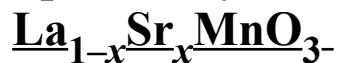


# Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes



**Sophie Guillemet-Fritsch, Pierre Alphonse, Christophe Calmet, Hervé Coradin, Philippe Tailhades and Abel Rousset**

Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)/Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et énergétiques, université Paul-Sabatier, bât. 2R1, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France

## Résumé

Différentes poudres précurseurs (carbonates, oxalates, citrates) de manganites de lanthane dopés au strontium ont été préparées par chimie douce. Après calcination, ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure perovskite  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ , dont la morphologie et la taille des particules dépendent à la fois de celles du précurseur et des conditions du traitement thermique. Des analyses thermiques de la décomposition des précurseurs montrent que seuls les citrates sont des précurseurs mixtes, ce qui permet d'obtenir les oxydes à structure perovskite dès 600 °C, au lieu de 850 °C pour les oxalates et 900 °C pour les carbonates. De plus, seule la méthode des citrates conduit à des poudres d'oxydes dont la morphologie, la surface spécifique, la non-stœchiométrie peuvent être modulée dans une large gamme.

## Abstract

Synthesis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  powders from different precursors. Different precursor powders (carbonates, oxalates, citrates) of strontium-doped lanthanum manganites have been prepared by soft-chemistry methods. After calcination, these precursors lead to mixed oxides with the perovskite-like structure  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ . The size, the morphology, and the non-stoichiometry coefficient of the oxide powders depend on those of precursor as well as on the thermal treatment conditions. Thermal analysis studies of the precursors' thermolysis show that only the citrates are really 'mixed'. Thus the perovskite phase is obtained from 600 °C instead of 850 °C using oxalate or 900 °C using carbonate precursors. Moreover, only the citrate method allows us to vary the morphology, the specific surface area, and the non-stoichiometry of the oxide powder in a wide range.

**Mots clés:** Chimie douce; Manganites de lanthane strontium; Morphologie; Analyse thermique

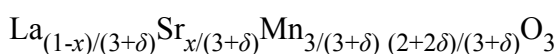
**Keywords:** Soft chemistry; Lanthanum strontium manganites; Morphology; Thermal analysis

1. Introduction
2. Partie expérimentale

- 3. Résultats et discussion
  - 3.1. Élaboration à partir de précurseurs carbonates
  - 3.2. Élaboration à partir de précurseurs oxaliques
  - 3.3. Élaboration à partir de précurseurs citriques
  - 3.4. Comparaison des différents précurseurs. Conclusion
- References

## 1. Introduction

Les oxydes à structure perovskite, de formule  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , ont été largement étudiés au cours des dernières années, en particulier à cause de l'effet de magnéto-résistance colossale qu'ils présentent, ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydoréduction (catalyse automobile) [1], [2], [3] and [4]. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [5], [6], [7] and [8]. Il est connu [7] que la non-stœchiométrie dans ces composés est due à la présence de lacunes cationiques et que leur écriture correcte est :



Toutefois, pour des raisons de simplicité, la notation  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  a été retenue dans cet article.

Les méthodes traditionnelles de synthèse font généralement appel à des mélanges d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates. Ces méthodes offrent l'avantage d'être simples à mettre en œuvre et peu onéreuses. Des températures élevées ( $T > 1000$  °C) et des traitements thermiques longs et multiples sont alors nécessaires pour obtenir une homogénéisation des différentes phases. En conséquence, les matériaux obtenus par cette méthode sont constitués de particules de grande taille et de faible surface spécifique. Les méthodes de « chimie douce » ont été développées dans le but d'éviter les inconvénients liés à la préparation de type « réactions solide–solide » [9], [10], [11], [12] and [13]. Elles permettent d'obtenir le même matériau, tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains ainsi que la stœchiométrie en oxygène [14] and [15]. De plus, l'utilisation de poudres constituées de grains de faible taille permet d'augmenter la réactivité et donc d'abaisser la température de frittage des céramiques [16]. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles. L'influence de la qualité des poudres initiales, notamment sur les propriétés électriques de céramiques constituées de manganites à structure spinelle, a été démontrée [17] and [18]. Par ailleurs, des poudres de morphologie aciculaire peuvent présenter une exaltation de leurs propriétés magnétiques, liée à une anisotropie de forme [19]. Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à synthétiser un éventail de poudres de La/Sr/Mn/O<sub>3</sub> présentant des morphologies diverses. Les techniques de préparation les plus usuelles basées sur la chimie des solutions sont les procédés sol–gel [20] and [21], le *freeze drying* [22] and [23], la combustion [24] and [25] et les procédés de co-précipitation [26] and [27]. Nous avons développé la méthode de co-précipitation que nous avons appliquée par le passé aux manganites à structure spinelle [28], [29], [30] and [31]. Il a été montré que cette méthode permettait de contrôler à la fois la taille, la composition, l'homogénéité et la surface spécifique des poudres. Des morphologies originales, en particulier des particules aciculaires, peuvent être également obtenues [19]. Dans cette étude, des précurseurs de manganites de lanthane dopés au strontium ont été préparés par coprécipitation. Trois types de précurseurs ont été synthétisés, des carbonates, des oxalates et des citrates. Nous avons comparé les caractéristiques des poudres (précurseurs et oxydes) pour les trois méthodes de préparation.

