

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :.....



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par:**

- Touafek Mohamed Akram
- Touama Mahmoud

Intitulé

Synthèse et étude électrochimique d'un oxyde mixte à base de lanthane et d'aluminium.

Soutenu devant le jury composé de:

BERARMA. KHADIJA	Université M'sila.	Président
LEBID. MAHMOUD	Université M'sila.	Rapporteur
BOUZNIT. YAZID	Université M'sila.	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant qui nous a donné la force et la patience d'accomplir travail et qui nous a conduis toutes les années d'étude et nous avoir donné la volonté et le courage pour achever ce travail.

La première personne qui nous remercierons c'est le pr. Lebid Mahmoud directeur de mémoire pour avoir accepté et pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils durant la période de préparation de ce mémoire et nous souhaitons remercier les membres de jurée pr. khadidja berarma et pr. yazid bouznit pour avoir accepté de juger ce travail et d'être venu d'assister à la soutenance de notre mémoire de master, sans oublier de remercier surtout pr. dakhouche achour et toutes l'équipe de laboratoire pédagogique qui facilite notre travail pendant toutes la période de préparation et toutes les enseignants qui ont nous enseigner .

Un merci sans bornes à notre chères parents pour ces infiniment sacrifices et enfin nous remercierons tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste de symboles.....	1
Liste des figures.....	2
Liste des tableaux.....	5

Introduction générale

Introduction générale.....	6
Référence.....	8

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite.....	9
I.1.Introduction.....	9
I.2.Maille élémentaire.....	9
I.3. Structure pérovskite idéale.....	10
I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	11
I.4.1.Pérovskite tétragonale.....	14
I.4.2.Pérovskite Rhomboédrique.....	14
I.4.3.Pérovskite Orthorhombique.....	14
I.4.4.Pérovskite monoclinique et triclinique.....	15
I.4.5.Pérovskite Polymorphisme.....	15
I.5.Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	15
I.6. Défauts dans la structure pérovskite.....	15
I.6.1.Description des défauts dans les cristaux.....	16
I.6.2.Défauts ponctuels.....	16
I.6.3.Association des défauts ponctuels.....	16
I.6.4.Mécanisme de la diffusion des défauts.....	17
I.7.propriétés des pérovskites.....	18
II.les applications des oxydes de type pérovskites (ABO ₃).....	18
II.1. Introduction.....	18
II.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	20
II.3.Principe de fonctionnement.....	21

II.3.1.Electrolyte.....	22
II.3.2.Les électrodes.....	24
II.3.2.1.La Cathode.....	24
II.3.2.2. L'Anode.....	26
II.4.Références.....	29

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

II .1.Généralités sur les méthodes de synthèse.....	30
II.1.1.Synthèse par réaction à l'état solide.....	30
II.1.2.Synthèse par Co-précipitation.....	31
II.1.3.Synthèse par voie sol-gel.....	31
II.2.Méthodes de caractérisations.....	32
II.2.1.Analyses Thermique Différentielle et Thermogravimétrie.....	32
II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	34
II.2.2.1. Appareillage et principe.....	34
II.2.2.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons x.....	35
II.2.2.3. Détermination des paramètres des mailles.....	36
II.2.2.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	37
II.2.3.Spectroscopie infrarouge.....	39
II.2.4. Analyse Granulométrique.....	40
II.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	41
II.2.6. Analyse par LCR mètre.....	43
II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	44
II.2.7.1. Montage expérimentale.....	44
II.2.7.2. La cellule électrochimique de mesure.....	45
II.2.7.3. Les électrodes.....	45
II.2.8.Techniques électrochimiques utilisées.....	46
II.2.8.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	46
II.2.8.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes.....	48
II.2.8.3. Etude par Chronoampérométrie.....	49
II.3.Références.....	51

Chapitre III: Synthèse et caractérisations des oxydes LaAlO_3

III.1. Introduction.....	52
III.2. Préparation des oxydes LaAlO_3 par voie sol-gel.....	53
III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes LaAlO_3	55
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D).....	55
III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	56
III.3.2.1.Détermination des paramètres de maille.....	56
III.3.2.2.Détermination de la taille des cristallites.....	59
III.3.2.2. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination.....	60
III. 3.3.Spectroscopie Infrarouge.....	62
III.4.Conclusion.....	64
Références.....	65

Chapitre IV: Etudes du comportement électrochimiques des oxydes LaAlO_3

IV.1. Introduction.....	67
IV.2. Dispositif expérimental.....	67
IV.3. Etude par voltammétrie cyclique.....	68
IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels.....	68
IV.3.2. Effet de la température de calcination sur la densité de courant.....	74
IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	82
IV.3.4. Etude par Chronoampérométrie.....	83
IV.4.Conclusion	85
Références.....	86
Conclusion générale.....	87

Liste de symboles

ΔE	L'iconicité des liaisons anions-cations
σ	conducteurs protoniques
$V_{O^{\cdot\cdot}}$	lacune d'oxygène
β_k	la largeur du rectangle
S (cm ²)	surface de l'échantillon
Φ (cm).	Diamètre de l'échantillon
θ (°)	Angle de Bragg
λ (Å)	Longueur d'onde du rayonnement en
ρ ($\mu\Omega$ /m)	Résistivité
F(96500 C/ mole)	Faraday constante
C (mol.cm ⁻³)	concentration (mol.cm ⁻³)
n (molécule/courant)	nombre d'électrons transférer
Q	la quantité totale d'électricité
CH ₃ OH	méthanol
KOH	hydroxyde potassium
CV	voltammétrie cyclique
V_b	la vitesse de balayage
LaAlO ₃	l'oxyde dé aluminium de lanthane
ABO ₃	oxydes type pérovskite
A.T.G	analyse thermogravimétrique
A.T.D	analyse thermique différentielle
$d_{(hkl)}$	de la distance entre les plans réticulaires
a, b, c	Le paramètre de maille de la structure pérovskite
V (Å)	Volum de maille
α, β et γ	les angles formés
D	Taille moyenne des Cristallites nm
RX	Diffraction des rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	microscopie électronique à balayage
S (cm ²)	Surface de l'échantillon
Hg/HgO/1M	électrode de mercure
V_b (mV/s)	vitesse de balayage
E_{pa} (V)	le potentiel du pic d'oxydation
I_a (mA)	l'intensité de courant anodique
$\Delta H_{el}^{\#o}$	l'enthalpie standard électrochimie d'activation
AFC	Alcaline Fuel
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell
PAFC	phosphoric acid
MCFC	Molten Carbonat Fuel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1 :** Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 (P10).
- Figure I.2 :** Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre (P 11).
- Figure I.3 :** Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubiques (P 12).
- Figure I.4:** Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB (P17).
- Figure I.5:** Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible (P19).
- Figure I.6:** Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC (P22).
- Figure I.7:** Conductivité protonique de quelques pérovskites (P23).
- Figure I.8:** Définition du Point triple (TPB) (P25).
- Figure I.9:** Schéma d'un cermet poreux Ni - YSZ idéal (P28).

Chapitre II

- Figure II.1 :** Principe de fonctionnement du système ATD (P33).
- Figure II.2 :** Appareil Linseis STA PT1600 (P34).
- Figure II.3:** diffractomètre de type D8 Advance- Brucker (P35).
- Figure II.4 :** représentation schématique d'une raie de diffraction (P38).
- Figure II.5:** FTIR-Shimadzu 8400S (P40).
- Figure II.6:** Appareil granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (P41).
- Figure II.7 :** Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon(P42).
- Figure II.8:** microscopie électronique à balayage JEOL JSM.6390L(P43).
- Figure II.9:** LCR mètre 820 (P44).
- Figure II.10:** Voltalab 40 PGZ 301(P46).
- Figure II.11:** allure générale d'un voltampérogramme (P47).
- Figure II.12 :** Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système (P47).
- Figure II.13:** évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant (P50).

Chapitre III

- Figure III.1:** Organigramme de synthèse des oxydes LaAlO_3 par sol-gel (P54).
- Figure III.2:** courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde LaAlO_3 (P55).
- Figure III.3 :** Cycle thermique de recuit du précurseur (P56).
- Figure III.4 :** Evolution de la position des pics (110) plus intenses (P58).
- Figure III.5:** Evolution du volume en fonction de la température de calcination (P59).
- Figure III.6:** Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction de la température de calcination (P60).
- Figure III.7 :** Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite. LaAlO_3 (P61).
- Figure III.8 :** Tracé de $\log D$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$ (P62).
- Figure III.9 :** spectres d'absorption infrarouge des oxydes LaAlO_3 (P 63).

Chapitre IV

- Figure IV.1:** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 700^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P68).
- Figure IV.2 :** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 800^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P69).
- Figure IV.3:** voltammogrammes de l'oxydes LaAlO_3 calciné à $T = 900^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P69).
- Figure IV.4:** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 1000^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P70).
- Figure IV.5:** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 700^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P71).
- Figure IV.6:** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 800^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P71).
- Figure IV.7 :** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 900^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P72).
- Figure IV.8:** voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 1000^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (P72).
- Figure IV.9:** voltammogrammes des oxydes La AlO_3 à $V = 100\text{mV/s}$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T = 25^\circ\text{C}$. (P75).

Figure IV.10: voltammogrammes des oxydes La AlO_3 à $V= 50\text{mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$. (P75).

Figure IV.11: voltammogrammes des oxydes La AlO_3 à $V= 20\text{mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$. (P76).

Figure IV. 12: voltammogrammes des oxydes La AlO_3 à $V=10 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$. (P76).

Figure IV. 13: voltammogrammes des oxydes La AlO_3 à $V=5 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}]=1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$. (P77).

Figure IV.14: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=100 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P78).

Figure IV. 15: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=50 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$. (P78).

Figure IV. 16: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V= 20 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.(P79).

Figure IV. 17: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=10 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.(P79).

Figure IV. 18: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V= 5 \text{ mV/s}$ dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$. (P80).

Figure IV. 19: Variation du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{V})$) dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.(P82).

Figure IV. 20: Chronoampérogrammes des oxydes La AlO_3 pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$; potentiel appliqué $E = 500 \text{ mV}$.(P83).

Figure IV. 21 : Chronoampérogrammes des oxydes La AlO_3 pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ potentiel appliqué $E = 600 \text{ mV}$. (P84).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolerance t. (P12).

Tableau I.2: Caractéristiques principales des piles à combustible (P20).

Chapitre III

Tableau III.1: les paramètres de la maile des oxydes LaAlO_3 (P58).

Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites LaAlO_3 (P60).

Chapitre IV

Tableau IV.1: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation (P 73-74).

Tableau IV.2:Effet de la température de calcination sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.(81-82).

Tableau IV.3: densité de courant finale obtenue après 10 minutes (P85).

INTRODUCTION

La prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, comme le gaz carbonique, sont des facteurs déterminants qui en ce début de millénaire, obligent les politiques et les industriels à repenser au futur énergétique et à favoriser, La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en oeuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [1-4]. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron,... etc) [5-9] .

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [9].

La pérovskite aluminium de lanthane $LaAlO_3$ a une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [4,10-13]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) ; aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.)[14-19]. A partir de ces références, les études intenses base de $LaAlO_3$

ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Toutefois la synthèse de l'aluminium de lanthane a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion.

Dans ce cadre, la préparation et l'étude de l'influence de la température de calcination sur les propriétés physicochimiques des oxydes La AlO_3 .

Notre présent travail est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons La AlO_3 obtenus par la méthode sol-gel. Elle a été menée par analyse thermique, structurale, par analyse DRX, IR, et micro texture.
- Dans le chapitre quatre on a étudié le comportement électrochimique des oxydes La AlO_3 dans les deux milieux suivants :
 - ❖ Dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
 - ❖ Dans un mélange équimolaire comportant la solution d'hydroxyde de Potassium KOH (1M) et une solution de méthanol CH_3OH (1M).

Par voltamétrie cyclique, et chronoampérométrie.

Bibliographie

- [1] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [2] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55.
- [3] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal. B* 229 (2005) 459.
- [4] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [5] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 229.
- [6] K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Borromand, O. Teller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3009.
- [7] F.-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezes, T. Hahn, H.-G. Lintz, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 175.
- [8] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
- [9] K.S. Song, H. Xing-Cui, S.-D. Kim, S.-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [10] H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Physica B* 270 (1999) 325.
- [11] F. Borromand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hippert, *Solid State Ionics* 129 (2000) 251.
- [12] R.T. Baker, I.S. Metcalfe, *Appl. Catal. A* 126 (1995) 297.
- [13] M.-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P.-G. Menon, S.-G. Jaras, *Catal. Today* 47 (1999) 73.
- [14] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1093.
- [15] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power. Sourc.* 101 (2001) 259.
- [16] J. Sfeir, P.A. Buffet, P. Möckli, N. Xanthopoulos, J. Van herle, *J. Catal. A* 202 (2001) 229.
- [17] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, *J. Am. Ceram. Soc.* 10 (2001) 2289.
- [18] J.W. Fergus, *Solid State Ionics* 171 (2004) 1.
- [19] S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 36.

CHAPITRE I

Etude

Bibliographique

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - Cristallographie des oxydes à structure pérovskite

I.1-Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

I.2-Maille élémentaire

Une maille élémentaire (ou primitive) est une maille de volume minimal qui contient un seul nœud du réseau. La répétition périodique de cette maille dans les trois dimensions de l'espace suffit à reproduire l'intégralité du réseau et de la structure. Souvent, pour des raisons de commodité ou pour faire mieux ressortir la symétrie, on utilise pour décrire le cristal une maille multiple, contenant plusieurs nœuds et qui n'est donc pas élémentaire : c'est la maille conventionnelle.

Une maille est définie par les trois vecteurs a , b et c , linéairement indépendants. Le choix de ces trois vecteurs n'est pas unique, on peut donc définir plusieurs mailles élémentaires qui pourront plus ou moins bien montrer la symétrie du réseau. On utilise généralement les paramètres de maille : les longueurs des vecteurs, a , b et c , et les angles formés entre eux, α , β et γ .

I.3. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex: Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...) et l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces (figure I.1).

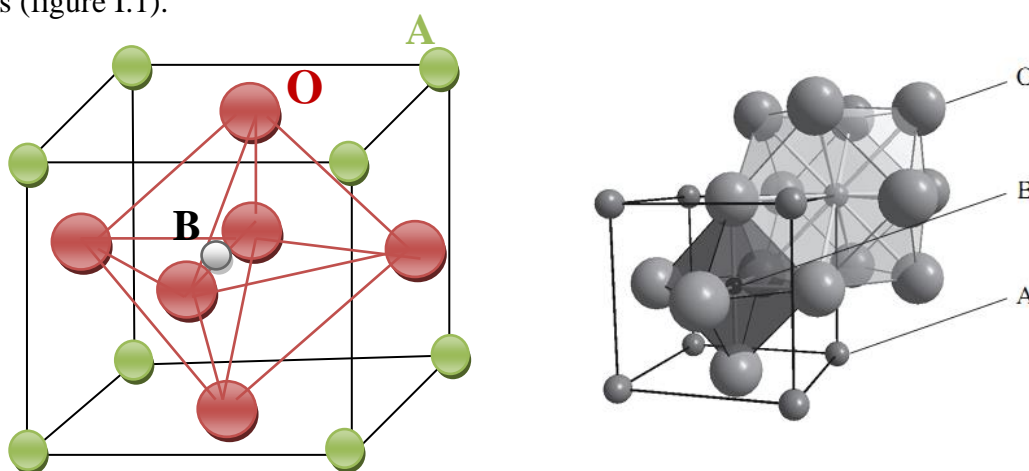


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

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

1. Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$,...
2. Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondant à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (**Figure I.2**) :

Les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;

Les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,

Les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

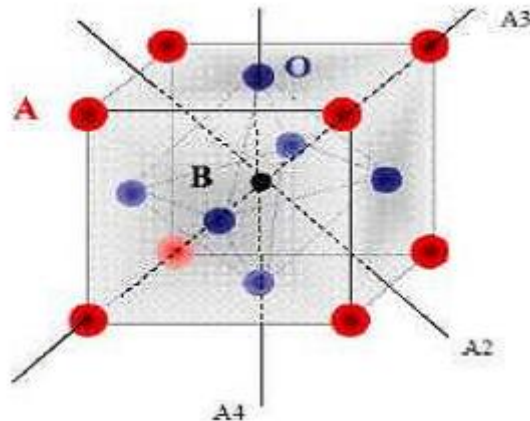


Figure I.2 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison Interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A. [1]

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- **Stabilité de la structure**

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [2] où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$.

