



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la Matière

Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention

du diplôme de

Doctorat LMD: Chimie

Option : Chimie moléculaire

Etude structurale et propriétés des oxydes de

structure spinelle $Ni_{1-x} F e_x Al_2O_4$

Présentée par :

WARDA TBERMACINE

Soutenue publiquement le 03 / 07 / 2019 devant la commission d'examen:

Boutarfaia Ahmed	Professeur	Univ. Biskra	Président
Omari Mahmoud	Professeur	Univ. Biskra	Directeur de thèse
Dibi Amar	Professeur	Univ. Batna	Examineur
Lanez Touhami	Professeur	Univ. El-Oued	Examineur
Barkat Djamel	Professeur	Univ. Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire du département chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Kheider de Biskra, et sous la direction du professeur Monsieur **M. Omari**, qui il trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'il ma apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur **Boutarfaia Ahmed**, professeur et Recteur à l'université de Mohamed Kheider de Biskra. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Mes sincères remerciements à Monsieur **Dibi Amar**, professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

Je remercie profondément Monsieur **Lanez Touhami**, professeur à l'université d'El-Oued qui a bien voulu jugé ce travail.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **Barkat Djamel**, professeur de l'université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.

Je remercie également les membres du laboratoire de chimie de l'université Mohamed kheider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à mon disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

J'associe à ces remerciements **Mr Laaraba Rachid** directeur Technique au centre de recherche CRAPC à Alger pour l'analyse ATG, ATD, BET, MEB, UV-visible et je remercie profondément **Mr. Brahim Guasmi**, Ingénieur au laboratoire de DRX à l'université de Biskra pour les analyses radiocristallographiques.

Enfin, mes remerciements vont à ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette œuvre.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents,

A ma famille en particulier à mon
époux et mes enfants,

A mes frères et mes sœurs,

Pour leurs encouragements et leur
affection et leur soutien moral.

A tous mes collègues et ami(e)s.

A eux tous, je souhaite un avenir
plein de joie, de bonheur et de
succès.

Sommaire

Liste des symboles.....	1
Liste des figures.....	3
Liste des tableaux.....	6

Introduction générale

Introduction générale.....	7
Références.....	11

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	12
I.2. Description générale.....	12
I.2.1. La structure spinelle.....	12
I.2.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.....	16
I.2.3. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles.....	18
I.2.4. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations.....	19
I.3. Taux d'inversion des spinelles.....	19
I.4. Défauts dans la structure spinelle.....	21
I.4.1. Description des défauts dans les cristaux.....	21
I.4.2. Défauts ponctuels.....	21
I.4.3. Association des défauts ponctuels.....	22
I.5. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	23

I.6. Propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques.....	24
I.6.1. Modèle des bandes.....	25
I.6.2. Niveau de Fermi.....	27
I.6.3. Etats localisé.....	28
I.6.4. Génération et recombinaison des paires électron-trou.....	29
I.7. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4	30
I.7.1. Introduction.....	30
I.7.2. Piles à combustible	31
I.8. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	33
I.8. 1. Principe de fonctionnement.....	34
I.8.2. Constituants d'une cellule SOFC.....	35
I.8.2.1. L'électrolyte.....	35
I.8.2.2. La cathode.....	36
I.8.2.3. L'anode	37
I.9. Capture et séquestration du dioxyde de carbone (CSC).....	38
I.9.1. Séparation et capture du CO_2	39
I.9.1.1. Capture du CO_2 en précombustion.....	40
I.9.1.2. L'oxycombustion.....	40
I.9.1.3. Capture du CO_2 en postcombustion.....	40
I.9.2. La séquestration de CO_2	41
I.9.3. Autre solution envisageable pour la capture du CO_2	41
I.10. La Combustion en boucle chimique (CLC).....	41
I.10.1. Historique.....	41
I.10.2. Le principe de fonctionnement.....	42
I.10.3. Configurations utilisées pour le (CLC).....	43

I.10.4. Les combustibles utilisés.....	44
I.11. Les transporteurs d'oxygène.....	45
I.11.1. Caractéristiques et propriétés.....	45
I.11.2. Capacité de transport de l'oxygène.....	46
Références.....	49

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	55
II.1.1. Introduction.....	55
II.1.2. La méthode sol gel.....	55
II.1.3. La Co-précipitation.....	58
II.1.4. Synthèse par réaction à l'état solide.....	59
II.2. Méthodes de caractérisations.....	59
II.2.1. Analyses Thermiques par DSC, ATG, ATD.....	59
II.2.1.a. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	60
II.2.1.b. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	61
II.2.1.c. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	62
II.2.2. Diffraction des rayons X-Méthode des poudres.....	62
II.2.2.1. Principe d'obtention des spectres.....	63
II.2.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	66
II.2.3. Spectroscopie infrarouge.....	67
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
II.2.5. Technique BET (Braunuer- Emmett – Teller).....	69

II.2.6. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH.....	72
II.2.6.1.Principe de la méthode BJH (Barrett,Joyner, Halenda).....	72
II.2.6.2. Les hypothèses relatives à la méthode BJH.....	73
II.2.7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du solide.....	74
II.2.7.1. Principe.....	74
II.2.8. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	77
II.2.8.1. Montage expérimental.....	77
II.2.8.1.1. La cellule électrochimique de mesure.....	77
II.2.8.1.2. Les électrodes.....	77
II.2.8.1.3. La solution électrolyte.....	78
II.2.9. Techniques électrochimiques utilisées.....	79
II.2.9.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	79
II.2.9.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes Electrochimiques.....	80
Références.....	82

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	84
III .2. Travaux antérieurs.....	84
III .3. Préparation de l'oxyde $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ par voie sol-gel.....	86
III.4. Caractérisation Structurale des poudres de $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$	87
III.4.1. Analyse thermique (ATG/ATD) du précurseur.....	87
III.4.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	89

III 4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	95
III.4.4. Analyse microstructurale des oxydes.....	96
III.4.5. Mesure de la surface spécifique et étude de la porosité	98
III. 5. absorption optique.....	100
III. 6. Etude électrochimique.....	104
III. 6.1. Etude de l'activité Catalytique des électrodes en milieu alcalin.....	104
III.6.2. Etude de la stabilité des électrodes.....	106
Références.....	109
Conclusion générale.....	112

Liste des symboles

Liste des symboles

Abréviations	Définitions
$\lambda(\text{nm})$	Longueur d'onde du rayonnement
CV	Voltammétrie cyclique
V_b	Vitesse de balayage
AB_2O_4	Oxyde de type spinelle
A.T.G	Analyse thermogravimétrique
A.T.D	Analyse thermique différentielle
$d(\text{hkl})$	Distance entre les plans réticulaire
a, b, c	Paramètre de maille de la structure spinelle
$V (\text{\AA}^3)$	Volume de la maille
α, β et γ	Angles formés
D	Taille moyenne des cristallites
RX	Diffraction des rayons
IR	Spectroscopie infrarouge
MEB	Microscope électronique a balayage
Hg/HgO	Electrode de mercure
$E_{pa} (\text{V})$	Potentiel de pic anodique
$I_a (\text{mA})$	Intensité de courant
AFC	Alcalin Fuel
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fell Cell
PAFC	Phosphoric acide
MCFC	Molten Carbonat Fuel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
BET	Braunuer- Emmett – Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
UV-Visible	Ultra Violet-Visible
$\Theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
DSC	différentiel scanning calorimétrie
$S (\text{cm}^2)$	surface de l'échantillon
E_g	largeur de la bande interdite
CLC	Chemical Looping Combustion
h	Constant de plank
YSZ	Yttrium de zirconium stabilisé
MDR	Methane Dry Reforming (reformage à sec du méthane)

Liste des symboles

TPR	(Temperature Programmed Reduction) Réduction en température programmées
SMR	Steam Methane reforming (Vaporeformage du méthane)
GRTP-CP	groupe de recherches sur les technologies et procédés de conversion et procédés pharmaceutiques
OER	Réaction d'évolution d'oxygène

Chapitre I

Figure I.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Figure I.2 : Environnement de l'atome d'oxygène

Figure I.3 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents

Figure I.4 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.

Figure I.5 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

Figure I.6 : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant [111].

Figure I.7 : Environnement direct d'un site octaèdre dans le réseau spinelle (en violet, le site octaèdre central)

Figure I.8: Types de défaut dans un cristal ordonné AB

Figure I.9: image d'un défaut de Schottky (lacune)

Figure I.10: image d'un défaut de Frenkel

Figure I.11: Schéma de la théorie des bande pour les semi-conducteurs

Figure I.12: positionnement du niveau de Fermi E_F pour les différents types de semi conducteurs

Figure I.13 : Processus de génération et de recombinaison des paires électron-trou

Figure I.14: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible

Figure I.15: Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Figure I.16: Point triple (TPB)

Figure I.17: Diagramme des systèmes de CSC possibles (sources émettrices de CO_2 , transport et stockage). Source : IPCC, 2005.

Figure I.18 : Configurations possibles pour le CLC: (a) Réacteurs à lit fluidisé interconnectés ; (b) Réacteur à lit fixe en fonctionnement alternatif

Chapitre II

Figure II.1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

Figure II.2 : L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Figure II.3 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Figure II.4 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

Figure II.5 : représentation schématique d'une raie de diffraction

Figure II.6 : Classification des isothermes d'adsorption

Figure II.7 : Formation de la monocouche sur la surface du solide

Figure II.8 : Les trois modèles géométriques de pores

Figure II.9 : Phénomène de réflexion : spéculaire (A) et diffuse (B)

Figure II.10 : allure générale d'un voltampérogramme

Figure II.11 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques en fonction de la vitesse

Chapitre III

Figure III. 1 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel

Figure III. 2 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$

Figure III. 3 : Diffractogrammes des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) calcinés à 650-1000°C; * FeAl_2O_4 ; S spinelle

Figure III. 4 : Evolution de la position du pic (311)

Figure III. 5 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Fer (x)

Figure III. 6 : Diffractogrammes des oxydes : (a) ; NiAl_2O_4 , (b) ; $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, (s) ; phase spinelle , (*) ; NiO

Figure III. 7 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) calcinées à (650-1000°C)

Figure III. 8 : morphologie des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

(a) :x=0 ;(b) :x=0.1 ;(c) :x=0.2 ;(d) :x=0.3 ;(e) :x=0.4 ;(f) :x=0.5 calcinées à (650-1000°C)

Figure III. 9 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 sur la surface de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Figure III. 10 : spectres d'absorption optique des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), calcinées à (650- 1000°C)

Listes des figures

Figure III. 11: Les diagrammes de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à E des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinées à (650- 1000°C)

Figure III. 12 : Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) à $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

Figure III. 13 : Voltammogrammes relatifs à l'oxyde NiAl_2O_4 et $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) et pour les 1^{er} et 100^{ème} cycles

Figure III. 14. Voltammogrammes relatifs à l'oxyde NiAl_2O_4 , $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) et pour les 1^{er} et 100^{ème} cycles

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Superstructure du spinelle

Tableau I.2 : Caractéristiques principales des piles à combustible

Tableau I.3 : Capacité de transport d'oxygène, R_O , pour différents systèmes redox

CHAPITRE III

Tableau III .1 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$

Tableau III .3 : Informations de BET des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ calcinées à (650-1000°C)

Tableau III .4 : valeurs de bande interdite directe des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$

Introduction générale

Introduction

Les principales ressources énergétiques utilisées actuellement de part le monde sont les combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz), le nucléaire, les énergies renouvelables... Un inventaire de ces différentes sources d'énergie permet de constater que nous dépendons fortement des énergies fossiles... Or ces dernières sont amenées à disparaître. De plus l'utilisation massive de ces énergies a un effet néfaste sur l'environnement, le changement climatique, la pollution de l'air, les déversements de pétrole, qui s'accompagne souvent d'émission de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ou d'autre gaz polluants.

Devant cette prise de conscience des enjeux environnementaux, il devient indispensable de concentrer les efforts dans la recherche de nouvelles sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement.

Ainsi ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure des sociétés. De nombreux axes de recherches ont donc été orientés vers l'utilisation des énergies propres dites renouvelables. On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont : les piles à combustible, l'hydrogène et l'énergie solaire photovoltaïque.

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée lorsqu'ils fonctionnent avec de l'hydrogène comme combustible [1]. Le coeur de pile est constitué de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane d'électrolyte. L'anode est le centre de la réaction d'oxydation du combustible, et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène.

