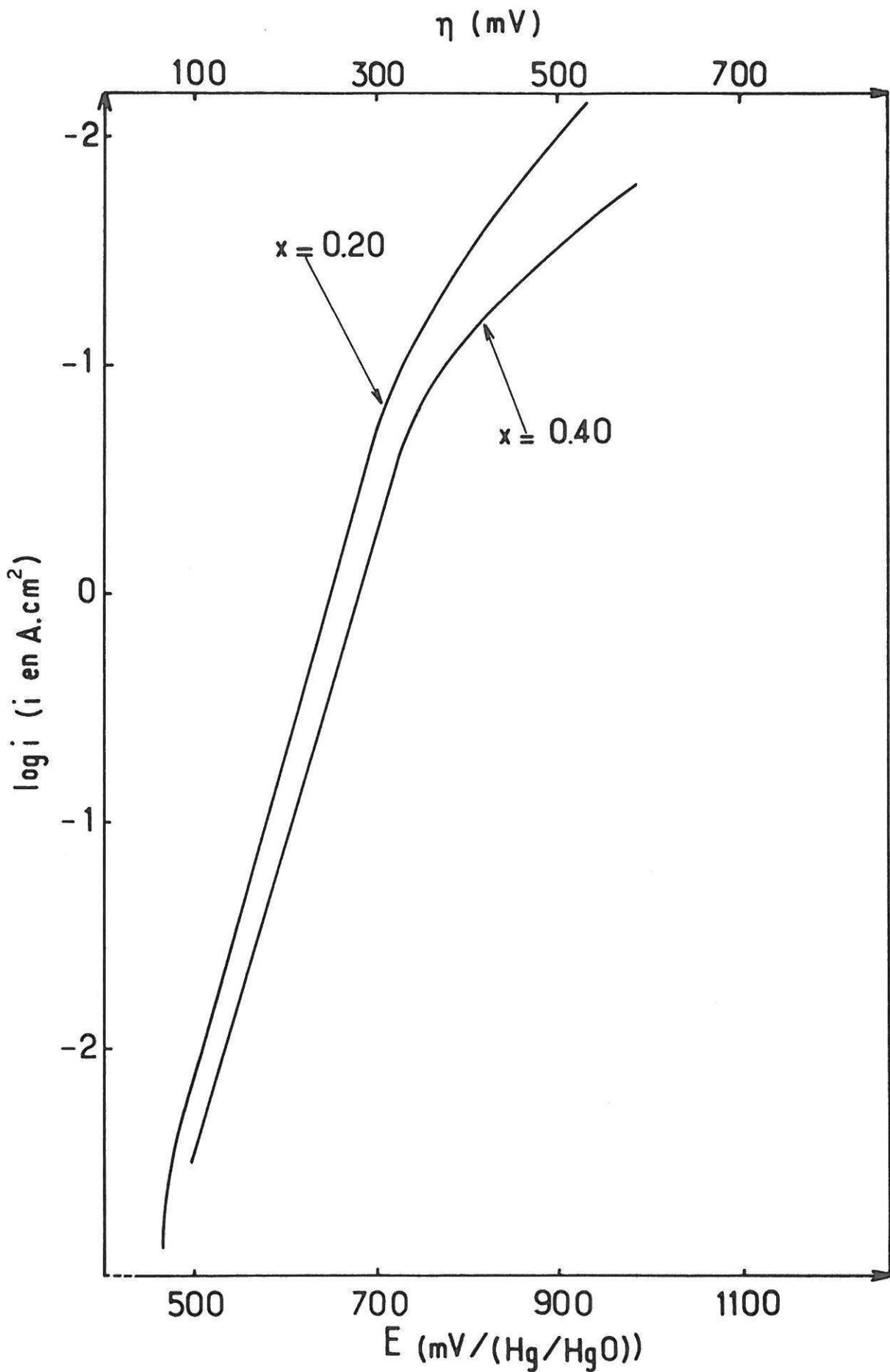


Fig. 59 - Courbes de polarisation anodique ( $\log i, E$ ) des phases  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$  ( $x=0,20;0,40$ ) décrites par MATSUMOTO et al. (37).

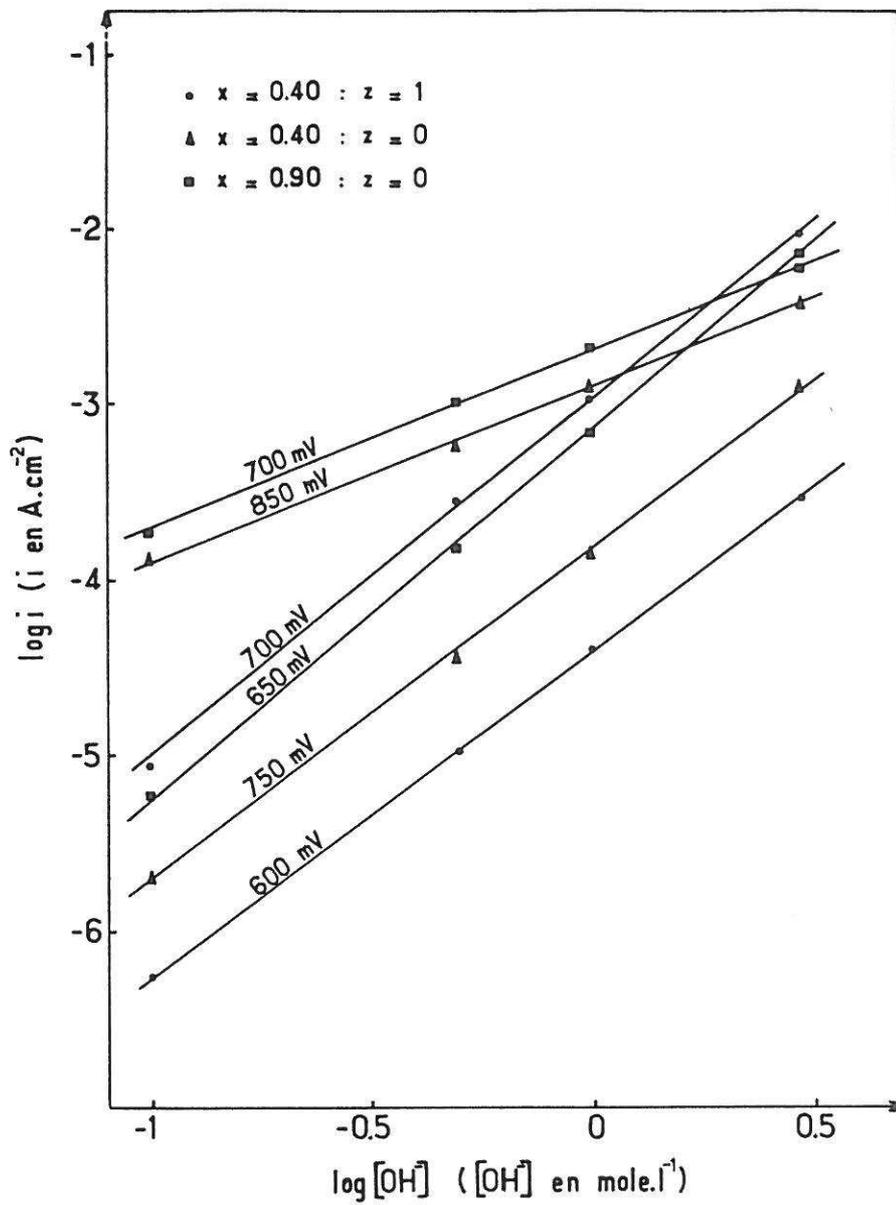


Fig. 60 - Evolution du  $\log i$ , à potentiel constant  $E$ , en fonction de  $\log [\text{OH}^-]$  pour diverses phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ .

TABLEAU XVII

Valeur de la pente de la droite  $\log i = f(\log [\text{OH}^-])$ , à potentiel constant, pour diverses phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  étudiées.

Formulation	E faible	E élevé
$\text{La}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{FeO}_{2.890}$	2.11	1.02
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_{3.000}$	1.89	0.97
$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{2.826}$	1.87	2.04

Pour les ferrates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ), il en est de même dans le domaine de Tafel aux faibles potentiels.

Dans le domaine de Tafel correspondant à des potentiels élevés, la pente de la droite est proche de 1.

### VI.2.3 - Etude de l'évolution du potentiel en fonction du pH

L'étude du potentiel en fonction de  $\log[\text{OH}^-]$  à intensité constante, dans le domaine de Tafel, permet de déterminer la valeur de la dérivée ( $\partial E/\partial \log[\text{OH}^-]$ ) paramètre supplémentaire pour le choix de l'étape limitante.

Sur la figure 61, sont représentées les droites  $E = f(\log[\text{OH}^-])$  à intensité constante relatives aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  pour diverses compositions. Quel que soit le matériau testé, la valeur expérimentale de la pente de la droite est proche de  $-2,303(2RT/F)$  ( $\approx 116 \text{ mV}$ ) et indépendante de l'intensité pour  $0,1 \leq I \leq 1 \text{ mA}$ .

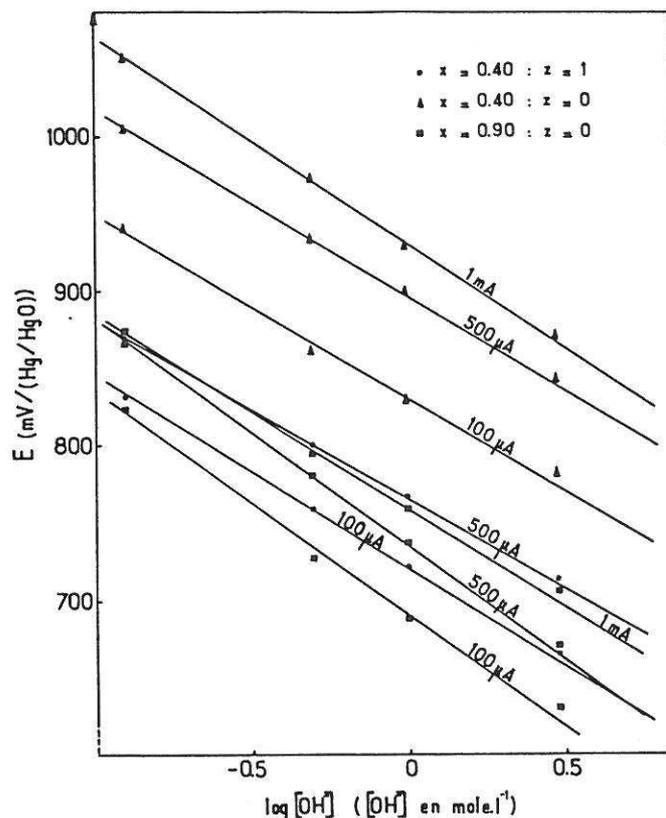


Fig. 61 - Evolution du potentiel E en fonction de  $\log[\text{OH}^-]$ , à intensité constante, pour diverses phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ .

### VI.2.4 - Conclusion

Les paramètres cinétiques déduits des résultats expérimentaux relatifs aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  sont reportés aux tableaux XVIII a et b en fonction du taux de substitution z du fer par le cobalt.

A ce stade de l'étude, il paraît impossible de conclure sur la nature de l'étape déterminante et ceci quel que soit le matériau étudié.

En effet, dans aucun des cas, la comparaison des paramètres cinétiques expérimentaux (tableaux XVIII a et b) avec les paramètres cinétiques théoriques (tableau XIV) issus d'une décomposition du mécanisme réactionnel en 3 étapes, (A), (B) et (C), ne permet un choix univoque.

TABLEAU XVIIIa

Paramètres cinétiques expérimentaux relatifs aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  dans le domaine des potentiels élevés.

Formulation	z	$b'_{exp}$	$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln(\text{OH})}\right]_E$	$\left[\frac{\delta E}{\delta \ln(\text{OH})}\right]_i$	Etude Expérimentale
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$	$z \neq 0$	$= \frac{RT}{F}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$	$z = 0$	$2 \frac{RT}{F}$	1	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}] \exp\left(\frac{F}{2RT}\eta\right)$

TABLEAU XVIIIb

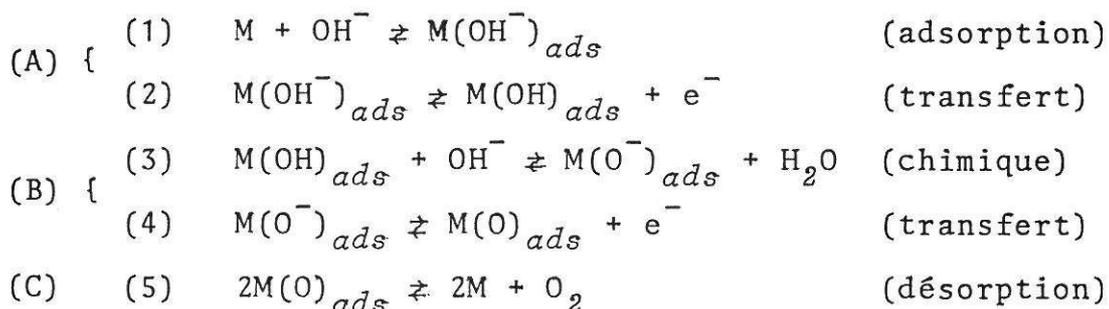
Paramètres cinétiques expérimentaux relatifs aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  dans le domaine des faibles potentiels.

Formulation	$b'_{exp}$	$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln(\text{OH})}\right]_E$	$\left[\frac{\delta E}{\delta \ln(\text{OH})}\right]_i$	Etude Expérimentale
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$	$= \frac{RT}{F}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$

## VI.3 - MECANISME REACTIONNEL A 5 ETAPES

### VI.3.1 - Etude générale du mécanisme réactionnel

Le mécanisme à 3 étapes ((A),(B),(C)) ne différenciait pas les étapes de transfert électronique de celles d'adsorption (A) ou de celles de réaction chimique (B); notre but étant d'affiner le mécanisme réactionnel de dégagement de l'oxygène, et compte tenu des résultats expérimentaux, nous proposons une décomposition en 5 étapes élémentaires comme suit:



Cette décomposition est directement issue de celle à 3 étapes et a le mérite de ne prendre chaque fois en compte qu'un seul type de réaction ((1)-adsorption;(2)-transfert;(3)-chimique;(4)-transfert;(5)-désorption), il sera, dans ce cas, plus facile de déterminer les facteurs influençant la réaction globale après calcul des paramètres cinétiques.

Dans tout ce qui suit, l'indice (*j*) sera relatif à la *j*ème réaction décrite dans le sens direct, l'indice (-*j*) au sens indirect.