## 2. Partie expérimentale

Les teneurs pondérales en lanthane, strontium et manganèse des oxydes ont été déterminées par spectrométrie d'émission plasma, avec une précision relative d'environ 1%. Les poudres sont observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (Jeol 2010) et d'un microscope électronique à balayage (Jeol JSM 35CF). La décomposition thermique des précurseurs a été suivie par analyse thermogravimétrique (TAG 24 Setaram, précision :  $10^{-6}$  g). La décomposition thermique sous flux d'air de la poudre précurseur en oxyde a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG-ATD), la composition du gaz effluent étant analysée par spectrométrie de masse. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET (1 point) à l'aide d'un appareil Micrometrics Accusorb 2100<sup>E</sup>.

Les conditions de synthèse sont identiques, quelles que soient les compositions étudiées. La teneur en strontium ( $x$ ) des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  préparés dans le cadre de cette étude est comprise entre 0,09 et 0,29.

## 3. Résultats et discussion

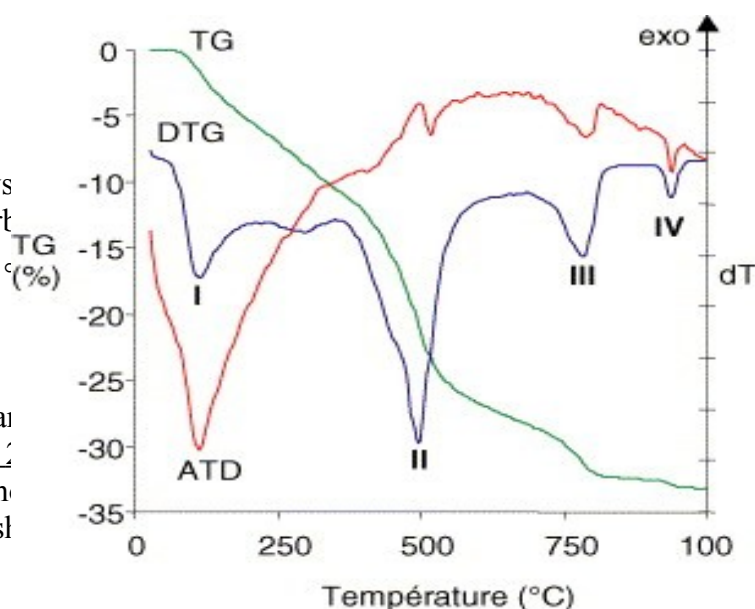
### 3.1. Élaboration à partir de précurseurs carbonates

Les carbonates sont obtenus par la coprécipitation d'une solution aqueuse de sels métalliques (nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et nitrate de manganèse  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) et d'une solution contenant le carbonate d'ammonium.

Les concentrations des solutions contenant les sels, d'une part, et l'agent précipitant, d'autre part, sont respectivement  $3 \text{ mol l}^{-1}$  et  $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ . La solution de carbonate d'ammonium est versée rapidement dans la solution contenant les sels métalliques. Le temps de mûrissement sous agitation est de 30 min. Les particules sont alors soigneusement lavées, puis séchées. Les analyses ATD/ATG (Fig. 1) montrent que la décomposition est complexe. Sommairement, quatre phénomènes peuvent être distingués. Afin de faciliter l'interprétation de ces différentes étapes, nous avons réalisé des analyses dans les mêmes conditions sur des carbonates simples de lanthane, de manganèse et de strontium, préparés selon le même mode opératoire.

Fig. 1. Courbes d'analyse de décomposition d'un cart

La décomposition du ca  
étapes principales (Fig.  
la perte d'environ 0,3 m  
240 °C, alors que la dés



ATD) de la  
: air, masse

tue en cinq  
correspondant à  
Au-dessus de  
ate commence,

avec libération de CO<sub>2</sub>, selon la réaction :

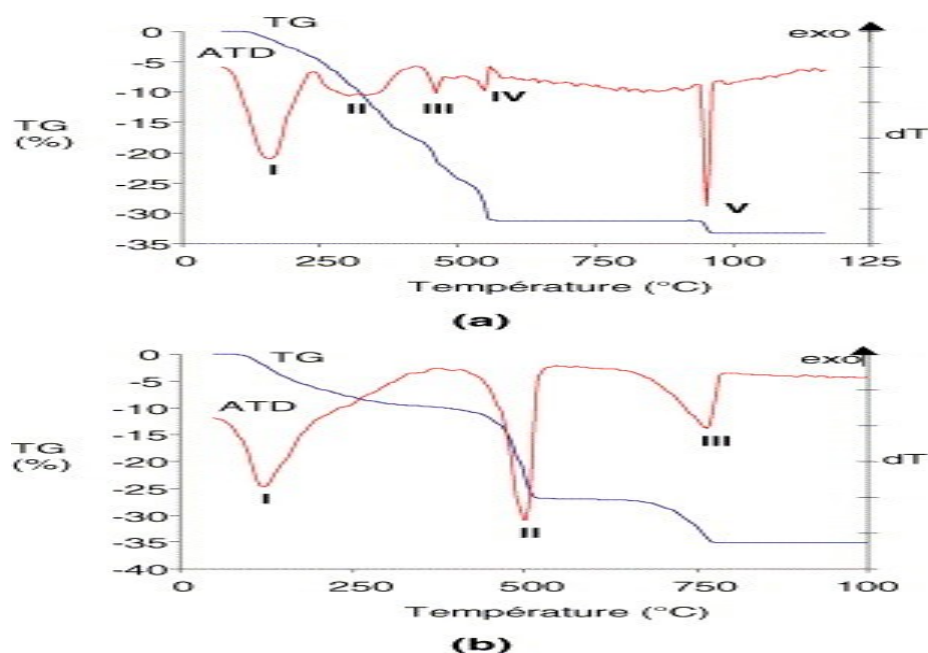
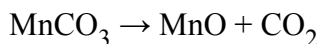


Fig. 2. (a) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la décomposition d'un carbonate de manganèse. Atmosphère : air, masse échantillon 20 mg, 300 °C h<sup>-1</sup>. (b) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la décomposition d'un carbonate de lanthane. Atmosphère : air, masse échantillon 20 mg, 300 °C h<sup>-1</sup>.