Chapitre I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ces cas-ci, la structure tordue à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes. La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

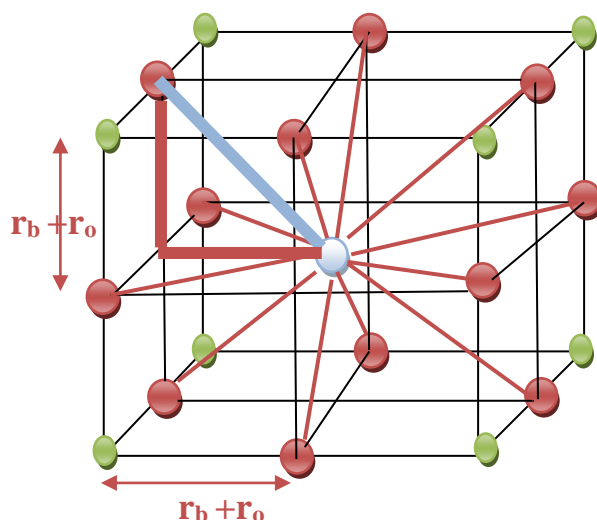


Figure I.3 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t .

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

- **L'ionicité des liaisons anions-cations :**

Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2}$$

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ou : X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous les facteurs qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé. La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure I.1). Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont alors de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo- et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto-résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [3].

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotope PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [4].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de 60.4 à 60.0° . [5]

I.4.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [4]. Dans cette structure les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃ [6]. etc

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudomailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudomaille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.4.5 .Polymorphisme

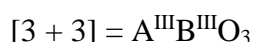
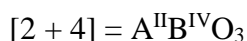
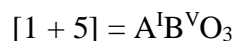
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

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

I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$, etc....D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.6. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [7].

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.6.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.6.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.4 :

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

I.6.3. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

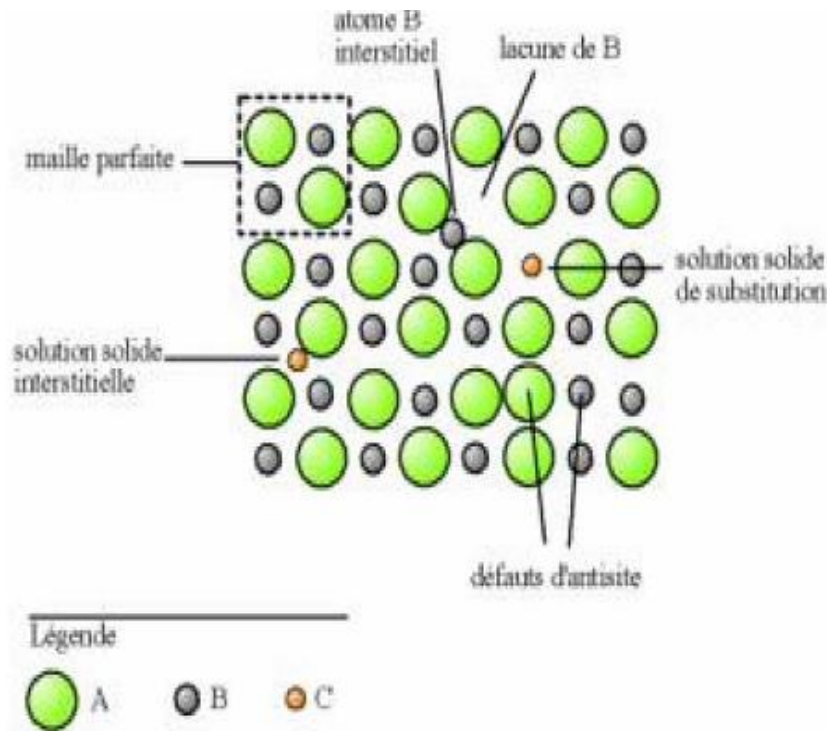


Figure I.4: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.6.4. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

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

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.7. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne.

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevés, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) accélèrent les réactions chimiques (catalyseur) et changent soudainement leur résistance électrique lorsque elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance)

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible, les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Reller et T. Williams les a appelé les caméléons chimiques «pérovskites chemical chameleons » [8].

II- Applications des oxydes de type pérovskite (ABO₃)

II.1 Introduction

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack".

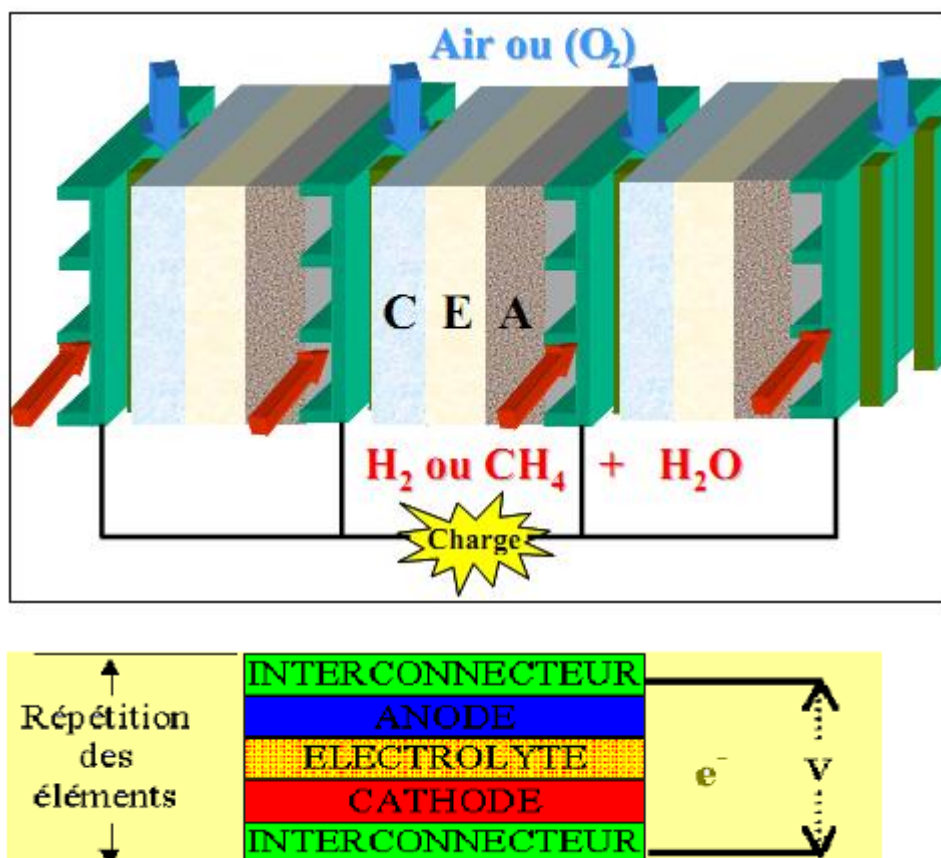


Figure I.5: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Le **Tableau I-2** résume les caractéristiques des différentes piles à combustible. [9-10]

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-2: Caractéristiques principales des piles à combustible

Type de pile	Température de travail (°C)	Electrolyte	combustible	rendement	Ion utilise	Application
Alcaline Fuel (AFC)	60-90	Potasse (liquide)	H ₂	35%	OH ⁻	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell (PEMFC)	80-110	Polymère (solide)	H ₂ réformé	35%	H ⁺	Portable Transport stationnaire
phosphoric acid (PAFC)	160-200	acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40%	H ⁺	stationnaire
Molten Carbonat Fuel (MCFC)	600-800	Sels fondus (liquide)	H ₂ /CO réformé	>50%	CO ₃ ²⁻	stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell, (SOFC)	600-1000	Ceramique (solide)	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	>50%	O ²⁻	stationnaire Transport

La technologie PEMFC est aujourd'hui la plus développée, mais on peut constater par ailleurs que les SOFC sont les plus prometteuses avec un rendement total pouvant atteindre 82% en cogénération (production d'électricité et de chaleur). La suite de ce travail est consacrée à ce dernier type de générateur "tout solide".

II.2 .Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La technologie SOFC retient l'attention pour les raisons suivantes :

- Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.
- Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide" et donc qu'elle peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.
- La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.

- Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.
- Pas de pollution sonore grâce à l'absence de parties mécaniques.

II.3. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I-6**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous ; pour plus d'informations reportez vous aux références suivantes [11,12,13].

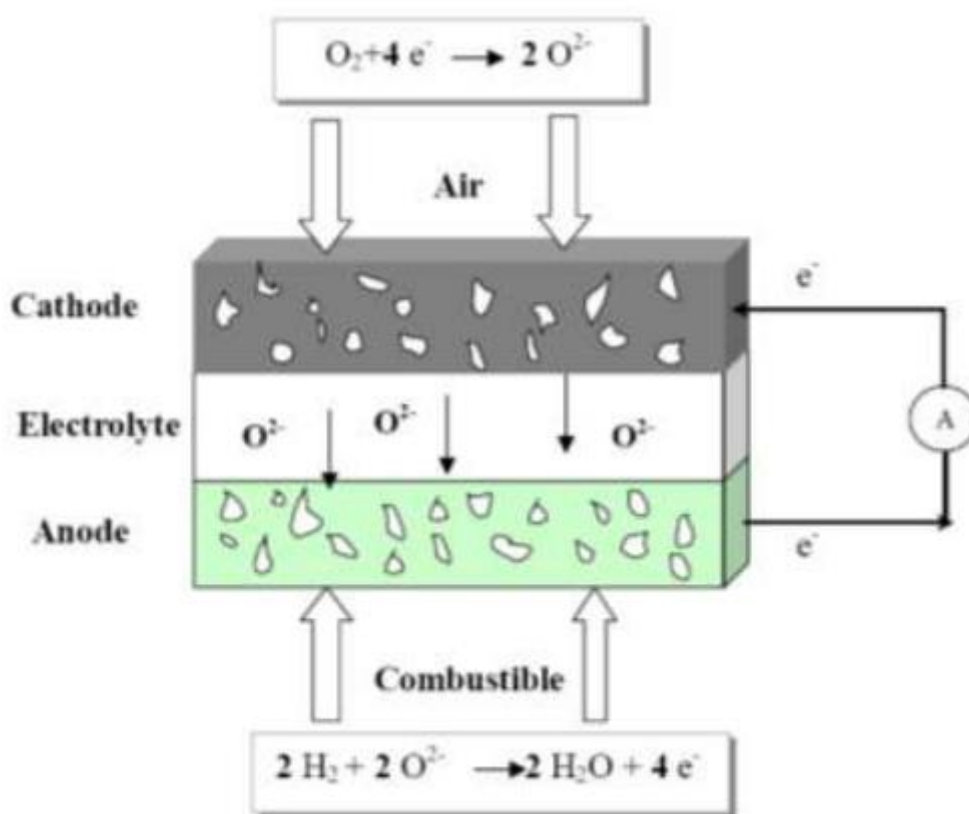


Figure I-6: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

II.3.1. Electrolyte

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant:

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C .
Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < P_{O_2} < 0.2 \text{ Atm}$)□.
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- Etre compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- **Oxydes céramiques à structure pérovskite $AMO_{3-\delta}$**

Les composés de type AMO_3 ($A = Ba, Sr$; $M = Ce, Zr$) sont les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle dans le domaine des électrolytes de SOFC [55-79]. En général, les cérites sont de meilleurs conducteurs protoniques ($\sigma = 10^{-3}$ à 10^{-2} S.cm⁻¹ à 600°C) et ont une résistance mécanique supérieure aux zirconates qui eux présentent une stabilité chimique plus grande et sont notamment moins sensibles à la carbonatation.

La substitution du cation métallique M par un cation trivalent (Y, Gd, In, Sc, etc.) dans ces composés permet d'exalter les propriétés de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin du matériau [14, 15, 16-17]. Ainsi, le composé $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10) présente l'une des plus fortes conductivités protoniques connues à 700°C parmi les oxydes de structure pérovskite (Fig. I-7) [18, 19].

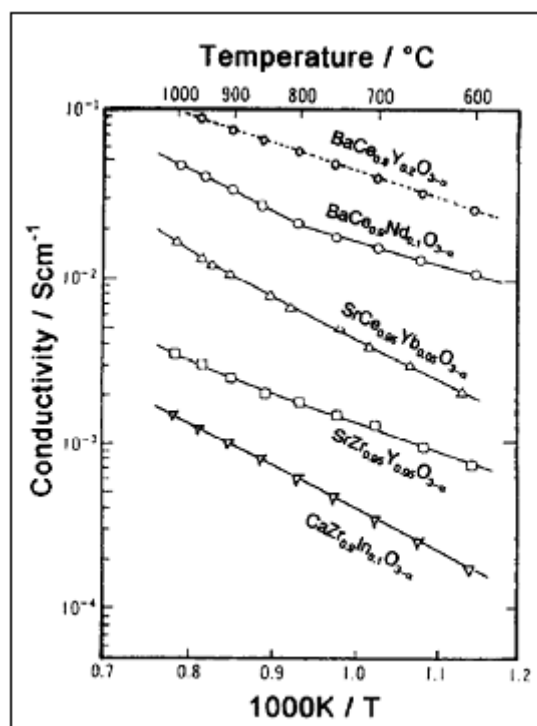


Figure I-7: Conductivité protonique de quelques perovskites

D'autres pérovskites de formulation $AMO_{3-\delta}$ ($A = La, Ba$; $M = Pr, Sc, Er$, etc.) ont été étudiées : une conductivité de 0,1 S.cm⁻¹ à 500°C a été mesurée pour $BaPrO_3$ substitué au Gd. Cependant, ce composé est instable sous hydrogène [20]. Par ailleurs, les systèmes de type $(La_{1-x}Sr_x)MO_{3-\delta}$ ($M = Sc, In, Lu, Er, Y$) [21-22] présentent une conduction protonique inférieure à 10^{-3} S.cm⁻¹ à 600°C sous hydrogène

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

humidifié, insuffisante par rapport aux exigences du cahier des charges.

II.3.2. Les électrodes

En plus de la stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une grande inertie chimique vis-à-vis des autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires .

II.3.2.1 La Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène (Equation I.2)



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple. Ce processus est schématisé sur la Figure I-8 et peut être résumé par la réaction (Equation 3) selon la notation de **Kröger et Vink**).



X Où $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O^{\times} un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

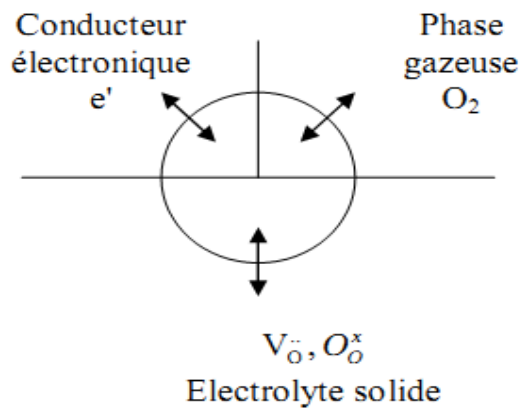
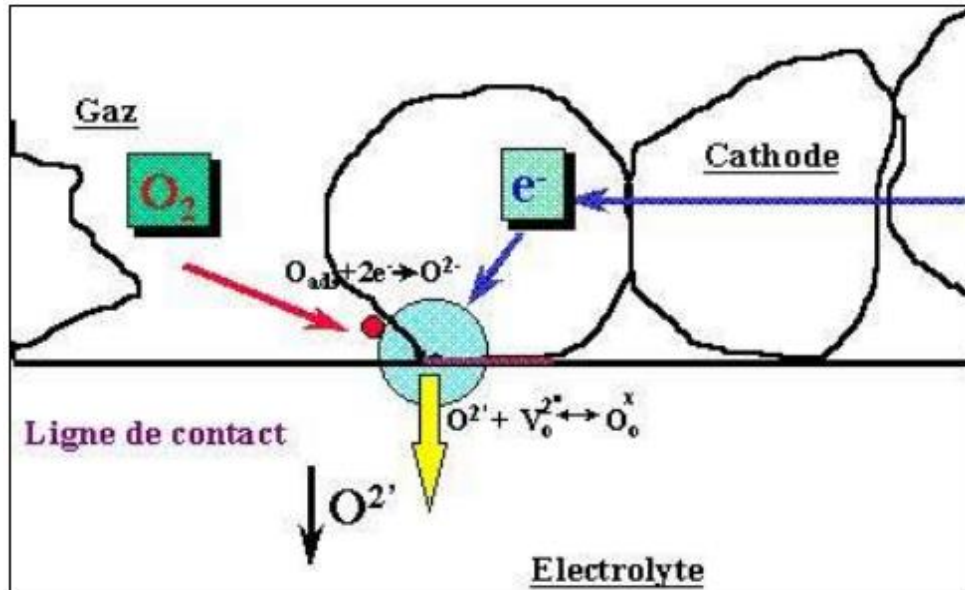


Figure I-8: Définition du Point triple (TPB).