Rappelons que :

*v* représente la vitesse de réaction

*K* la constante vraie de la vitesse

*k* la constante apparente de la vitesse

*n* le nombre de charge

[*X*] l'activité de l'espèce électroactive *X*

*η* la surtension

*α* et *β* les coefficients de transfert liés par la relation  $\alpha + \beta = 1$  (61).

*R*, *T* et *F* ont leur signification habituelle.

Dans l'hypothèse de l'isotherme d'adsorption de LANGMUIR (64,65), les taux de recouvrement  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$  et  $\theta'''$  des espèces électroactives respectivement  $M(OH^-)_{ads}$ ,  $M(OH)_{ads}$ ,  $M(O^-)_{ads}$  et  $M(O)_{ads}$  sont proportionnels à leur activité (ou à leur concentration dans le cas de milieux dilués).

Dans ces conditions, les vitesses de réaction des diverses étapes s'écrivent (cf. Chap. I) :

pour la réaction (1),

$$v_1 = K_1 [M] [OH^-] \quad [M] \propto k'_1 (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''')$$

l'expression de  $v_1$  devient

$$v_1 = k_1 [OH^-] (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''')$$

où  $k_1$  représente la constante de vitesse apparente,

de même  $v_{-1} = k_{-1} \theta$

pour la réaction (2),

$$v_2 = K_2 [M(OH^-)_{ads}] \exp \left( \frac{\alpha_2 n F}{RT} \eta \right) = k_2 \theta \exp \left( \frac{\alpha_2 n F}{RT} \eta \right)$$

$$\begin{aligned} v_{-2} &= K_{-2} [M(OH)_{ads}] \exp \left( - \frac{\beta_2 n F}{RT} \eta \right) = \\ &= k_{-2} \theta' \exp \left( - \frac{\beta_2 n F}{RT} \eta \right) \end{aligned}$$

pour la réaction (3),  $v_3$  et  $v_{-3}$  s'écrivent :

$$v_3 = K_3 [OH^-] [M(OH)_{ads}] = k_3 \theta' [OH^-]$$

$$v_{-3} = K_{-3} [M(O^-)_{ads}] [H_2O] = k_{-3} \theta''$$

pour la réaction (4),

$$v_4 = K_4 [M(O^-)_{ads}] \exp \left( \frac{\alpha_4 nF}{RT} \eta \right) = k_4 \theta'' \exp \left( \frac{\alpha_4 nF}{RT} \eta \right)$$

$$\begin{aligned} v_{-4} &= K_{-4} [M(O)_{ads}] \exp \left( - \frac{\beta_4 nF}{RT} \eta \right) = \\ &= k_{-4} \theta''' \exp \left( - \frac{\beta_4 nF}{RT} \eta \right) \end{aligned}$$

et enfin pour la réaction (5),

$$v_5 = K_5 [M(O)_{ads}]^2 = k_5 \theta'''^2$$

$$v_{-5} = K_{-5} [M]^2 [O_2] = k_{-5} (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''')^2 p_{O_2}$$

Dans l'état stationnaire on peut écrire :

$$\forall j \in [1, 5] \quad v = v_j - v_{-j}$$

v étant la vitesse de la réaction globale.

La résolution théorique de ce système d'équations conduit à une expression de la vitesse réactionnelle globale v complexe et peu significative de la réalité ; elle est définie à partir de la relation,

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{w_1} + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\prod_{j=1}^m (w_{-j})}{\prod_{j=1}^{m+1} (w_j)} \right) \quad (m = 5) \quad \text{VI.1}$$

dans laquelle  $w_j$  et  $w_{-j}$  représentent l'expression réduite des vitesses  $v_j$  et  $v_{-j}$  de la jème réaction (cf. Annexe 2) (120, 124, 125).

Dans tout mécanisme comportant une succession d'étapes réactionnelles, il existe toujours une étape plus lente que les autres. La vitesse de cette étape conditionne alors la vitesse globale du processus.

Généralement, des hypothèses décrivant cette étape déterminante permettent d'établir une expression simple de la vitesse.

Dans ce qui suit, on se propose de déterminer l'expression de la vitesse en supposant que la jème réaction constitue l'étape lente du mécanisme réactionnel.

Cette expression permettra alors de définir des caractéristiques simples telles que le courant d'échange  $i_0$ , la valeur de la pente de Tafel  $b$ , l'influence de l'activité de l'espèce électroactive  $\text{OH}^-$ ... pouvant être reliées aux résultats expérimentaux et confirmer non seulement l'hypothèse de départ mais aussi le mécanisme réactionnel postulé.

Les tableaux A.5.1 à A.5.5, reportés à l'annexe 5, précisent pour chaque étape déterminante considérée les hypothèses de départ et l'expression des  $w_j$ , obtenues au moyen de celles des  $v_j$  (cf. Annexe 3). A partir de ces données, la résolution dans chacun des cas de l'équation (VI.1) conduit à l'expression de la vitesse globale du mécanisme réactionnel (cf. Annexe 4).

Pour des conditions particulières de surtension ( $\eta$  faible ou  $\eta$  élevée), cette relation peut être simplifiée. A partir de l'expression  $i = v/nF$ , la surtension peut se mettre sous la forme :

$$\eta = a + b \ln i$$

caractéristique d'un comportement de Tafel pour lequel

$$a = - \frac{R T}{\alpha n F} \ln i_0$$

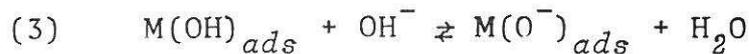
$$b = \frac{R T}{\alpha n F}$$

Les divers paramètres, à savoir : la pente de Tafel  $b$ , le courant d'échange  $i_0$ , les rapports  $(\partial \ln i / \partial \ln [\text{OH}^-])_\eta$  et  $(\partial \eta / \partial \ln [\text{OH}^-])_i$ , ont été consignés aux tableaux XIX ( $\eta$  faible) et XX ( $\eta$  élevée).

### VI.3.2 - Discussion

La comparaison des tableaux XVIII a et XVIII b, relatifs aux résultats expérimentaux des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  avec les tableaux XIX et XX, décrivant les paramètres cinétiques pour la décomposition du mécanisme en 5 étapes élémentaires, permet de conclure que :

- pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  ( $z \neq 0$ ), l'étape limitante du mécanisme réactionnel est sans ambiguïté l'étape (3) qui correspond à une étape purement chimique de déprotonation :



et ceci quel que soit le domaine de potentiel pour lequel on observe un comportement de Tafel.

L'expression de la surtension dans ce cas s'écrit:

$$\eta = - \frac{RT}{F} \ln nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{F} \ln i$$

Ceci corrobore des travaux récents de MATSUMOTO et al. relatifs aux perovskites stoechiométriques  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_3$  (36,37).

- pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $z=0$ ), les résultats expérimentaux, dans le domaine de Tafel correspondant à des faibles potentiels, montrent que l'étape (3) est également l'étape limitante.

En revanche, pour les potentiels élevés, si la pente des droites de Tafel laisse supposer que soit l'étape (2) soit l'étape (4), toutes deux étapes de transfert électronique, est limitante, il n'en est pas de même des études en fonction du pH qui ne confirme pas ce résultat.

En effet, l'évolution linéaire de  $\ln i$  en fonction du pH conduit à une pente  $(\partial \ln i / \partial \ln [\text{OH}^-])_{\eta}$  égale à 1, alors que:

- pour l'étape (2), l'expression, à potentiel constant de la densité de courant est une fonction hyperbolique de la concentration en ions  $\text{OH}^-$ .

TABLEAU XIX

Détermination des divers paramètres caractéristiques d'un comportement de Tafel à partir de la relation  $i = f(\eta, [\text{OH}^-])$  dans le cas des faibles surtensions.

ETAPE DETERMINANTE	$i = f(\eta, [\text{OH}^-])$	$\eta = f'(i, [\text{OH}^-])$
ETAPE (1) $M + \text{OH}^- \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ads.}}$	$nF k_1 [\text{OH}^-]$	$V \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (2) $M(\text{OH})_{\text{ads.}} \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ox.}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_2 F} \ln nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i$
ETAPE (3) $M(\text{OH})_{\text{ox.}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ox.}} + \text{H}_2\text{O}$	$nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{F} \ln nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{F} \ln i$
ETAPE (4) $M(\text{O})_{\text{ox.}} \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ox.}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{(1+\alpha_1)F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{(1+\alpha_1)F} \ln nF \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{(1+\alpha_1)F} \ln i$
ETAPE (5) $2 M(\text{O})_{\text{ox.}} \rightleftharpoons 2M + \text{O}_2$	$nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4 \exp\left(\frac{4F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{4F} \ln nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4 + \frac{RT}{4F} \ln i$

ETAPE DETERMINANTE	$\left[ \frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]} \right]_{\eta}$	$\left[ \frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]} \right]_i$	$b' = \left[ \frac{\delta \eta}{\delta \ln i} \right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_j = 1/2$	b (mV)	$i_0$ (A.m <sup>-2</sup> )
ETAPE (1) $M + \text{OH}^- \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ads.}}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (2) $M(\text{OH})_{\text{ads.}} \rightleftharpoons M(\text{OH})_{\text{ox.}} + e^-$	-	-	$\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2}$
ETAPE (3) $M(\text{OH})_{\text{ox.}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ox.}} + \text{H}_2\text{O}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	58	$nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2$
ETAPE (4) $M(\text{O})_{\text{ox.}} \rightleftharpoons M(\text{O})_{\text{ox.}} + e^-$	2	$-\frac{2RT}{(1+\alpha_1)F}$	$\frac{RT}{(1+\alpha_1)F}$	$\frac{2RT}{3F}$	38	$nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2$
ETAPE (5) $2 M(\text{O})_{\text{ox.}} \rightleftharpoons 2M + \text{O}_2$	4	$-\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{4F}$	$\frac{RT}{4F}$	145	$nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4$

TABLEAU XX

Détermination des divers paramètres caractéristiques d'un comportement de Tafel à partir de la relation  $i = f(\eta, [\text{OH}^-])$  dans le cas des surtensions élevées.

ETAPE DETERMINANTE	$i = f(\eta, [\text{OH}^-])$	$\eta = f(i, [\text{OH}^-])$
ETAPE (1) $M + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(OH)}_{\text{ads.}}$	$nF k_1 [\text{OH}^-]$	$V \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (2) $\text{M(OH)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons \text{M(OH)}_{\text{ads.}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_2 F} \ln nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i$
ETAPE (3) $\text{M(OH)}_{\text{ads.}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(O)}_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O}$	$nF k_3 [\text{OH}^-]$	$V \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (4) $\text{M(O)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons \text{M(O)}_{\text{ads.}} + e^-$	$nF k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_4 F} \ln nF k_4 + \frac{RT}{\alpha_4 F} \ln i$
ETAPE (5) $2 \text{M(O)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	$k_5$	$V \eta \quad i = \text{cte}$

ETAPE DETERMINANTE	$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_{\eta}$	$\left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_i$	$b' = \left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln i}\right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_j = 1/2$	b (mV)	$i_0 \text{ (A.m}^{-2}\text{)}$
ETAPE (1) $M + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(OH)}_{\text{ads.}}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (2) $\text{M(OH)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons \text{M(OH)}_{\text{ads.}} + e^-$	-	-	$\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]}$
ETAPE (3) $\text{M(OH)}_{\text{ads.}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(O)}_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (4) $\text{M(O)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons \text{M(O)}_{\text{ads.}} + e^-$	0	0	$\frac{RT}{\alpha_4 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF k_4$
ETAPE (5) $2 \text{M(O)}_{\text{ads.}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	0	-	-	-	-	-

- et pour l'étape (4), la densité de courant à potentiel élevé devient indépendante du pH.

Dans ces conditions pour les ferrates, à potentiels élevés, il semble difficile de lever l'indétermination concernant l'étape limitante. C'est à dire de choisir entre les étapes (2) ou (4).

Néanmoins, on peut d'ores et déjà raisonnablement rejeter l'étape (4) dans la mesure où expérimentalement, l'évolution de  $\log i = f(\log [\text{OH}^-])$  est linéaire avec une pente voisine de 1. Un doute ne subsiste donc que sur l'étape (2).

L'expression de  $i = f(\eta, [\text{OH}^-])$ , dans le cas de l'étape (2) (tableau XX), ne permet pas d'accéder simplement à la valeur  $(\partial \log i / \partial \log [\text{OH}^-])$  sans quelque hypothèse supplémentaire.

Dans les études des mécanismes réactionnels relatifs au dégagement de l'oxygène, aussi bien le mécanisme à 3 étapes de BOCKRIS (18) que celui à 4 étapes proposé par KRASIL'SHCHIKOV (130) ou MATSUMOTO (36) considèrent que l'adsorption des espèces  $\text{OH}^-$  conduit directement, lors de la première étape, à l'espèce adsorbée  $(\text{OH})_{ads}$  avec simultanément le transfert d'un électron. Ceci suppose simplement que le temps de vie de l'espèce  $(\text{OH}^-)_{ads}$  est quasiment nul, soit encore que le taux de recouvrement de cette espèce est voisin de zéro.

Notre décomposition, en revanche, suppose l'existence d'espèces adsorbées  $(\text{OH}^-)_{ads}$  avec un taux de recouvrement  $\theta$ , et on peut raisonnablement penser, alors, que  $\theta$  est petit. Cette hypothèse permet de considérer que :

$$\frac{k_{-1}}{k_1 [\text{OH}^-]} = \frac{1-\theta}{\theta} \gg 1 \quad (v_{-1} = v_1)$$

De ce fait, les expressions de la densité de courant et de la surtension peuvent se mettre sous la forme :

$$i = nF \frac{k_1 k_2}{k_1} [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$$

et

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha_2 F} \ln nF \frac{k_1 k_2}{k_1} [\text{OH}^-] + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i$$

On en déduit alors les paramètres cinétiques relatifs à l'étape (2), rassemblés au tableau XXI ci-dessous.

TABLEAU XXI

$\left[ \frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]} \right]_{\eta}$	$\left[ \frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]} \right]_i$	$b' = \left[ \frac{\delta \eta}{\delta \ln i} \right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_j = 1/2$	b (mV)	$i_0 \text{ (A m}^{-2}\text{)}$
1	$-\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF \frac{k_1 k_2}{k_1} [\text{OH}^-]$

La comparaison avec les résultats expérimentaux (cf. tableau XVIIIa) fait apparaître que, dans l'hypothèse où  $\theta$  est petit, pour les ferrates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , à potentiels élevés, l'étape (2) du mécanisme est l'étape limitante.