Pour les piles à combustible à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell), les trois matériaux céramiques sont conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (650–1000 °C). Par rapport aux batteries classiques, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. En effet, une PAC se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont fournis en permanence au système. Une pile classique se décharge suite à la consommation des

matériaux d'électrode, réactifs de la réaction électrochimique qui fournissent le courant électrique. Dans une pile à combustible, le cœur de pile (électrodes, électrolyte) ne réagit pas et n'est pas modifié dans le temps.

L'hydrogène est perçu comme un vecteur énergétique inépuisable et surtout non polluant. Étant l'élément le plus disponible dans l'univers, l'hydrogène se combine aisément à l'oxygène pour donner de l'énergie. En effet, ne contenant aucune molécule de carbone, l'hydrogène dégage trois fois plus de chaleur par unité de masse que le pétrole, offrant ainsi une alternative à l'épuisement des carburants fossiles et aux émissions de gaz à effet de serre. Le potentiel anticipé de l'utilisation de l'hydrogène, a fait en sorte que la plupart des pays développés et un nombre croissant des pays en voie de développement mènent des programmes actifs de recherche et développement sur l'hydrogène et sur les piles à combustible. On compte parmi ses diverses applications :

- L'industrie aérospatiale comme combustible pour les fusées.
- L'industrie métallurgique comme réactif mélangé à l'azote pour enlever l'oxygène et prévenir l'oxydation et la corrosion des métaux par traitement thermique.
- L'industrie des piles à combustible, qui sont des systèmes électrochimiques servant à convertir l'énergie des réactions chimiques sous forme d'énergie électrique. Cette technologie est plus récente et en progression intensive, utilisant principalement l'hydrogène comme combustible [2]. Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été développé par Sir William Grove en 1839, en utilisant l'hydrogène comme carburant. Ce n'est toutefois qu'en 1959 que l'ingénieur Francis Bacon a concrètement développé une pile à combustible de 5 kW.

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique (voltage) basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules photovoltaïques les plus commercialisées sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si). L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité

par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

Les matériaux proposés dans la littérature sont de structure spinelle AB_2O_4 . L'aluminate de nickel ($NiAl_2O_4$) a été utilisé comme support dans le domaine de la catalyse car il est stable, hautement résistant aux acides, et a un point de fusion élevé [3]. Il a été largement étudié comme catalyseur, en particulier pour la réaction de reformage du méthane à la vapeur [4,5]. Cesteros et al. (2000) [6] ont étudié l'influence des conditions de préparation et de calcination du $NiAl_2O_4$ sur sa structure finale et sa capacité de réduction. Ils ont observé que l'augmentation de la température de calcination entraînait une diminution de la surface (augmentation de la taille des particules) et par conséquent, limitait la réaction de réduction. Les essais en TPR ont également montré que plus la température de calcination est élevée, plus la température de démarrage de la réaction de réduction est élevée.

L'utilisation de $NiAl_2O_4$ comme liant pour les transporteurs d'oxygène présente des avantages certains par rapport à l'utilisation de l'alumine ; une meilleure stabilité et une meilleure efficacité du transporteur d'oxygène. Néanmoins, l'inconvénient de ce transporteur est qu'une importante quantité de nickel doit être utilisée pour sa préparation, et outre le fait que le nickel est un métal coûteux il présente des risques pour la santé et l'environnement. C'est pour cette raison que la désactivation chimique de l'alumine (comme liant) a été étudiée, pour éviter la formation de $NiAl_2O_4$. Cette méthode consiste à rajouter d'autres composés (Mg, Ca, La ou Co) pour réduire la réactivité du liant. Certains auteurs [7,8,9], ont observé que l'addition de petites quantités de MgO réduit l'interaction du liant avec NiO, grâce à la formation préférentielle d'aluminate de magnésium. De plus, cette addition limite les problèmes de frittage et améliore la régénéralité du transporteur. L'addition de $Ca(OH)_2$ a également été étudiée par Jerndal *et al.* (2009) [7]. Ils ont observé que cet ajout augmentait sensiblement la résistance mécanique des particules. D'autres auteurs ont étudié l'utilisation directe de $MgAl_2O_4$ [10,11] ou $CaAl_2O_4$ [12, 13] comme liants. Ils ont effectivement observé que l'utilisation de ces liants limitait la formation d'aluminate de nickel et que les transporteurs présentaient des réactivités importantes et constantes au cours du temps.

L'objectif de notre travail est de préparer des oxydes mixtes de formule $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.6$) par voie sol-gel et caractériser leurs structure, propriétés optiques, électrochimiques en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans

les piles à combustibles ou dans l'électrocatalyse ou comme photocatalyseurs pour la séparation de l'eau.

Notre présent travail se présentera comme suit :

- ✚ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, optiques et électrochimiques, ainsi que les applications des oxydes de type spinelle.
- ✚ 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthétisés par la méthode Sol-Gel, Elle a été menée par analyse thermique (ATD-ATG), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, analyse par microscopie à balayage (MEB) et analyse textural par la technique BET et BGH.
- ✚ Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0.5$), à l'aide de la mesure optique (absorbance), ainsi que le comportement électrochimique des oxydes synthétisées par voltammétrie cyclique.

Références

1. V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*. **57**, 3017 (2003)
2. C. Baudouin, S. His, J. Jonchere, (2004-2005). Comment produire l'hydrogène? La production à partir de combustibles fossiles. Clefs C.E.A., numéro 50-51, p. 31.
3. F. Negrier, É. Marceau, M. Che, D. de Caro, *Comptes Rendus Chim.* **26**(2), 231(2003)
4. N. Salhi, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann, C. Rabia, *Int. J. Hydrog. Energy*. **36**(17), 11433 (2011)
5. R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. Gen.* **437-438**, 53(2012)
6. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Chem. Mater.* **12**(2), 331 (2000)
7. E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Energy Fuels*. **23**(2) , 665(2009)
8. E. Jerndal, T. Mattisson, I. Thijs, F. Snijkers, A. Lyngfelt, *Energy Procedia*. **1**(1), 479 (2009)
9. R. Villa, C. Cinzia, G. Gianpiero, L. Luca, F. Pio, C. Ugo, R. Stefano, J. Mol.Catal. **204**, 637(2003)
10. T. Mattisson , M. Johansson , A. Lyngfelt, *Fuel*. **85**(5–6), 736 (2006)
11. Q. Zafar , T. Mattisson , B. Gevert , *Energy Fuels*. **20**(1) , 34 (2006)
12. P. Gayán , L. F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, *Fuel*. **87**(12), 2641 (2008)
13. A. Cabello, P. Gayán , F. García-Labiano , al, *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 980(2014)

Chapitre I

Etude bibliographie

I.1. Introduction

L'électrocatalyse de l'évolution et de la réduction de l'oxygène intervient de manière prépondérante dans plusieurs domaines notamment environnementaux [1].

Cependant, de nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (rro) par le remplacement partiel du platine avec un métal moins onéreux tels que Fe, Co, Cr et Ni [2-6]. Parmi les différents oxydes étudiés, ceux de type perovskite tels que, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et les oxydes spinelles, $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ [7], $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ [8], CoFe_2O_4 [9] les cobaltites de cobalt et nickel sont décrits comme des catalyseurs très prometteurs pour l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène [5, 2].

De ce fait, nous avons sélectionné, dans le cadre de cette thèse comme objet d'étude le spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ sous la forme de nanoparticules dispersées dans une matrice d'oxyde de type spinelle. Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, le cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier.

I.2. Description générale

I.2.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [10-12] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [13-18]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui

définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

On note a le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. La Fig.I.1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

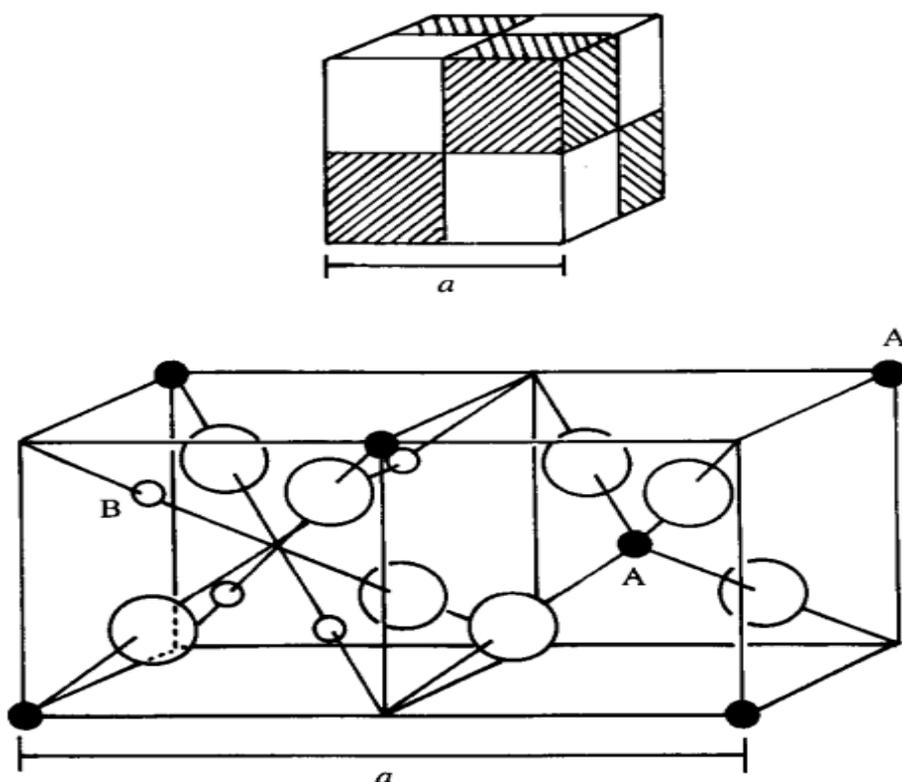


Fig.I.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions [111], tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001]. Selon la direction [001], des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions [111] des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La Fig. I.2. ci-dessous montre ce Déplacement .

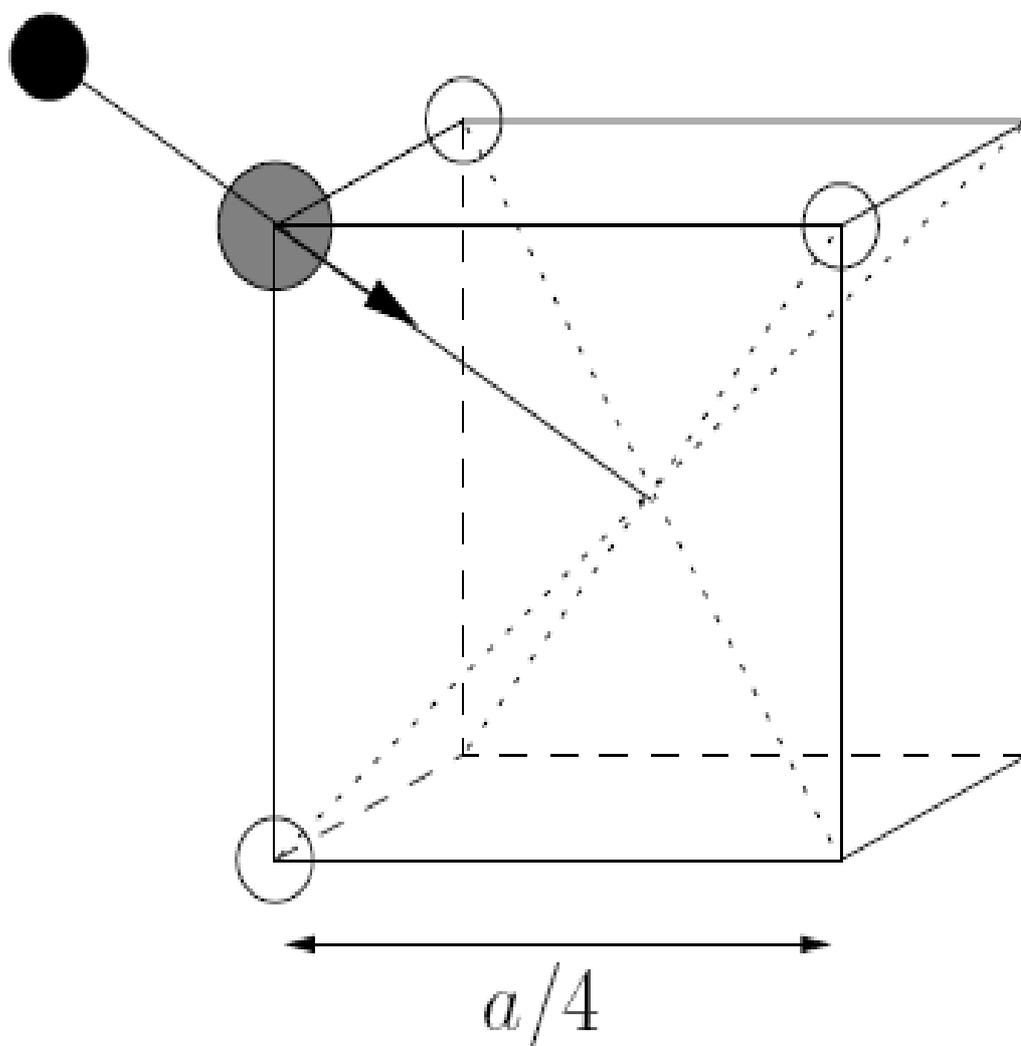


Fig. I.2 : Environnement de l'atome d'oxygène [16]