En fait, en présence d'oxygène, MnO est oxydé en MnO<sub>2</sub>.

À partir de 500 °C commence l'étape endothermique suivante (VI), correspondant à la réduction de MnO<sub>2</sub> en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon :



La dernière étape (V), vers 950 °C, endothermique, correspond à la réduction de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, selon :



La décomposition du carbonate de lanthane se déroule en trois étapes endothermiques (Fig. 2b). La première, vers 130 °C, correspond à une perte d'eau (environ 2 molécules H<sub>2</sub>O par unité formulaire de carbonate). La seconde, vers 500 °C, donne une perte de CO<sub>2</sub> (2 molécules) et conduit à la formation de l'oxycarbonate (LaO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Enfin, la dernière, vers 770 °C, conduit à la formation de l'oxyde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec perte de CO<sub>2</sub> (1 molécule par unité formulaire d'oxyde).

La décomposition du carbonate de strontium se produit en une seule étape endothermique, vers 1040 °C, libérant une molécule de CO<sub>2</sub> par unité formulaire de carbonate.

L'analyse de la décomposition des carbonates simples permet maintenant d'attribuer les différentes étapes observées sur le thermogramme des carbonates La–Sr–Mn préparés par coprécipitation (Fig. 1). La première étape (I) correspond à une déshydratation. L'étape suivante (II) résulte de la superposition de la décomposition du carbonate de lanthane en oxycarbonate avec la décomposition du carbonate de manganèse. L'étape III correspond à la décomposition de l'oxycarbonate de lanthane en carbonate de lanthane, et la dernière étape (IV) à la décomposition du carbonate de strontium. Ceci montre que la poudre synthétisée par coprécipitation n'est pas un précurseur mixte ternaire mais un mélange de carbonates binaires et de carbonate simples. Ceci est confirmé par les analyses par diffraction des rayons X des précurseurs décomposés entre 700 et de 950 °C, qui montrent la présence des phases  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$  en proportion variables selon la composition, la température et la durée du traitement. Par ailleurs, les diagrammes de diffraction montrent aussi que la phase perovskite recherchée cristallise dès 880 °C, mais qu'elle est associée à la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Un allongement de la durée du temps de palier à 880 °C permet de réduire la quantité d'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cependant, la phase perovskite pure n'est obtenue qu'après un traitement pendant 10 h à 900 °C.

Le cliché de microscopie électronique à transmission (Fig. 3) d'un oxyde de composition  $\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_4$ , préparé à 900 °C, montre que les particules d'oxyde présentent une morphologie homogène, avec une taille moyenne proche de 100 nm, ce qui est en accord avec les valeurs déterminées à partir des diffractogrammes de rayons X. En effet, la taille des cristallites calculée avec la loi de Scherrer, à partir de l'élargissement à mi-hauteur des pics de diffraction, est de 80 nm environ.

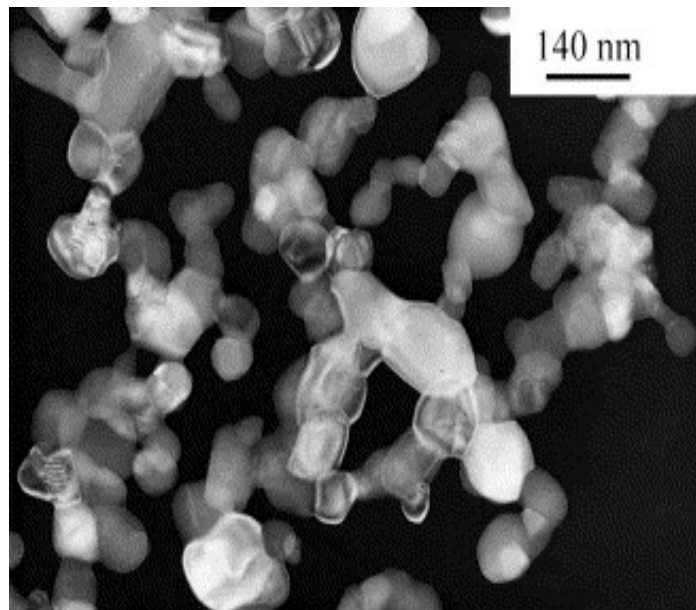


Fig. 3. Micrographie MET d'un oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  préparé par calcination des carbonates à 880 °C.

### 3.2. Élaboration à partir de précurseurs oxaliques

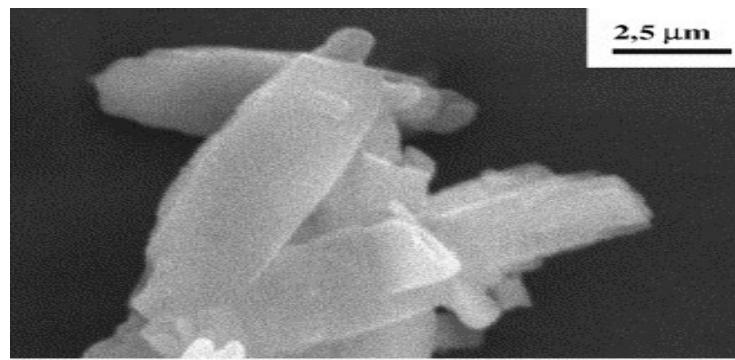
Dans une seconde étape, nous avons choisi de préparer des précurseurs oxaliques. Les oxalates sont

également obtenus par coprécipitation, à température ambiante, d'une solution contenant les nitrates de La, Sr et Mn et d'une solution contenant l'acide oxalique. Ce type de précurseur a été choisi de façon à obtenir des morphologies différentes de celles obtenues à partir de précurseurs carbonates. Des études précédentes réalisées au laboratoire [19] ont en effet mis en évidence que cette méthode permettait d'obtenir des particules d'oxalates de forme aciculaire. Il a été montré notamment que la constante diélectrique du solvant avait une influence notable sur la morphologie et la taille des cristaux précipités [19].