Le cahier des charges généralement admis pour le matériau de cathode est le suivant :

- Avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$).
- Avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant.
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

Les oxydes à base de LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) présentent les meilleures caractéristiques. Mais afin d'améliorer leurs propriétés, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est le manganite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4) de structure pérovskite. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 1000°C . ses propriétés thermodynamiques sont proches de celles de YSZ avec des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme de $25\text{-}1100^\circ\text{C}$. Cependant la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température, Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple. Des matériaux à conductivité mixte comme LSC ou LSCF ont été développés pour des applications à plus basse température d'utilisation. La dernière famille de matériaux, les nickelâtes de formule générale $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des pérovskites classiquement utilisées.

II.3.2.2. L'Anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte comme dans le cas de la cathode, le lieu où se produit cette réaction sont les régions de coexistence des électrons, des ions O^{2-} et l'hydrogène gazeux appelées « point triple ».

Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte-anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm^{-1} .
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-25} Pa .
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode. Différents métaux ont été envisagés tels que Ni, Pt ou Ru. Setoguchi et al. [23] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le Nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion ($\approx 1455^{\circ}\text{C}$) et son coefficient de dilatation thermique important ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte tel qu'YSZ.

Pour remédier à toutes les exigences des matériaux d'anode, l'idée a été d'utiliser une phase métallique pour apporter une conduction électronique, ainsi qu'une phase céramique pour amener une conduction ionique, le tout restant dans un réseau poreux de manière à faciliter l'apport et l'évacuation des gaz. On appelle communément ces anodes des cermets (céramique - métallique).

L'utilisation d'un tel composite permet de s'affranchir de plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux classiques. En effet, la phase céramique est souvent composée du même matériau que l'électrolyte, et c'est très souvent ce matériau qui impose son coefficient de dilatation thermique lors du chauffage. Par ailleurs, chaque matériau apportant une contribution spécifique à la conduction, (le nickel apportant une conduction électronique de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} et l'électrolyte une conduction ionique élevée), on peut s'attendre par conséquent à de meilleures cinétiques d'électrode.

Une contrepartie à ces avantages est une problématique de mise en forme de cette anode. En effet, outre le fait que les phases métalliques et céramiques ne doivent pas former de phase ternaire dégradant le fonctionnement de la pile, il est surtout difficile de faire cohabiter ensemble, métal, céramique et porosité. La Figure II-3 montre le schéma idéal d'une anode basée sur un électrolyte YSZ.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

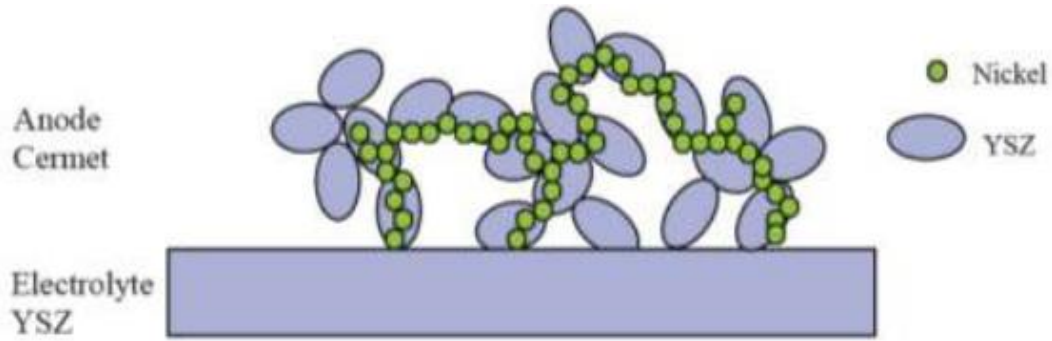


Figure I-9: Schéma d'un cermet poreux Ni - YSZ idéal

Chaque constituant a donc un rôle important. Le nickel est un bon électrocatalyseur d'oxydation de l'hydrogène et permet également un collectage du courant. Il est donc nécessaire que ce dernier percole sur toute la couche, pour obtenir les meilleures performances. YSZ joue également deux rôles : -il apporte les ions O^{2-} jusqu'au nickel pour réagir et - il permet également d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de l'électrolyte support.

Pour optimiser la synthèse d'un tel composite, il est donc nécessaire de contrôler la quantité relative de chacun des composés, ainsi que la taille des grains qui sont mis en jeu. Comme explicité précédemment, la composition d'un cermet doit être contrôlée afin d'obtenir la percolation électrique de l'ensemble Ni - YSZ, tout en conservant une bonne conduction ionique. Diverses études ont été menées afin d'étudier la composition de ces cermets. Ainsi, il a été montré que pour obtenir une bonne percolation électrique, deux paramètres sont essentiels : la granulométrie ainsi que la quantité respective de chaque phase.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographie

- [1] V.M. Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps –Akad.Oslo*; *Matemot. Naturide. Klasse* , n°2 (1927).
- [2] E .J. Baran, P. J. Amnion, *An .Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11.
- [3] Smyth, D. M., Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 1989, 18, 1-3, 355-375.
- [4] E .J. Baran, P .J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11
- [5] P.M. Raccah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 (1967) 932.
- [6] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallography.* 9 (1956) 563.
- [7] O. Mdller, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [8] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-0.33}PbTiO₃ single crystals. *Journal of applid Physic*, 2001. 90(7):p3471-3475.
- [9] F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47.
- [10] B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1053.
- [11] Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.
- [12] Thèse de doctorat Université Bordeaux 1, 2005.
- [13] Thèse de doctorat Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
- [14] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333
- [15] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2601
- [16] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *SSI* 3-4 (1981) 359
- [17] T. Schober, H.G. Bohn, *SSI* 127 (2000) 351-360
- [18] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI* 120 (1999) 51-60
- [19] W. Grover Coors, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 150
- [20] T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, *J. Power Sources* 71 (1998) 164
- [21] H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, *J. Electroceram.* 2 (1998) 119
- [22] K. Nomura, T. Takeuchi, S-I. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *SSI* 175 (2004) 553-555
- [23] S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Otoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125, (1993).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

CHAPITRE II: ***Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses***

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation

II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

II.1.1- Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1-3] :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.1.2-Synthèse par Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [4].

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

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

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

II.1.2-Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années. Elle consiste à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe.

Ce dernier est traité à plus haute température.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [5]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

Il ressort de cet exposé des méthodes de préparation, que chacune présente des avantages et des inconvénients, le choix de l'une d'entre elles, pour la préparation des oxydes, devra tenir de sa capacité de fournir de bon catalyseurs.

II.2.Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes;

II.2.1-Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [6].

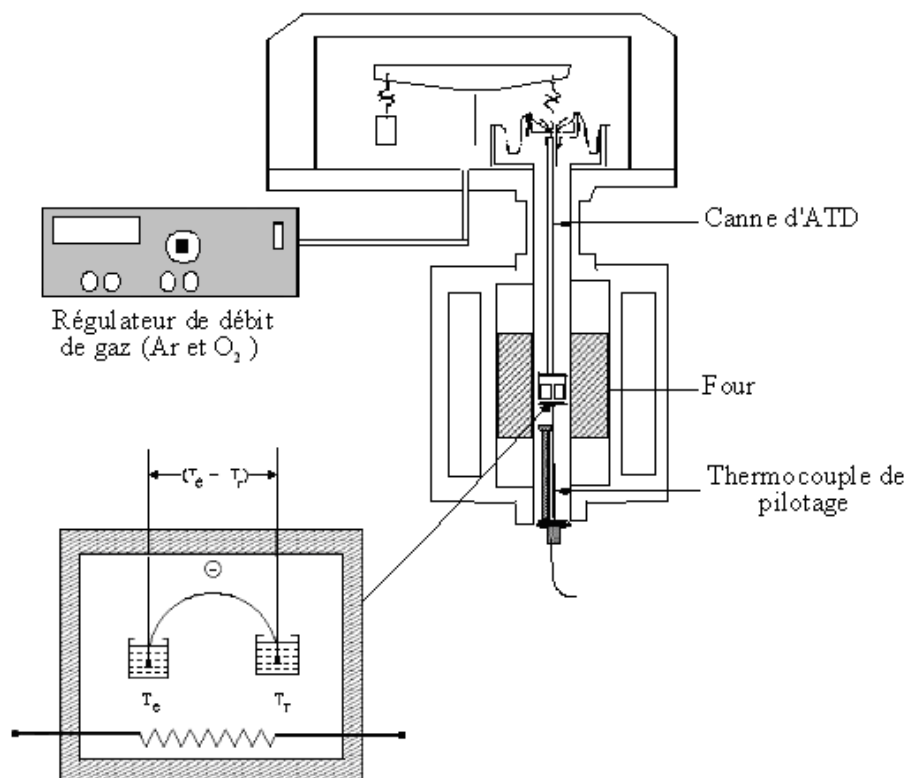


Figure II .1 : Principe de fonctionnement du système ATD.

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type **Appareil Linseis STA PT1600** (Figure II. 2).

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses



Figure II. 2: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

II.2.2. 1-Appareillage et principe

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

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$. [7]. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac –AT.



Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

II.2.2. 2- Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- 1. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

3. L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [8].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Commutée For Powder Diffraction Standards) [9].

II.2.2. 3- Détermination des paramètres des mailles :

La formule de l'équidistance entre les familles de plans d'indice de Miller hkl pour le système cristallin triclinique est :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + 2 \frac{kl(\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + 2 \frac{lh(\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$$

La complexité de cette formule est due au fait qu'elle s'applique au système triclinique. Particularisez cette formule pour les systèmes monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal et cubique. [10].

Distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographiques

hexagonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

cubique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{l^2 + h^2 + k^2}} \quad (3)$$

Orthorombique : $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4)$$

Tétragonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

Rhomboédrique : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a \sqrt{(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}}{\sin \alpha} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) + 2(hk + kl + hl) \frac{\cos\alpha(\cos\alpha - 1)}{\sin^2\alpha} (\cos^2\alpha - \cos\alpha)} \quad (6)$$

Le volume V de la maille est donné par le produit mixte $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$. On peut démontrer l'expression générale du volume V d'une maille triclinique (trièdre $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ le plus général) en fonction de ses paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (7)$$

II.2.2.4- Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies ;
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies ;
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II.4) l'intensité, la position et le profil de la raie

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

CHAPITRE II:
Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

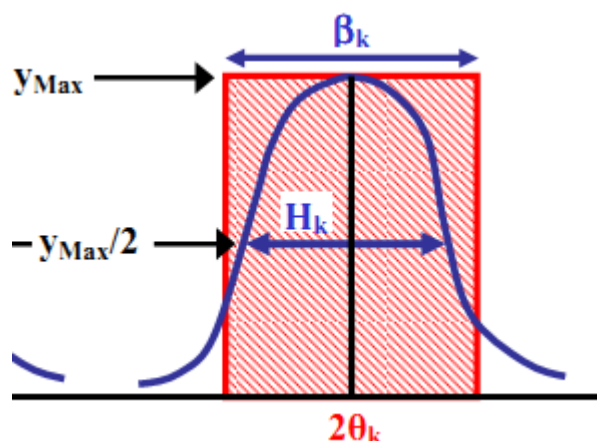


Figure II .4 : représentation schématique d'une raie de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- ❖ Largeur angulaire à mi-hauteur H_K :

$$h_k = \Delta(\theta) = \Delta(\theta)_{exp} - \Delta(\theta)_s$$

- ❖ la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{max}$ avec $S = \int_{2\theta} y(\theta) d(2\theta)$
- ❖ Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par : $\phi = H_K / \beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [11].

$$D = \frac{0.9\lambda}{H_K \cos \theta} \quad (8)$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

H_K : Largeur angulaire à mi-hauteur H_K ou FWHM (Full Width at Half Maximum) θ :

Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.3-Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR- Shimadzu 8400s** (Figure II .5), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm⁻¹. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**



Figure II.5: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.2.4-Analyse Granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basé sur différentes types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure ,les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraine en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser , la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [12]. L'appareil utilisé est un granulomètre laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0.3 μm à 300 μm ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres. Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**



Figure II .6 : granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.2.5- Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon La figure II.7 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

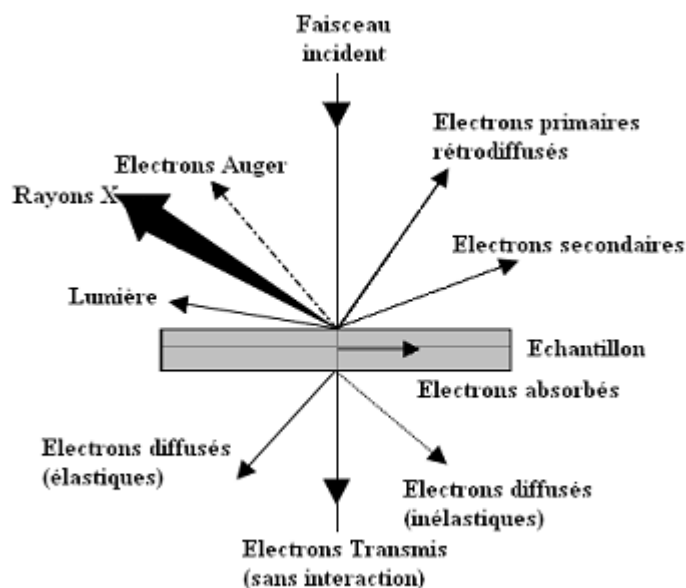


Figure II.7 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Le microscope utilisé est de marque **JSM.6390LV** et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle – ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto- organisation des nanoparticules [13]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure II.8). [14-15]

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**



Figure II.8: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.

II.2.6-Mesures électriques;

On a utilisé un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments

- Capacitifs.
- Inductifs.
- Résistifs.

le LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD) Porte un échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et de connecteurs.

Pour calculer la résistivité, nous avons mesuré la résistance de l'échantillon à 25°C. Les valeurs de la résistance sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (**LCR mètre .820**) à une fréquence de 1KHz et sous faible niveau d'excitation (1V).

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R_x du matériau par la relation suivante [16]

$$\rho = R \cdot \frac{S}{\Phi} \quad (9)$$

R : Résistance du matériau (Ohm).

ρ : Résistivité du matériau (Ohm. cm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm²)

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**



Figure II.9: LCR mètre 820

II.2.7- Techniques électrochimiques expérimentales utilisées :

II.2.7.1- Montage expérimentale :

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

Le montage expérimental utilisé est constitué de : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Cette cellule comporte trois électrodes;

- Electrode de travail (échantillon élaboré).
- Electrode de référence au (Hg/HgO) saturé en KOH (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.7.1. 1-La cellule électrochimique de mesure

La cellule d'électrolyse est un cylindre en verre pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes, l'autre est destiné au barbotage d'azote. Elle est fermée par un couvercle en verre servant de support pour les trois électrodes à savoir l'électrode de travail, de référence et la contre électrode.

II.2.7.1. 2-Les électrodes

1. l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte LaAlO_3 déposée par peinture sur plaques de nickel $2 \times (1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm})$. La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de $(2 \times 0.5 \text{ cm}^2)$. l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

2. l'électrode de référence

Le deuxième composant clé de toute cellule voltammétrique. c'est une électrode de mercure oxyde de mercure (Hg/HgO) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin contenant KOH (0.1M) son potentiel est de 0.098V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

3. l'électrode auxiliaire

Assure le passage du courant dans la pile et sa mesure .Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

4. la solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH , 1M CH_3OH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser. Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

L'instrument de travail utilisée dans notre étude est un appareil de marque volta lab **40 PGZ 301** (figure II.10) ci-dessous.



Figure II.10 : Voltalab 40 PGZ 301

II.2.8- Techniques électrochimiques utilisées :

La voltammétrie hydrodynamique et la voltammétrie linéaire ou cyclique, deux techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous. Enfin, la chronoampérométrie, correspondant à une électrolyse à potentiel imposé, représente également une méthode de choix, notamment pour l'étude de réactions chimiques couplées.

II.2.8.1-Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode(**Figure II.11**).

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

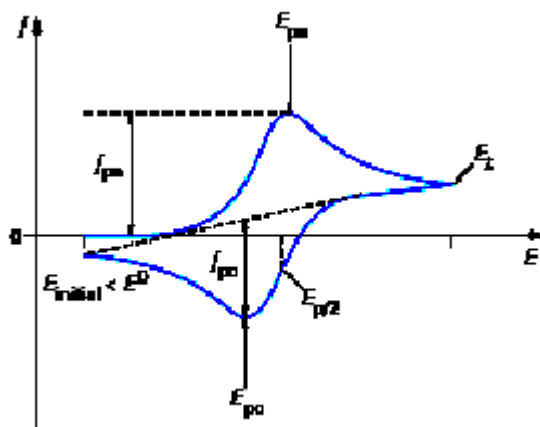


Figure II.11: allure générale d'un voltampérogramme

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible.

Sur la Figure (II.12). sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations. [17].