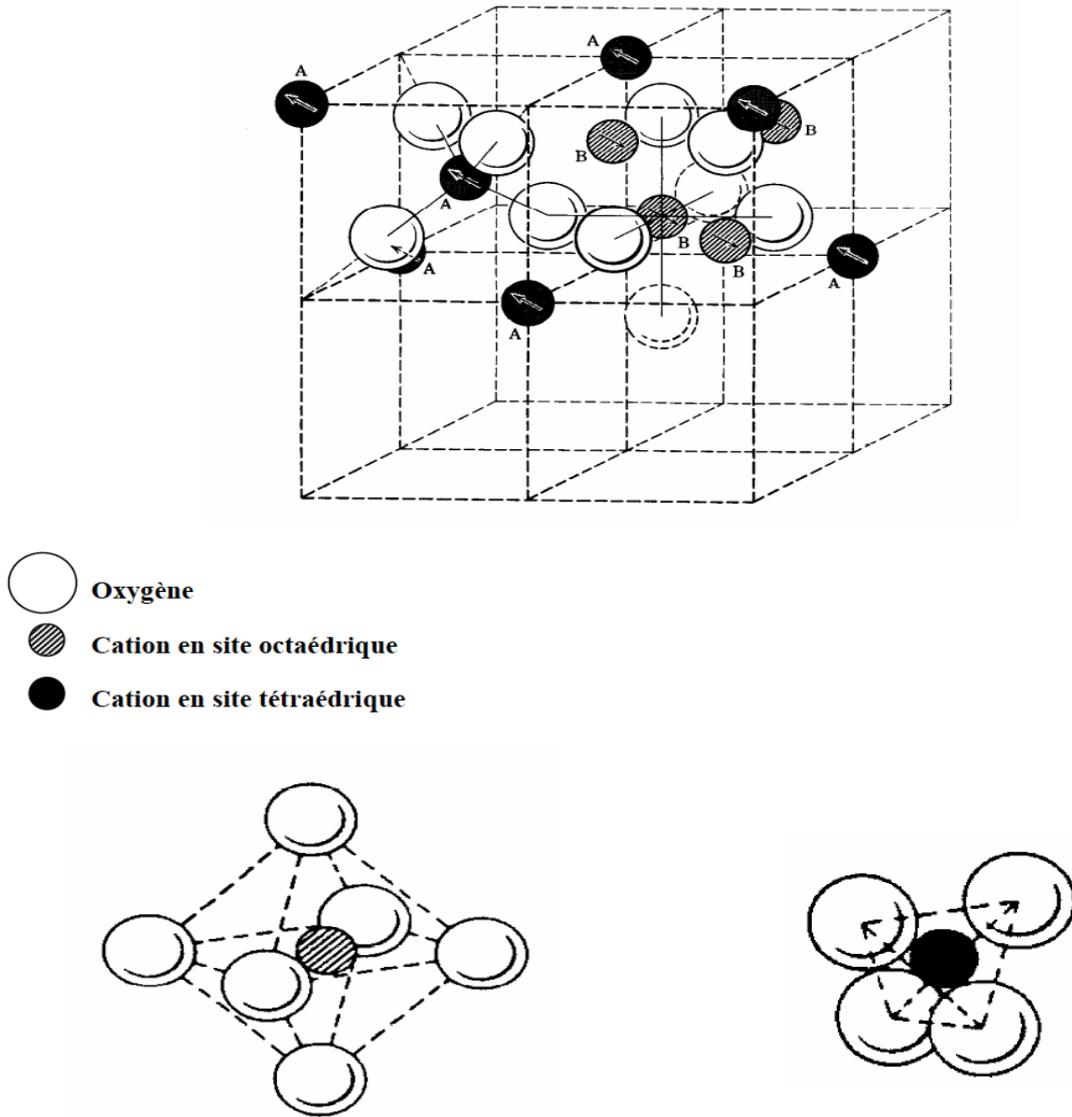


Fig. I.3 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre u , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre u est défini dans la Fig.1.4, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la Fig.I.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de

symétrie, situé à $(0.125, 0.125, 0.125)$ [10], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25. La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385, u augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction $[111]$ pour laisser de l'espace aux cations A, qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de $3m$. L'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie $3m$.

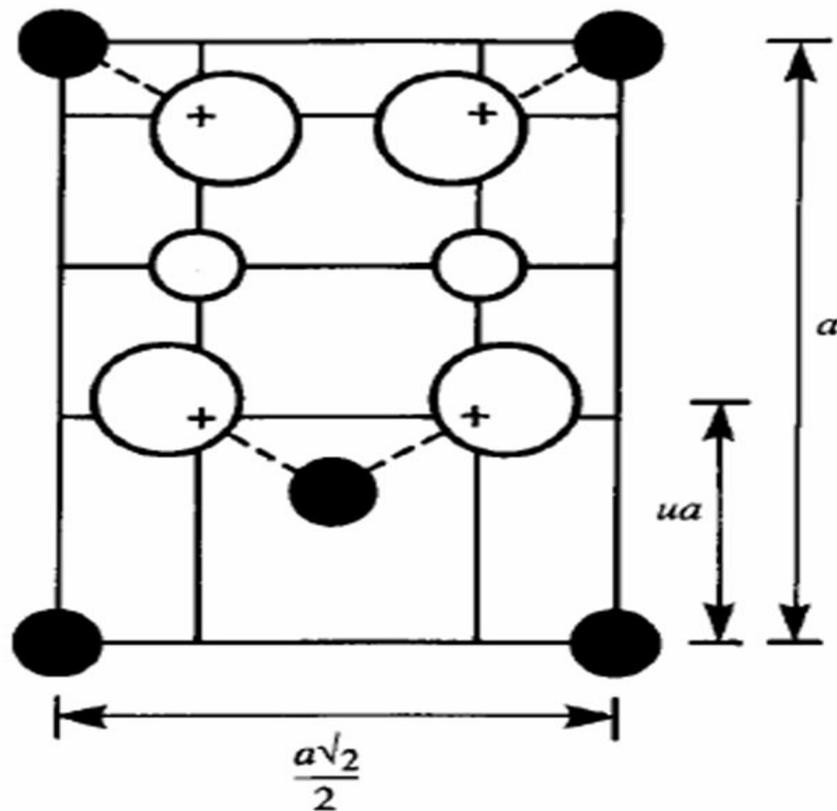


Fig. 1.4 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction $[111]$ due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.

I.2.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle est $(Mg^{2+})_A[Al^{3+}_2]_BO_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 227, $Fd 3m$. Ce groupe est décrit dans les Tables Internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est

en $3m$, c'est-à-dire sur un site B. Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont $(u,u,u) \approx (3/8, 3/8, 3/8)$. Dans la disposition 2, l'origine est en $4\bar{3}m$, sur un site A. Cette disposition se déduit de la première par translation de $(-1/8, -1/8, -1/8)$.

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ ainsi que sa projection selon $[111]$ sont représentées respectivement dans la Fig.1.5 et la Fig.1.6.

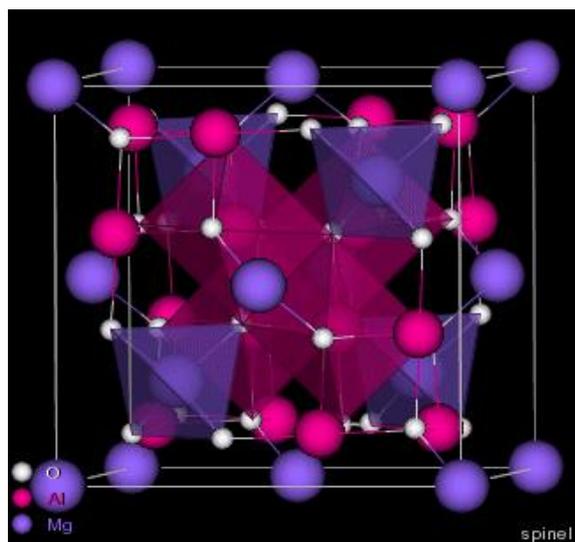


Fig.1.5 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

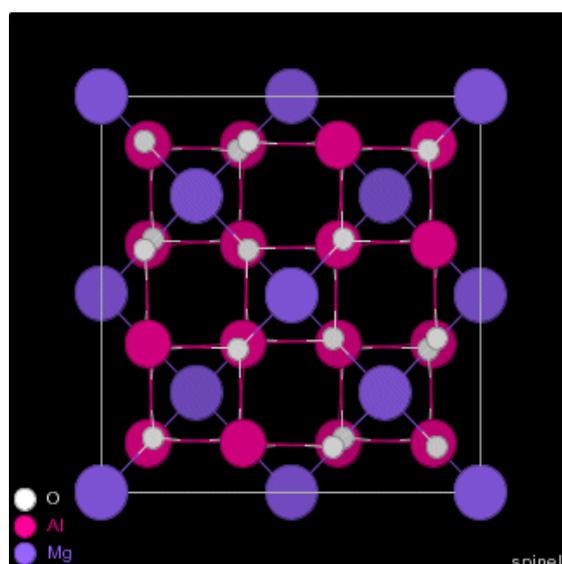


Fig.1.6 : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant $[111]$.

I.2.3. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles

Dans les spinelles $MgAl_2O_4$, les cations Al et Mg occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. En général cette distribution de cation est indiquée par :



Où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. C'est la distribution normale ou directe. Si D dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Qui est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents.

Dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observé ; exemple : $(D1-iTi)[DiT2-i]O_4$ où i est le degré d'inversion, avec une valeur égale à zéro pour une distribution normale, et égale à un pour une distribution inverse. Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de $NiMn_2O_4$ est donné; ou a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de $950^\circ C$ en dessous de la température ambiante [11]. Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi des composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse ? [19] en second lieu, il y a des spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général de déformations des structures plus symétriques. Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site.

Dans des études concernant les spinelles, il s'est avéré que de différents cations de métal pourraient substituer dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques des ions entre 0.4 et 1Å (à l'exception d' Ag^+). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des

préférences caractéristiques [11]. Les plus marquées sont celles des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les sites tétraédriques [20]; et celles des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les problèmes les plus persistants en cristallographie.

I.2.4. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations

La distribution de cation sur un sous réseau est aléatoire [21] mais si un sous réseau contient plus d'un seul type de cation, l'ordre à longue portée de cation ou la superstructure, a été mis en évidence. Quelques exemples des superstructures spinelles sont récapitulés dans le tableau 1.4. Au moins cinq types ont été observés avec 1:1 ou 1:3 ordre en sites A, ou avec 1:1, 1:3 ordre en sites B. Cet ordre à longue portée de cation a certaines similitudes pour le comportement ordre/désordre observé dans les alliages [21].

Tableau I.1 : Superstructure du spinelle [21].

Composés	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	
$Zn(LiNb)O_4$	Zn	Nb Li	O_4
$V^V(LiCu)O_4$	V	Li Cu	O_4
Fe_3O_4	Fe^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	O_4
$Zn_2Ge_3O_8$	2 Zn	3Ge □	O_8
$LiZn(LiGe_3)O_8$	Li, Zn	3Ge Li	O_8
$Co_3(VO_4)_2(Iow)$	2V	3Co □	O_8
$LiGaTiO_4$	2Ga, Li	3Ti, Ga, 2Li	O_{12}

□ : Lacune

I.3. Taux d'inversion des spinelles

La structure spinelle décrite ci-dessous représenté sur la Fig.I.7, correspond au spinelle dit normal, à savoir un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par des cations de type B. Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles [22,23,24]. Le réseau présente alors un taux d'inversion y , qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques. Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents, et si les sites tétraédriques sont symbolisés entre parenthèses et les sites octaédriques entre

crochets, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale $(A_{1-y}B_y)[A_yB_{2-y}]O_4$. Pour $y = 0$, la structure spinelle est normale ou directe, pour $0 < y < 1$, le réseau est partiellement inversé, et pour $y = 1$, il est totalement inverse.