### VI.3.3 - Conclusion

Les tableaux XXII et XXIII résument l'ensemble de nos conclusions. Il apparaît que pour les matériaux étudiés, l'étape limitante du moins aux faibles surtensions, est l'étape (3) correspondant à une réaction de déprotonation .

Ceci confirme des travaux de KRASIL'SHCHIKOV (130) relatifs aux oxydes de cobalt et de MATSUMOTO et VAN BUREN sur les cobaltites de structure perovskite (36,43) qui avaient proposé un mécanisme à 4 étapes déduit du mécanisme à 3 étapes de BOCKRIS qui ne permettait pas de conclure dans ces cas là.

La décomposition du mécanisme en 5 étapes a permis en outre d'expliquer le comportement des ferrates à fort potentiel et d'en déduire que l'étape (2) de transfert électronique était l'étape déterminante.

Jusqu'à ce stade du travail, l'étude du mécanisme réactionnel a pris en compte uniquement l'aspect cinétique des réactions. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons plus spécialement à l'aspect thermodynamique en tentant de corréler les propriétés physico-chimiques aux propriétés électrocatalytiques des matériaux étudiés.

TABLEAU XXII

Etape déterminante relative aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  dans le domaine des faibles potentiels.

Formulation	$b_{\text{exp.}}$	$\left[ \frac{\delta \ln i}{\delta \ln(\text{OH})} \right]_E$	$\left[ \frac{\delta E}{\delta \ln(\text{OH})} \right]_i$	Etude Expérimentale	Etude Théorique	Etape Déterminante
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$	$\approx \frac{RT}{F}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$	$i = nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} [\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$	$\text{M}(\text{OH}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O}$ (3)

TABLEAU XXIII

Etape déterminante relative aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$  dans le domaine des potentiels élevés.

Formulation	Z	$b_{\text{exp.}}$	$\left[ \frac{\delta \ln i}{\delta \ln(\text{OH})} \right]_E$	$\left[ \frac{\delta E}{\delta \ln(\text{OH})} \right]_i$	Etude Expérimentale	Etude Théorique	Etape Déterminante
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$	$z \neq 0$	$\approx \frac{RT}{F}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$	$i = nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} [\text{OH}]^2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)$	$\text{M}(\text{OH}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O}$ (3)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$	$z = 0$	$2 \frac{RT}{F}$	1	$-2 \frac{RT}{F}$	$i = nFK[\text{OH}] \exp\left(\frac{F}{2RT}\eta\right)$	$i = nF \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{OH}] \exp\left(\frac{F}{2RT}\eta\right)$ *	$\text{M}(\text{OH})_{\text{ads.}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{ads.}} + e^-$ (2)

\* Dans l'hypothèse, où  $\theta$  est faible.

## VI.4 - CORRELATIONS AUX PROPRIETES PHYSICOCHEMISTIQUES

Dans la suite de ce travail, on se limitera à l'étude des mécanismes réactionnels relatifs aux ferrates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-\tau}^{\text{3+}}\text{Fe}_{\tau}^{\text{4+}}\text{O}_{3-y}$  ( $z=0$ ) pour lesquels une étude plus détaillée des phénomènes de non-stoechiométrie et des propriétés physicochimiques a été effectuée en fonction des paramètres  $x$  (taux de substitution du lanthane par le strontium),  $\tau$  (taux de  $\text{Fe}^{\text{4+}}$ ) et  $y$  (taux de non-stoechiométrie) (cf. Chap.III) (89,102).

### VI.4.1 - Décomposition du mécanisme réactionnel : site actif

Jusqu'à ce point du travail, aucune considération particulière n'avait été formulée sur la nature du site actif M, intervenant dans le mécanisme à 5 étapes décrit ci-dessus.

Or, pour le type de matériau étudié (perovskites non-stoechiométriques à valences mixtes), sur la base de travaux antérieurs (33 à 44), il est raisonnable de penser que le site actif M est représenté par le métal de transition au degré d'oxydation  $n+$  occupant en surface un site de coordinence  $[m]$ .

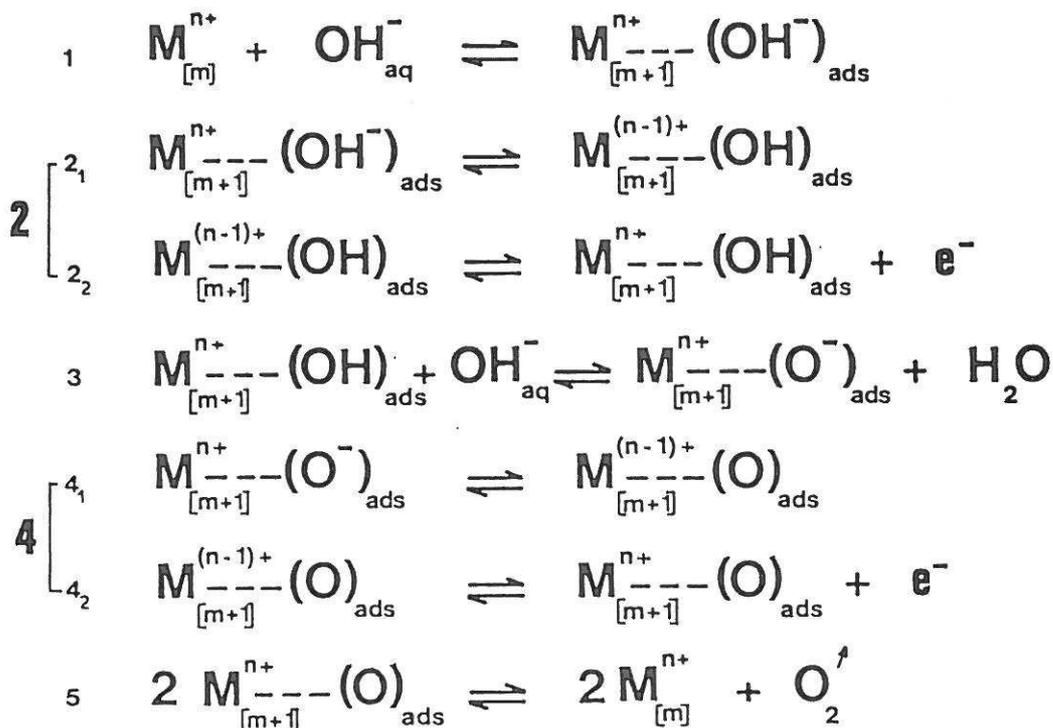
Dans ces conditions, l'analyse du mécanisme réactionnel à 5 étapes peut être affinée et conduire à un mécanisme à 7 étapes, faisant intervenir à la fois les degrés d'oxydation du cation et sa coordinence en surface.

Ce mécanisme est reporté au tableau XXIV.

L'étape (1) est une étape d'adsorption de l'espèce  $\text{OH}^-$  sur le site actif  $\text{M}^{n+}$  en coordinence  $[m]$ . De cette adsorption résulte une augmentation du nombre de coordination, qui passe de  $[m]$  à  $[m+1]$ . Cette étape correspond à l'étape (1) du mécanisme à 5 étapes.

TABLEAU XXIV

Décomposition du mécanisme réactionnel de dégagement de l'oxygène : mécanisme à 7 étapes.



L'étape (2<sub>1</sub>) est une réaction de transfert électronique, réalisée en surface, entre l'oxygène du groupement (OH<sup>-</sup>)<sub>ads</sub> et le cation M<sup>n+</sup>. Cela se traduit par une diminution du degré d'oxydation du cation de n+ à (n-1)+.

Le cation ainsi réduit, en surface, s'oxyde lors de la réaction de transfert électronique entre le coeur du matériau et sa surface : c'est l'étape (2<sub>2</sub>). Le coeur du matériau joue le rôle de pompe à électrons, permettant ainsi de régénérer le degré d'oxydation n+.

Le bilan des étapes (2<sub>1</sub>) et (2<sub>2</sub>) est identique à l'étape (2) du mécanisme à 5 étapes ; réaction de transfert électronique conduisant à une réaction d'oxydoréduction en surface, faisant intervenir les couples  $M^{n+}/M^{(n-1)+}$  et  $OH/OH^-$ .

L'étape (3) est une étape purement chimique ne changeant ni la charge du cation, ni sa coordinence en surface.

La description des étapes (4<sub>1</sub>) et (4<sub>2</sub>) est identique à celle des étapes (2<sub>1</sub>) et (2<sub>2</sub>) pour lesquelles les espèces adsorbées sont cette fois  $(O^-)_{ads}$  et  $(O)_{ads}$ . Le bilan des étapes (4<sub>1</sub>) et (4<sub>2</sub>) représente la réaction (4) du mécanisme à cinq étapes.

L'étape (5) conduit au dégagement de l'oxygène moléculaire  $O_2$ . Cette étape s'accompagne d'un abaissement de la coordinence du cation  $M^{n+}$  de  $[m+1]$  à  $[m]$ .

Ce mécanisme impose donc deux conditions importantes :

- la première est que le matériau comporte un cation à l'état de valences mixtes, faisant intervenir un couple d'oxydo-réduction  $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ .
- la deuxième que le cation  $M^{n+}$  soit susceptible d'adopter la coordinence  $[m]$  ou  $[m+1]$  et le cation  $M^{(n-1)+}$  la coordinence  $[m+1]$ .

Ces considérations constituaient des critères de choix de nos matériaux  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ , perovskites non-stoechiométriques à valences mixtes pour lesquels les deux conditions sont satisfaites, à savoir, l'existence au sein de ces phases du couple oxydoréducteur  $Fe^{4+}/Fe^{3+}$  ( $n=4$ ) et de trois coordinences du fer :

- coordinence [6] → symétrie  $O_h$
- coordinence [5] → symétrie  $C_{4v}$
- coordinence [4] → symétrie  $T_d$

Ce dernier point a été largement discuté dans des travaux antérieurs au laboratoire (77,126,127).

A partir de ces hypothèses, plusieurs solutions s'avèrent possibles pour le choix du site actif ( $Fe^{4+}$  ou  $Fe^{3+}$ )

et de son type de symétrie ( $O_h, C_{4v}$  ou  $T_d$ ).

Il a été reporté à la figure 62 l'activité électrocatalytique (densité de courant  $i_g$  à potentiel constant) en fonction du taux de  $Fe^{4+}$  ( $\tau$ ). Il apparaît sans aucun doute que l'activité augmente avec le taux de  $Fe^{4+}$  et de ce fait, diminue avec celui de  $Fe^{3+}$ .

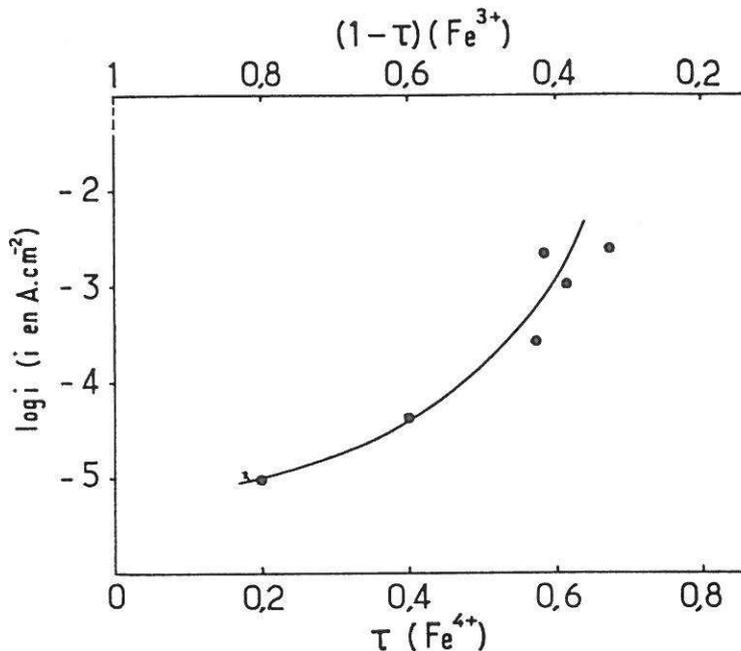


Fig. 62 - Evolution de l'activité électrocatalytique en fonction du taux  $\tau$  de  $Fe^{4+}$  ( $\log i$ ,  $i$  densité de courant déterminée à partir de  $S_g$ , à potentiel constant ( $E=700$  mV)).

De plus, il est difficile d'envisager le  $Fe^{3+}$  comme site actif qui entrainerait nécessairement, pour le mécanisme décrit ci-dessus, la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Ceci est peu probable étant donné le domaine de potentiels étudiés ( $0 \rightarrow 1000$  mV) et la coexistence inusuelle de trois degrés d'oxydation du fer au sein d'une même phase.

Ces considérations nous ont amenés à conclure que le  $Fe^{4+}$  jouait le rôle de site actif.

Par ailleurs, des travaux antérieurs par spectroscopie Mössbauer, ont montré l'existence de diverses coordinences du fer au sein des phases de type perovskite non-stoechiométrique (77,126,127).

Pour les phases contenant uniquement du  $\text{Fe}^{3+}$ , telles que les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ , le fer occupe presque exclusivement des sites de coordinences [6] ou [4].

A titre d'exemple pour  $x = 0,40$  la répartition des sites est la suivante ( $\approx +2\%$ ) :

- 82% de site de coordinence [6]
- 18% de site de coordinence [4]

Le nombre de sites 5 est, dans ce cas, très faible.

En revanche, dans les phases oxydées contenant simultanément du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Fe}^{4+}$ , la microstructure observée par microscopie électronique révèle l'existence de micro-domaines et un accroissement du nombre de sites de coordinence [5] (127).

De plus, ce phénomène semble être exacerbé lorsque l'on remplace le calcium par le strontium (102).

Dans ce cas, on peut raisonnablement penser que le fer trivalent occupe les sites de coordinence [6] ou [4] ( $O_h$  ou  $T_d$ ) et le fer tétravalent préférentiellement les sites de coordinence [5] ( $C_{4v}$ ) et partiellement les sites de coordinence [6].

Par ailleurs, les travaux récents relatifs à l'activité électrocatalytique de  $\text{SrTiO}_3$  ont montré que le plan de chimisorption le plus probable était le plan (100) contenant le métal de transition en coordinence [5] (128,129).

Une représentation schématique de la structure interne du matériau et de sa surface est donnée à la figure 63, faisant apparaître les divers sites de coordinence du fer et plus particulièrement la coordinence [5] en surface.