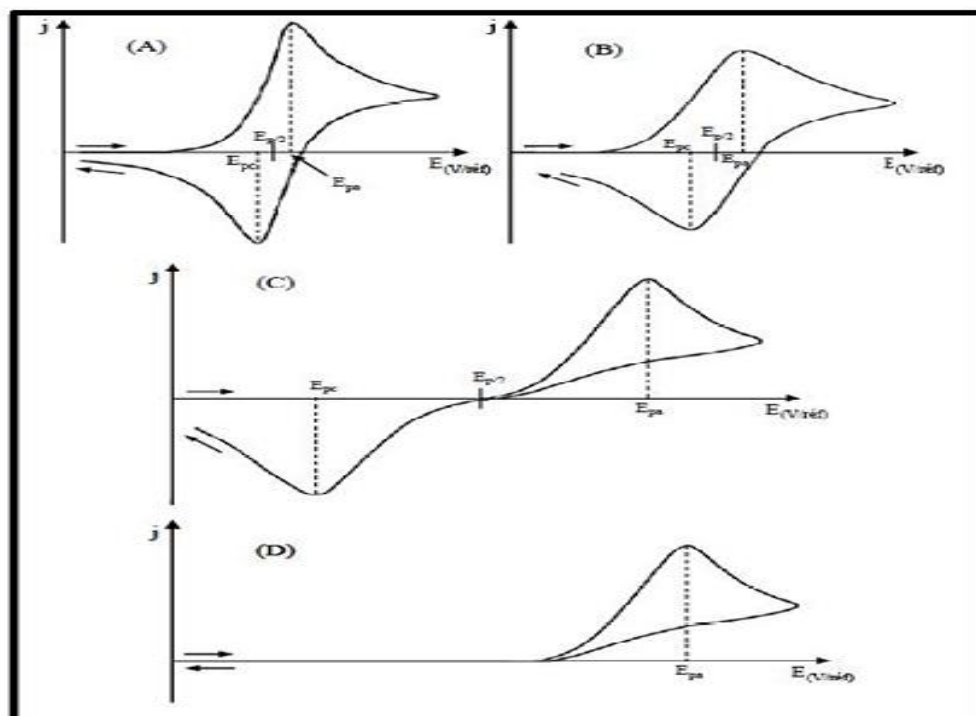
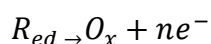


Figure II.12 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes réversibles (A), quasi-réversible (B) et (C) et totalement irréversible (D).

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

Les conditions expérimentales de mise en oeuvre de cette technique sont l'utilisation d'un dispositif à trois électrodes immobiles et d'un électrolyte suffisamment concentré et non agité. Seul le transport par diffusion semi -infinie est alors à considérer. La convection naturelle est négligeable pendant le temps relativement court de la mesure. Lors de l'application du potentiel, les espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode s'oxydent (ou se réduisent) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à atteindre un maximum. Les courbes $I = f(E)$ ont donc la forme de pics. En effet, la concentration des espèces consommées à l'interface électrode / solution électrolytique diminue et, dans les conditions de diffusion linéaire semi -infinie, le courant après le pic diminue alors comme $\frac{k}{n.t}^{1/2}$ (loi de Cottrell).

L'intensité du pic obtenu est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante. Par la suite, une réaction d'oxydation de type :



Est considérée, avec uniquement l'espèce R_{ed} présente en solution au début de l'expérience.

II.2.7.2.2-Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log V_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique sur le mécanisme de la réaction à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge. [18].

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

II.2.7.2.3-Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macroélectrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [19].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \sqrt{\frac{D}{n \cdot t}} \quad (10)$$

Où:

F = Faraday constante = 96500 C/ mole.

n = nombre d'électrons transférer / molécule.

A = Surface d'électrode en (cm²).

D = coefficient de diffusion (cm². s⁻¹).

C = concentration (mol.cm⁻³).

t = temps (seconde).

Comme illustré sur la figure.14.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.

CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

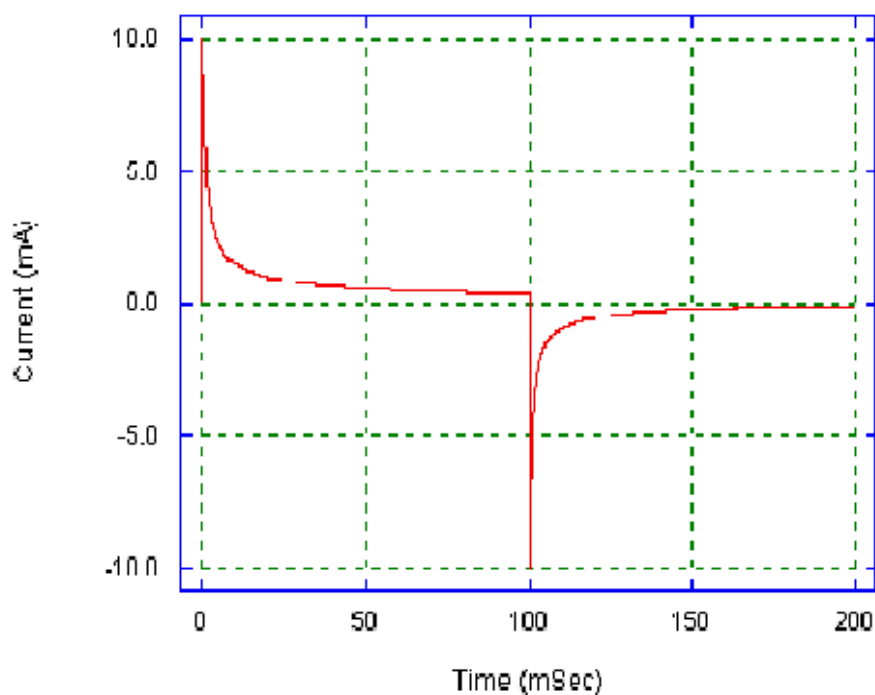


Figure II.13: évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

L'aire sous la courbe $I = f(t)$ représente la quantité totale d'électricité (Q) passant à travers l'interface. Cette charge, exprimée en coulomb, est reliée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t)dt \quad (11)$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites.

La chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

CHAPITRE II: **Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses**

Bibliographique

- [1] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [2] A. Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France) , (1989).
- [3] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [4] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [5] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982).
- [6] A.G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [7] R. Ouahes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
- [8] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [9] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [10] The International Union of Crystallography, Vol. A, Springer (2005).
- [11] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd.,414 (2006) 169.
- [12] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des ceramiques» forceram . Hermés (1992).264.
- [13] S. Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).
- [14] J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod.(1997)
- [15] J.Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
- [16] J.M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave. Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de montréal (1992).
- [17] Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxy-silane at platinum electrodes”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 520 ,Issues 1-2, Février 2002, Pages 47-52
- [18] R. Nicholson. I. Schain; J.Anal.chem.36 (1964)706.
- [19] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

Chapitre III

Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO₃

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

III.1. Introduction

La méthode solide (céramique) montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique LaAlO_3 , qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant d'aluminium. Afin d'améliorer sa stabilité, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de LaAlO_3 avec une bonne homogénéité et composition stœchiométrique [1] en utilisant une atmosphère réductrice ou par la substitution partielle d'une petite fraction de lanthane avec d'autres éléments [2-3].

D'autre part l'oxyde aluminium de lanthane a attiré relativement peu d'attention comme catalyseur de combustion une fois comparé à d'autres oxydes pérovskites à base des éléments de transition comme Mn et Co, ceci est probablement dû à son activité d'oxydation inférieure [4,5]. Dans ce sens, l'activité catalytique de ce type de matériau peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé, qui peut mener à des défauts d'activation des espèces de l'oxygène et qui peut être modifié au moment du changement de la température de calcination pendant la préparation [4].

Les propriétés des oxydes type pérovskite, de la formule générale ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leurs états de valence [1,6]. Généralement les ions du site A, contrairement à ceux du site B, sont catalytiquement inactifs bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la création des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux.

Ces effets peuvent augmenter l'activité catalytique de l'oxydation de ce type de système, en facilitant la mobilité de l'oxygène [1, 3, 7, 8,9].

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation de LaAlO_3 , à la caractérisation physicochimique de l'oxyde mixte.

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaAlO_3 , son activité électrochimique pour la réaction d'oxydation du méthanol. À cet effet, nos échantillons préparés par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) dans le solvant éthanol puis calcinées à cinq températures différentes, à savoir 600, 700, 800, 900, et 1000 °C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

l'évolution thermique du précurseur initial a été suivie par ATD-ATG. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

III.2. Préparation de l'oxyde LaAlO_3 par voie sol-gel :

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde LaAlO_3 en plusieurs étapes, comme le montre la figure.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent complexant qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.99%), et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.0%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.5%) sont dissoutes dans le solvant approprié l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination : 600 ,700, 800, 900, et 1000°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Le choix de cette gamme de températures est justifié par les résultats de l'analyse ATG-ATD. L'organigramme de la synthèse par sol-gel est reproduit sur la figure 1.

Chapitre –III-
Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

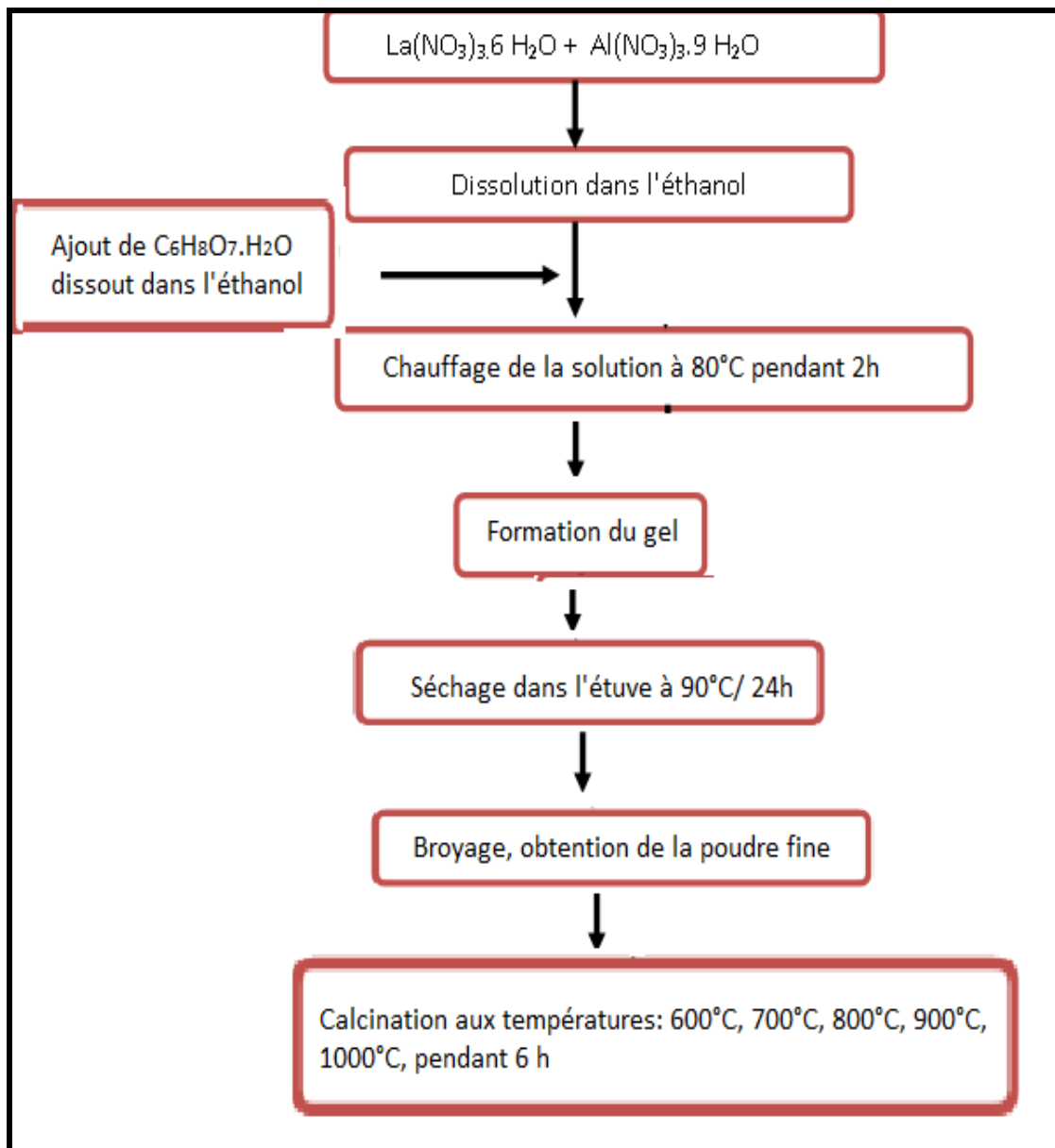


Figure.III.1: Organigramme de synthèse de l'oxyde La Al O_3 par sol-gel

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

III.3. Caractérisation physico-chimique des oxydes LaAlO_3

III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D)

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle de la poudre LaAlO_3 obtenu après séchage à l'étuve à 90°C durant une nuit sont superposées sur la figure.2., sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure.2.

La courbe TGA présente quatre étapes de perte de poids dans les gammes de température de 25-280, 420-630, 630-760 et $760-830^\circ\text{C}$.

La courbe DTA montre un pic endothermique large à 113°C , deux faibles pics endothermiques à environ 500 , 690°C et apparemment un petit pic exothermique à 818°C .

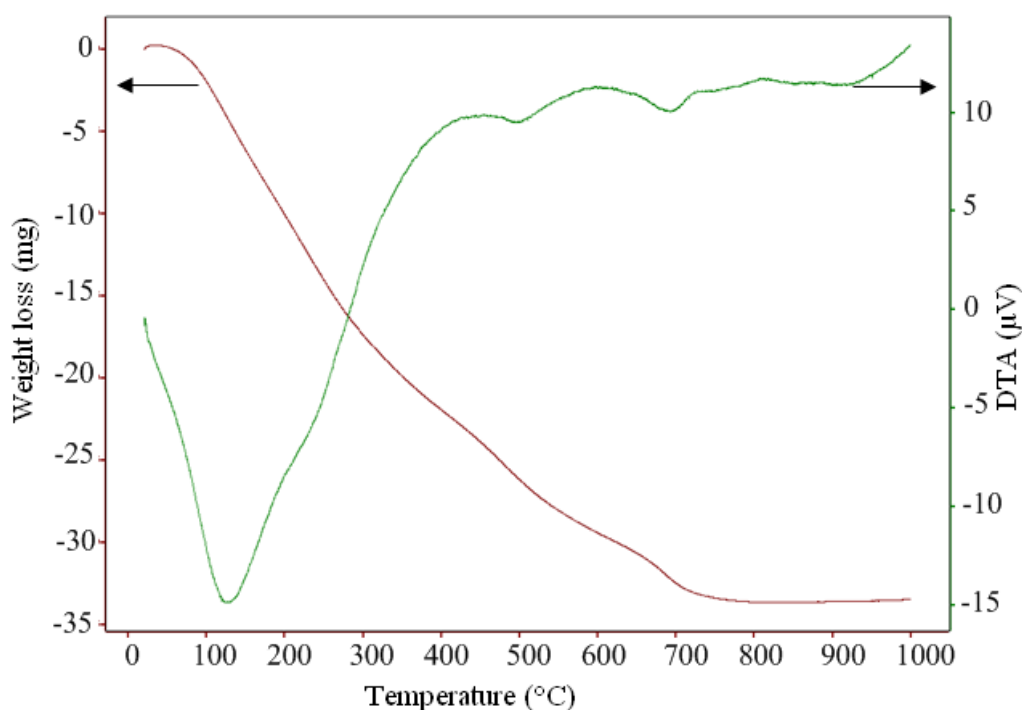


Figure. III.2: courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde LaAlO_3

La perte de poids d'abord progressive durant l'étape de 25 à 280°C avec un large pic endothermique peu être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle [10].

L'étape de seconde perte de poids à la plage de températures de $420-630^\circ\text{C}$ accompagnée d'un pic endothermique faible correspond à la déshydratation des

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

hydroxydes de lanthane d'aluminium et de calcium.

La petite perte de poids de 630 à 760 ° C associée au pic endothermique à environ 690 ° C correspond probablement à la décomposition des matières résiduelles nitrates.

Une perte de poids très faible jusqu'à ~ 830 ° C a été détectée. Il est accompagné d'un pic exothermique qui peut être attribué à la formation du cristal LaAlO_3 . Ce dernier petit pic exothermique est imputable. Au début de formation de l'oxyde a également été trouvé pour LaAlO_3 synthétisé par la voie de polymérisation in situ [11].

La température à laquelle la phase pérovskite (formation de l'oxyde) a été obtenue (~ 800 °C) [12].