Pour expliquer la répartition des cations sur les deux sites, seules des considérations électrostatiques et thermodynamiques doivent être prises en compte. L'inversion d'un spinelle est donc influencée par le rayon des ions entrant dans la composition, par leur configuration électronique [25]. Certains ions ont une préférence marquée pour la coordinence [26], comme Zn^{2+} ou Cd^{2+} car leurs électrons 4s, 4p et 5s, 5p respectivement peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 2p de l'oxygène constituant ainsi une hybridation de type sp^3 . Avec les ions de transition, la distribution des cations divalents et trivalents dans les sites octaédriques et tétraédriques peut donc être variable. Les effets du champ cristallin permettent de rendre compte de l'occupation des différents sites, formant ce réseau.

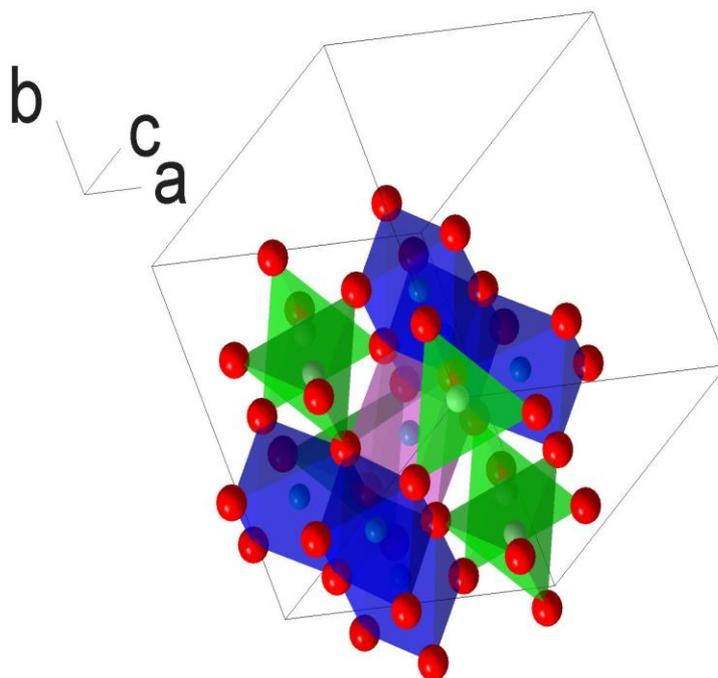


Fig. I.7 : Environnement direct d'un site octaèdre dans le réseau spinelle (en violet, le site octaèdre central)

I.4. Défauts dans la structure spinelle

Les défauts en matériaux spinelle peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou 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 [27].

I.4.1. 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.4.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné on peut décrire plusieurs types de Défauts qui sont montrés sur la Fig. I.8 :

- ✚ **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ✚ **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- ✚ **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se 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 autre 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.

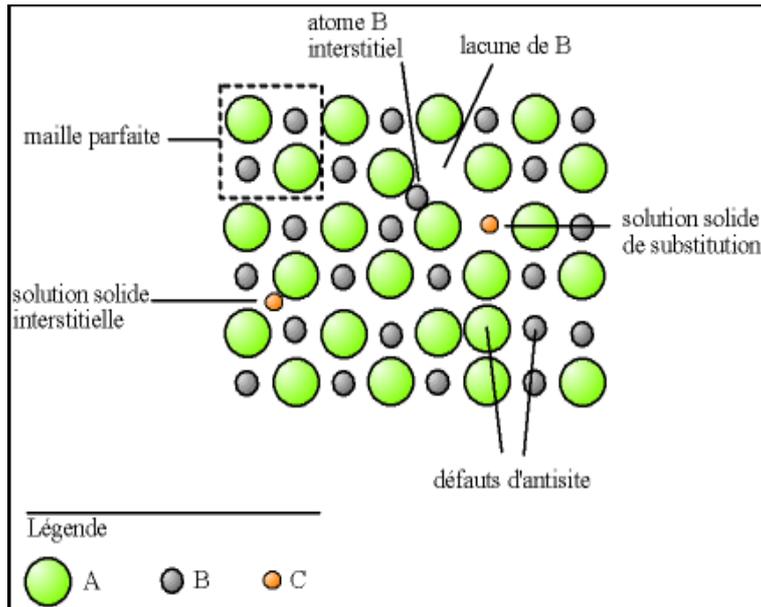


Fig. I. 8: Types de défaut dans un cristal ordonné AB

I.4.3. Association des défauts ponctuels

- ✚ **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques

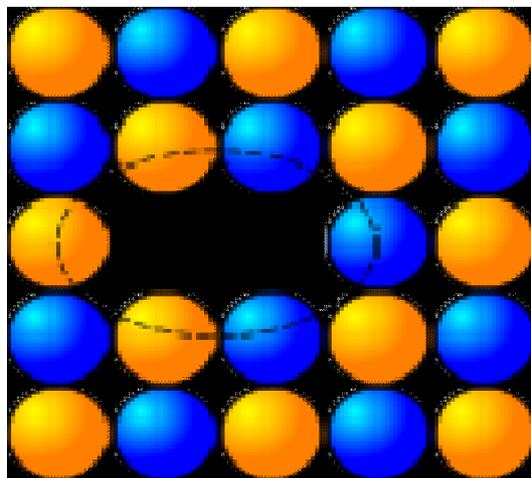


Fig. I.9: Image d'un défaut de Schottky (lacune)

- ✚ **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.

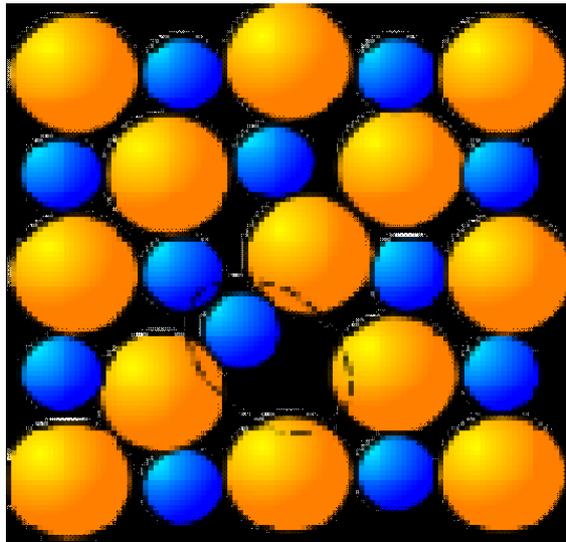


Fig. I.10: image d'un défaut de Frenkel

I.5. 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.

I.6. Propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant une conductivité électrique intermédiaire entre celle des isolants et celle des conducteurs. Cette conductivité est assurée par deux types de porteurs de charges, les électrons et les trous (un trou est le vide laissé par un électron quand celui-ci quitte sa position). Si dans un semi-conducteur les porteurs majoritaires sont les électrons, il est de type-n (les trous sont les porteurs minoritaires) et si les porteurs majoritaires sont les trous il est de type-p (les électrons sont les porteurs minoritaires). Dans le cas où le nombre d'électrons est égal au nombre de trous, le semi-conducteur est dit intrinsèque.

La conductivité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque est généralement assez faible, son amélioration se fait soit par apport d'énergie (thermique ou lumineuse), soit par dopage. Ce dernier consiste en l'ajout d'impuretés, atomes étrangers, afin d'augmenter la concentration des porteurs de charges. Un semi-conducteur dopé est dit extrinsèque, il est de type-n si les atomes introduits sont des donneurs d'électrons et de type-p si les atomes introduits sont des accepteurs d'électrons.

Les oxydes métalliques, cristallins ou amorphes, possèdent des propriétés semi-conductrices. Ces propriétés sont dues à l'existence de défauts (écarts) de stœchiométrie. Ainsi, le type de semi-conduction d'un oxyde dépend de la nature de ses défauts ponctuels. Par conséquent, mettre en évidence la nature et la concentration des défauts ponctuels qui peuvent exister au sein d'une couche d'oxyde, pourra être d'une grande utilité dans la compréhension des mécanismes d'oxydation, des propriétés de transport de matière et des cinétiques d'oxydation.

Un oxyde métallique peut présenter deux types de semi-conduction [28,29] :

- ✚ Type-n : les défauts ponctuels sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de métal.
- ✚ Type-p : les défauts ponctuels sont les lacunes de métal et/ou l'oxygène interstitiel.

Un exemple de la structure d'un oxyde semi-conducteur de type-n, cas du $\text{TiO}_{(2-x)}$. Le défaut ponctuel qui définit cette semi-conduction est la lacune d'oxygène dont l'introduction dans le réseau crée deux ions de titane chargés trois fois (Ti^{3+}) ; cela va former des états d'énergie donneurs d'électrons [30].

Pour un oxyde semi-conducteur de type-p, cas du NiO par exemple, le défaut ponctuel consiste en la lacune de nickel. La présence de ce défaut provoque la création de deux ions de nickel chargés trois fois (Ni^{3+}), cette situation va créer des états accepteurs d'électrons [30].

Dans un film d'oxyde, plusieurs types de défauts pourraient coexister dans des concentrations qui sont interdépendantes à travers la loi d'action de masse et de la neutralité électrique. En effet, dans un oxyde donné, seulement certains types de défauts prédominent, ce sont les défauts qui possèdent les enthalpies de formation les plus favorables. Les films d'oxydes pourraient être considérés isolants s'ils sont stœchiométriques [31].

I.6.1. Modèle des bandes

Le modèle des bandes est une théorie qui permet de décrire le comportement des électrons au sein d'un solide. Pour un atome pris seul, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets et bien définis. Pour un cristal constitué par un ensemble d'atomes, les niveaux d'énergie des électrons très proches engendrent le recouvrement des orbitales et donc la formation de plusieurs positions accessibles par les électrons concernés. Ces positions sont appelées des bandes d'énergie permises et qui sont séparées par des bandes interdites.

Selon la structure des bandes, il peut exister dans un solide deux bandes permises (les bandes de valence et de conduction) et une bande interdite (Fig. I.11) :

- **La bande de valence (BV) :** c'est la dernière bande totalement remplie. Ses électrons sont localisés et ne participent pas à la conduction électrique. E_v représente le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence.
- **La bande de conduction (BC) :** c'est une bande supérieure à la bande de valence, elle peut être vide ou partiellement occupée. Ses électrons sont délocalisés et contribuent à la conduction électrique.

E_c : est le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction.

- **La bande interdite** : c'est la bande qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, sa largeur présente l'énergie de bande interdite, appelé aussi gap, E_g . C'est l'énergie que doit franchir l'électron pour passer de la bande de valence vers la bande de conduction, avec $E_g = E_c - E_v$.

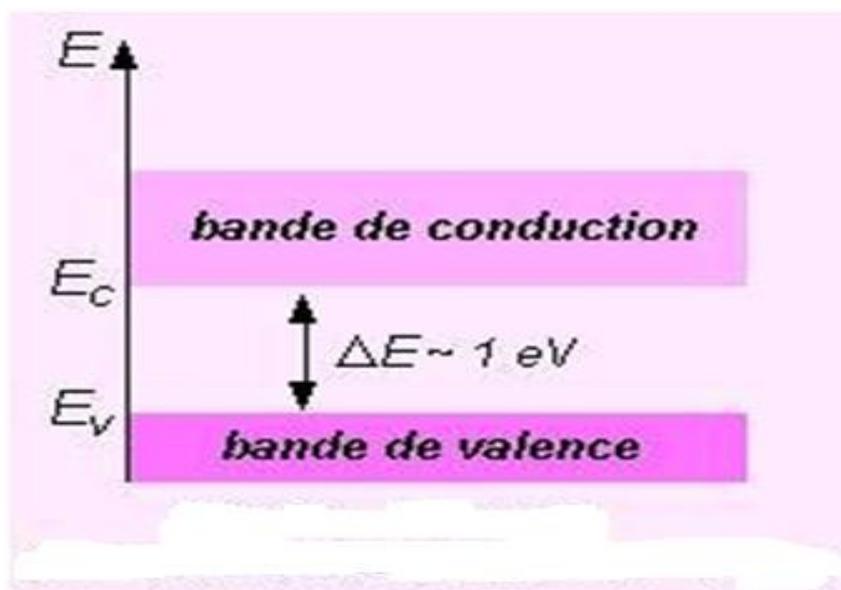


Fig. I.11: Schéma de la théorie des bandes pour les semi-conducteurs

L'utilisation de la théorie des bandes permet de comprendre les différences qui existent entre les conductivités électriques des isolants, des conducteurs et des semi-conducteurs. Prenons la température de 0°K comme référence pour les trois cas. Si le gap est très important (environ 6 eV) les électrons ne pourront pas peupler la bande de conduction, qui restera vide, et donc pas d'apparition de courant électrique, c'est le comportement d'un isolant. Par contre pour un conducteur, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent (le gap n'existe pas) ce qui permet d'avoir une bande de conduction partiellement occupée. Cette situation favorisera le déplacement des électrons et par conséquent la conduction. Concernant les semi-conducteurs, ils possèdent des bandes de conduction vides avec des énergies de bandes interdites beaucoup moins importantes que

celles des isolants. La conduction sera possible si les électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction et circuler dans le solide.