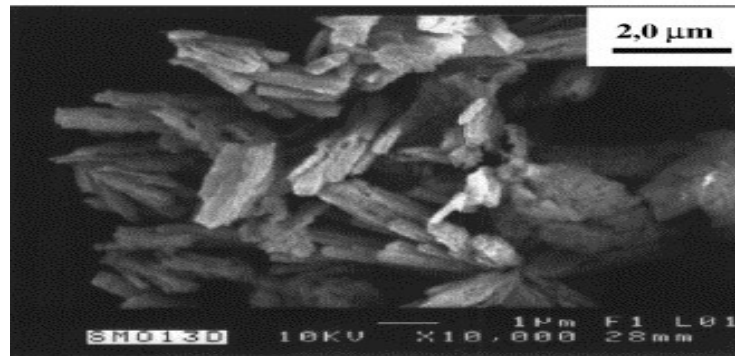
Nous avons donc utilisé des solvants de différentes constantes diélectriques (eau, éthanol, propanol). Les sels métalliques et l'acide oxalique sont dissous respectivement dans l'eau et dans le solvant choisi. Le volume d'eau est nettement inférieur au volume de solvant ( $V_{\text{solvant}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ ).

La durée de mûrissement est fixée à 15 minutes. Le précipité est séparé après centrifugation, puis lavé et séché.

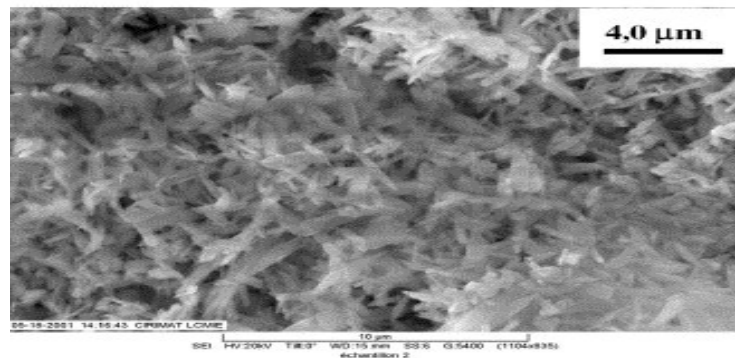
La morphologie des particules dépend fortement de la nature du solvant utilisé lors de la réaction de précipitation (Fig. 4). Les particules obtenues dans l'eau ont une morphologie en forme de plaquettes d'environ 10  $\mu\text{m}$  de long sur 2  $\mu\text{m}$  de large. Une diminution de la constante diélectrique du milieu (précipitation dans l'éthanol et le propanol) conduit à la formation de particules aciculaires et à une diminution de la taille des particules. En effet, la diminution de  $\epsilon$  entraîne une augmentation de la sursaturation, qui favorise la germination par rapport à la croissance. Un traitement thermique approprié (vitesse de chauffage lente, 10  $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ) et effectué à des températures modérées (800  $^{\circ}\text{C}$ ) permet de conserver globalement cette morphologie aciculaire. Par exemple, les oxydes issus des précurseurs oxaliques préparés dans l'éthanol se présentent sous la forme d'aiguilles d'environ 1  $\mu\text{m}$  de long et de 0,2 à 0,4  $\mu\text{m}$  de diamètre (Fig. 5).



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Micrographies MEB d'oxalates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  préparés dans différents solvants, eau (a), propanol (b), éthanol (c).

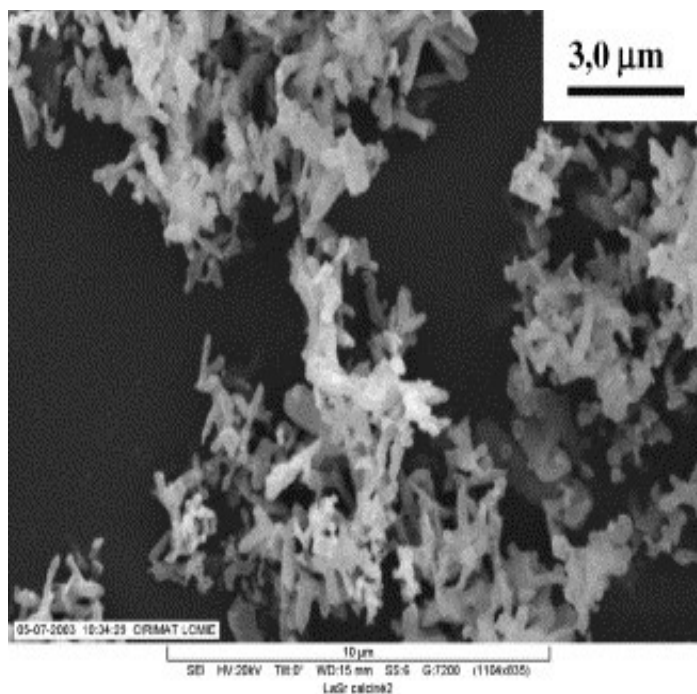


Fig. 5. Micrographie MEB d'un mélange d'oxydes ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , majoritaire, carbonate de strontium, carbonate de lanthane) préparé par calcination à 700 °C d'un précurseur oxalique aciculaire.