III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X

III.3.2.1. Détermination des paramètres de maille

Selon les résultats d'analyse thermique nous avons défini le cycle de calcination suivant (figure III.3).

La poudre issue de ce traitement thermique a fait l'objet de plusieurs caractérisations.

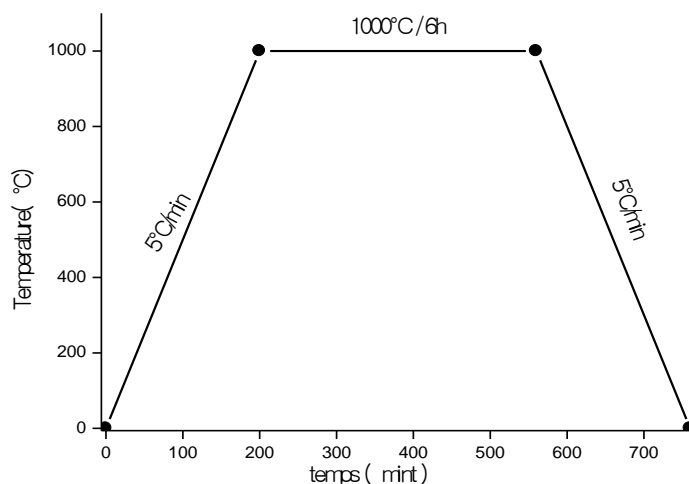


Figure. III.3 : Cycle thermique de recuit du précurseur.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au LaAlO_3 à été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre $10-80^\circ$ (2θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu.

Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été déterminés à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux pour ce faire, en utilisant la relation suivante [13]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer [14].

On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le degré de la température de calcination. Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure hexagonale, N°PDF [01-085-0848] [15] sans phases secondaires détectables. L'unité dimensions de la cellule «a» et «c», estimées en supposant que $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, étaient très proches de ceux rapportés pour les LaAlO_3 ($a = 5,364 \text{ \AA}$ et $c = 6,548 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille des composés LaAlO_3 sont calculés dans la page 20 correspondant à des pics de diffraction de $\{110\}$ et $\{010\}$.

En outre, le déplacement progressif du pic (110) observé sur les spectres des rayons X de diffraction pour les échantillons lanthane aluminium en poudre calcinés (figure III.5), est dû au levé du degré de la température de calcination (16,17).

Les paramètres de maille sont représentés dans Le tableau III.1.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

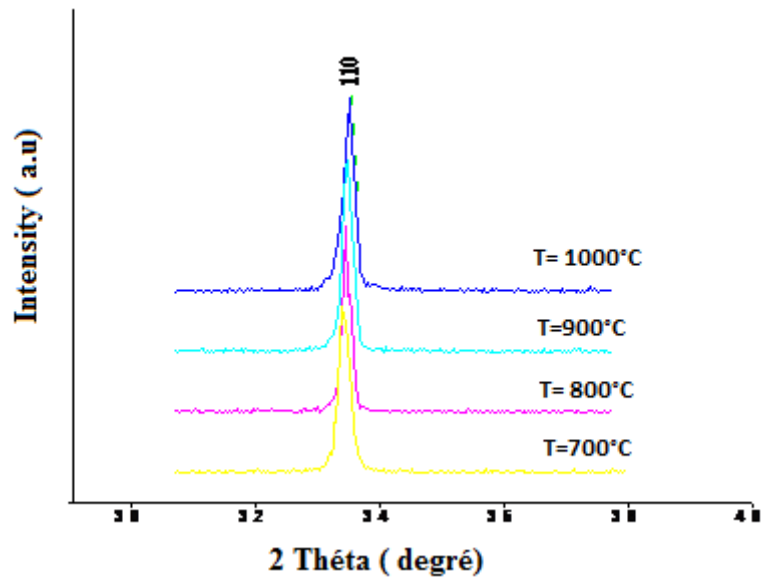


Figure. III.4: Evolution de la position des pics (110) plus intenses.

Tableau. III.1 : les paramètres de la maille des oxydes La Al O_3

Oxydes	a (Å)=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1000°C	5.3562	6.5402	162.491
900°C	5.3560	6.5369	162.397
800°C	5.3558	6.5347	162.333
700°C	5.3557	6.5325	162.269

En effet, l'augmentation légère des paramètres de maille des poudres en fonction de la température calcination (tableau III.1), s'engage avec la déclaration suivante.

La variation de volume suit la loi de Végard (figure.III.5). Cet accord suggère une structure simple de solution solide.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

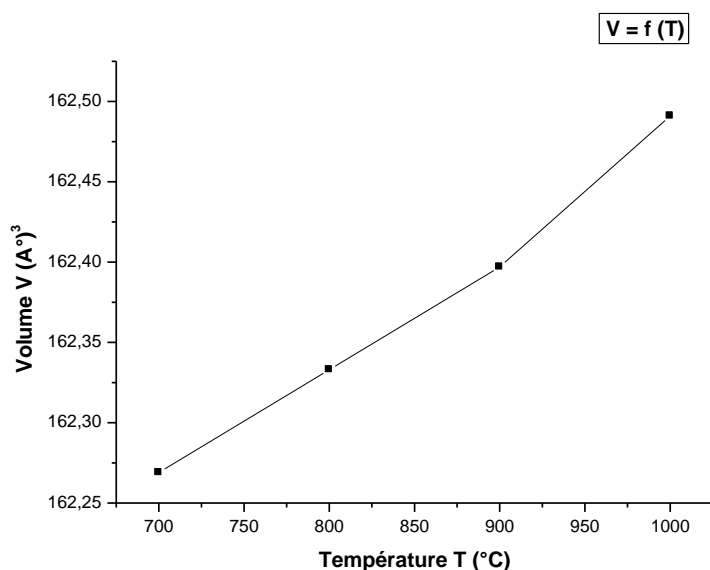


Figure. III.5: Evolution du volume en fonction de la température de calcination.

III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.2 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

La figure. III.6 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de LaAlO_3 pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. D représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer, et T représente la température de calcination en (°C).

On constate une variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l' oxyde LaAlO_3

Tableau. III.2 : Taille moyenne des cristallites LaAlO_3

oxydes LaAlO_3	Position de la raie la Plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur. B (rad)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
700°C	33.41	0.00610	30.77
800°C	33.46	0.00593	35.05
900°C	33.48	0.00558	43.08
1000°C	33.52	0.00471	55.99

On constate que la taille des cristallites augmente en fonction de la température de calcination, elle passe de 30.77 nm pour LaAlO_3 calciné à 700°C à 55.99 nm pour LaAlO_3 calciné à 1000°C. (**figure III .6**).

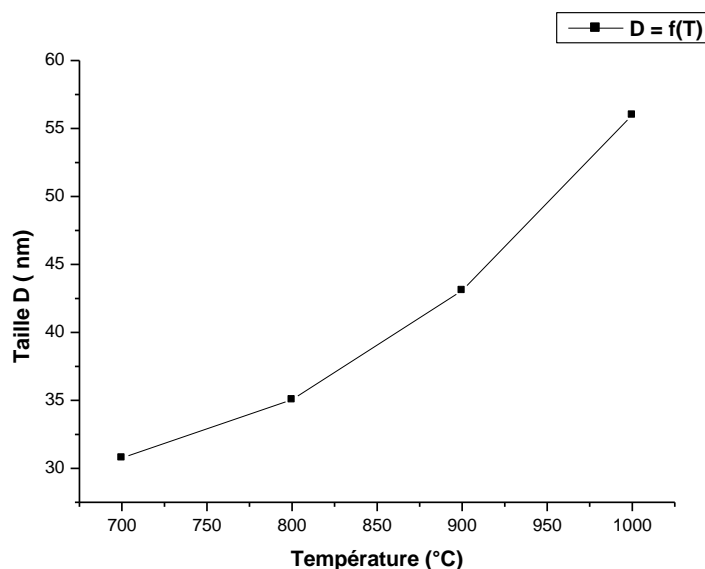


Figure III.6: Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction de la température calcination.

III.3.2.3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en au fur et à mesure que la température augmente. La figure III.7 présente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour les échantillons LaAlO_3 aux températures de calcination (600,700, 800, 900 et 1000°C) avec les mêmes conditions du traitement thermique

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

(durée et vitesses de chauffage et de refroidissement).

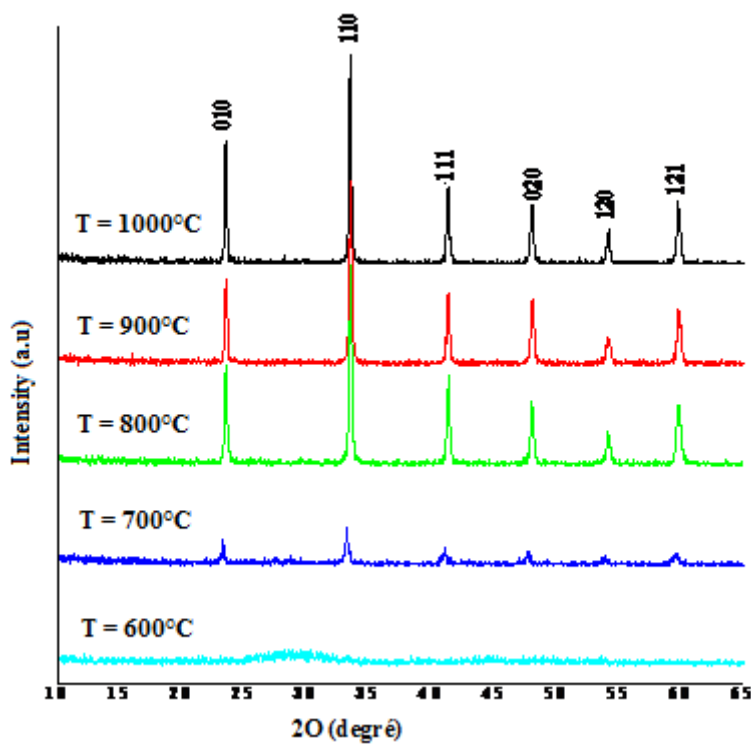


Figure. III.7 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes pérovskite LaAlO_3 .

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 600 et 700°C avec ceux des échantillons calcinés à 800 - 1000 °C. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible pour l'échantillon calciné à 700 °C. Pour l'échantillon calciné à 600°C, bien que la présence des espèces (certains nitrates) organiques résiduelles favorise apparemment la présence principale des phases amorphes pour ce cas.

Après avoir été chauffé à 600 ° C en de l'air, la poudre est pratiquement amorphe et le pic caractéristique de la phase pérovskite apparaît avec une intensité faible, ce qui indique un début de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline.

En plus les pics principaux la phase pérovskite, ont été identifiés correspondant à celles du fichier (JCPDS 083-1344). En effet. Ceci est en bon accord avec les résultats DTA qui montrent le pic correspondant à la déshydratation de lanthane, les hydroxydes d'aluminium à ~500°C. Cela signifie que la plage de température de 500°C (ATD) à 600 ° C (XRD) est suffisante pour que toutes les hydroxydes métalliques

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

sont déshydratés et apparaissent à 800°C sur le diagramme de diffraction de rayons X sous forme d'oxydes. Lorsque la poudre est calcinée à $700\text{-}1000^\circ\text{C}$, la cristallinité de l'oxyde LaAlO_3 est améliorée grâce à une calcination à température élevée. La formation de l'oxyde pérovskite LaAlO_3 est clairement reconnue à la plage de températures de calcination près de 800°C .

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X montre que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhenius : $D = D_0 \exp(-E_a / k_B T)$, où E_a est l'énergie d'activation de cristallisation, k_B la constante de Boltzmann et D_0 le facteur pré-exponentiel. La taille D tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [18, 19]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur $E_a = 1.33$ eV pour LaAlO_3 .

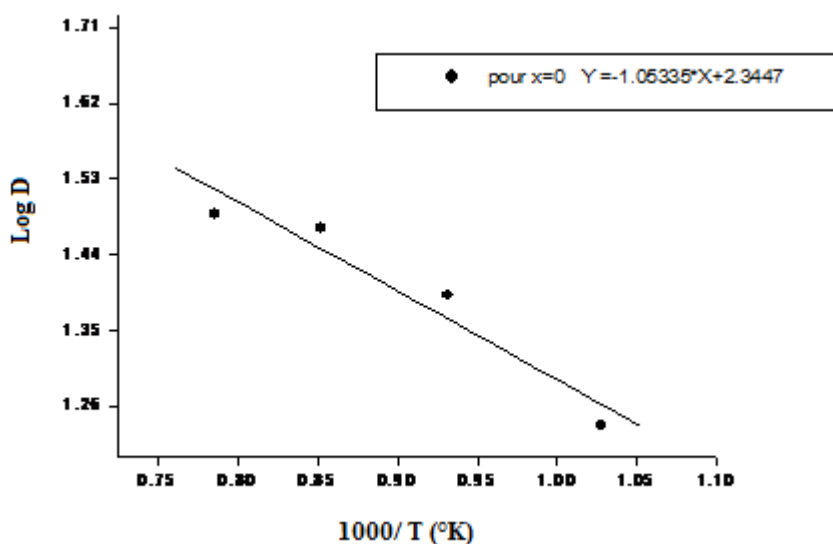


Figure. III.8 : Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.

III. 3.3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT-IR-8400s. Les longueurs d'onde

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

étudiées sont comprises entre $450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde LaAlO_3 obtenus après une calcination de 700°C à $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ sont représentés sur la figure III.9.

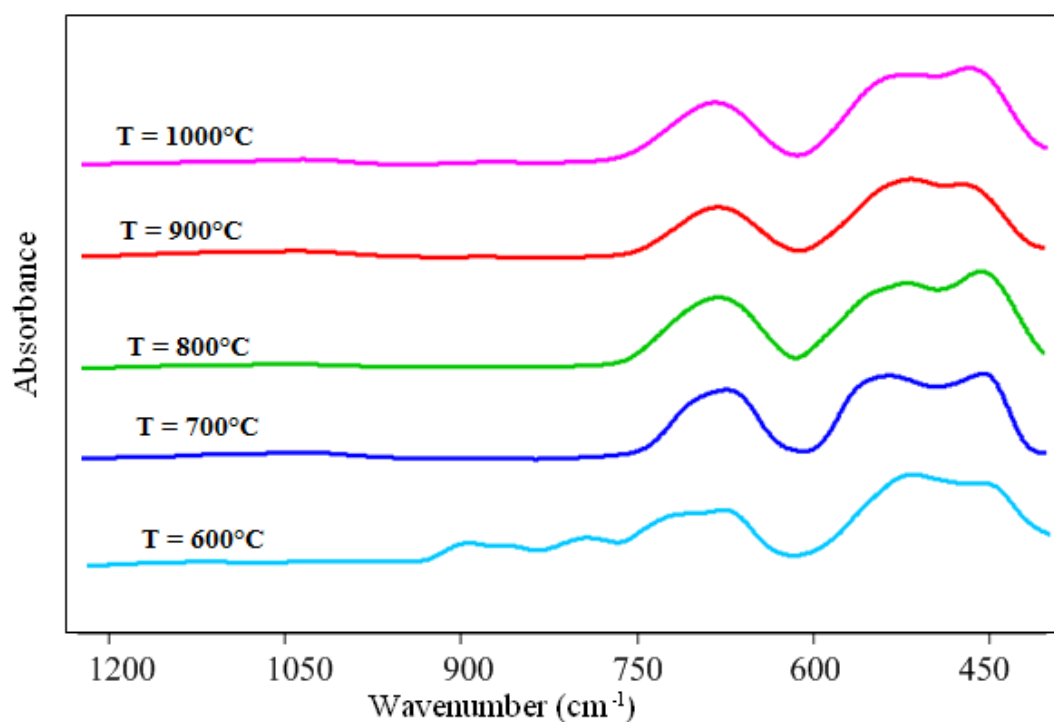


Figure III.9: spectres d'absorption infrarouge des oxydes LaAlO_3 .

Les spectres des pérovskites LaAlO_3 sont similaires. A partir des spectres, deux bandes sont observées autour de 670 et 450 cm^{-1} . Elles sont affectées aux octaèdres AlO_6 de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite pure [20-21-22]. On observe que les positions des bandes sont dépendantes de la composition.

Ce déplacement est si léger qu'il est seulement remarqué lorsque l'on compare les éléments extrêmes LaAlO_3 .