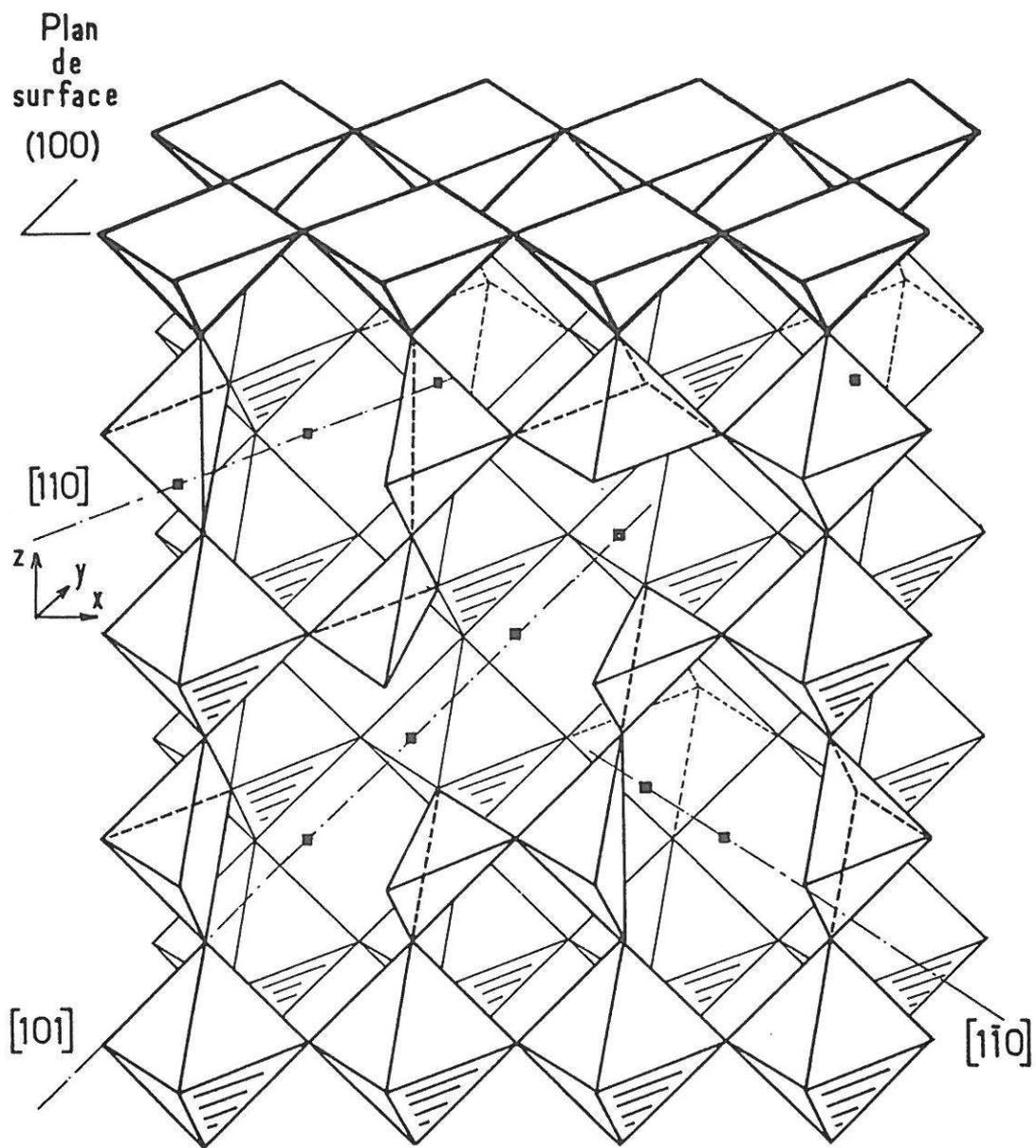


Fig. 63 - Représentation schématique de la structure, de coeur et de surface, des phases de type perovskite non-stoechiométriques à valences mixtes,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ .

Des études récentes sur la stabilisation d'une configuration électronique à spin fort du fer tétravalent au sein d'un réseau oxygène, ont montré qu'une distorsion suivant l'axe z stabilisait fortement le Fe à l'état de spin fort.

L'absence d'un oxygène conduisant au passage d'une symétrie  $O_h$  à  $C_{4v}$  a un effet analogue. L'éclatement des orbitales et la stabilisation du  $Fe^{4+}$  dans la configuration spin fort sont représentés à la figure 64.

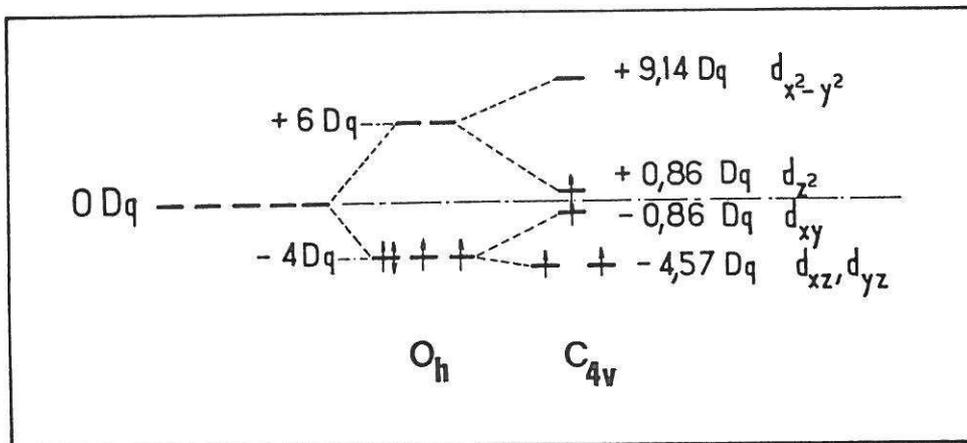
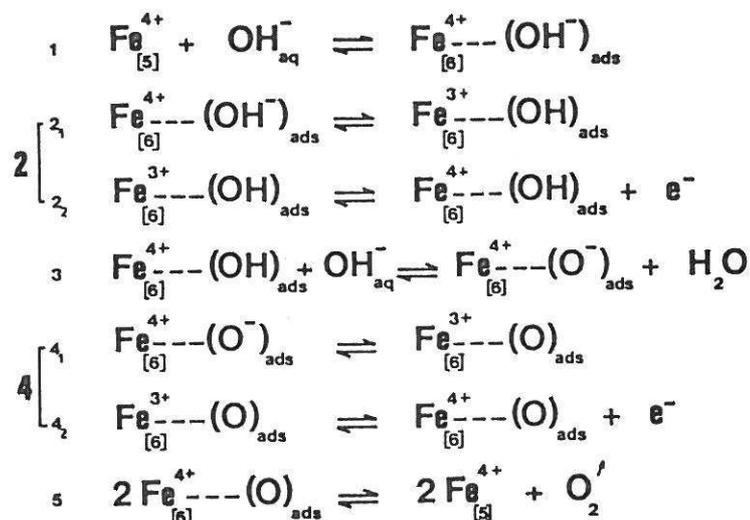


Fig. 64 - Eclatement des orbitales et stabilisation du  $Fe^{4+}$  par le champ cristallin, dans la configuration de spin fort, en symétrie  $C_{4v}$ .

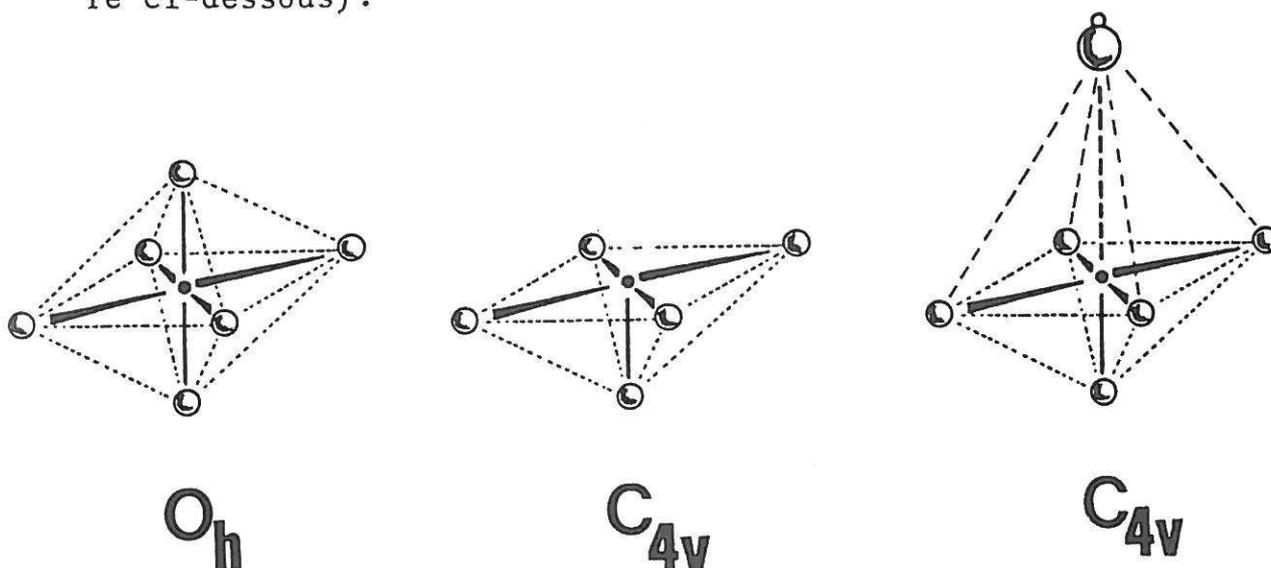
On peut donc penser que dans ces matériaux, le  $Fe^{4+}$  en surface est préférentiellement à l'état de spin fort, alors, que dans le coeur, comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent, il est plutôt à l'état de spin faible.

En conclusion, le site actif M du mécanisme décrit précédemment apparaît être le  $Fe^{4+}$  à l'état de spin fort en site de coordinence 5 de symétrie  $C_{4v}$  en surface.

Dans ces conditions, le mécanisme de la réaction de dégagement de l'oxygène relatif aux ferrates de lanthane et de strontium peut s'écrire :



dans lequel les sites de coordinence [5] ont une symétrie  $C_{4v}$  et les sites de coordinence [6] une symétrie  $O_h$  très légèrement distordue du fait de la présence d'une liaison M-espèce adsorbée, non équivalente à une liaison M—O du réseau, qui conduit, en toute rigueur, également à une symétrie  $C_{4v}$  (figure ci-dessous).



VI.4.2 - Evaluation des enthalpies  $\Delta H_i$  des étapes limitantes

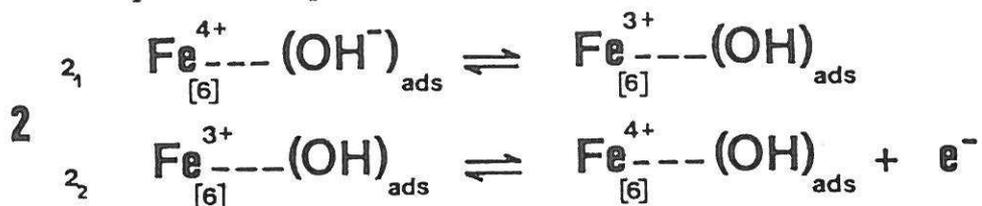
Les calculs et les résultats expérimentaux de cinétique électrochimique ont permis de déterminer pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , deux domaines de potentiel pour lesquels un comportement de Tafel a conduit à déterminer les étapes limitantes (cf. tableaux XXII et XXIII).

C'est ainsi, que tenant compte des considérations décrites ci-dessus, celles-ci s'écrivent :

- pour de faibles potentiels,



- et pour des potentiels élevés,



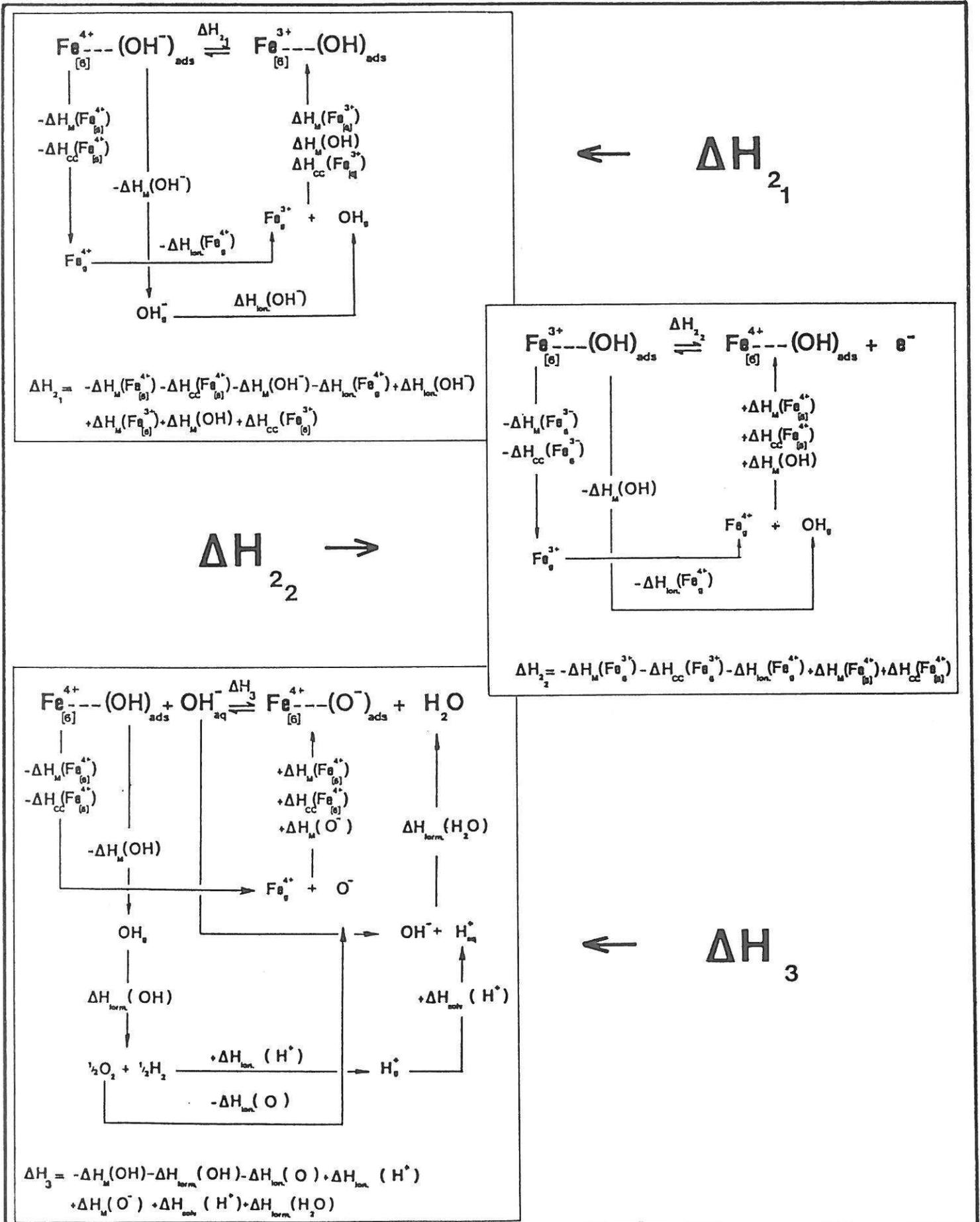
L'utilisation d'un cycle de BORN-HABER correspondant à ces réactions permet d'évaluer leur enthalpie  $\Delta H_i$  (cf. tableau XXV).