La décomposition thermique des précurseurs oxaliques a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous flux d'air, le gaz effluent étant analysé par spectrométrie de masse. Six étapes peuvent être distinguées (Fig. 6). La première vers 120 °C, ainsi que la suivante vers 160 °C, sont endothermiques et correspondent uniquement à des dégagements d'eau. L'ensemble représente une perte globale de 22% environ et correspond aux déshydratations de  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  et  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

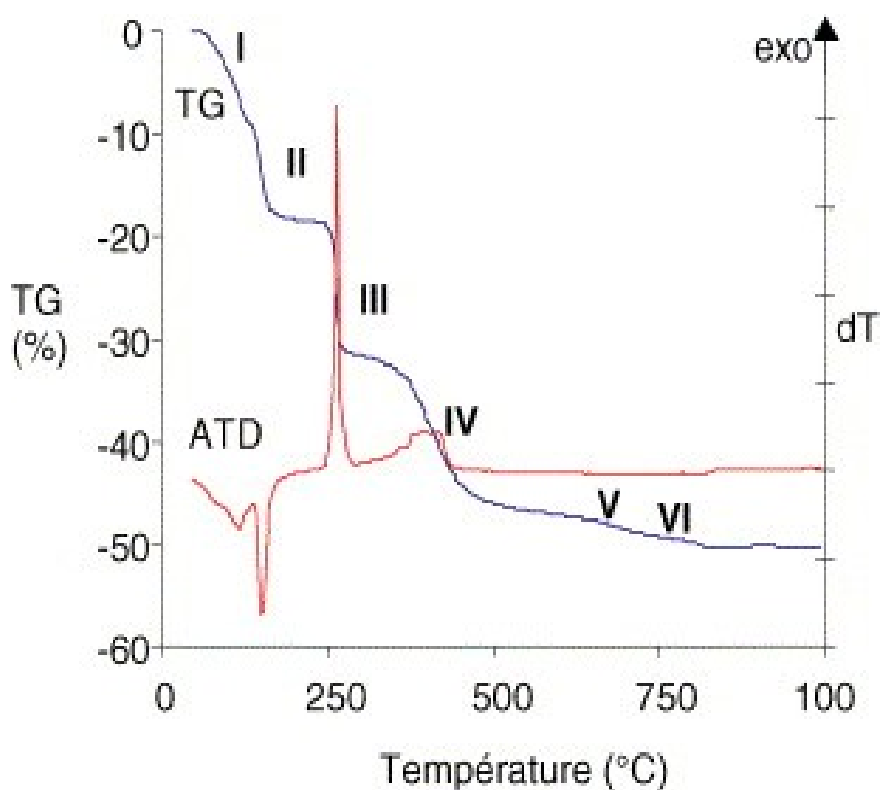


Fig. 6. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la décomposition d'un oxalate de La-Sr-Mn. ( $\text{La}_{0,71}\text{Sr}_{0,29}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$ ). Atmosphère : air, masse échantillon 20 mg, 300 °C h<sup>-1</sup>.

À partir de 250 °C, la décomposition des groupements oxalates débute (étape III). Un dégagement très rapide de  $\text{CO}_2$  est observé, associé à un pic ATD fortement exothermique. La température à

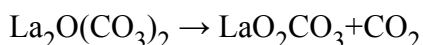
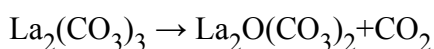
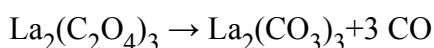


laquelle elle se produit (très proche de celle observée pour la décomposition de l'oxalate simple de manganèse) ainsi que la perte de masse mesurée montrent qu'il s'agit de la réaction :



En présence d'oxygène, il y a immédiatement oxydation de MnO en  $\text{MnO}_2$ . Or,  $\text{MnO}_2$  est un excellent catalyseur de l'oxydation de CO en  $\text{CO}_2$ , ce qui explique que la réaction soit extrêmement rapide et exothermique.

Ce pic est suivi d'une perte de masse progressive, associée à une émission d'eau. Il correspond à la déshydratation de  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Cet oxalate anhydre n'est pas stable et se décompose en carbonate, puis en oxycarbonate [32], avec libération de CO puis de  $\text{CO}_2$ , le CO étant comme précédemment oxydé en  $\text{CO}_2$  :



Ces transformations donnent une succession de pics exothermiques mal résolus. La perte de masse totale associée à ces réactions ( $\approx 12\%$ ) est cependant inférieure à celle mesurée expérimentalement pour l'étape IV ( $\approx 15\%$ ). Ceci est lié au fait que dans cette zone de température (vers  $500^\circ\text{C}$ ) se produit aussi la transformation de l'oxalate de strontium en carbonate [33] ainsi que la réduction de l'oxyde  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . En tenant compte de ces réactions, la valeur calculée est en bon accord avec celle mesurée pour l'étape IV.

L'étape V, faiblement endothermique, observée vers  $700^\circ\text{C}$ , correspond à la décomposition de l'oxycarbonate  $\text{LaO}_2\text{CO}_3$  en sesquioxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$ . À partir de  $800^\circ\text{C}$ , l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de la phase perovskite. Cependant, les raies du carbonate de strontium sont aussi visibles. En effet, la dernière étape vers  $820^\circ\text{C}$ , associée elle-aussi à un pic ATD faiblement endothermique, correspond à la décomposition du carbonate de strontium. Il faut noter que la perte de masse enregistrée pour cette étape ne représente que 60% environ de celle attendue, ce qui indiquerait qu'une partie du strontium serait déjà incorporée dans l'oxyde perovskite. Ainsi, la décomposition du précurseur oxalique doit être réalisée à une température égale ou supérieure à  $850^\circ\text{C}$  pour obtenir la phase perovskite pure.