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l'oxyde LaAlO_3

III.4. Conclusion

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaAlO_3 , préparés par la méthode sol-gel dans le solvant éthanol. Caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX,), les principaux résultats obtenus sont :

- L'oxyde obtenu par la méthode de sol-gel est cristallographiquement pur, il se cristallise dans le système hexagonal de type pérovskites, les particules sont de taille nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) a permis de montrer les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C).
- L'oxyde de lanthane d'aluminium monophasé a été formé à partir de la température de calcination $T > 700^\circ\text{C}$, donc le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination, mais à la température de calcination de 1000°C elle présente une seule phase pure.
- la taille des particules d'oxydes augmente quand la température de calcination augmente.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que les deux bandes intenses observées vers 450 et 670 cm^{-1} correspondent à l'octaèdre AlO_6 dans tous les échantillons de l'oxyde.

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l' oxyde LaAlO_3

Bibliographique

- [1] H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, *J. Mater. Sci. Lett* 17 (1998) 785
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, *J. Mater. Sci. Lett* 7 (1988) 457
- [3] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A.Peña, A.Martínez-Arias, *Catal. Commun.*7(2006) 963.
- [4] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [5] N.Yamazoe, Y.Teraoka, *Catal.Today* 8 (1990) 175.
- [6] Q. Zhang , J. Lu , F. Saito, *Powder Technol.* 122 (2002) 145.
- [7] M. Alifanti; R. Auer, J. Kirchnerova, F.Thyrion, P.Grange, B. Delmon. *Appl . Catal . B.*41(2003)71
- [8] V.C. Belessi, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 183.
- [9] J.Wang, C.B.Ponton, P.M.Marquis, *J. Mater. Sci. Lett.*15 (1996) 658.
- [10] P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure,J.Eur, *ceram.soc.*24(2004) 2619.
- [11] M. Kakihana, T. Okubo, “Low temperature powder synthesis of LaAlO_3 through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol”, *J. Alloys Compd.*, 266 129-133 (1998)
- [12] C. Kuo , C. Wang , T. Chen , G. Chen, I. Hung, C. Shih, K. Fung, “Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation”, *J. Alloys Compd.*, , 440 367- 374 (2007).
- [13] René DIDIER, Pierre GRECIAS, *exercices et problèmes de chimie générale spé* 2^eédition 1997.
- [14] B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffractions”, Addition Wesley, Reading, MA, 1978.
- [15] A.K. Adak, P. Pramanik, Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature, *Mater. Lett.* 30 (1997) 269–273.
- [16] T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, “Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results”, *Mater. Res. Bull.*, 14 649-659 (1979)
- [17] N.A.Merino, B.P.Barbero, P.Grange, L.E. Cadús, ” $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane ” , *J.Catal.*231 232 – 244(2005)
- [18] P.Patnaik, *Handbook of Inorganics Chemicals*, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [19] H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, *Materials Research Bulletin* 40

Chapitre –III- Synthèse et caractérisations de l' oxyde LaAlO_3

- (2005) 1690 -1695.
- [20] Y. Xu, G. Huang, H. Long, “Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylene diaminetetra acetic acid gel route”, *Ceram. Int.*, 29 837–840 (2003).
- [21] M.F. Zawrah, A.B. Shehata, E.A. Kishar, R.N. Yamani, “Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications”, *C. R. Chim.*, 14 611-618 (2011).
- [22] P.Tarte, “Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra ”

Chapitre –IV

**Etude du comportement
électrochimique de l'oxyde LaAlO_3**

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

IV.1. Introduction

Les électrodes à oxygène bi fonctionnels jouent un rôle clé dans la développement de métal électriquement rechargeables air/piles. De nombreux types d'électro catalyseurs ont été étudiés pour réduction de l'oxygène et les réactions de l'évolution. Par rapport aux catalyseurs de métaux nobles, les oxydes métalliques sous la forme de pérovskites, pyrophores et des spinelles présentent les avantages d'éviter le dégazage de l'électrode de zinc quand ils agissent comme bifonctionnels électrodes pour la réduction de l'oxygène et réactions évolution [1-2]. Les Pérovskites, ayant une formule générale d' ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [3, 4].

IV.2. Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisé avec des électrodes de travail d'oxydes LaAlO_3 à différentes températures de calcination préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $2*1 \times 0.5\text{cm}^2$.

Des études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. Les trois autres orifices permettent de fixer les trois électrodes nécessaires :le potentiel de l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure et l'électrode de référence c'est une électrode de mercure $\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{M KOH}$ ($E=0.098\text{ V}$) Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ce qui permet d'imposer un potentiel .

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metro hm a l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301.L'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel voltaMaster4. les solution électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant chaque mesure les solutions sont

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et 1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

IV.3. Etude par voltammétrie cyclique:

IV.3.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers le film d'oxyde de LaAlO_3 nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage 5, 10, 20, 50, et 100 mV/s dans les deux milieux KOH et ($\text{KOH} + \text{CH}_3\text{OH}$).

Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur les figures.IV.1-4 suivantes dans le milieu KOH (1 M).

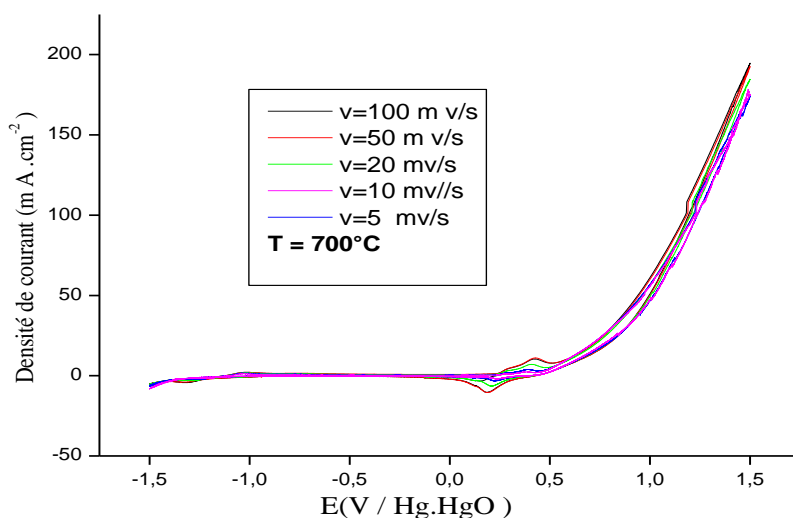


Figure IV.1: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 700^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

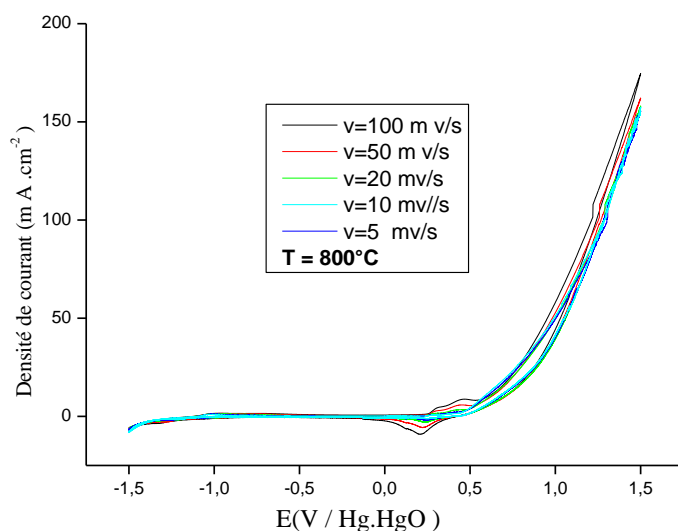


Figure IV .2: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 800^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

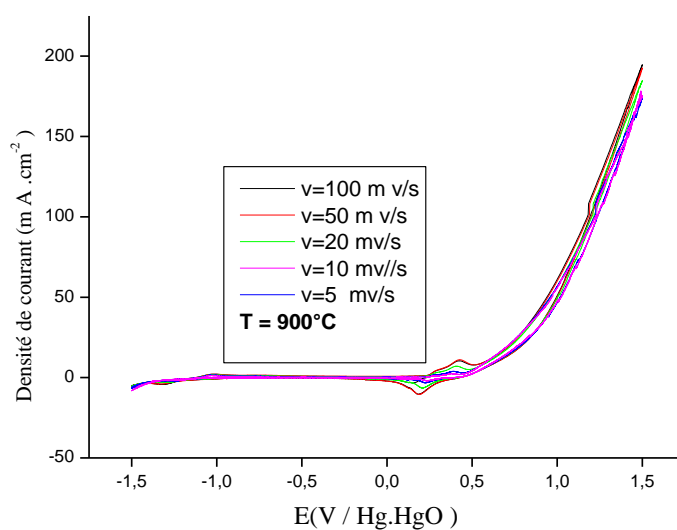


Figure IV .3: voltammogrammes de l'oxydes LaAlO_3 , calciné à $T = 900^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

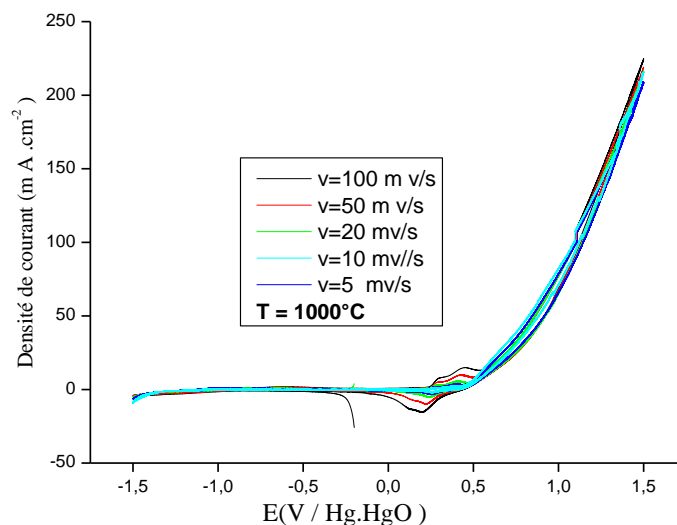


Figure IV .4: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 calciné à $T = 1000^\circ\text{C}$, à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

On note que dans chaque courbe de toutes les figures présentées, la nature des voltampérogrammes est presque la même quelle que soit la vitesse de balayage.

Un seul pic anodique $350 \leq E_{pa} \leq 500$ mv et un pic correspondant cathodique $100 \leq E_{pc} \leq 350$ mv avant le pic de dégagement d'oxygène sont observés, une évolution de la position des pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand la vitesse de balayage augmente. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui de pic de réduction vers des valeurs plus électro-négatives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées [5].

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur, ces pics d'oxydation et réduction sont probablement du au couple Ni(II)/Ni(III) du support nickel [6]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(II) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène [7].

✚ Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH_3OH (1M)

L'effet de la vitesse sur les oxydes LaAlO_3 dans le milieu équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont présentés dans les figures IV. 5-8

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

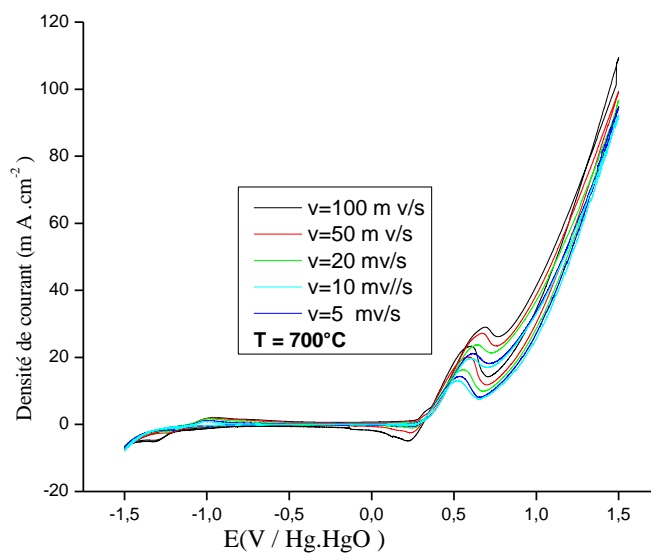


Figure IV. 5: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

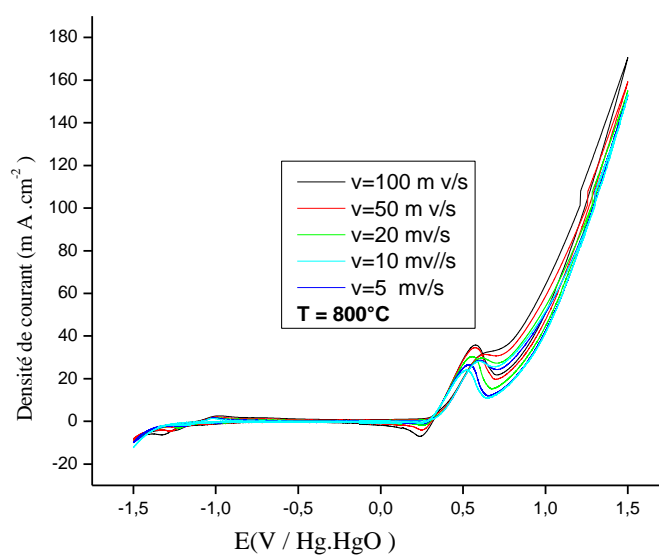


Figure IV. 6: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

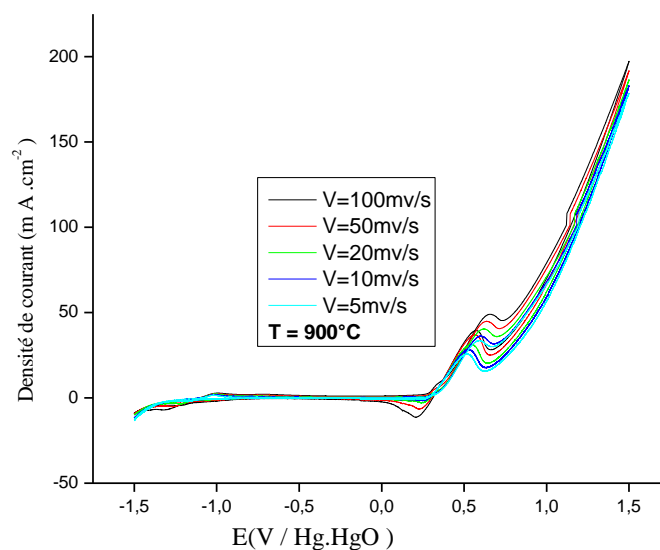


Figure IV. 7: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

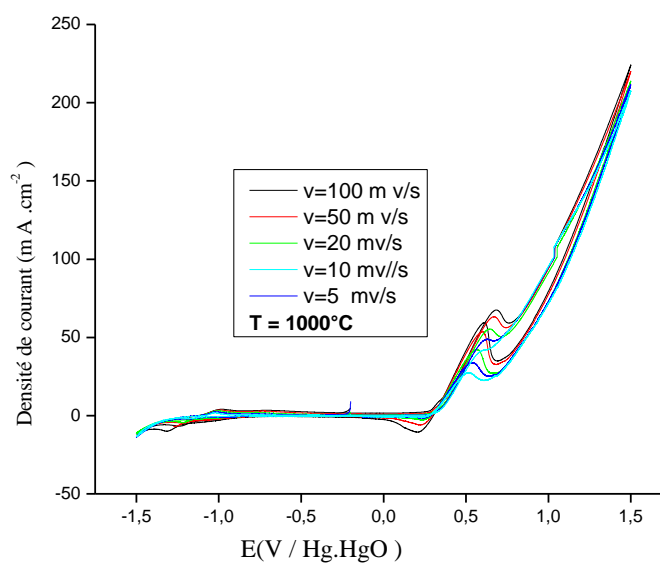


Figure IV. 8: voltammogrammes de l'oxyde LaAlO_3 dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Les premiers obtenus dans la branche anodique

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

apparaît aux environ de 0.5-0.6V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [8].

La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes est donnée dans le tableau IV.1 ci-dessous. Les données montrent que l'électrode La AlO₃ donne le pic de courant le plus élevé à haute température de calcination.

Tableau IV.1: Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans les milieux KOH (1M) et KOH (1M) + CH₃OH (1M) des électrodes La AlO₃.

LaAlO ₃ T = 700°C	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA) E=0.8 V	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.5148	8.882	0.264	0.607	19.659
10	0.5397	8.285	0.265	0.611	21.062
20	0.323	9.337	0.269	0.630	23.671
50	0.2185	11.059	0.264	0.670	27.171
100	0.255	14.009	0.269	0.688	29.009

LaAlO ₃ T = 800°C	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.211	28.084	0.2825	0.598	28.15
10	0.249	26.646	0.2515	0.607	28.68
20	0.203	25.121	0.291	0.603	29.553
50	0.243	25.362	0.277	0.625	31.284
100	0.255	27.475	0.302	0.63	32.096

Chapitre –IV-
Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

LaAlO ₃ T = 900°C	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.269	29.034	0.264	0.585	33.415
10	0.269	29.040	0.2515	0.59	35.965
20	0.224	27.337	0.2775	0.617	40.325
50	0.224	28.6	0.2465	0.635	44.828
100	0.156	29.134	0.269	0.653	48.959

LaAlO ₃ T = 1000°C	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV/s)	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)
5	0.311	45.6625	0.269	0.608	41.8313
10	0.2305	42.1563	0.2555	0.621	48.6594
20	0.211	39.3844	0.2775	0.6345	55.0969
50	0.243	38.7469	0.269	0.666	59.4031
100	0.255	39.2344	0.269	0.6565	63.1531

IV.3.2. Effet de la température de calcination sur la densité de courant

L'activité d'un matériau ABO₃ type pérovskite peut être modifiée par dopage des positions A et B. Les figures suivantes les voltammogrammes cyclique pour une série d'échantillons, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 50 mV/s, 20mV/s ,10 mV/s ,5mV/s dans les domaines de potentiel compris entre -1.5V et +1.5 V avec ne électrode de référence (Hg/HgO).