A titre d'exemple, pour l'étape (2<sub>1</sub>), caractéristique d'une réaction classique d'oxydoréduction utilisant les couples  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{OH}/\text{OH}^-$ , l'enthalpie  $\Delta H_2$  est égale à la somme des variations de l'énergie de Madelung ( $\Delta H_M$ ) du fer et des espèces adsorbées, du potentiel d'ionisation de l'espèce  $\text{OH}^-$  ( $\Delta H_{ion}$ ), de l'affinité électronique de  $\text{Fe}^{4+}$  ( $-\Delta H_{ion}$ ) et de la variation de l'énergie de stabilisation du fer par le champ cristallin ( $\Delta H_{cc}$ ).

Un raisonnement analogue, faisant intervenir les diverses énergies de Madelung, d'ionisation, d'affinité électronique, de formation, de solvatation, de stabilisation du fer par le champ cristallin des espèces correspondantes, conduit à l'évaluation des enthalpies  $\Delta H_i$  pour chaque réaction.

TABLEAU XXV

Description des cycles de BORN-HABER, évaluation des enthalpies  $\Delta H_i$ , dans le cas des étapes limitantes.



Le tableau XXVI résume cette étude.

Ce calcul permet d'une part de corroborer les résultats antérieurs, à savoir que les étapes déterminantes (2) et (3) sont les étapes pour lesquelles  $\Delta H_i$  est positive. Ceci permet en outre de préciser que l'étape (2<sub>2</sub>), caractéristique de l'oxydation de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{4+}$  et dépendante de la conductivité électronique du matériau, est la réaction limitante.

TABEAU XXVI

Ordre de grandeur des enthalpies  $\Delta H_i$ , dans le cas des étapes limitantes.

ième étape	$\Delta H_i$ (eV)	$\sum \Delta H_i$ (eV)
2 <sub>1</sub>	- 5,6	(2) + 2,7
2 <sub>2</sub>	+ 8,3	
3	+ 4,6	(3) + 4,6

#### VI.4.3 - Paramètres physicochimiques influençant la vitesse des étapes limitantes

Nous tenterons, dans la suite de ce mémoire, de dégager des facteurs permettant d'augmenter la vitesse des étapes limitantes c'est à dire de minimiser leur enthalpie  $\Delta H_i$ .

Dans le calcul des enthalpies des étapes limitantes intervenait d'une part des énergies intrinsèques des cations ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) et des espèces ( $OH^-$ ,  $OH$ ) à l'état gazeux ( $\Delta H_{ion}$ ,  $\Delta H_{solu}$ , etc.) et d'autre part des énergies liées à l'environnement du fer et des espèces adsorbées pour une structure considérée ( $\Delta H_M$ ,  $\Delta H_{oc}$ ...).

En conséquence une variation de composition chimique au sein d'un système de phases telles  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ , affecte uniquement le deuxième type d'énergies.

VI.4.3.1 - Paramètres influençant l'énergie de Madelung ( $\Delta H_M$ )

Dans un modèle purement ionique, la principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux est d'origine électrostatique, c'est l'énergie de Madelung ( $\Delta H_M$ ).

L'énergie  $\Delta H_M$  d'un ion  $i$  au sein du réseau est la somme de l'action d'un potentiel répulsif et d'un potentiel de Coulomb. En première approximation, le terme général de l'énergie de Madelung  $\Delta H_M$  s'écrit :

$$\Delta H_M \approx - \frac{z_c z_a e^2 NA}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) < 0$$

dans laquelle

- $z_c$  représente le nombre de charge du cation,
- $z_a$  le nombre de charge de l'anion ( $O^{2-}$ ),
- $e$  la charge élémentaire,
- $N$  le nombre d'Avogadro,
- $A$  la constante de Madelung caractéristique du réseau,
- $r$  la distance internucléaire,
- $n$  l'exposant de Born dépendant de l'ion considéré.

En supposant, que l'exposant de Born et la constante de Madelung évoluent peu entre  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{4+}$ , pour un même réseau, la variation entre ces deux cations de l'énergie de Madelung s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta H_M) &= \Delta H_M(Fe^{4+}) - \Delta H_M(Fe^{3+}) \\ \Delta(\Delta H_M) &= - z_a e^2 NA \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{z_c}{r} - \frac{z'_c}{r'}\right) \end{aligned}$$

dans laquelle les grandeurs  $z_c$  et  $r$  sont relatives à  $Fe^{4+}$  et  $z'_c$  et  $r'$  à  $Fe^{3+}$ .

La différence  $\Delta H_M(Fe^{4+}) - \Delta H_M(Fe^{3+})$  est donc proportionnelle à la valeur  $-(2/r)$  dans l'approximation où  $r = r'$ .

En conséquence, la variation de l'énergie de Madelung entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$  sera d'autant plus stabilisante que la distance internucléaire  $r$  sera faible.

A ce titre a été représentée, à la figure 65, l'évolution de l'activité électrocatalytique ( $\log i_g$ ,  $i_g$  densité de courant à potentiel constant) en fonction du volume  $V_m$  de la maille élémentaire, directement lié à  $r$ . Plus le volume  $V_m$  est faible, meilleure est l'activité électrocatalytique.

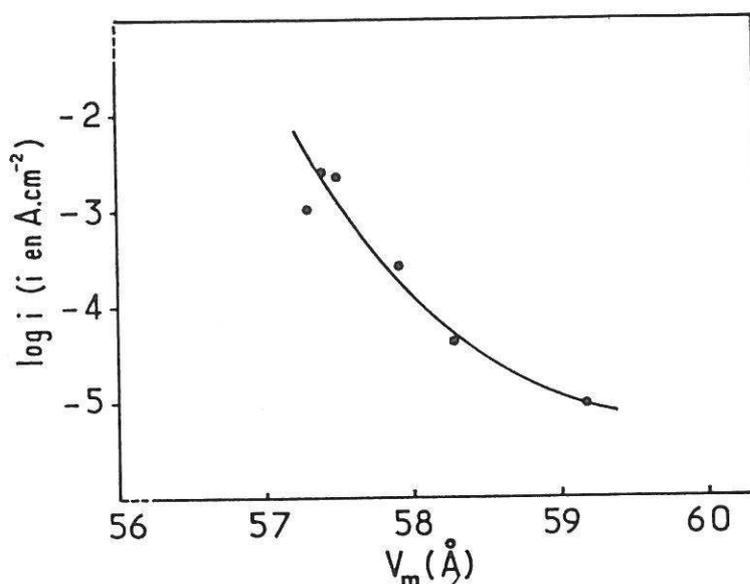


Fig. 65 - Evolution de l'activité électrocatalytique en fonction du volume  $V_m$  de la maille élémentaire ( $\log i$ ,  $i$  densité de courant déterminée à partir de  $S_g$ , à potentiel constant ( $E=700$  mV)).

Ce résultat est en parfait accord avec le raisonnement simple effectué ci-dessus.

VI.4.3.2 - Paramètres influençant l'énergie de stabilisation du fer par le champ cristallin :

$$\underline{\Delta H}_{cc}$$

En supposant que la coordinence [6] soit proche d'une symétrie  $O_h$ , il est possible de calculer à partir des niveaux d'énergie ( exprimés en  $Dq$  ) des orbitales d pour une configuration à spin fort, l'énergie de stabilisation du  $Fe^{4+}$  ( $d^4$  ) et du  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) par le champ cristallin (cf. Fig. 64).

La variation entre l'énergie de stabilisation du  $Fe^{4+}$  et du  $Fe^{3+}$  du champ cristallin est :

$$\Delta(\Delta H_{cc}) = \Delta H_{cc}(Fe^{4+}) - \Delta H_{cc}(Fe^{3+}) = - 6Dq$$

Elle sera donc stabilisante pour une augmentation de la valeur de  $Dq$ .

Etant donné que :  $Dq = k/r^5$

l'effet stabilisant sera d'autant plus important que la distance internucléaire  $r$  sera petite. En conséquence, plus la valeur du volume  $V_m$  de la maille élémentaire sera faible, plus la valeur de  $Dq$  sera élevée et meilleure sera l'activité électrocatalytique (cf. Fig. 65).

En résumé, une diminution du volume  $V_m$  de la maille élémentaire c'est à dire une diminution de la distance  $Fe---O$ , entraîne, dans le cas où l'étape déterminante est l'étape (2<sub>2</sub>), un abaissement de la barrière d'énergie susceptible de limiter le mécanisme réactionnel de dégagement de l'oxygène.

Toutefois, il faut être très prudent dans un tel raisonnement ; en effet, un paramètre stabilisant pour une réaction pourrait être déstabilisant pour une autre.

A titre d'exemple, dans le tableau ci-dessous est reportée l'influence d'une diminution de  $V_m$  sur la valeur de  $\Delta H_i$  pour les réactions (2<sub>1</sub>) et (2<sub>2</sub>).

étape	$\Delta H_i$ (eV)	effet sur		
		$\Delta(\Delta H_M)$	$\Delta(\Delta H_{CC})$	$\Delta(\Delta H_i)$
2 <sub>1</sub>	- 5,6	> 0	> 0	> 0
2 <sub>2</sub>	+ 8,3	< 0	< 0	< 0

Dans ces conditions, il va de soi qu'un compromis entre l'augmentation de l'enthalpie de l'étape (2<sub>1</sub>) et la diminution de l'enthalpie de la réaction (2<sub>2</sub>) doit être trouvé, de manière à ce qu'une variation du volume  $V_m$  fasse tendre  $\Delta H_{2_1}$  et  $\Delta H_{2_2}$  vers zéro

En ce qui concerne l'étape (3), cette réaction acido-basique est aussi liée à la covalence de la liaison Fe—O du réseau. En effet, plus la liaison fer-oxygène au sein du réseau est covalente, plus la liaison entre le fer et l'oxygène du groupement OH est faible. Ainsi d'une augmentation du volume  $V_m$  de la maille élémentaire, résultera une augmentation de la vitesse de cette étape.

#### VI.4.3.3 - Paramètres influençant la conductivité

Dans le chapitre III, nous avons montré :

- que le mécanisme de conduction s'effectuait essentiellement, pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , sur le fer en sites octaédriques, les lacunes piégeant une partie des électrons autour du  $\text{Fe}^{3+}$  en symétrie  $T_d$ ,

- que la substitution du lanthane par le strontium (x) conduisant à la diminution du volume  $V_m$  de la maille élémentaire, et de ce fait à une augmentation de la covalence de la liaison fer-oxygène au sein du réseau, favorisait la formation du  $Fe^{4+}$  et une mobilité élevée des électrons dans les orbitales  $\sigma^* e_g^\alpha$  et  $\pi^* t_{2g}^\beta$ .

A ce titre, il a été représenté à la figure 66, l'activité électrocatalytique ( $\log i_g$ ) à potentiel constant (700 mV) en fonction du rapport  $Fe_{Oh}^{4+} / Fe_{Oh}^{3+}$  ( $= \tau / (1-y-\tau)$ ).

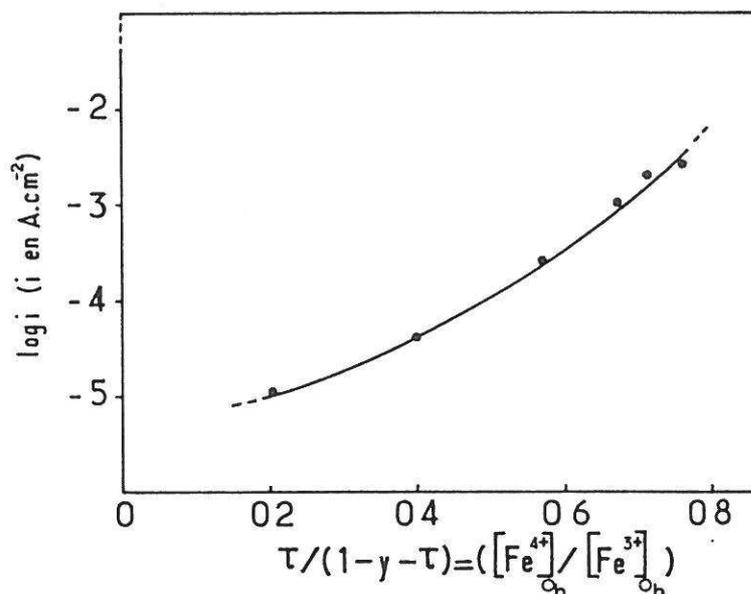


Fig. 66 - Evolution de l'activité électrocatalytique en fonction du rapport  $Fe_{Oh}^{4+} / (Fe^{3+})_{Oh}$  soit  $\tau / (1-y-\tau)$ .

Il apparait que plus ce rapport est élevé, meilleure est l'activité du catalyseur. Ceci est à rapprocher du résultat précédent (cf. Fig. 62) permettant de lier l'activité électrocatalytique au taux de  $Fe^{4+}$  ( $\tau$ ).

Par ailleurs, il découle que pour un taux de  $Fe^{4+}$  constant, l'activité du catalyseur est d'autant meilleure que le taux de lacunes augmente ( $\tau / 1-y-\tau$  augmente).

En conclusion, l'activité électrocatalytique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  varie comme :

- le taux de substitution x de lanthane par le strontium,
- le taux de non-stoechiométrie y,
- et le taux de  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\tau$ ).

Ce résultat est corroboré par le fait que le meilleur catalyseur est le matériau de composition

$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,890}$  pour lequel les valeurs de x, y et  $\tau$  sont optimales.

## **CONCLUSIONS GENERALES**

Le développement de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin ou des piles à combustible (PCEA) passe incontestablement par une amélioration des matériaux d'électrodes et en particulier, par un abaissement de la surtension à l'anode siège du dégagement ou de la réduction de l'oxygène. Ces dernières années ont vu un fort engouement pour les matériaux autres que les métaux et, en particulier, pour les oxydes à caractère métallique tels les cobaltites de structure perovskite où la présence de cobalt semblait être un facteur très important.