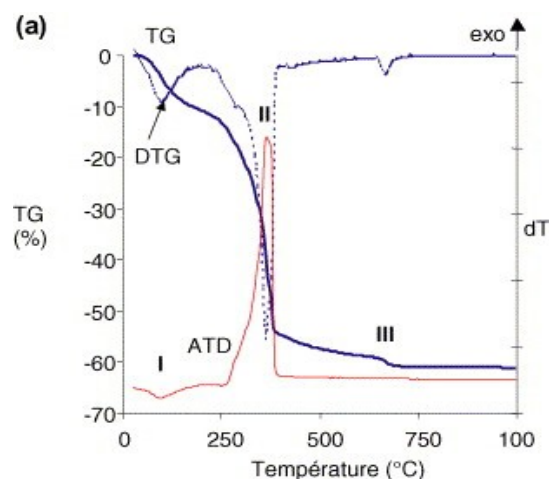
### 3.3. Élaboration à partir de précurseurs citriques

L'élaboration d'un citrate de lanthane–strontium–manganèse nécessite, dans un premier temps, la synthèse de chacun des citrates simples [34]. Les citrates simples de lanthane et de strontium sont préparés de la façon suivante. Une quantité de 0,2 mol de nitrate de lanthane (strontium) est dissoute dans 600 ml d'eau. Cette solution est versée dans une solution de dihydrogène-citrate, maintenue à pH constant par l'ajout d'ammoniaque. L'ensemble est mélangé pendant 1 h et la poudre est récupérée après centrifugation. Des analyses thermogravimétriques montrent que les deux citrates ont respectivement les formules suivantes :  $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  et

$\text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ . Une procédure différente est utilisée pour la synthèse du citrate de manganèse. Une quantité de 0,5 mol d'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  est versée dans une solution contenant 0,5 mole d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . D'après Szabo [34], il y a formation d'un complexe de  $\text{Mn}^{4+}$ , capable d'oxyder l'acide citrique en acétone. Le cation manganèse résultant de

la réduction du complexe réagit avec l'excès d'acide citrique pour former le citrate insoluble  $Mn(C_6H_5O_7) \cdot H_2O$ . Le citrate contenant à la fois le lanthane, le strontium et le manganèse est obtenu après re-dissolution des citrates simples, dans une solution ammoniacale à chaud. La solution est évaporée, puis le solide résultant est broyé. L'analyse radiocristallographique met en évidence que le solide formé est quasiment amorphe.

Les analyses thermogravimétriques sous flux d'air (Fig. 7a) montrent que la décomposition se produit en trois étapes principales. La première, vers 100 °C, est endothermique et correspond à une perte d'eau (environ 10%). La seconde débute à partir de 200 °C et est accompagnée d'un dégagement de  $CO_2$ . Cette étape correspond à la décomposition des groupements citrates ; elle est extrêmement exothermique, car la destruction de ces groupes libère du CO qui, sous air, est oxydé en  $CO_2$ . Comme la décomposition conduit à la formation d'oxydes métalliques, catalyseurs de l'oxydation du CO, on observe un accroissement considérable de la vitesse de la réaction, qui n'est probablement limitée que par la diffusion de l'oxygène. Bien que l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de la phase perovskite dès 550 °C, il reste encore une phase carbonate ou oxycarbonate, non visible sur le diagramme de diffraction et qui se décompose, vers 650 °C, en libérant du  $CO_2$ . La température et l'importance de cette dernière étape varie assez largement avec la composition du précurseur. La comparaison du profil de ce thermogramme avec ceux des citrates simples de manganèse, strontium et lanthane indique qu'il s'agirait d'un citrate mixte, car le profil est très différent de la superposition des profils des citrates simples.



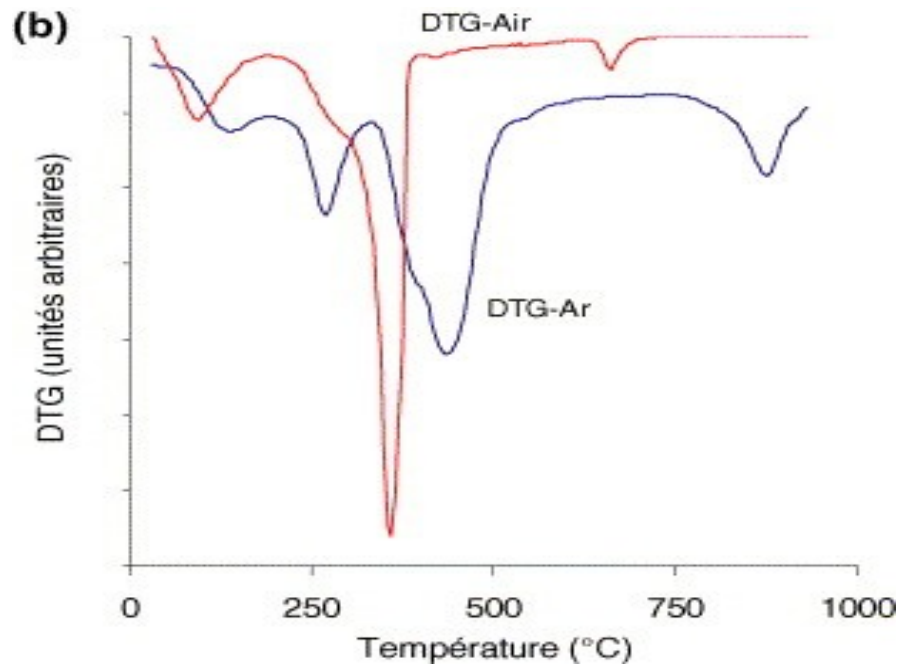


Fig. 7. (a) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la décomposition d'un citrate de La–Sr–Mn ( $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{1,03}\text{O}_3$ ). (b) Comparaison des courbes thermogravimétriques dérivées de la décomposition de citrates de La–Sr–Mn sous air (a), sous argon (b). Masse échantillon : 20 mg,  $300\text{ °C h}^{-1}$ .