I.6.2. Niveau de Fermi

Dans un solide, les électrons occupent des niveaux énergétiques bien définis. Le niveau de Fermi décrit la répartition de ces électrons en fonction de la température. A une température de 0 °K, le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie le plus élevé occupé par les électrons. Donc, au- dessous du niveau de Fermi tous les niveaux d'énergie sont occupés et au-dessus ils sont vides. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de Fermi-Dirac d'occupation des états d'énergie. La probabilité $P(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron, à une température donnée, est exprimée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$P(E) = 1 / \exp(E - E_f / KT) + 1 \quad (I-2)$$

Avec :

E_f : l'énergie de Fermi qui correspond à une probabilité d'occupation de l'état d'énergie égal à $1/2$.

K : constante de Boltzmann.

La détermination de la position du niveau de Fermi permet de décrire les états d'occupation des autres niveaux d'énergie. Dans un semi- conducteur, il se trouve dans la bande interdite, et il est très dépendant du taux de dopage. Ainsi, le niveau de Fermi peut se situer comme montré dans la Fig. I.12 :

- **Pour un semi-conducteur intrinsèque** : il se trouve au milieu de la bande interdite.
- **Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-n** : les impuretés créent un état donneur d'électrons dans la bande interdite proche du bas de la bande de conduction, alors le niveau Fermi se positionne près du bas de la bande de conduction.
- **Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-p** : les atomes étrangers créent un état accepteur d'électrons dans la bande interdite près du haut de la bande de valence, donc le niveau Fermi se place près du haut de la bande de valence.

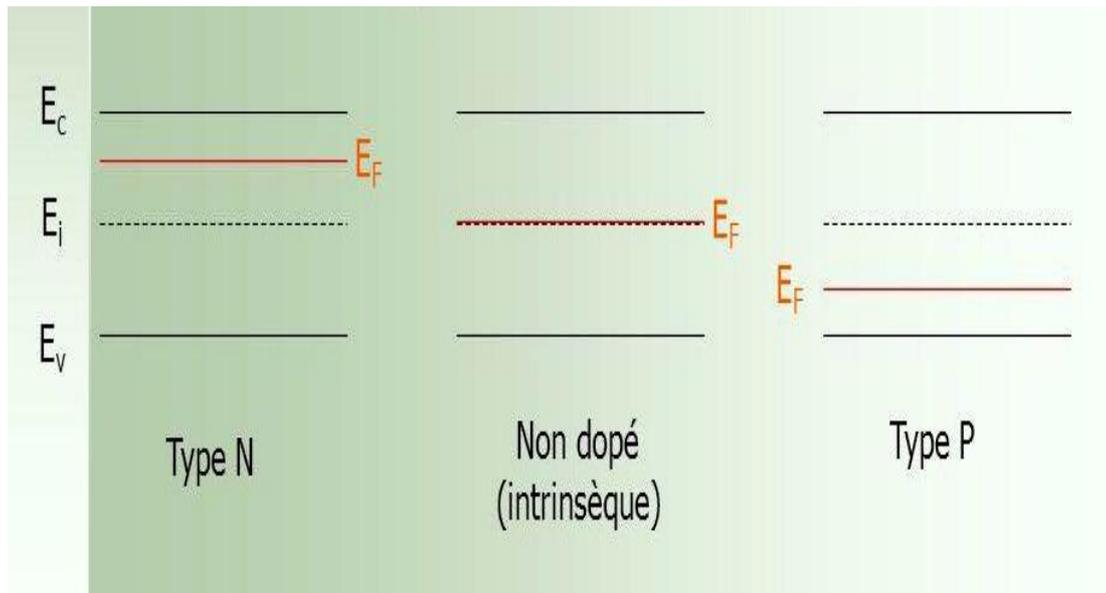


Fig. I.12. Positionnement du niveau de Fermi E_F pour les différents types de semi conducteurs

I.6.3. Etats localisé

Les défauts du réseau et les impuretés présents dans les oxydes métalliques, introduisent des niveaux d'électrons localisés dans la bande interdite [32] qu'on appelle « états localisés ». Ce sont des niveaux d'énergies discrets qui peuvent être des donneurs ou des accepteurs d'électrons. En présence de ces niveaux localisés, on peut avoir en plus de la transition bande-bande des électrons, les transitions suivantes [33, 34] :

- **Bande-état localisé** : l'électron passe de la bande de valence ou de la bande de conduction vers l'état localisé.
- **Etat localisé-bande** : déplacement de l'électron de l'état localisé vers la bande de valence ou vers la bande de conduction.
- **Etat localisé- état localisé** : passage de l'électron d'un état localisé à un autre état localisé d'un niveau d'énergie inférieur ou supérieur.

L'existence de ces états au sein d'un semi-conducteur peut affecter le comportement de ses électrons et par conséquent ses propriétés. Les paramètres densité et fonction de distribution de ces niveaux sont à tenir en compte. Les états localisés sont considérés comme des pièges pour les électrons quand ils les capturent.

I.6.4. Génération et recombinaison des paires électron-trou

Lorsqu'un électron de la bande de valence possède une énergie suffisante, de source thermique ou lumineuse ($h\nu \geq E_g$), il devient mobile et passe dans la bande de conduction. En même temps, il se crée un trou, une charge positive à sa place, c'est le processus de génération des paires électron-trou (porteurs de charges). Toutefois, un phénomène inverse à ce dernier peut se produire, où un électron vient occuper la place d'un trou, c'est le processus de recombinaison des paires électron-trou. Cette recombinaison des paires électron-trou peut se faire de plusieurs façons :

- ❖ Un électron descend de la bande de conduction vers la bande de valence pour occuper un trou vide
- ❖ Un électron passe dans la bande de conduction, il laisse un trou dans la bande de valence. Ce trou sera occupé par un autre électron de la bande de valence, qui laissera à son tour un autre trou, ...etc.
- ❖ Recombinaison par l'intermédiaire d'états localisés où l'électron capturé par un état localisé descend dans la bande de valence comme il peut passer de la bande de conduction vers l'état localisé. Les semi-conducteurs amorphes [33] présentent une densité d'états localisés très importante (semi-conducteur très désordonné), ce qui devrait accélérer le phénomène de recombinaison.

La Fig. 13 présente un exemple de processus de génération et de recombinaison de paires électron-trou. Il peut exister des recombinaisons par des états de surface, i.e. par les défauts de surface (recombinaison en surface).

Le processus de recombinaison peut être influencé par la rugosité, l'orientation cristalline, les joints de grains, l'émergence des dislocations et les micro-défauts tels que les fissures, les pores et les décohésions [35].

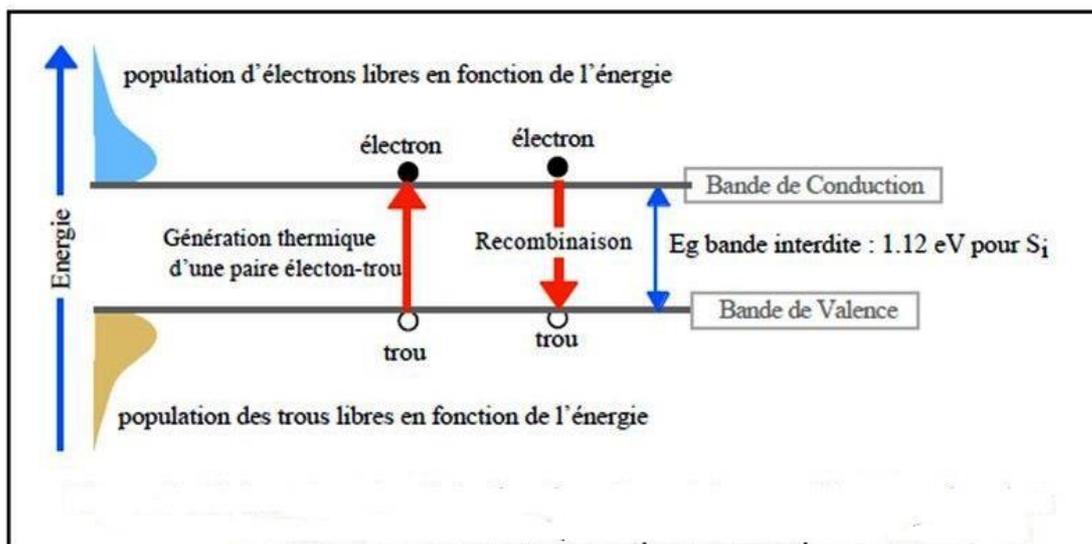


Fig. I.13. Processus de génération et de recombinaison des paires électron-trou

I.7. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4

I.7.1. Introduction

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et /ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électrocatalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Cependant, pour certains, les applications continuent à être encore limitées. C'est le cas des oxydes spinelles $NiAl_2O_4$ qui ont été largement étudiés comme des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène [8].

Le comportement électrochimique et électrocatalytique des oxydes spinelles sont souvent étudiés pour mieux comprendre la relation entre la structure du matériau d'électrode et la réactivité de l'électrocatalyseur vis-à-vis des réactions électrochimiques qui conduisent aux applications impliquant l'évolution [36] et la réduction de l'oxygène [37, 38]. De nombreuses recherches se poursuivent sur une vaste diversité d'oxydes spinelles a fin de trouver de meilleurs rendements pour des applications industrielles.

I.7.2. Piles à combustible

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. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, parce qu'elles présentent les caractéristiques suivantes :

- ✓ elles polluent peu,
- ✓ elles sont silencieuses,
- ✓ elles ont un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 70% en cogénération),
- ✓ elles nécessitent peu d'entretien,
- ✓ elles peuvent être miniaturisées (sans influencer leur rendement),
- ✓ elles utilisent l'hydrogène comme combustible, l'élément le plus abondant sur terre.

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".

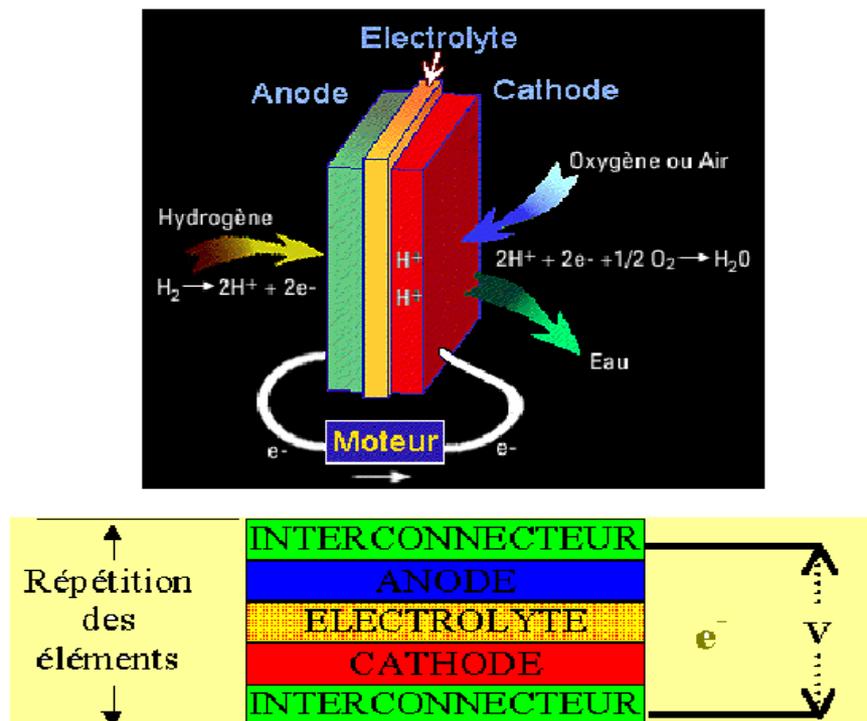


Fig. I.14: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible

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. [39,40]

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 fonds (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".

I.8. 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 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

I.8. 1. 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 Fig. I.15. 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 [41,42,43].