L'intérêt des matériaux de structure perovskite réside dans les possibilités quasi infinies de varier leur composition qui peut être ajustée à volonté en fonction de critères donnés.

Ce travail avait pour but d'étudier une nouvelle famille, les ferrates non-stoechiométriques de strontium et de lanthane de structure dérivée de la perovskite et d'établir des critères permettant d'affiner progressivement le choix de nouveaux matériaux. Nous nous sommes uniquement intéressés au dégagement de l'oxygène.

La première difficulté de cette étude résidait dans le fait que ces matériaux étaient préparés sous forme de poudre pulvérulente et les mesures réalisées sur céramique. Ceci nous a amenés à définir une méthodologie de mesures électrochimiques sur céramiques. Nous avons montré l'influence notable sur les processus de dissociation électrolytique de l'eau, de divers paramètres tels que le polissage, la compacité, la vitesse de balayage et l'histoire thermique du matériau. De ce fait, il est apparu que la reproductibilité des courbes de polarisation et la compréhension des divers phénomènes à l'interface électrode-électrolyte exigeaient impérativement pour chaque mesure électrochimique la connaissance de ces divers facteurs.

Ceci nous a conduit à proposer que l'étude des performances électrochimiques d'un oxyde sous forme céramique soit précédée de la détermination de quelques paramètres indispensables à l'interprétation des résultats. Ce sont la composition chimique, la concentration des défauts anioniques, les propriétés physiques (propriétés de transport, comportement magnétique) et les caractéristiques texturales de la céramique (compacité, porosité, taux de rugosité lié au polissage). Cette méthodologie, appliquée aux perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ , a permis ainsi d'obtenir des mesures (I,E) reproductibles.

Les critères, permettant d'améliorer dans le futur les performances de ce type de matériaux, nécessitaient l'étude du mécanisme réactionnel du dégagement de l'oxygène. Nous avons montré que la décomposition de la réaction en 3 étapes selon BOCKRIS ne pouvait être corrélée sans ambiguïté aux résultats expérimentaux. Une décomposition plus fine que celle proposée par KRASIL'SHCHIKOV ou MATSUMOTO nous a conduits à considérer 5 étapes élémentaires.

L'étude complète du point de vue cinétique a montré que l'étape purement chimique de déprotonation ( $\text{OH}_{\text{ads}}^- \rightleftharpoons \text{O}_{\text{ads}}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) était l'étape limitante dans le cas des ferrates substitués au cobalt et des ferrates pour de faibles potentiels. En revanche, à fort potentiel, c'est l'étape de transfert électronique ( $\text{OH}_{\text{ads}}^- \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ads}} + e^-$ ) qui devient l'étape limitante dans le cas des ferrates.

Du point de vue "chimie du solide", nous avons tenté de corréliser ces études aux propriétés physiques des ferrates en faisant intervenir à la fois les valences mixtes du fer et sa coordinence à la surface du matériau. On a pu ainsi montrer que le site actif était le fer tétravalent à l'état de spin fort en coordinence [5] de symétrie  $C_{4v}$  en surface. De plus, le mécanisme précédent a pu être affiné en une décomposition en 7 étapes.

Une approche thermodynamique simplifiée a permis

d'estimer les variations d'enthalpies de chacune de ces étapes et de confirmer les résultats de l'étude cinétique, à savoir que les étapes déterminantes étaient celles pour lesquelles la variation d'enthalpie était positive. Par ailleurs, nous avons pu préciser que seul le transfert électronique de la surface vers le coeur du matériau était limitant dans le cas des ferrates pour des potentiels élevés.

Dans ces conditions, on a pu en déduire les critères prépondérants susceptibles de diminuer la variation d'enthalpie des étapes limitantes afin d'en augmenter la vitesse. Il est ainsi apparu qu'une minimisation de la distance Fe-O impliquant un accroissement de la covalence de cette liaison et du champ cristallin, était un facteur propice.

De même, une augmentation du taux de non-stoechiométrie  $y$  et du taux de fer tétravalent conduit à accroître l'activité électrocatalytique des matériaux.

En l'état actuel des recherches, et du moins en ce qui concerne les ferrates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , nous avons montré que la phase de composition  $\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{FeO}_{2,890}$  était le meilleur catalyseur et correspondait aux valeurs optimales de la composition chimique  $x$ , du taux de lacunes  $y$  et du taux de fer tétravalent  $\tau$ .

Ces paramètres directement tangibles impliquent en fait la variation d'autres propriétés telles que le comportement magnétique, l'état de spin des cations métalliques ou encore la position du niveau de Fermi dont il serait hasardeux de ne point considérer leur importance. Les travaux futurs devraient tendre à mieux sérier ces facteurs.

# **ANNEXES**

## ANNEXE 1

### POLISSAGE DES ECHANTILLONS

Le polissage a été réalisé à l'aide d'une polisseuse métallographique automatique à mouvement planétaire de type TRIEFUS FRANCE.

Le très bon guidage de l'échantillon dans le support, la rigidité support-polisseuse assurent la perpendicularité entre la face polie et l'axe de la tête d'électrode (cf. Chap.II).

Pour un même échantillon, les conditions optimales de reproductibilité du polissage sont reportées dans le tableau suivant :

pression sur l'échantillon : 10 p.s.i.		
vitesse de rotation : 500 tr.mn <sup>-1</sup>		
papier abrasif + lubrifiant (eau)	granulométrie g en $\mu\text{m}$	temps de polissage (mn)
P 180	90	10
P 800	22	10
P 1000	18	10
P 1200	10	15
Alumine en suspension		
temps de décantation (h)		
1/2	$\approx 4$	15
3	$\approx 1$	15
12	$\approx 0,5$	15
24	$\approx 0,1$	15

RESOLUTION MATHEMATIQUE D'UN SYSTEME D'EQUATIONS  
 DANS LE CAS DE REACTIONS ELECTROCHIMIQUES  
 SUCCESSIVES

(21,120,124,125)

Cette résolution n'est possible que dans certaines conditions, à savoir :

- 1 - que l'activité des ions  $\text{OH}^-$  reste constante tout au long du processus et ceci quelle que soit la densité de courant  $i$  imposée et le temps pour lequel  $i$  reste constante.
- 2 - que l'activité de l'eau (solvant) est considérée comme constante et égale à 1 à la surface de l'électrode.
- 3 - que seuls les taux de recouvrement ( $\theta, \theta', \theta''$  et  $\theta'''$ ) des entités formées sur l'électrode varient.
- 4 - que les constantes de vitesse  $k_j$  des réactions électrochimiques, faisant intervenir un transfert de charge, dépendent du potentiel imposé (théorie d'EYRING (53)) ce qui donne pour la  $j^{\text{ème}}$  réaction,

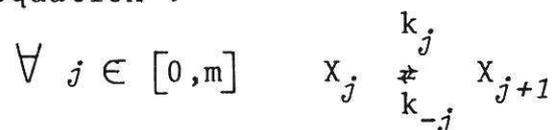
$$k_j = K_j \exp \left( \frac{\alpha n F}{R T} \eta \right)$$

dans le sens direct et,

$$k_{-j} = K_{-j} \exp \left( - \frac{(1-\alpha)nF}{R T} \eta \right)$$

dans le sens indirect.

Considérons maintenant une suite de réactions électrochimiques successives pour laquelle chaque réaction peut être schématisée par l'équation :



$X_0$  représente l'espèce électroactive de l'étape initiale dont l'activité  $C(X_0)$  est connue.

Pour obtenir l'expression de la vitesse dans le sens direct de la réaction globale on écrit :

$$\forall j \in [0, m] \quad v = v_j - v_{-j} = w_j C(X_j) - w_{-j} C(X_{j+1})$$

$C(X_j)$  et  $C(X_{j+1})$  représentent les concentrations inconnues des entités respectivement  $X_j$  et  $X_{j+1}$ ,

$w_j$  et  $w_{-j}$  les vitesses réduites dans le sens direct et indirect.

La résolution mathématique de ce système d'équations ( $m$  lignes et  $m$  inconnues) permet d'établir l'expression de la vitesse globale du processus dans le sens direct à partir de la relation :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{w_1} + \frac{w_{-1}}{w_1 w_2} + \frac{w_{-1} w_{-2}}{w_1 w_2 w_3} + \dots + \frac{w_{-1} w_{-2} \dots w_{-(m-1)}}{w_1 w_2 w_3 \dots w_m}$$

ou encore,

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{w_1} + \sum_{j=2}^{m-1} \left( \frac{\prod_{j=1}^{m-1} w_{-j}}{\prod_{j=1}^m w_j} \right) \quad (m > 2)$$

DETERMINATION DES VITESSES REDUITES  $w_j$  DANS

## LE CAS OÙ LA JÈME ETAPE EST LIMITANTE

L'identification des expressions des vitesses réduites  $w$  est réalisée à partir des relations repertoriées au tableau A.2.1 .

A l'aide de ces équations, il est facile de définir  $w_j$  et  $w_{-j}$  pour  $j \geq 2$ , en identifiant terme à terme chaque équation (tableau A.2.2).

Pour  $j=1$ , la recherche de l'expression de  $w_1$  et  $w_{-1}$  n'est pas possible à partir de la seule équation exprimant la différence entre  $v_1$  et  $v_{-1}$ . Pour pallier à cette impossibilité, la  $j$ ème étape est considérée comme limitante du processus réactionnel étudié.

En conséquence, les autres étapes peuvent être supposées à l'équilibre ce qui s'exprime par la condition :

$$\forall m \in [1,5] \quad m \neq j \quad v_m = v_{-m}$$

1 - L'étape (1),  $M + OH^- \rightleftharpoons M(OH^-)_{ads}$ , est supposée limitante.

Dans ces conditions, peu de sites actifs sont utilisés :

$$[M] \approx 1 \quad \text{soit} \quad (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''') \approx 1$$

Dans ce cas, l'expression  $v_1 - v_{-1}$  du tableau A.2.1 devient:

$$v_1 - v_{-1} = k_1 [OH^-] - k_{-1} \theta$$

de telle manière que :

$$w_1 = k_1 [OH^-] \quad \text{et} \quad w_{-1} = k_{-1}$$

2 - L'étape (2),  $M(OH^-)_{ads} \rightleftharpoons M(OH)_{ads} + e^-$ , est supposée déterminante.

La concentration en espèce électroactive  $M(OH^-)_{ads}$  est alors beaucoup plus grande que celles de  $M(OH)_{ads}$ ,

TABLEAU A.2.1

Expression de la différence  $v_j - v_{-j}$  .  
( $j \geq 1$ )

$v_1 - v_{-1} = w_1 - \Theta w_{-1} = k_1 [\text{OH}^-] (1 - \Theta - \Theta' - \Theta'' - \Theta''') - k_{-1} \Theta$
$v_2 - v_{-2} = \Theta w_2 - \Theta' w_{-2} = k_2 \Theta \exp \left( \frac{\alpha_2 F}{RT} \eta \right) - k_{-2} \Theta' \exp \left( -\frac{\beta_2 F}{RT} \eta \right)$
$v_3 - v_{-3} = \Theta' w_3 - \Theta'' w_{-3} = k_3 \Theta' [\text{OH}^-] - k_{-3} \Theta''$
$v_4 - v_{-4} = \Theta'' w_4 - \Theta''' w_{-4} = k_4 \Theta'' \exp \left( \frac{\alpha_4 F}{RT} \eta \right) - k_{-4} \Theta''' \exp \left( -\frac{\beta_4 F}{RT} \eta \right)$
$v_5 - v_{-5} = \Theta''' w_5 - w_{-5} = k_5 \Theta''' - k_{-5} p_{\text{O}_2} (1 - \Theta - \Theta' - \Theta'' - \Theta''')$

TABLEAU A.2.2

Expression des vitesses réduites  $w_j$  et  $w_{-j}$  .  
( $j \geq 2$ )

$w_j$
$w_2 = k_2 \exp \left( \frac{\alpha_2 F}{RT} \eta \right)$
$w_{-2} = k_{-2} \exp \left( -\frac{\beta_2 F}{RT} \eta \right)$
$w_3 = k_3 [\text{OH}^-]$
$w_{-3} = k_{-3}$
$w_4 = k_4 \exp \left( \frac{\alpha_4 F}{RT} \eta \right)$
$w_{-4} = k_{-4} \exp \left( -\frac{\beta_4 F}{RT} \eta \right)$
$w_5 = k_5 \Theta'''$
$w_{-5} = k_{-5} p_{\text{O}_2} (1 - \Theta - \Theta' - \Theta'' - \Theta''')$

$M(O^-)_{ads}$  et  $M(O)_{ads}$ , de sorte que,

$$(1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''') \approx (1 - \theta)$$

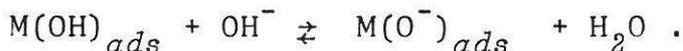
L'expression  $v_1 - v_{-1}$  du tableau A.2.1 s'écrit alors :

$$v_1 - v_{-1} = k_1 [OH^-] (1 - \theta) - k_{-1} \theta$$

de telle manière que :

$$w_1 = k_1 [OH^-] \quad \text{et} \quad w_{-1} = k_{-1} + k_1 [OH^-]$$

3 - En supposant que la réaction (3) est l'étape limitante,



Les concentrations des entités  $M(O^-)_{ads}$ ,  $M(OH^-)_{ads}$ ,  $M(O)_{ads}$  seront négligeables par rapport à celle de  $M(OH)_{ads}$ .