Lorsque la décomposition est effectuée en l'absence d'oxygène (sous Ar), le thermogramme devient très différent (Fig. 7b). En effet, dans ce cas, la cinétique est fortement ralentie. On observe un déplacement des pics vers les hautes températures et ce décalage augmente pour chaque étape. Ainsi, l'épaule observé vers  $270\text{ °C}$  sur le pic de décomposition (étape II) lors de la thermolyse sous air devient un pic séparé (IIa). Ce pic endothermique correspond à la décomposition des groupes citrates, la formation de l'oxyde, catalyseur de l'oxydation du CO en présence d'oxygène, se produisant ensuite.

Une perte de masse, de faible intensité mais continue, est observée aux températures supérieures à  $700\text{ °C}$ . Ce phénomène correspond à une perte en oxygène. En effet, nous avons montré par ailleurs [35] que les oxydes ex-citrates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  présentent, pour un taux donné de strontium, un excès d'oxygène  $\delta$  (taux de non-stœchiométrie) d'autant plus important que la température de préparation est basse. Ainsi, il est possible, à partir des précurseurs citrates, d'obtenir des poudres possédant des teneurs en oxygène différentes. En fonction de la température de décomposition, les oxydes ont une surface spécifique comprise entre  $2$  et  $30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Les surfaces spécifiques maximales obtenues ( $30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) sont deux fois plus élevées que celles reportées pour le même type d'oxydes synthétisés par la méthode sol–gel selon le procédé Pechini [36]. Les oxydes préparés à partir des citrates ont la forme de plaquettes polyédriques. La Fig. 8 donne, à titre d'exemple, la micrographie d'un oxyde calciné à  $800\text{ °C}$ , dont la taille moyenne des particules est voisine de  $30\text{ nm}$ .

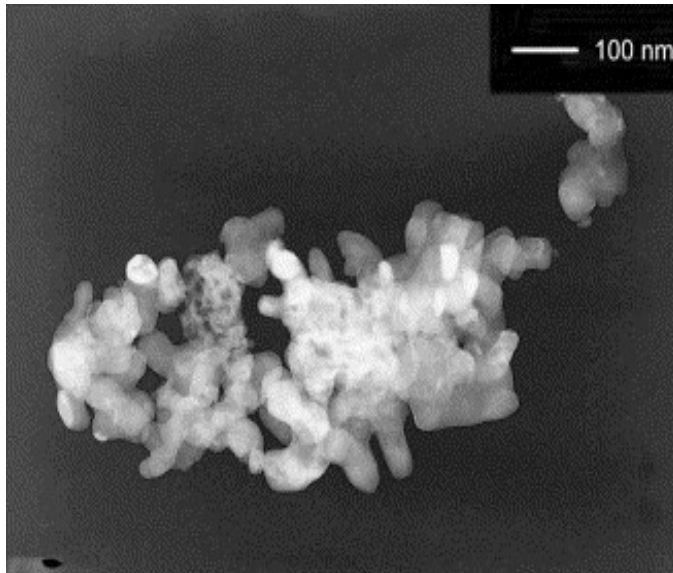


Fig. 8. Micrographie MEB d'un oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  préparé par calcination à 800 °C d'un citrate mixte.

### 3.4. Comparaison des différents précurseurs.

#### Conclusion

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les caractéristiques des oxydes perovskites  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  sont étroitement dépendantes du précurseur employé. Seuls les citrates sont des précurseurs mixtes. La proximité à l'échelle « atomique » des différents éléments permet d'obtenir l'oxyde mixte à structure perovskite dès 600 °C. L'obtention à basse température limite la croissance des cristallites et le frittage des particules, qui restent voisines de 20 nm, ce qui correspond à des surfaces spécifiques de l'ordre de  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Comme le manganèse de surface est oxydé à l'état  $\text{Mn}^{4+}$ , la surface importante de ces matériaux induit un taux important de non-stœchiométrie.

Les oxalates et les carbonates n'étant pas des précurseurs mixtes, la phase perovskite n'apparaît que vers 900 °C, par diffusion en phase solide. La taille des particules est, bien sûr, plus importante. Par ailleurs, on montre que, si la décroissance de la surface spécifique avec la température suit une loi sensiblement linéaire, les pentes sont d'autant plus fortes que la surface initiale est grande, si bien qu'à 1000 °C, quel que soit le précurseur, toutes les surfaces sont de l'ordre de  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Les particules de précurseur possèdent des morphologies différentes. Par conséquent, selon le choix du précurseur, et grâce à un traitement thermique approprié, il est possible de préparer des oxydes de morphologie contrôlée. Les oxydes issus de carbonates donnent des cristaux polyédriques de 100 nm environ. Ceux provenant des citrates donnent des plaquettes polyédriques à partir de 20 nm. Dans le cas des oxalates, le choix du solvant permet d'obtenir des morphologies intéressantes, comme des plaquettes ou des aiguilles, de taille comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