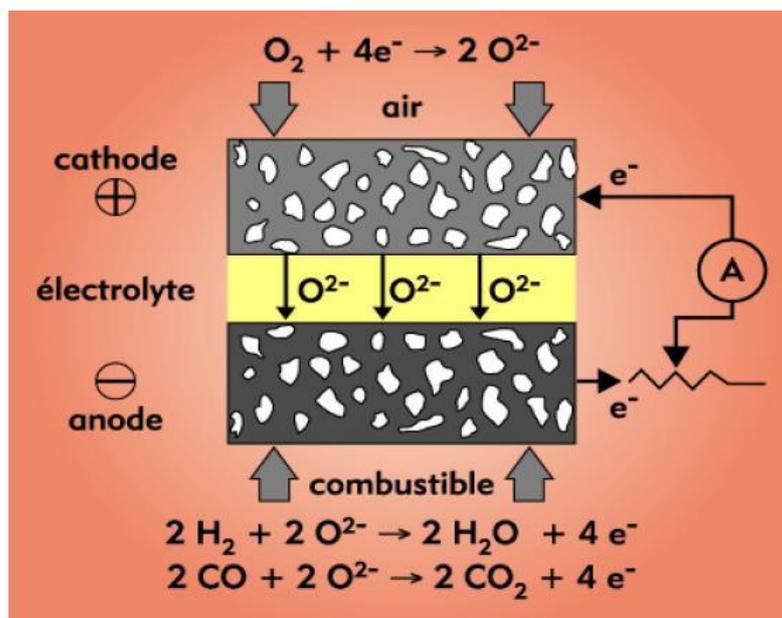


Fig. I.15: Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible

I.8.2. Constituants d'une cellule SOFC

Revenons sur les constituants principaux d'une cellule SOFC : anode, cathode et électrolyte, afin de préciser leurs caractéristiques spécifiques et le cahier des charges correspondant [44,45].

I.8.2.1. L'électrolyte

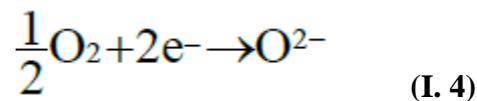
L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier 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 ($10^{-20} < p_{O_2} < 0,2$ atm),
- Etre stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile.

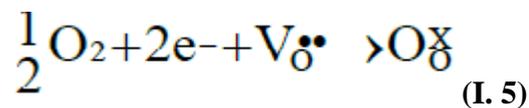
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

I.8.2.2. La cathode:

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène.



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 ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la fig. I.16 et peut être résumé par la réaction (I.5) selon la notation de Kröger et Vink [46].



Où :

$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$: représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte

$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$: un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

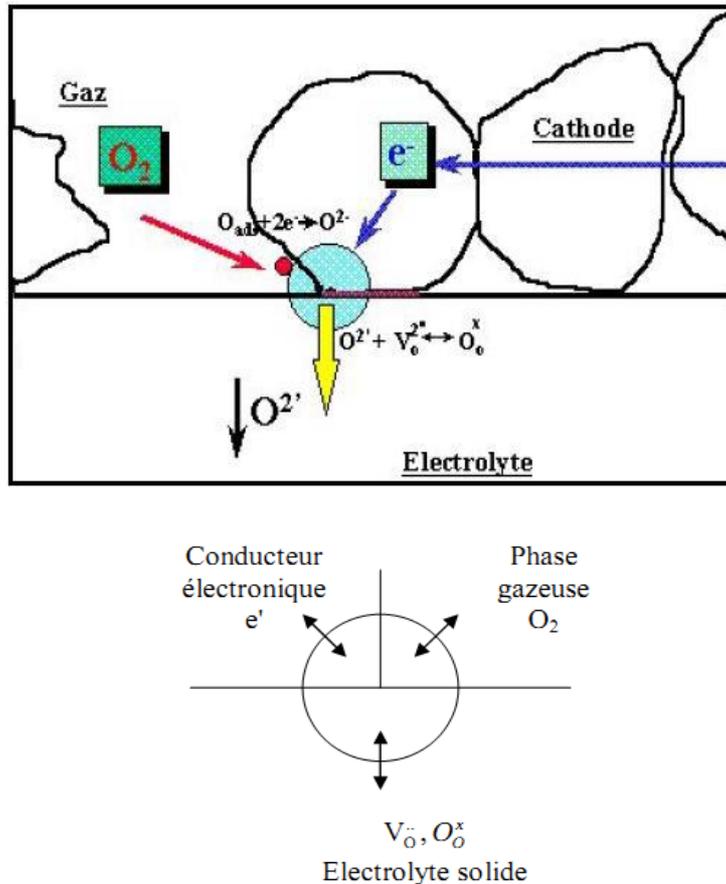


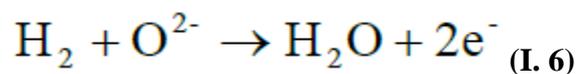
Fig. I.16: Point triple (TPB)

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

- ✓ Avoir une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm⁻¹ à 900°C,
- ✓ Etre stable chimiquement sous air,
- ✓ Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (I. 5),
- ✓ Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

I.8.2.3. L'anode :

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O²⁻ provenant de l'électrolyte.



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 10⁻²⁰ atm,
- ✓ Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (I. 6),
- ✓ 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 [47,48], Pt [48] ou Ru. Setoguchi et al. [49] 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.

Une pile SOFC fonctionne classiquement à haute température (900-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante dans l'électrolyte classique de 8YSZ. Cependant, utiliser de telles températures pose de nombreux problèmes tels que l'instabilité chimique ou le vieillissement prématuré des matériaux céramiques ainsi que le coût prohibitif des matériaux d'interconnexion.

I.9. Capture et séquestration du dioxyde de carbone (CSC)

La capture et la séquestration de CO₂ (CSC) est une des technologies envisageables pour lutter contre le changement climatique et réduire les émissions de CO₂, au même titre que la maîtrise des énergies et l'utilisation d'énergies renouvelables.

Le procédé de capture et séquestration de CO₂ consiste à séparer (ou capturer) le CO₂ émis par les installations industrielles, puis à le compresser et le transporter pour enfin le stocker dans un lieu adapté [50,51] (Fig. I.17). Cette technique est applicable dans des installations fixes de production d'énergie, grandes émettrices de dioxyde de carbone, comme les centrales thermiques alimentées en combustibles fossiles ou en biomasses, les usines de production de

gaz naturel ou d'hydrogène (à partir de combustibles fossiles). Elle est également utilisée à grande échelle dans certains secteurs industriels (tels que le fer, l'acier et le ciment) [52] comme unique solution de réduction des gaz à effet de serre (GES).

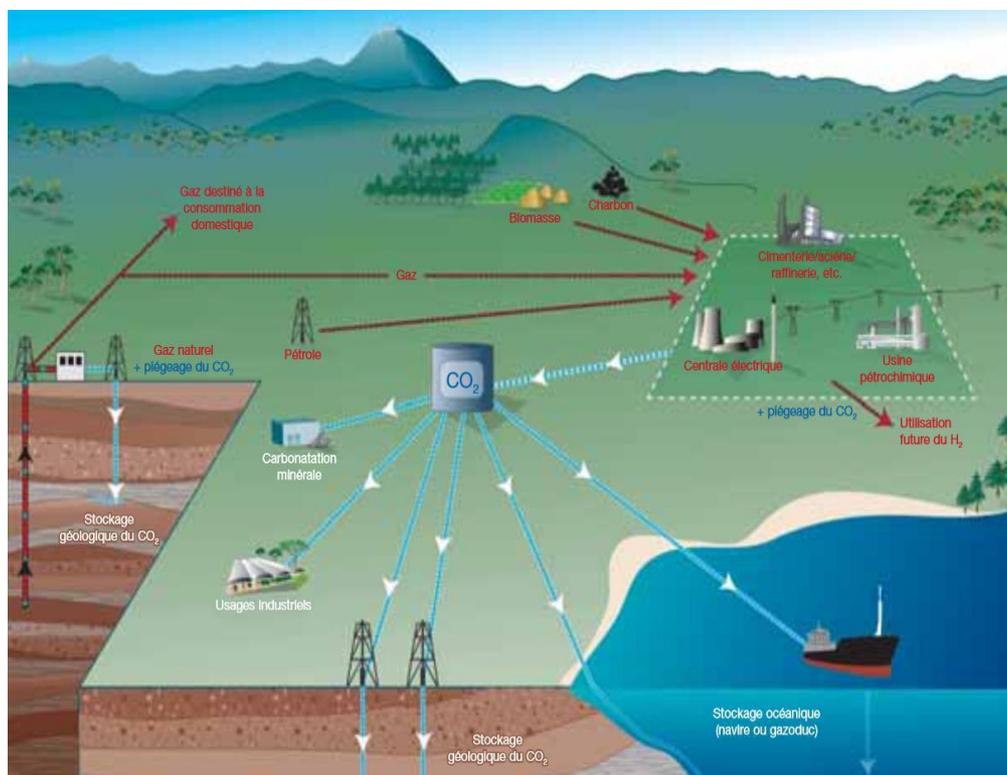


Fig. I.17: Diagramme des systèmes de CSC possibles (sources émettrices de CO₂, transport et stockage). Source : IPCC, 2005.

Toutefois ce procédé se révèle très coûteux et particulièrement l'étape de séparation du CO₂ qui est l'étape la plus onéreuse [53]. Il est donc impératif de réduire ses coûts, afin de rendre la CSC économiquement viable. Actuellement, des efforts sont réalisés afin de développer de nouvelles technologies de CSC économiques et peu consommatrices d'énergie [54].

I.9.1. Séparation et capture du CO₂

Les gaz émis en sortie de réacteur de combustion dans les installations conventionnelles contiennent des quantités de CO₂ variables (typiquement entre 10% et 15% volumique), selon les types d'installations et de combustibles utilisés. Ces concentrations relativement faibles en CO₂ sont problématiques et nécessitent une séparation du CO₂ des

autres gaz de combustion, avant son transport et stockage. Cette étape de séparation est très onéreuse en raison de la quantité élevée de gaz à traiter en sortie de réacteur. Elle peut conduire à une réduction de 15-20% du rendement d'une installation [55, 56]. Actuellement plusieurs techniques existent pour séparer et capturer le CO₂, ou sont en cours de développement : la capture de CO₂ en précombustion, par oxy-combustion et la capture en postcombustion [57, 58].

I.9.1.1. Capture du CO₂ en précombustion

La capture de CO₂ en **précombustion** consiste à convertir le combustible en gaz de synthèse (CO+H₂) par vapo-reformage ou par oxydation partielle en présence d'oxygène. Le CO ainsi produit réagit ensuite avec de la vapeur d'eau pour former CO₂ et H₂ au cours de l'étape de shift-conversion [59,60]. Les fortes concentrations et pressions en CO₂ obtenues (15-60% et 10-40 bars, respectivement) permettent alors une séparation plus aisée des deux gaz émis. L'hydrogène ainsi obtenu est utilisé pour la production d'énergie. Cette technologie est utilisée actuellement pour la fabrication de fertilisants et la production d'hydrogène.

I.9.1.2. L'oxycombustion

Dans le cas de l'**oxycombustion**, la combustion est réalisée en présence d'oxygène pur, ce qui génère des fumées majoritairement constituées de CO₂ et de vapeur d'eau. Ces deux gaz sont facilement séparés par simple condensation de la vapeur d'eau [61, 62].

I.9.1.3. Capture du CO₂ en postcombustion

Le procédé de capture de CO₂ en **postcombustion** consiste à séparer le CO₂ des autres gaz émis au cours de la combustion [63]. Cette technologie est applicable sur les installations déjà existantes. La séparation peut se faire via différents processus [64] : par absorption chimique par un solvant, tels que les amines (MonoEthanol-amine MEA,...) et le carbonate de potassium (K₂CO₃) [65] ; par adsorption sur des matériaux adsorbants solides [66] (alumine, zéolithe, matériaux carbonés poreux) ; par des méthodes cryogéniques [67] permettant la production directe de CO₂ liquide ; et enfin la séparation membranaire [68].

I.9.2. La séquestration de CO₂

La dernière étape du CSC est la séquestration du CO₂. Elle doit garantir la sécurité du stockage pendant de longues périodes (siècles), minimiser les coûts et les risques d'accident tout en réduisant au maximum l'impact environnemental. Plusieurs possibilités de stockage et de séquestration de CO₂ sont actuellement en développement, telles que la séquestration dans les aquifères salins, l'injection dans les océans ou encore la séquestration géologique [69].

Le stockage géologique est considéré actuellement comme l'option la plus économiquement intéressante, étant donné que le CO₂ peut être stocké en grande quantité pendant des millions d'années [70]. Le CO₂ est injecté en conditions supercritiques dans des gisements de pétrole naturels épuisés, dans des gisements de charbon inexploités ou dans des réservoirs salins profonds.