Dans ce cas :

$$(1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''') \approx (1 - \theta')$$

L'égalité,  $v_2 = v_{-2}$ , permet de déterminer  $\theta'$  en fonction de  $\theta$  soit :

$$\theta' = \left( \frac{k_2}{k_{-2}} \exp \left( \frac{F}{R T} \eta \right) \right) \theta$$

A l'aide de la relation définie ci-dessus, on en déduit que :

$$v_1 - v_{-1} = k_1 [OH^-] \left( 1 - \frac{k_2 \theta}{k_{-2}} \exp \left( \frac{F}{R T} \eta \right) \right) - k_{-1} \theta$$

de telle manière que :

$$w_1 = k_1 [OH^-] \quad \text{et} \quad w_{-1} = k_{-1} + \frac{k_1 k_2 [OH^-]}{k_{-2}} \exp \left( \frac{F}{R T} \eta \right)$$

4 - Dans l'hypothèse que l'étape lente est définie par l'étape (4),

$M(O^-)_{ads} \rightleftharpoons M(O)_{ads} + e^-$ , on suppose que :

$$\left. \begin{array}{l} M(O^-)_{ads} \gg M(OH^-)_{ads} \\ M(O^-)_{ads} \gg M(O)_{ads} \\ M(O^-)_{ads} \gg M(OH)_{ads} \end{array} \right\} \rightarrow (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''') \approx (1 - \theta'')$$

Des égalités  $v_2 = v_{-2}$  et  $v_3 = v_{-3}$ , on détermine l'expression de  $\theta''$  en fonction de  $\theta$ .

$$\theta'' = \left( \frac{k_2 k_3}{k_{-3} k_{-2}} [OH^-] \exp \left( \frac{F}{R T} \eta \right) \right) \theta$$

A partir de la relation définie ci-dessus, la différence entre  $v_1$  et  $v_{-1}$  s'écrit :

$$v_1 - v_{-1} = k_1 [OH^-] \left( 1 - \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} \theta [OH^-] \exp \left( \frac{F}{R T} \eta \right) \right) - k_{-1} \theta$$

En conséquence,  
 $w_1 = k_1 [\text{OH}^-]$  et  $w_{-1} = k_{-1} + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right)$

5 - Enfin, si l'étape (5), caractéristique du dégagement de l'oxygène, est considérée comme limitante,  $2\text{M(O)}_{ads} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$ . Dans ces conditions, cela suppose que :

$$\begin{array}{l} \text{M(O)}_{ads} \gg \text{M(OH}^-)_{ads} \\ \text{M(O)}_{ads} \gg \text{M(OH)}_{ads} \\ \text{M(O)}_{ads} \gg \text{M(O}^-)_{ads} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{M(O)}_{ads} \\ \text{M(O)}_{ads} \\ \text{M(O)}_{ads} \end{array}} \right\} \rightarrow (1 - \theta - \theta' - \theta'' - \theta''') \approx (1 - \theta''')$$

Les égalités  $v_3 = v_{-3}$ ,  $v_2 = v_{-2}$ ,  $v_4 = v_{-4}$ , permettent de déterminer  $\theta'''$  en fonction de  $\theta$ :

$$\theta''' = \left( \frac{k_2 k_3 k_4}{k_{-2} k_{-3} k_{-4}} [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) \right) \theta$$

A partir de cette relation, la différence  $v_1 - v_{-1}$  s'écrit :

$$v_1 - v_{-1} = k_1 [\text{OH}^-] \left( 1 - \frac{k_2 k_3 k_4}{k_{-2} k_{-3} k_{-4}} \theta [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) \right) - k_{-1} \theta$$

de laquelle on déduit les valeurs de  $w_1$  et  $w_{-1}$  :

$$w_1 = k_1 [\text{OH}^-] \quad \text{et} \quad w_{-1} = k_{-1} + \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_{-2} k_{-3} k_{-4}} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)$$

Remarque : l'expression de  $\theta'''$  est déterminée à partir de la relation  $v_j = v_{-j} \quad \forall j \in [1, n]$  dans le cas où l'étape (n) est considérée comme limitante.

## DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA VITESSE GLOBALE

REACTIONNELLE  $v$  EN FONCTION DES  $w_j$  DANS LE CASOÙ LA  $j$ ÈME REACTION EST LIMITANTE

L'expression développée de la vitesse globale réactionnelle  $v$  déterminée à l'annexe 2 en fonction des  $w$  s'écrit :

$$v = \frac{w_1 w_2 w_3 w_4 w_5}{w_2 w_3 w_4 w_5^{+w_{-1}} w_3 w_4 w_5^{+w_{-1}} w_{-2} w_4 w_5^{+w_{-1}} w_{-2} w_{-3} w_5^{+w_{-1}} w_{-2} w_{-3} w_{-4}}$$

Considérons que la  $j$ ème étape est limitante. Cela signifie que les vitesses  $v_j$  et  $v_{-j}$  sont faibles.

Dans ces conditions,  $k_j \rightarrow k_{-j} \rightarrow 0$  ou encore  $w_j \rightarrow w_{-j} \rightarrow 0$  (cf. Annexe 5). A partir de ces hypothèses, l'expression de la vitesse réactionnelle  $v$  s'écrit pour  $j \neq 1$  :

$$v = \frac{\prod_{j=1}^m w_j}{m-1 \prod_{j=1} w_{-j}}$$

Dans le cas où  $j=1$  pour lequel on a  $k_1 \rightarrow k_{-1} \rightarrow 0$  la vitesse réactionnelle  $v$  est toujours égale à  $v_1$ .

EXPRESSION DE LA VITESSE GLOBALE DU MECANISME REAC-  
TIONNEL A 5 ETAPES, DANS LE CAS OÙ LA JÈME ETAPE  
EST LIMITANTE

Les tableaux A.5.1 à A.5.5 précisent pour chaque éta-  
pe déterminante considérée les hypothèses de départ et l'expres-  
sion des  $w_j$  obtenues à partir des  $v_j$  (cf. Annexe 3). Puis, la  
résolution dans chacun des cas de l'équation [VI.1] (cf. Chap. VI)  
conduit à l'expression de la vitesse globale du mécanisme réac-  
tionnel (cf. Annexe 4).

TABLEAU A.5.1

ETAPE DETERMINANTE : (1) $M + OH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <math display="block">\left. \begin{array}{l} k_1 \rightarrow k_2 \rightarrow 0 \\ n=1 \text{ (connu)} \end{array} \right  \xrightarrow{\text{HYPOTHESES}} (1-\theta-\theta'-\theta''-\theta''')=1</math> </div>	
$v_j$	$w_j$
$v_1 = k_1 [OH^-]$	$w_1 = k_1 [OH^-]$
$v_2 = k_2 \theta$	$w_2 = k_2$
$v_3 = k_2 \theta \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_3 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_4 = k_3 \theta' \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_4 = k_3 \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_5 = k_3 \theta' [OH^-]$	$w_5 = k_3 [OH^-]$
$v_6 = k_3 \theta''$	$w_6 = k_3$
$v_7 = k_4 \theta'' \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_7 = k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_8 = k_4 \theta'' \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_8 = k_4 \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_9 = k_5 \theta'''$	$w_9 = k_5 \theta'''$
$v_{10} = k_5 p_2$	$w_{10} = k_5 p_2$

$v = k_1 [OH^-] \quad \rightleftharpoons \quad i = nF k_1 [OH^-]$
---

TABLEAU A.5.2

ETAPE DETERMINANTE : (2)  $M(OH)_{\text{act}} \rightleftharpoons M(OH)_{\text{act}} + e^-$

HYPOTHESES  
 $\frac{k_2}{n=1} \rightarrow \frac{k_2}{k_1} \rightarrow 0 \mid \Rightarrow (1-\theta-\theta'-\theta''-\theta''') = (1-\theta)$

$V_j$	$W_j$
$v_1 = k_1 [OH^-] (1-\theta)$	$w_1 = k_1 [OH^-]$
$v_1 = k_1 \theta$	$w_1 = k_1 + k_1 [OH^-]$
$v_2 = k_2 \theta \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)$	$w_2 = k_2 \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)$
$v_2 = k_2 \theta' \exp(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta)$	$w_2 = k_2 \exp(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta)$
$v_3 = k_3 \theta [OH^-]$	$w_3 = k_3 [OH^-]$
$v_3 = k_3 \theta''$	$w_3 = k_3$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta)$	$w_4 = k_4 \exp(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta)$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta)$	$w_4 = k_4 \exp(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta)$
$v_5 = k_5 \theta'''$	$w_5 = k_5 \theta'''$
$v_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)'$	$w_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)$

$$v = \frac{k_2}{1 + \frac{k_1}{k_2} \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)} \rightleftharpoons i = nF \frac{k_2}{1 + \frac{k_1}{k_2} \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)} [OH^-]$$

TABLEAU A.5.3

ETAPE DETERMINANTE : (3)  $M(OH)_{\text{act}} + OH^- \rightleftharpoons M(O)_{\text{act}} + H_2O$

HYPOTHESES  
 $\frac{k_3}{n=1} \rightarrow \frac{k_3}{k_2} \rightarrow 0 \mid \Rightarrow (1-\theta-\theta'-\theta''-\theta''') = (1-\theta')$

$V_j$	$W_j$
$v_1 = k_1 [OH^-] (1-\theta')$	$w_1 = k_1 [OH^-]$
$v_1 = k_1 \theta$	$w_1 = k_1 + \frac{k_1 k_2}{k_2} [OH^-] \exp(\frac{F}{RT} \eta)$
$v_2 = k_2 \theta \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)$	$w_2 = k_2 \exp(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta)$
$v_2 = k_2 \theta' \exp(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta)$	$w_2 = k_2 \exp(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta)$
$v_3 = k_3 \theta [OH^-]$	$w_3 = k_3 [OH^-]$
$v_3 = k_3 \theta''$	$w_3 = k_3$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta)$	$w_4 = k_4 \exp(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta)$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta)$	$w_4 = k_4 \exp(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta)$
$v_5 = k_5 \theta'''$	$w_5 = k_5 \theta'''$
$v_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)'$	$w_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta')$

$$v = \frac{k_3 [OH^-]}{1 + \frac{k_1 k_2}{k_2 [OH^-]} \exp(-\frac{F}{RT} \eta)} \rightleftharpoons i = nF \frac{k_3 [OH^-]}{1 + \frac{k_1 k_2}{k_2 [OH^-]} \exp(-\frac{F}{RT} \eta)}$$

TABLEAU A.5.4

ETAPE DETERMINANTE : (4)  $M(O)_{\text{cat}} \rightleftharpoons M(O) + e^-$

HYPOTHESES  
 $\frac{k_1 \rightarrow k_5 \rightarrow 0}{n=1 \text{ (connu)}} \mid \Rightarrow (1-\theta-\theta'-\theta''-\theta''') = (1-\theta)$

$v_j$	$w_j$
$v_1 = k_1 [\text{OH}^-] (1-\theta)$	$w_1 = k_1 [\text{OH}^-]$
$v_1 = k_1 \theta$	$w_1 = k_1 + \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{OH}^-]^2}{k_2 k_3} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right)$
$v_2 = k_2 \theta \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_2 = k_2' \theta' \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_2 = k_2' \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_3 = k_3 \theta' [\text{OH}^-]$	$w_3 = k_3 [\text{OH}^-]$
$v_3 = k_3 \theta''$	$w_3 = k_3$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_4 = k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_4 = k_4' \theta'' \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_4 = k_4' \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_5 = k_5 \theta'''$	$w_5 = k_5 \theta'''$
$v_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)''$	$w_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)''$

$$v = \frac{k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 k_3} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)} \rightleftharpoons i = nF \frac{k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 k_3} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)}$$

TABLEAU A.5.5

ETAPE DETERMINANTE : (5)  $2M(O)_{\text{cat}} \rightleftharpoons 2M + O_2$

HYPOTHESES  
 $\frac{k_1 \rightarrow k_5 \rightarrow 0}{n=1 \text{ (connu)}} \mid \Rightarrow (1-\theta-\theta'-\theta''-\theta''') = (1-\theta)$

$v_j$	$w_j$
$v_1 = k_1 [\text{OH}^-] (1-\theta)$	$w_1 = k_1 [\text{OH}^-]$
$v_1 = k_1 \theta$	$w_1 = k_1 + \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{OH}^-]^2}{k_2 k_3 k_4} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)$
$v_2 = k_2 \theta \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_2 = k_2' \theta' \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$	$w_2 = k_2' \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)$
$v_3 = k_3 \theta' [\text{OH}^-]$	$w_3 = k_3 [\text{OH}^-]$
$v_3 = k_3 \theta''$	$w_3 = k_3$
$v_4 = k_4 \theta'' \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_4 = k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_4 = k_4' \theta'' \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$	$w_4 = k_4' \exp\left(-\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right)$
$v_5 = k_5 \theta'''$	$w_5 = k_5 \theta'''$
$v_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)''$	$w_5 = k_5 \rho_2 (1-\theta)''$

$$v = \frac{k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 k_3} \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)} \rightleftharpoons i = nF \frac{k_4 \exp\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 k_3} \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)}$$

# **BIBLIOGRAPHIE**

- 1 - P. HAGENMULLER,  
*La Recherche*, t.81(8), 1977, p.756.
- 2 - F.P. BOWDEN,  
*Proc. Roy. Soc.*, t.A125, 1929, p.446.
- 3 - J.P. HOARE,  
*Proc. Roy. Soc.*, t.A142, 1933, p.628.
- 4 - S. BARNARTT,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.106, 1959, p.991.
- 5 - J.P. HOARE,  
*Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*,  
(Interscience New York), t.6, 1967.
- 6 - T.P. DIRKSE,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.106, 1959, p.453.
- 7 - T.P. DIRKSE,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.107, 1960, p.859.
- 8 - T. HURLEN, Y.L. SANDLER, E.A. PANTIER,  
*Electrochimica Acta*, t.11, 1966, p.1463.
- 9 - M.H. MILES, E.A. KLAUS, B.P. GUNN, J.R. LOCKER, W.E. SERAFIN et  
S. SRINIVASAN,  
*Electrochimica Acta*, t.23, 1978, p.521.
- 10 - A. DAMJANOVIC et B. JAVANOVIC,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.123, 1976, p.374.
- 11 - S. GLASSTONE,  
*J. Chem. Soc.*, t.121, 1922, p.2091.
- 12 - P. JONES, H.R. THINSK, W.F.J. WYNNE-JONES,  
*Trans. Faraday Soc.*, t.52, 1956, p.1003.
- 13 - W.H. WADE et N. HACKERMAN,  
*Trans. Faraday Soc.*, t.52, 1957, p.1836.
- 14 - R.D. COWLING et A.C. RIDDIFORD,  
*Electrochimica Acta*, t.14, 1969, p.981.
- 15 - M.H. MILES,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.60, 1975, p.89.
- 16 - P.W.T. LU, S. SRINIVASAN,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.125, 1978, p.265.
- 17 - B.E. CONWAY, P.L. BOURGAULT,  
*Can. J. Chem.*, t.40, 1962, p.1690.
- 18 - J.O'M. BOCKRIS,  
*J. Chem. Phys.*, t.24, 1956, p.870.