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

✚ Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

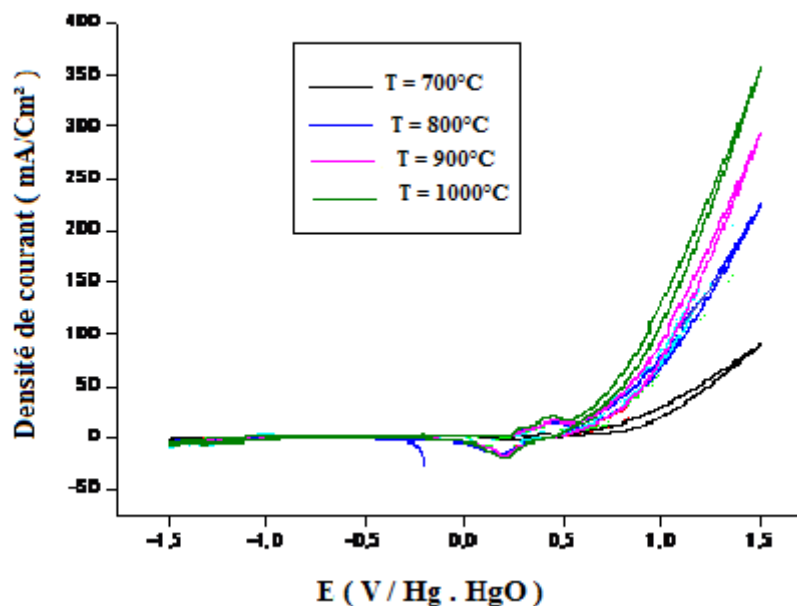


Figure IV. 9: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 à $V=100\text{mV/s}$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

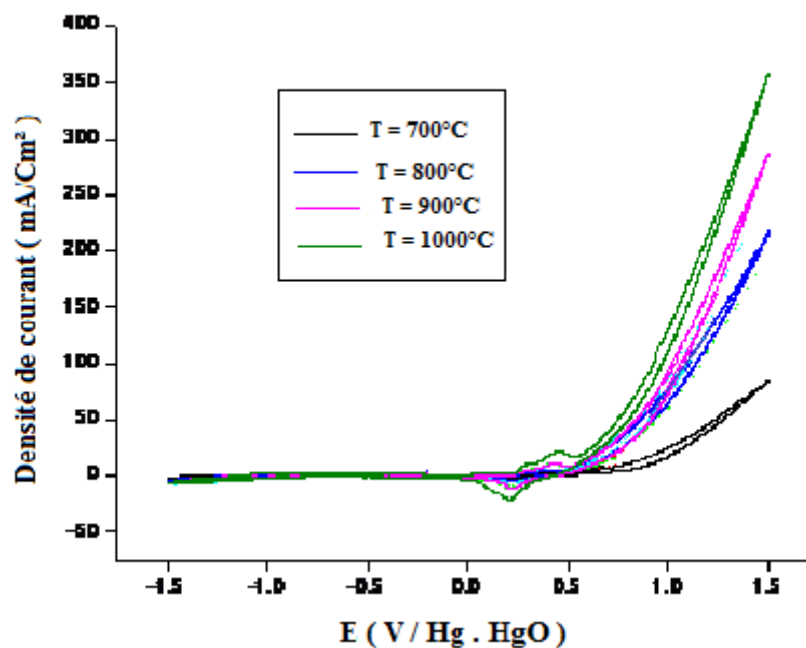


Figure IV. 10: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 dans $V=50\text{mV/s}$ dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

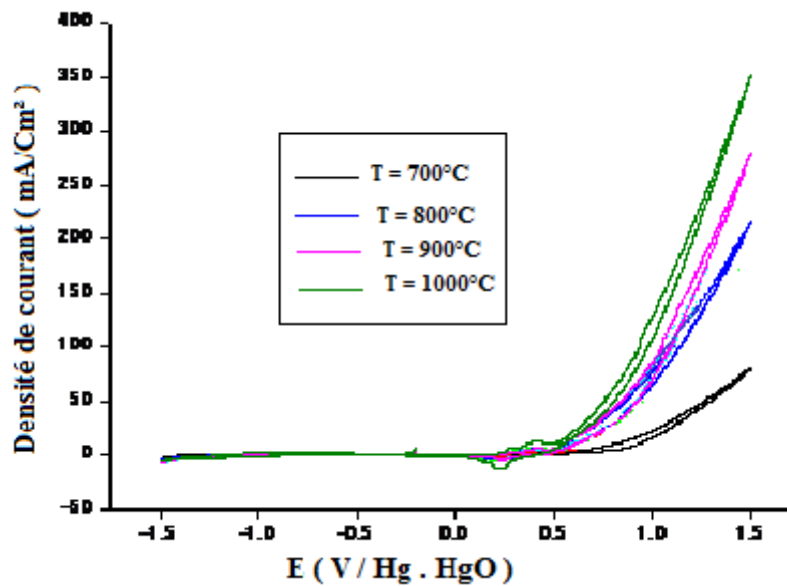


Figure IV. 11: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 dans $V=20\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

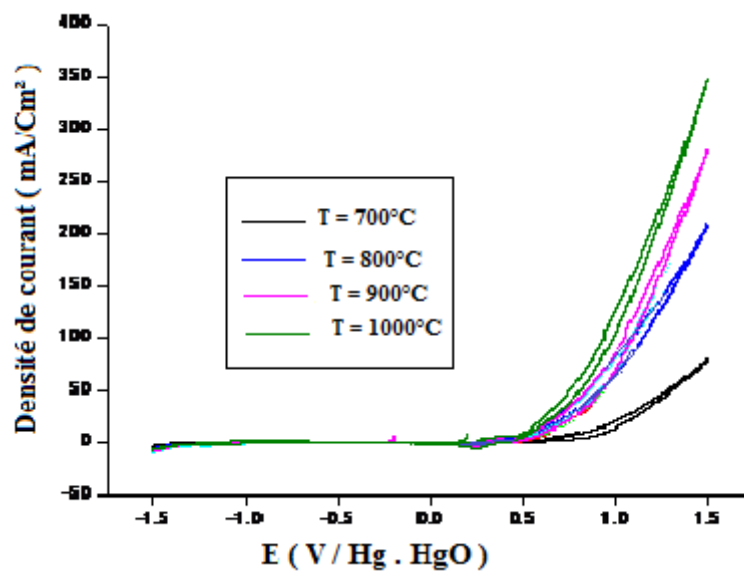


Figure IV. 12: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 dans $V=10\text{mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

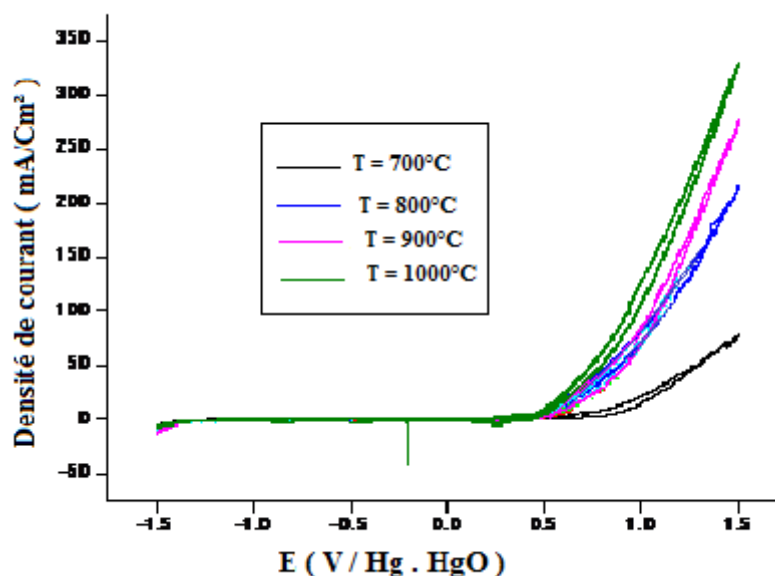
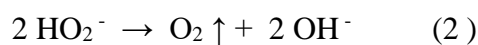
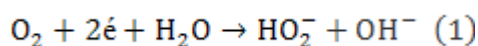


Figure IV. 13: voltammogrammes des oxydes La AlO₃ dans V=5mV/s
[KOH] =1M et T=25°C.

Toutes les électrodes montrent une augmentation de la densité de courant avec l'élévation de la température de calcination, ces résultats signifient que l'oxyde La AlO₃ calciné 1000°C a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. - HO₂⁻ est produit intermédiaire et OH⁻ est le produit final [9]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [10,11].

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

- ✚ Les voltammogrammes des différents échantillons dans le mélange KOH (1M) et CH_3OH (1M) sont représentés sur les figures IV.14 - 18

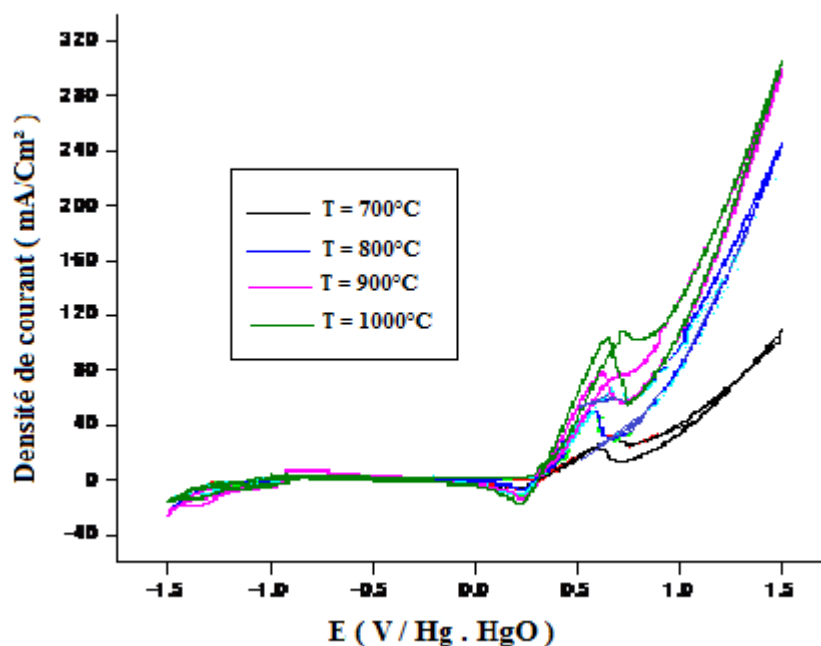


Figure IV.14: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=100$ mV/s dans $[\text{KOH}] =1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.

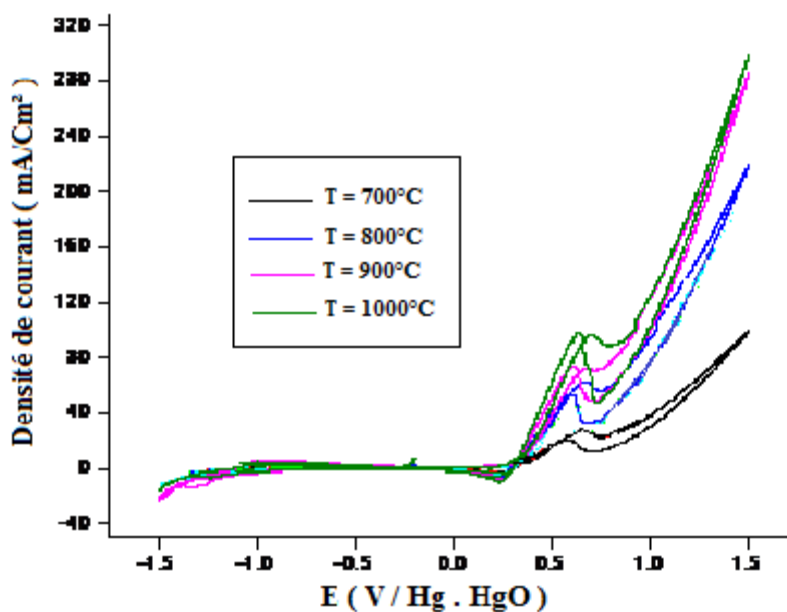


Figure IV. 15: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=50$ mV/s

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

$[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

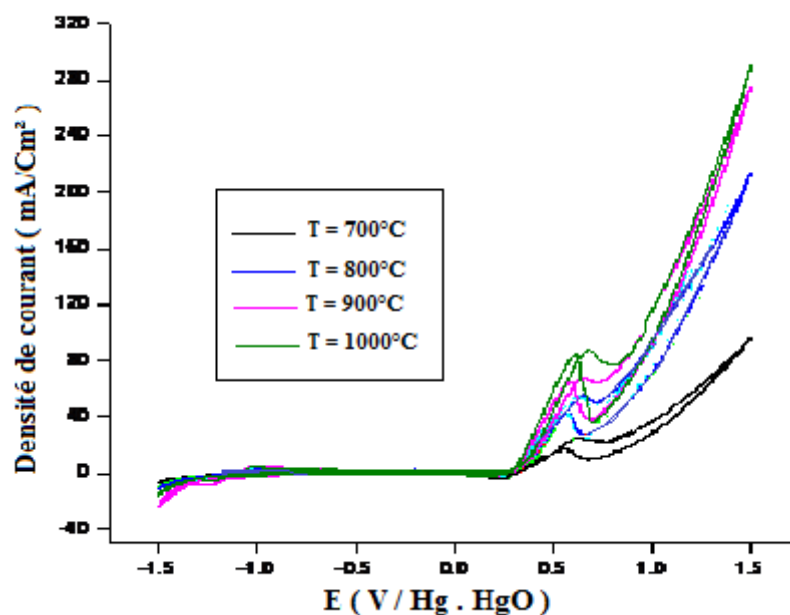


Figure IV. 16: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V = 20\text{ mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

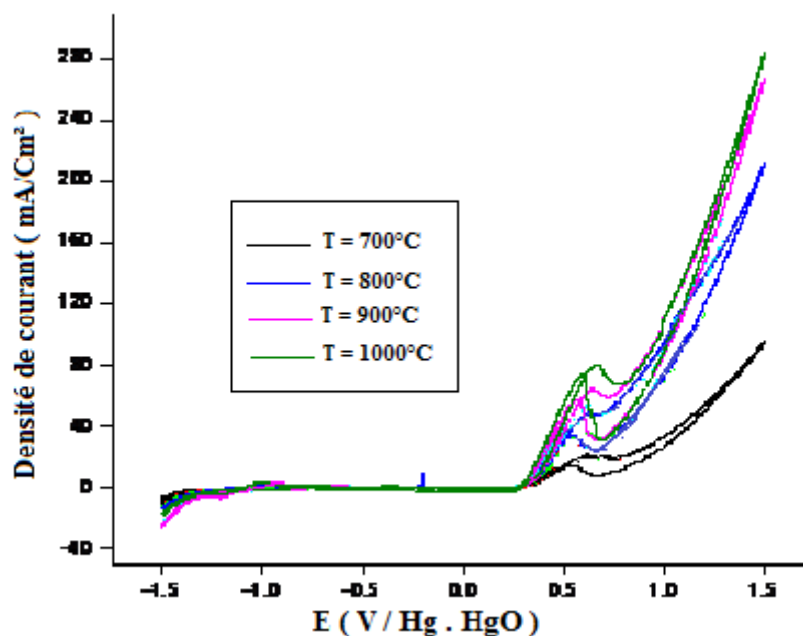


Figure IV. 17: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V = 10\text{ mV/s}$ $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