I.9.3. Autre solution envisageable pour la capture du CO₂

Un certain nombre de technologies existent actuellement pour capturer et séquestrer le CO₂, l'inconvénient de ces technologies est leur coût élevé et le fait qu'elles diminuent l'efficacité globale du procédé. Pour cette raison, de nouvelles technologies doivent être développées afin d'augmenter l'efficacité de capture du CO₂ avec un coût énergétique minimal.

Une option qui a notablement gagné en intérêt et avec laquelle cet objectif pourrait être atteint est le Chemical Looping Combustion (CLC) ou combustion en boucle chimique. La technologie CLC utilise des transporteurs d'oxygène (oxydes métalliques) recyclables qui vont fournir l'oxygène nécessaire à la combustion permettant ainsi d'obtenir du CO₂ non dilué dans les gaz de combustion et ne nécessitant donc pas de technologies de séparation supplémentaires.

I.10. La Combustion en boucle chimique (CLC)

I.10.1. Historique

Le Chemical Looping Combustion (CLC) a initialement été proposé par Lewis & Gilliland[71] dans les années 1950 pour une finalité de production de CO₂ pur. En 1983,

Richter et Knoche[72] ont développé cette technologie comme procédé de combustion permettant d'augmenter le rendement thermique d'une installation de production d'énergie.

Ultérieurement, dans les années 1990, le CLC est présenté par Ishida et Jin[73] comme une technologie permettant la séparation du CO₂ au cours de la combustion de combustibles fossiles. Ces auteurs ont contribué d'une façon importante au développement du CLC au cours des années 90 (e.g. Ishida *et al.* (1987)[74], Ishida and Jin (1996)[75], Jin *et al.* (1998)[76], Jin *et al.* (1999)[77]), mais ce n'est qu'au début du XXIème siècle que le CLC commence à être considéré comme une alternative économiquement intéressante aux technologies conventionnelles de séparation des effluents gazeux issus de la combustion. A partir de ce moment, le nombre de publications scientifiques concernant le sujet n'a fait qu'augmenter, indiquant clairement l'intérêt certain et le potentiel de cette technologie.

I.10.2. Le principe de fonctionnement

La combustion en boucle chimique est un procédé mettant en œuvre un transporteur d'oxygène (généralement un oxyde métallique) recyclable qui est alternativement réduit et oxydé. Ce transporteur va fournir l'oxygène nécessaire à la combustion et permet ainsi d'éviter le contact direct entre l'air et le combustible. Les seuls gaz de combustion générés sont donc le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau qui peut être éliminée par simple condensation. Du CO₂ pur est ainsi obtenu via ce procédé qui peut être ensuite comprimé et stocké ou utilisé pour d'autres applications. L'oxyde métallique est ensuite régénéré dans un autre réacteur par l'oxygène de l'air, qui peut être directement réémis dans l'atmosphère.

La réaction d'oxydation est toujours exothermique alors que la réaction de réduction peut être exothermique ou endothermique selon le combustible et l'oxyde métallique utilisés. La quantité totale de chaleur libérée au cours du procédé CLC est la même que celle obtenue lors d'une combustion traditionnelle. Cependant, les analyses thermodynamiques indiquent des pertes énergétiques plus faibles dans le CLC que dans le procédé de combustion classique lié à une technologie de capture et séquestration de CO₂, ce qui permet d'augmenter encore l'efficacité du procédé de combustion en boucle chimique [74]. Un autre avantage de l'utilisation de cette technologie est la réduction des émissions de NO_x, espèces se formant habituellement à haute température (au-delà de 1000 °C), lors d'une combustion traditionnelle. En effet, le procédé CLC fonctionnant à plus basse température, sans contact

entre le combustible et l'azote de l'air, ne génère que de très faibles émissions de composés azotés [75].

L'utilisation de la technologie CLC pour une production d'énergie intégrant un système de capture du CO_2 permet d'obtenir des rendements thermiques plus élevés que ceux obtenus dans un procédé d'énergie conventionnel (une production d'environ 0,4 kg de CO_2/kWh contre 0,5 kg dans le cas de la combustion classique associée à un procédé de séparation du CO_2 des fumées [78]).

I.10.3. Configurations utilisées pour le CLC

Ce procédé cyclique peut être réalisé selon deux configurations possibles :

- le transporteur d'oxygène solide se déplace entre deux réacteurs.
- le transporteur d'oxygène reste statique tandis que les courants de gaz sont échangés.

La première option est fréquemment réalisée dans deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés, et la deuxième dans deux réacteurs en lit fixe en fonctionnement alternatif (voir Fig. I.18).

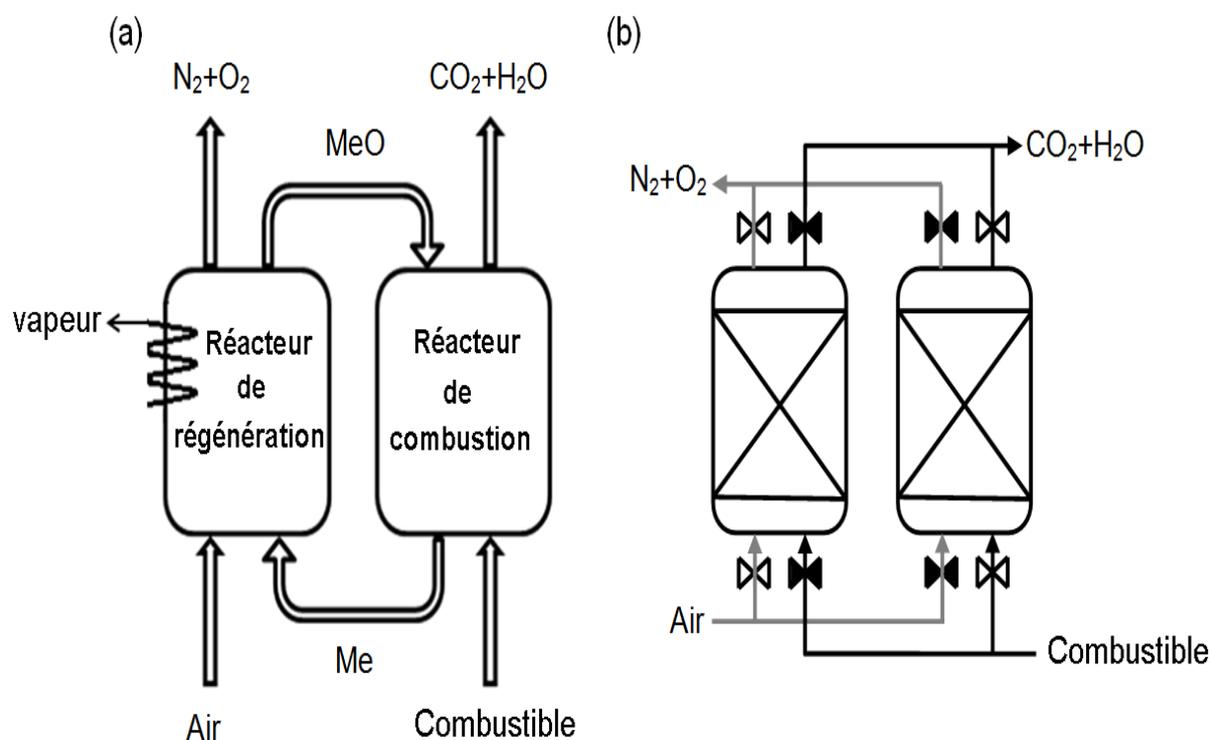


Fig. I.18 : Configurations possibles pour le CLC: (a) Réacteurs à lit fluidisé interconnectés ; (b) Réacteur à lit fixe en fonctionnement alternatif

Le concept de deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés a été proposé dans un premier temps par Lyngfelt *et al.* (2001)[79-80]. Il consiste en deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés : le réacteur de combustion et celui de régénération (réoxydation) du transporteur d'oxygène. L'oxyde métallique circule entre les deux réacteurs. Dans le réacteur de combustion à lieu la première étape du procédé dans laquelle le combustible (C_nH_{2m}) est oxydé en CO_2 et H_2O par l'oxyde métallique Me_xO_y qui est réduit sous la forme Me_xO_{y-z} (z étant compris entre 1 et y). Le transporteur d'oxygène est ensuite transféré dans le deuxième réacteur dans lequel il est régénéré sous air avant d'être réacheminé dans le réacteur de combustion pour débiter le cycle suivant [81]. Cette configuration a été largement étudiée depuis les années 1980, et plusieurs unités pilote de CLC en lit fluidisé pour combustibles gazeux sont en cours d'essai et de développement dans différents centres de recherche mondiaux (de 10 kWth [82-84] jusqu'à 1 MWth [85]). L'avantage de cette configuration en lit fluidisé est un bon contact entre le gaz et le solide. Les inconvénients sont liés au transport de l'oxyde métallique, qui nécessite un apport d'énergie additionnelle pour déplacer le transporteur entre les deux réacteurs. De plus un cyclone est également nécessaire afin de séparer les particules des courants de gaz. Cette séparation est particulièrement difficile, car même les particules fines doivent être séparées pour protéger la turbine en aval.

I.10.4. Les combustibles utilisés

Les combustibles qui peuvent être utilisés dans un procédé CLC sont soit gazeux, soit sous forme solide. L'utilisation de combustibles gazeux a largement été étudiée dans la littérature ; dans ce cas le gaz réagit directement avec l'oxyde métallique. Les gaz les plus étudiés pour cette application sont le gaz naturel (CH_4) et le gaz de synthèse ($CO+H_2$).

Actuellement, différentes équipes étudient le traitement de combustibles solides comme le charbon ou la biomasse. Au vu du faible coût et de l'abondance des combustibles fossiles solides, il serait en effet intéressant de pouvoir adapter la technologie CLC pour la combustion du charbon. Dans ce but, deux alternatives ont été proposées [86] :

- une gazéification préalable du charbon en gaz de synthèse, oxydés ensuite dans le réacteur de combustion.
- l'introduction directe du charbon dans le réacteur de combustion où les réactions de gazéification et de combustion avec l'oxyde métallique auraient lieu simultanément. Dans ces

conditions, le charbon est gazéifié par la vapeur d'eau et le CO₂ produits et présents dans le réacteur l'hydrogène et le CO générés réagissent ensuite avec le transporteur pour former CO₂ et H₂O. Dans ce cas, la vitesse de réaction est limitée par les vitesses des réactions de gazéification, qui sont relativement lentes à des températures inférieures à 1000 °C. Dans cette technologie, une partie des particules du transporteur d'oxygène est perdue : une part lors de l'extraction des cendres du charbon et une autre est perdue par attrition (formation de particules fines due au frottement), ce qui limite la durée de vie moyenne des transporteurs.

Les transporteurs à base de fer ont été les plus étudiés et sont considérés comme les plus performants pour l'application du CLC avec des combustibles solides (charbon, coke de pétrole, lignite...) [87,88]. Le procédé a été étudié dans des réacteurs fluidisés à échelle laboratoire [89–93] et à échelle pilote (10kWth [94, 95], 25kWth [96, 97], 100kWth [98], 1MWth [85]).

L'utilisation de la biomasse dans des systèmes CLC a également été étudiée plus récemment [99,100] et les résultats obtenus sont prometteurs pour la poursuite du développement du procédé.

I.11. Les transporteurs d'oxygène

I.11.1. Caractéristiques et propriétés

Les matériaux utilisés dans le procédé CLC sont soumis à de fortes contraintes chimiques et thermiques lors des différents cycles de réduction et d'oxydation, ce qui peut entraîner une baisse de leurs performances. La viabilité du procédé CLC à échelle industrielle va donc dépendre des performances des oxydes métalliques utilisés et également de leur durée de vie. Ces matériaux doivent donc répondre aux propriétés suivantes afin de satisfaire aux exigences requises pour le procédé [101, 102] :

- Avoir une haute réactivité vis-à-vis des combustibles.
- Bénéficier d'une capacité de transport d'oxygène élevée, afin de réduire la quantité d'oxyde métallique utilisée.
- Avoir une bonne stabilité chimique, physique et thermique.
- Assurer une conversion complète du combustible en CO₂ et en H₂O.
- Minimiser le dépôt de carbone sur la surface de l'oxyde métallique.

- Être résistant à l'attrition, pour minimiser les pertes de solide.
- Avoir de bonnes propriétés de fluidisation (pas de présence d'agglomérat).
- Être abondant et respectueux de l'environnement.
- Entraîner un faible coût de préparation.