- 19 - W. BOLD et M. BREITER,  
*Electrochimica Acta*, t.5, 1961, p.169.
- 20 - J.P. HOARE,  
*Electrochimica Acta*, t.13, 1968, p.417.
- 21 - A. DAMJANOVIC, A. DEY et J.O'M. BOCKRIS,  
*Electrochimica Acta*, t.11, 1966, p.791.
- 22 - C. IWAKURA, K. HIRAO et H. TAMURA,  
*Electrochimica Acta*, t.22, 1977, p.329.
- 23 - B.D. CAHAN et C.T. CHEN,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.129, 1982, p.700.
- 24 - R. KOTZ, H.J. LEWERENZ, P. BRUESCH et S. STUCKI,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.150, 1983, p.209.
- 25 - R. MRAZ, V.SRB et S. TICHY ,  
*Electrochimica Acta*, t.18, 1973, p.551.
- 26 - C. IWAKURA, F. FUKUDA et H. TAMURA,  
*Electrochimica Acta*, t.21, 1976, p.501.
- 27 - M. MORITA, C. IWAKURA et H. TAMURA,  
*Electrochimica Acta*, t.22, 1977, p.325.
- 28 - R.S. YEO, J. OREHOSTSKY, W. VISSCHER et S. SRINIVASAN,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.128, 1981, p.1900.
- 29 - S. HACKWOOD, L.M. SCHIAVONE, W.C. DAUTREMONT-SMITH et G. BENI,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.128, 1981, p.2569.
- 30 - D.A. DENTON, J.A. HARRISON et R.I. KNOWLES,  
*Electrochimica Acta*, t.26, 1981, p.1197.
- 31 - C. IWAKURA, A. HONJI et H. TAMURA,  
*Electrochimica Acta*, t.26, 1981, p.1319.
- 32 - J. KIWI,  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, t.2, 1982, p.339.
- 33 - S. TRASATTI,  
*Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A, Elsevier Scientific Publ.*, 1980.
- 34 - Y. MATSUMOTO, J. KURIMOTO et E. SATO,  
*Electrochimica Acta*, t.25, 1980, p.539.
- 35 - G. BRONOEL, J.C. GRENIER et J. REBY,  
*Electrochimica Acta*, t.25, 1980, p.1015.
- 36 - Y. MATSUMOTO, S. YAMADA, T. NISHIDA et E. SATO,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.127, 1980, p.2360.

- 37 - Y. MATSUMOTO, H. MANABE et E. SATO,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.127, 1980, p.811.
- 38 - A.G.C. KOBUSSEN, H. WILLEMS et G.H.J. BROERS,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.142, 1982, p.85.
- 39 - J.O'M. BOCKRIS, T. OTAGAWA et V. YOUNG,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.150, 1983, p.633.
- 40 - J.O'M. BOCKRIS, T. OTAGAWA,  
*J. Phys. Chem.*, t.87, 1983, p.2960.
- 41 - J.O'M. BOCKRIS et T. OTAGAWA,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.131, 1984, p.290.
- 42 - T. KUDO, H. OBAYASHI et M.YOSHIDA,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.124, 1977, p.321.
- 43 - F.R. VAN BUREN, G.H.J. BROERS, C. BOESVELD et A.J. BOUMAN,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.87, 1978, p.381.
- 44 - J.L. GAUTIER, J. BRENET et E. TROLLUND,  
*Electrochimica Acta*, t.28, 1983, p.1153.
- 45 - J. PRIGOGINE,  
*Etudes thermodynamiques des phénomènes irréversibles*,  
Dunod Paris, Dessert Liège, 1947.
- 46 - S.R. de GROOT,  
*Thermodynamics of irreversible processes*, Intersciences,  
New York, 1951.
- 47 - P.V. RYSSELBERGHE,  
*Electrochemical affinity*, Hermann, Paris, 1955.
- 48 - J.G. GIBSON et J.L. SUDWORTH,  
*Specific energies of galvanic reactions and related thermo-  
dynamic Data*, Publi. Chapman and Hall, 1973.
- 49 - K.R. WILLIAMS,  
*An introduction to fuel-cells*, Publi. Elsevier, 1966.
- 50 - W. MITCHELL Jr,  
*Fuel cells*, Publi. Academic Press, 1963.
- 51 - C. BERGER,  
*Handbook of fuel cell technology*, Publi. Prentice Hall, 1968.
- 52 - W. LATIMER,  
*Oxidation states of elements*, Mc Grow-Hill book Company, Inc.,  
New York, second edition, 1952, p.39.
- 53 - J.O'M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY,  
*Modern aspects of electrochemistry*, Plenum Press, Vol.1 et 2, 1970.

- 54 - J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY, E. YEAGER et R.E. WHITE,  
*Comprehensive treatise of electrochemistry, Plenum Press,  
Vol.1 et 2, 1981.*
- 55 - J. BESSON et J.GUITTON,  
*Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique  
électrochimique, Masson, 1972, Chap.IV.*
- 56 - G. MILAZZO,  
*Electrochimie, t.1, Dunod Paris, 1969, p.157.*
- 57 - N. IBL,  
*Chem. Ing. Tech., t.35, 1963, p.353.*
- 58 - V. LEVICH,  
*Physico-chemical hydrodynamics, Prentice Hall, 1962.*
- 59 - A.C. RIDDIFORD,  
*Advances in electrochemistry and electrochemical engineering,  
Wiley New York, Vol.4, 1966, p.47.*
- 60 - J. BRENET,  
*Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non-équi-  
libre, Masson, Paris-New York-Barcelone-Milan, 1980, p.177.*
- 61 - J.O'M. BOCKRIS,  
*Modern aspects of electrochemistry, Plenum Press, Vol.2, 1970,  
Chap.IV, p.183 à 236.*
- 62 - P. Van RYSSELBERGHE,  
*J. Chem. Phys., t.29, 1932, p.640.*
- 63 - J. TAFEL,  
*Z. Physik. Chem., t.50, 1905, p.641.*
- 64 - J. ROCHON,  
*Etude bibliographique sur les mécanismes de sorption en  
milieux aqueux, Université de Bordeaux, 1974.*
- 65 - I. LANGMUIR,  
*J. Amer. Chem. Soc., t.40, 1918, p.1361.*
- 66 - A. TROESCH,  
*J. Chem. Phys., t.47, 1950, p.10.*
- 67 - Mc INTYRE et PECK,  
*J. Electrochem. Soc., t.117, 1970, p.747.*
- 68 - D. FLINN et al.,  
*J. Electrochem. Soc., t.117, 1970, p.79.*

- 69 - J. LAPLUME,  
*L'onde électrique*, t.335, 1955, p.113.
- 70 - P. DORDOR, E. MARQUESTAUT, C. SADULCCI et P. HAGENMULLER,  
*Revue de Phys. Appl.*, à paraître.
- 71 - P. DORDOR, E. MARQUESTAUT et G. VILLENEUVE,  
*Rev. Phys. Appl.*, t.15, 1980, p.1607.
- 72 - M. POUCHARD,  
*Thèse de Doctorat ès Sciences (N°190), Université de Bordeaux I*, 1967.
- 73 - J.M. DANCE,  
*Thèse 3ème cycle (N°1022), Université de Bordeaux I*, 1973.
- 74 - T. MOYA PIZARRO  
*Thèse de docteur de l'université (N°144), Université de Bordeaux I*, 1983.
- 75 - B. LEVICH,  
*Acta Physicochimica U.R.S.S.*, Vol.27, 1942, p.257.
- 76 - M. POURBAIS, N. de ZOUBOV et E. DELTOMBE,  
*C.I.T.C.E.*, t.7, 1955, p.193.
- 77 - S. KOMORNICKI,  
*Thèse Docteur de l'université de Bordeaux(N°118), Université de Bordeaux*, 1981.
- 78 - J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
*Structure and bonding*, t.47, 1981, p.1.
- 79 - A.M. GLAZER,  
*Acta Cryst.*, A31, 1975, p.756.
- 80 - M. VALLET-REGI, J.GONZALEZ-CALBET, M.A. ALARIO-FRANCO,  
J.C. GRENIER et P. HAGENMULLER,  
*J. Solid State Chem.*, t.55, 1984, à paraître.
- 81 - J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
M.J.R. HENCHE, M. VALLET, J.M.G. CALBET et M.A. ALARIO-FRANCO,  
*Rev. Chim. Minér.*, t.20, 1983, p.726.
- 82 - M. POUCHARD et J.C. GRENIER,  
*C.R.Acad.Sc.PARIS*, t484 série C, 1977, p.311.
- 83 - J.C. GRENIER, L. FOURNES, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER et  
S. KOMORNICKI,  
*Mat. Res. Bull.*, t.17, 1982, p.55.

- 84 - S. KOMORNICKI, J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
*Nouveau Journal de Chimie*, t.5, 1981, p.161.
- 85 - R.R. HEIKES et J.R. URE,  
*Thermoelectricity Interscience*, 1961.
- 86 - J.B. GOODEENOUGH,  
*Metallic Oxides, Progress in Solid State Chemistry*,  
H. REISS Ed., Pergamon Press, t.5, 1971, p.145.
- 87 - J.M. GONZALEZ-CALBET, M. VALLET-REGI, M.A. ALARIO-FRANCO et  
J.C. GRENIER,  
*Mat. Res. Bull.* t.18, 1983, p.285.
- 88 - M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA, S. NAKA et T. TAKADA,  
*Mat. Res. Bull.*, t.12, 1977, p.923.
- 89 - S. KOMORNICKI, L. FOURNES, J.C. GRENIER, F. MENIL,  
M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
*Mat. Res. Bull.*, t.16, 1981, p.967.
- 90 - G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, F. MENIL, L. FOURNES, M. POUCHARD,  
J.M. DANCE, P. FABRITCHNYI et P. HAGENMULLER,  
*Mat. Res. Bull.*, t.16, 1981, p.1465.
- 91 - F. MENIL,  
*communication privée*.
- 92 - U. SHIMONY et J.M. KNUDSEN,  
*Phys. Rev.*, t.144, 1966, p.361.
- 93 - P.K. GALLAGHER, J.B. Mc CHESNEY et D.N.E. BUCHANAN,  
*J. Chem. Phys.*, t.41, 1964, p.2429.
- 94 - M. TAKANO, J.KAWACHI, N. NAKANISHI et Y. TAKEDA,  
*Proceeding of the 3rd Internationnal Conference on Ferrites*,  
(Kyoto), 1980, à paraître.
- 95 - M. TAKANO, N. NAKANISHI et Y. TAKEDA, *id.*.
- 96 - P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH,  
*J. Appl. Phys.*, t.39(2), 1968, p.1209.
- 97 - H. OHBAYASHI, T. KUDO et T. GEJO,  
*Japa. J. Appl. Phys.*, t.13(1), 1974, p.1.
- 98 - H. TAGUCHI, M. SHIMADA et M. KOIZUMI,  
*J. Solid State Chem.*, t.41, 1982, p.329.
- 99 - P.L. GAI et C.N.R. RAO,  
*Mat. Res. Bull.*, t.10, 1975, p.787.
- 100 - T. NAKAMURA, M. MISONO et Y. YONEDA,  
*Chem. Letters*, 1981, p.1589.

- 101 - T. TAGUCHI, M. SHIMADA et M. KOIZUMI,  
*J. Solid State Chem.*, t.40, 1981, p.42.
- 102 - N. EA,  
*Thèse Doctorat 3ème cycle(N°1838), Université de Bordeaux, 1983.*
- 103 - R. PORTIER et al.,  
*Mat. Res. Bull.*, t.9, 1974, p.371.
- 104 - G. EMSCHWILLER,  
*Chimie physique, Presse universitaire de France, t.2, 1961.*
- 105 - S.J. GREGG et K.S.W. SING,  
*Adsorption surface area and porosity, Academic Press New York, et Londres, 1967.*
- 106 - A.W. ADAMSON,  
*Physical chemistry of surfaces, Intersciences New York, 2ème édition, 1967.*
- 107 - Y. MATSUMOTO et E. SATO,  
*Electrochimica Acta*, t.24, 1979, p.421.
- 108 - T. KUDO, H. OBAYASHI et T. GENJO,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.122, 1975, p.159.
- 109 - F.R. Van BUREN, G.H.J. BROERS, A.J. BAUMAN et C. BOESVELD,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.88, 1978, p.353.
- 110 - H. NGUYEN CONG, P. CHARTIER et J. BRENET,  
*J. Appl. Electrochem.*, t.7, 1977, p.383.
- 111 - Y. MATSUMOTO, H. YONEYAMA et H. TAMURA,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.83, 1977, p.237.
- 112 - K.L.K. YEUNG et A.C.C. TSEUNG,  
*J. Electrochem. Soc.*, t.125, 1978, p.878.
- 113 - A.G.C. KOBUSSEN, F.R. Van BUREN et G.H.J. BROERS,  
*J. Electroanal. Chem.*, t.91, 1978, p.211.
- 114 - W.D. KINGERY, J. PAPPIS, M.E. DOTY et D.C. HILL,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, t.42, 1959, p.393.
- 115 - H. YAMAMOTO,  
*Proc. 9<sup>th</sup> Symp. Ceramics Japan, 1971, p.41.*
- 116 - F. KABBAJ,  
*Thèse Docteur Ingénieur en chimie et physique des matériaux, (N°308), Université de Bordeaux, 1981.*
- 117 - J. HEJTMANEK,  
*Thèse Docteur de l'Université de Bordeaux(N°137), 1982.*

- 118 - J. REBY,  
*Thèse Docteur 3ème cycle, Université de Grenoble, 1979.*
- 119 - G. BRONOEL, J.C. GRENIER et J. REBY,  
*Electrochimica Acta, t.25, 1980, p.1015.*
- 120 - J.O'M. BOCKRIS,  
*J. Chem. Phys., t.24, 1956, p.817.*
- 121 - A.G.C. KOBUSSEN,  
*J. Electroanal. Chem., t.126, 1981, p.1B9.*
- 122 - Y. MATSUMOTO, J. KURIMOTO et E. SATO,  
*J. Electroanal. Chem., t.102, 1979, p.77.*
- 123 - Y. MATSUMOTO, S. YAMADA, T. TSUKUI et E. SATO,  
*Denki Kagaku, t.49, 1981, p.589.*
- 124 - C.A. CHRISTIANSEN,  
*Z. Physik. Chem., t.B33, 1936, p.145.*
- 125 - C.A. CHRISTIANSEN,  
*Z. Physik. Chem., t.B37, 1937, p.374.*
- 126 - J.C. GRENIER,  
*Thèse Docteur es sciences(N°537), Université de Bordeaux, 1976.*
- 127 - M.A. ALARIO-FRANCO, J.M. GONZALEZ-CALBET, M. VALLET-REGI et  
J.C. GRENIER,  
*J. Solid State Chem., t.49, 1983, p.219.*
- 128 - WOLFRAM et al.,  
*Phys. Rev., t.B7, 1973, p.1677.*
- 129 - WOLFRAM et al.,  
*Phys. Rev., t.B15, 1977, p.1151.*
- 130 - A.N. KRASIL'SHCHIKOV  
*Zh. Fiz. Khim., t.37, 1963, p.531.*

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'université BORDEAUX I