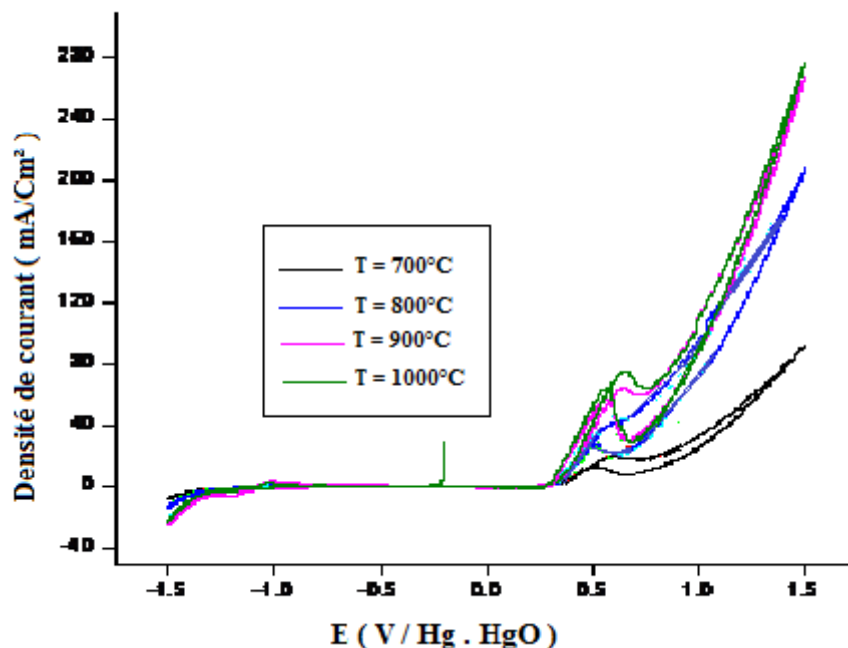


Figure IV. 18: voltammogrammes des oxydes LaAlO_3 pour $V=5$ mV/s
[KOH] =1M et $[\text{CH}_3\text{OH}] =1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques intensités-potential obtenus, pour les vitesses de balayage des potentiels choisies (100, 50, 20, 10,5 mV/s) et les données du tableau IV.2, montrent que l'élévation de la température de calcination a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon calciné à haute température a un meilleur comportement électrochimique. On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant la température de calcination, on observe un déplacement du pic vers les potentiels positifs et une augmentation de la densité de courant correspondant à l'oxydation du méthanol. Ceci montre bien que l'augmentation des lacunes a probablement un effet favorable sur le nombre de sites de surface qui servent comme sites d'adsorption des molécules du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

Chapitre –IV–

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

Tableaux IV. 2: Effet de la température de calcination sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

V=100mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
T = 700°C	0.255	14.009	0.269	0.688	29.009
T = 800°C	0.2801	43.2094	0.264	0.675	66.368
T = 900°C	0.236	43.056	0.269	0.684	76.109
T = 1000°C	0.230	61.975	0.264	0.71	99.690

V=50mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
T = 700°C	0.2185	11.059	0.264	0.67	27.171
T = 800°C	0.261	43.1469	0.277	0.621	39.003
T = 900°C	0.261	42.084	0.2775	0.6835	72.684
T = 1000°C	0.249	62.0969	0.251	0.701	96.765

V=20mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
T = 700°C	0.323	9.337	0.269	0.63	23.671
T = 800°C	0.211	42.4313	0.277	0.634	54.153
T = 900°C	0.261	41.884	0.277	0.6345	63.746
T = 1000°C	0.230	60.4969	0.27	0.684	87.731

V=10mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
T = 700°C	0.5397	8.285	0.265	0.611	21.062
T = 800°C	0.224	41.1781	0.282	0.617	50.778
T = 900°C	0.299	41.884	0.2775	0.6345	55.096
T = 1000°C	0.255	61.2156	0.273	0.648	80.1

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

V=5mV/s	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	E _{initiation} (V)	I _a (mA)	E _{initiation} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
T = 700°C	0.5148	8.882	0.264	0.607	19.659
T = 800°C	0.305	40.725	0.269	0.603	46.759
T = 900°C	0.391	43.375	0.2775	0.6345	50.321
T = 1000°C	0.267	62.5031	0.264	0.648	75.462

IV.3.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant du pic anodique en fonction de la racine de carrée de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{v})$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de la réaction au sein d'électrode :

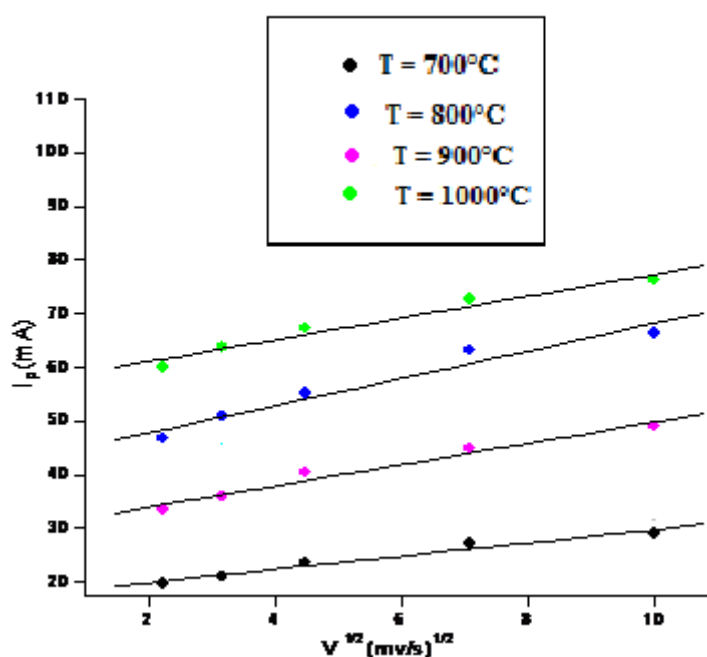


Figure IV. 19: Variation du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{v})$) dans [KOH] =1M et [CH₃OH] =1M , T=25°C.

La figure IV.19 $I_p = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément a un système dont la cinétique est un transfert

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau .

IV.3.4. Etude par Chronoampérométrie :

La stabilité de l'électrode LaAlO_3 a été étudiée par des mesures chrono ampérométriques qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'application d'un potentiel constant dans le cas où le courant est contrôlé par la diffusion, l'allure des courbes renseigne sur la nature (d'oxydation ou de réduction) et le comportement électrochimique des échantillons (passivation, dissolution). les variations du courant de l'électrode avec le temps au cours de la polarisation anodique sont illustrés dans la figure IV.20 pour $E=500$ mV/s et figures IV.21 pour $E=600$ mV appliqués durant 1h, ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électroactive utilisée dans cette étude (le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltammogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique).

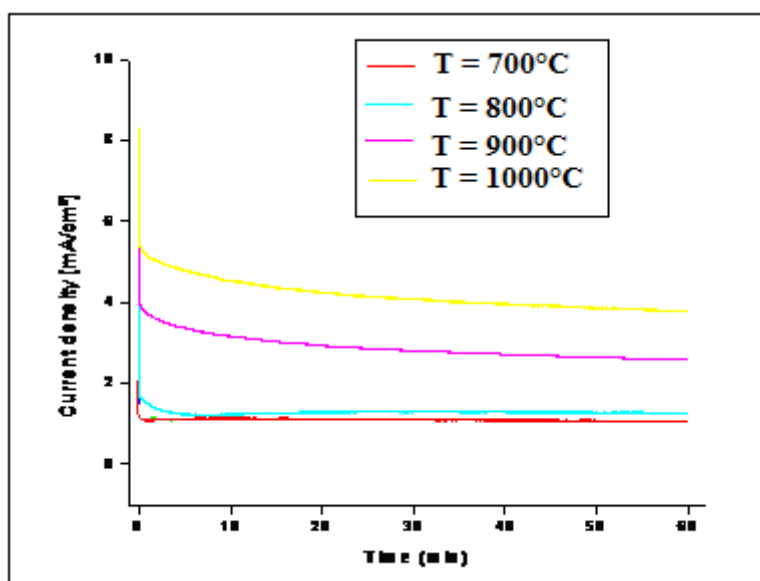


Figure IV. 20: Chronoampérogrammes des oxydes LaAlO_3 pendant 1 h dans le milieu équimolaire $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$; potentiel appliqué $E = 500$ mV.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

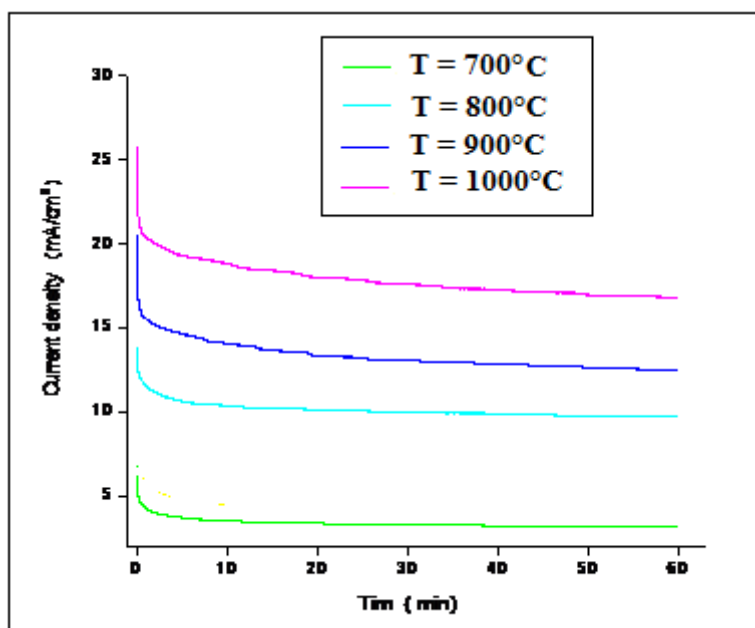


Figure IV. 21: Chronoampérogrammes des oxydes LaAlO₃ pendant 1 h dans le milieu équimolaire [KOH] = 1M et [CH₃OH] = 1 M, T=25°C potentiel appliqué E = 600 mV.

En milieu anodique un courant d'oxydation est relevé une décroissance rapide de celui-ci est enregistrée durant la première minute, suivie d'une stabilisation, la diminution de la densité de courant résulte de la désactivation de l'électrode donc de la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. La densité de courant des électrodes s'augmentent avec l'augmentation de la température de calcination, l'activité de l'électrode à T = 1000°C est la plus performante, qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique. Donc l'augmentation de la stabilisation d'électrodes est obtenue avec l'augmentation des températures de calcination.

La densité de courant finale obtenue après 10 minutes est représentée dans les tableaux suivants [12] [13].

Chapitre –IV-

Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO₃

Tableau IV.3: La densité de courante finale obtenue après 10 minutes.

Les électrodes	I (mA)	
	E=500mV	E=600 mV
T = 700°C	0.381	3.684
T = 800°C	1.265	9.725
T = 900°C	2.600	12.528
T = 1000°C	3.787	16.953

IV.5.Conclusion

- ❖ les tracés des voltampérogrammes en fonction des vitesses des balayages ont montré une variation progressive des positions des pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.
- ❖ les tracés des voltampérogrammes en fonction des températures de calcination ont montré une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la température de calcination.
- ❖ Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage $I_p = f(V^{1/2})$ confirment que le processus de transport de charge a travers le film d'électrode est contrôlée par la diffusion.
- ❖ L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique montre que l'échantillon calciné à haute température présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH et l'oxydation du méthanol.
- ❖ La chronoampérométrie, confirme elle aussi que l'électrode La AlO₃ calciné à T = 1000°C a la plus grande activité catalytique pour l'oxydation de CH₃OH tandis que l'électrode LaAlO₃ calciné à T = 700°C a l'activité catalytique la plus faible.

Chapitre –IV- Etude du comportement électrochimique de l'oxyde LaAlO_3

Bibliographie

- [1] O. Haas, F. Holzer, S. Muller, J.M. McBreen, X.Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, *Electrochimica. Acta.* 47, 365 (2002).
- [2] N. Wu, W. Liu, S. Su, *Electrochimica. Acta.* 48, 1567 (2003).
- [3] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, *Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003)
- [4] L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23 (2006).
- [5] In M .A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W .Khalil, *J. Power Sources*, 134(2004), 160.
- [6] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc.* 142(1995), 148.
- [7] Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H.Tamura,*J.electroanal.chem.*80,155(1977)
- [8] M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamedi *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3423.
- [9] L .D Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, *Journal of Power Sources*, 2004, 130: 286–290.
- [10] ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 121: 432–440.
- [11] A. Kahoul, A. Hammouche, F. N`aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1955.
- [12] J.W. Yao, F. Wu, X.P. Qiu, N. Li, Y.F. Su, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5587.
- [13] Y. Liu, C.H.Mi, C.Z.Yuan, X.G. Zhang, *J.Electroanal. Chem.* 628 (2009) 73

CONCLUSION

Générale

Conclusion

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, et la caractérisation physicochimique des oxydes pérovskite LaAlO_3 .

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite LaAlO_3 . Les échantillons préparés par la méthode sol-gel dans le solvant éthanol et calcinés à différentes températures, à savoir 700, 800, 900, et 1000 °C, puis ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX, MEB et voltamétrie cyclique, chronoampérométrie)

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système LaAlO_3 à une température de calcination près de 800°C, et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume(V) varient avec la température de calcination et sont proches de celles de la littérature.
- ❖ L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que l'aluminium de lanthane monphasé LaAlO_3 a été formée à partir de la température de calcination $T > 700^\circ\text{C}$. La taille moyenne des cristallites augmente avec l'élévation de la température de calcination.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 700°C, de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de températures étudiée.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde LaAlO_3 montrent que deux bandes sont observées autour de 670 et 450 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux octaèdres AlO_6 de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite pure.
- ❖ Nous avons caractérisé, dans la seconde partie, par voltamétrie cyclique, l'interface des électrodes dans deux milieux : dans la solution de KOH 1M ; dans le mélange équimolaire formée par KOH (1M) et le méthanol CH_3OH (1M).

- ❖ L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis -à - vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands que la température de calcination est élevée.
- ❖ L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon calciné à haute température présente la meilleure activité catalytique.

Résumé :

Les oxydes La Al O_3 de type pérovskite ont été préparés par la méthode de sol-gel en utilisant des sels de métal en tant que cations précurseurs et une solution acide citrique comme agent complexon. Les résultats de l'analyse thermique différentielle (ATG) et analyse thermogravimétrique (TGA) indiquent que la décomposition du précurseurs de l'oxyde commence à $\sim 800^\circ\text{C}$. Les spectres de diffraction des rayons X confirme la formation de la phase pérovskite. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs à 450 et 670 cm^{-1} qui sont attribués aux octaèdres AlO_6 de la matrice d'oxyde. La microstructure et morphologie des composés montrent que les particules sont proches d'une forme sphérique et sont agglomérées. L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie montre que l'échantillon calciné à haute température présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène et l'oxydation du méthanol.

Mots-clés : Oxydes pérovskite, sol-gel, Diffraction des rayons X, propriétés électrochimiques.

Abstract:

La AlO_3 perovskite-type oxides were prepared by sol-gel method using metal nitrate salts as cation precursors and citric acid solution as the complexing agent. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) results indicate that decomposition of the precursor to the oxide begins at $\sim 800^\circ\text{C}$. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the formation of the perovskite phase. Show two IR analysis active vibrational modes at 450 and 670 cm^{-1} which are assigned to AlO_6 octahedra of the oxide matrix. The microstructure and morphology of the compounds show that the particles are nearly spherical in shape and are agglomerated. The electrochemical study by cyclic voltammetry and chronoamperometry shows that the sample calcined at high temperature has the best catalytic activity for the evolution of oxygen and the oxidation of methanol.

Keywords: perovskite oxide LaAlO_3 , sol-gel, X-ray diffraction, electrochemical properties.

ملخص:

تم تحضير عينات أكسيد من نوع بيروفسكيت LaAlO_3 باستخدام طريقة sol-gel وذلك باستعمال أملاح النترات للمعادن و محلول حمض الستريك $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. التحليل الحراري (ATG/ATD) يشير إلي إن تحلل الأكسيد يبدأ في $\sim 800^\circ\text{C}$ و أطيف الأشعة السينية (RX) تؤكد تشكيل طور أكسيد بيروفسكيت. التحليل بواسطة مطيافية تحت الحمراء تبين إن جميع العينات تظهر نوعين من الذبذبات النشطة عند 450 cm^{-1} و 670 cm^{-1} التي تنسب إلى ثماني الأوجه (AlO_6) للأكسيد. البنية المجهرية لهياكل المركبات تظهر إن الدقائق هي قريبة الشكل كروي ومكتلة. تبين الدراسة الكهروكيميائية باستخدام طريقتين سيكلوفولطا متري و كرونوأمبومتري أن العينة المكلسنة في درجة الحرارة الأعلى لديها أفضل نشاط التحفيز لتطور الأكسجين وأكسدة الميثانول.

الكلمات المفتاحية : أكسيد بيروفسكيت, LaAlO_3 , التركيب sol-gel, الأشعة السينية, الخصائص الكهروكيميائية.