Enfin, il faut noter que d'autres paramètres sont à prendre en considération, en particulier pour une synthèse industrielle, comme la perte de masse globale au cours de la décomposition ou l'exothermicité de la réaction. Les carbonates donnent des pertes de masse pratiquement inférieures de 50% à celles des oxalates ou des citrates. L'exothermicité de la réaction doit être prise en compte chaque fois que l'on désire préparer des oxydes à morphologie contrôlée. En effet, les températures atteintes localement peuvent très largement excéder la température de consigne et conduire à une croissance non désirée des cristallites. S'il n'est pas possible d'opérer sous faible pression partielle d'oxygène, il sera donc bien plus difficile d'optimiser les conditions du traitement thermique avec les oxalates ou les citrates qu'avec les carbonates.

Cette étude a permis de comparer directement les caractéristiques de poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  obtenues à partir de trois types de précurseurs. Pour les applications en tant que catalyseur de réactions d'oxydoréduction, les précurseurs citrates sont préférables, car ils permettent d'obtenir un oxyde dont la surface spécifique peut être modulée dans une large gamme [36]. De la même façon, la morphologie homogène, la modulation possible de la surface spécifique et du coefficient de non-stœchiométrie [37] en font de bons candidats pour l'aptitude au frittage, donc pour leur utilisation potentielle en tant que capteurs utilisant la magnéto-résistance géante, comme cathodes de pile à combustible SOFC, ou comme catalyseurs de l'oxydation du CO [4].

## References

- R. Hildrum, S. Aasland and O. Johannesen, *Solid-State Ionics* 66 (1993), p. 207.
- J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans and L. Plomp, *Solid-State Ionics* 66 (1993), p. 279.
- J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans and E.H.P. Cordfunke, *Solid-State Ionics* 66 (1993), p. 507.
- A.M. Duprat, P. Alphonse, C. Sarda, A. Rousset and B. Gillot, *J. Mater. Chem. Phys.* 37 (1994), p. 76.
- L.E. Huesco, F. Rivadulla, R.D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon and C. Vazquez-Vazquez *et al.*, *J. Magn. Mater.* 189 (1998), p. 321.
- N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong and D.Y. Du, *Phys. Rev. B* 56 (1997), p. 8138.
- J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 83 (1989), p. 52.
- J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid-State Chem.* 87 (1990), p. 55.
- B. Gharbage, M. Henault, T. Pagnier and A. Hammou, *Mater. Res. Bull.* 26 (1991), p. 1001.
- H. Taguchi, S.-i. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso and K. Tabata, *J. Solid-State Chem.* 129 (1997), p. 60.
- M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda and Y. Sugitani, *J. Alloys Compds* 283 (1999), p. 102.
- C. Bernard, C. Laberty, F. Ansart and B. Durand, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 28 (2003), p. 85.
- A. Barnabé, M. Gaudon, C. Bernard, C. Laberty and B. Durand, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004), p. 725.
- J. Twu and P.K. Gallagher In: L.G. Tejuca and J.L.G. Fierro, Editors, *Properties and applications of perovskite-type oxides* (1993).
- S. Guillemet-Fritsch, C. Chanel, J. Sarrias, S. Bayonne, A. Rousset, X. Alcobé and H.L. Martínez-Sarrion, *Solid-State Ionics* 128 (2000), p. 233.
- C. Chanel, thèse, Toulouse, 1998.
- S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J.-J. Couderc, J.-L. Baudour, E. Snoeck and A. Rousset, *Solid-State*

*Ionics* 109 (1998), p. 229.

C. Chanel, S. Guillemet-Fritsch, J. Sarrias and A. Rousset, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000), p. 241.

C. Villette, P. Tailhades and A. Rousset, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 316 (1993), p. 1717.

H.M. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1987), p. 665.

H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, K. Tanihata and Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), p. 201.

S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis and H. Nickel, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), p. 264.

D.W. Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey and W.W. Rhodes, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1976), p. 520.

P.K. Gallagher, D.W. Johnson and E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977), p. 28.

L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, *Mater. Lett.* 10 (1990), p. 6.

N. Christiansen and P. Gordes In: F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal and O. Yamamoto, Editors, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities, Luxembourg, Belgium (1991), p. 495. S.A. Prokudina, S. Ya Rubinchik and M.M. Pavlyuchenko, *Inorg. Mater.* 10 (1974), p. 416.

A. Rousset, *Solid-State Ionics* 84 (1996), p. 293.

L. Bouet, P. Tailhades, M. Durand and A. Rousset, *J. Phys. III C1* (1997), p. 523.

C. Drouet, P. Alphonse and A. Rousset, *Solid-State Ionics* 123 (1999), p. 25.

S. Guillemet-Fritsch, S. Viguié and A. Rousset, *J. Solid-State Chem.* 146 (1999), p. 245.

B.A.A. Balboul, A.M. El-Roudi, E. Samir and A.G. Othman, *Thermochim. Acta* 387 (2002), p. 109.

E. Knaepen, J. Mullens, J. Yperman and L.C. Van Poucke, *Thermochim. Acta* 284 (1996), p. 213.

G. Szabo, thèse, Lyon, 1969.

S. Guillemet-Fritsch, H. Coradin, A. Barnabé, C. Calmet, P. Tailhades and A. Rousset, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 674 (2001), p. U331.

Péchini, Brevet US n° 3 330 697, 11 Juillet 1967.

A.-M. Duprat, thèse, Toulouse, 1995.