De nombreux travaux ont été réalisés concernant l'élaboration et le développement de matériaux adéquats pour le transport d'oxygène dans le procédé CLC. Plus de 700 produits différents ont ainsi été testés : des matériaux synthétiques, des oxydes mixtes, des minéraux, des déchets de fabrication... Des revues bibliographiques complètes ont listé l'ensemble des matériaux testés pour le CLC (Adánez *et al.* (2012)[101] et Hossain *et al.* (2008)[103]). Les oxydes métalliques et plus particulièrement les oxydes de métaux de transition comme NiO[104], CuO[105,106], Mn₃O₄ [107,108] et Fe₂O₃ [109,110], se sont révélés être les plus performants et ont été proposés comme candidats potentiels pour le CLC. Ces oxydes métalliques ne peuvent pas être utilisés seuls, car la phase d'oxydation est extrêmement lente (même à haute température). En effet seule la surface externe des particules s'oxyde rapidement et donc l'accessibilité interne des particules est limitée par la diffusion. De plus, cette surface externe diminue assez rapidement par agrégation des particules [75, 111]. Pour cette raison ils sont généralement préparés sur des liants poreux (Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ stabilisé...) qui augmentent la résistance mécanique des transporteurs et assurent une plus grande surface pour la réaction [103].

I.11.2. Capacité de transport de l'oxygène

La capacité de transport de l'oxygène (R_O) d'un oxyde métallique est une propriété très importante. Une valeur élevée de R_O traduit une importante quantité d'oxygène disponible pour la réaction de combustion. Elle détermine donc la quantité de matériau qu'il faudra utiliser pour avoir une bonne combustion. R_O est définie comme étant le rapport entre la masse d'oxygène capable d'être transféré, sur la masse totale de transporteur (sous forme oxydée) :

$$\begin{aligned} R_0 &= \text{masse d'oxygène transférable} / \text{masse du transporteur} \\ &= m_{\text{ox}} - m_{\text{red}} / m_{\text{ox}} \end{aligned} \quad (\text{I-7})$$

Où m_{ox} est la masse du transporteur complètement oxydé, et m_{red} correspond à la masse du matériau à l'état réduit.

La présence d'un liant peut modifier la capacité de transport intrinsèque du transporteur. Le Tableau I.3 indique les valeurs de capacité de transport d'oxygène de différents oxydes métalliques :

Tableau I.3 : Capacité de transport d'oxygène, R_O , pour différents systèmes redox.
Source : Adánez et al. (2012)[101].

Système redox	R_O
$\text{CaSO}_4 / \text{CaS}$	0,470
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Co}$	0,270
NiO / Ni	0,210
CoO / Co	0,210
CuO / Cu	0,200
$\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$	0,110
$\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{MnO}$	0,100
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	0,100
$\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$	0,100
$\text{NiAl}_2\text{O}_4 / \text{Ni} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,091
$\text{CuAl}_2\text{O}_4 / \text{Cu} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,089
$\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{MnO}$	0,070
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoO}$	0,067
$\text{CuAlO}_2 / \text{Cu} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,066
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 / \text{FeTiO}_3$	0,050
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{FeAl}_2\text{O}_4$	0,045
$\text{CuAlO}_4 / \text{CuAlO}_2$	0,044
$\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Mn}_3\text{O}_4$	0,034
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	0,034

CaSO_4 qui est un transporteur naturel, présente la capacité de transport la plus élevée. Les oxydes de métaux de transition (Ni, Cu, Co, Fe et Mn) ont également une R_O intéressante pour l'utilisation en CLC. Les valeurs indiquées dans le Tableau I.3 correspondent aux valeurs de capacité de transport intrinsèques des oxydes métalliques (sans liant). La capacité totale du transporteur (avec liant) dépendra donc des quantités d'oxyde métallique et de liant utilisées.

Abad *et al.* (2007) [112] ont montré que des valeurs de R_O (avec liant) inférieures à 0,004 ne sont pas souhaitables pour l'application CLC, car il faudrait une quantité de transporteur d'oxygène très élevée (expérimentalement infaisable) pour convertir le combustible en CO_2 et H_2O . Ils ont également observé qu'une quantité de 2% massique de NiO ou CuO dans le transporteur était suffisante pour avoir de bons résultats, grâce à la capacité de transport élevée de ces deux oxydes ; par contre des quantités plus importantes sont nécessaires avec Mn_3O_4 ou Fe_2O_3 (quantités supérieures à 6 et 12% massique respectivement).

Références

1. J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electrochim Acta.* **47**, 1967(2002)
2. J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguyen-Cong, P. Chartier, *Electrochimica Acta.* **48**, 119 (2002)
3. U.A.Paulus, A.Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N.Ross, *J.Phys. Chem. B* **106**, 4181(2002)
4. L. Xiong, A.M. Kankan, A. Manthiram, *Electrochem. Commun.* **4**, 898 (2002)
5. H.Nguyen- Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P.Chartier, *Electrochimi Acta.* **48**, 2389 (2003)
6. E.B.Castro, S.G. Real, L.F.P.Dick, *J. of Hydrogen Energy.* **29**, 255 (2004)
7. Y. Shao, H. Nguyen Cong, *J. Solid State Ionics.* **178**, 1385(2007)
8. E. Rios, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R. Gancedo, J.L. Gautier, *J.Inter . hydrogen. Energy.* **33**, 4945(2008)
9. R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *J.Electrochimi Acta.* **49**, 4605(2004)
10. R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
11. M. Wakaki, K. Wakamura & T. Arai-Ternary and Multinary compounds in the 21st Century- IPAP Books 1 (2001)
12. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials. Science. Technology.* **3** (B), Ed. VCH (1994).
13. H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
14. C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed.Septima, Paris (1990)
15. D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2nd Ed. The University of Utab (1992).
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen , D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
17. G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris (1996).
18. S. BRICE-PROFETA, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)

19. G. Garg, S. Bobev, A.K. Ganguli, *Solid. State. Ion.* **146**, 195 (2002)
20. S. Krupicka, P. Novak, *Ferromagnetic Materials.* **3**, Amsterdam: North-Holland, (1982).
21. G. J. Long, F. Grandjean, *Moss. Spect. Appl to Inorg Chem*, vol. 3, ch. 3 Plenum Press, New-York, (1989)
22. J.Smit, H.P.J.Wijn, *Les Ferrites : Propriétés Physiques des Oxydes Ferrimagnétiques en Relation avec leur Application Technique ; Bibliothèque technique de Philips Eindhoven :* (1961)
23. J.S.Smart, *Phys. Rev.* **93**, 847 (1954)
24. P.Porta, F.S.Stone, R.G.Turner, *J.Solid .State .Chem.* **11**, 135 (1974)
25. A. Meenakshisundaram, N. Gunasekaran, V. Srinivasan, *Phys. Status Solidi. (A)* **69**, 15 (1982),
26. H.C. Kandpal, R. Seshadri, *Solid. State. Sci.* **4**, 1045 (2002)
27. O. Madler, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, NewYork, (1974)

28. P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc Krieger Drive Malabar, Florida 32950 (1983)
29. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences (2000)
30. Y. Wouters, *Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau cas du nickel et du titane*, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (26 Avril 1996).
31. M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, M. Cunha Belo, *Corrosion.* **59** (1), 11january(2003).
32. Norio Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier Science B.V (1998).
33. R. Andrea. Newmark, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **204**, 197 (1986)
34. U. Stimming, *Tunnel processes in photoelectrochemical reactions of passive films*, *Langmuir*, Vol. 3, No. 3, 423–428,(1987)

35. Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galeri, J.-P. Petit, *Corrosion Science.* **50**, 1122 (2008)
36. M. Hamdani, *Docteur d'Etat Es Sciences Physiques*, université Louis Pasteur, (1986)
37. E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, P.Chartier. *Electrochim. Acta.* **44**, 1491(1998)

38. A.M.Trunov, A.A. Domnikov, G.L. Reznikov, F.R.Yuppets, *Electrokhimiya*. **15**, 674 (1979)
39. F. Alcaide, P. L. Cabot, E. Brillas, J. Power. Sources. **153**, 47(2006)
40. B. C. H. Steele, J. Materials. Sci. **36**, 1053 (2001)
41. M. Benamira, Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008
42. C. Lalanne, Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, 2005
43. A. Brisse, « Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite », Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.6 S.C. Singhal et H. Iwahara, SOFC III, Pennington, USA, The Electrochemical Society Inc., PV 93-4, p.984, (1993)
44. K. C. Wincewicz et al, Journal .Power .Sources. **140**, 280 (2005)
45. E. Boehm, Les nickelates $A_2MO_4+\delta$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, France (2002)
46. F.A. Kröger et H.J. Vink, Solid State Physics, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press, (1956).
47. S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Yasuo, T. Saito et N. Furukawa, SOFC II, Luxembourg, Commission of the European Communities, Ed. F. Grosz, P. Zegers, S.C.Singhal et O.Yamamoto, p.561.(1991)
48. S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Ootoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, Solid State Ionics, **62**,125 (1993)
49. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi et H. Arai, Journal . Electrochem. Society, **139**, 2875 (1992)
50. IPCC. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge, UK:Cambridge University Press; (2005)
51. P. Jean-Baptiste, R. Ducroux, Comptes Rendus Geosci. **335**(6-7), 611 (2003)
52. Global CCS Institute. The global status of CCS, 2013. Melbourne, Australie, (2013)
53. Global CCS Institute. Economic Assessment of Carbon Capture and Storage Technologies, (2011)
54. CCP. CO2 Capture Project Annual Report 2012, (2013).

55. H.J. Herzog. The economics of CO₂ capture. Proceedings of 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. London: Pergamon Press:101–106 (1999)
56. N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman, C.K. Williams, N. Shah, P. Fennell, *Energy Environ. Sci.* **3**(11), 1645 (2010)
57. A.A. Olajire, A review. *Energy.* **35**(6) , 2610 (2010)
58. M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard , P. Jaud , J. Valle-Marcos, J.M. Amann, C. Bouallou. *Appl. Therm. Eng.* **30**(1) , 53(2010)
59. M.C. Romano, P. Chiesa, G. Lozza. *Int. J. Greenh. Gas Control*, **4**(5) , 785 (2010)
60. A. Padurean , C.C. Cormos , P.S. Agachi , *Int. J. Greenh. Gas Control.* **7** , 1 (2012)
61. N. Perrin , R. Dubettier , F. Lockwood , P. Court , J.P. Tranier , C. Bourhy-Weber, M. Devaux , *Energy Procedia.* **37** , 1389 (2013)
62. B. Leckner , A. Gómez-Barea, *Appl. Energy.* **125**, 308 (2014)
63. K. Goto , K. Yogo , T. Higashii . *Appl. Energy.* **111** , 710 (2013)
64. H. Yang , Z. Xu , M. Fan , R. Gupta , R.B. Slimane , A.E. Bland , A review. *J. Environ. Sci.* **20**(1) , 14 (2008)
65. M. Wang , A. Lawal , P. Stephenson , J. Sidders , C. Ramshaw . *Chem. Eng. Res. Des.* **89**(9) ,1609 (2011)
66. G.D. Pirngruber , F. Guillou , A. Gomez , M. Clause . *Int. J. Greenh. Gas Control.* **14**, 74 (2013)
67. M.J. Tuinier , M. van Sint Annaland , G.J. Kramer , J.A.M. Kuipers , *Chem. Eng. Sci.* **65**(1) , 114 (2010)
68. K. Ramasubramanian , W.W. Ho, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **1**(1) , 47 (2011)
69. R.J. Rosenbauer, B. Thomas, 3 - Carbon dioxide (CO₂) sequestration in deep saline aquifers and formations. Maroto-Valer MM, ed. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology.* Vol 2. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 57–103 (2010)
70. G. Aydin , I. Karakurt , K. Aydiner , *Energy Policy.* **38**(9), 5072 (2010)
71. W. Lewis , R. Gilliland , Production of pure carbon dioxide, S.O.D Company US Patent: 2 665 971, United States, (1954)
72. H.J. Richter , K.F. Knoche, *ACS Symp. Ser.* **235**(3) , 71(1983)
73. M. Ishida , H. Jin , *Energy.* **19**(4) , 415(1994)

74. M. Ishida, D. Zheng, T. Akehata. *Energy*. **12**(2) , 147 (1987)
75. M. Ishida , H. Jin , *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**(7), 2469 (1996)
76. H. Jin , T. Okamoto , M. Ishida . *Energy Fuels*. **12**(6) , 1272 (1998)
77. H. Jin , T. Okamoto , M. Ishida , *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**(1) ,126 (1999)
78. M. Ishida , H. Jin . *Energy Convers. Manag.* **38**(S187–S192) (1997)
79. A. Lyngfelt , B. Leckner , T. Mattisson . *Chem. Eng. Sci.* **56**(10) , 3101(2001)
80. B. Kronberger , E. Johansson , G. Löffler , T. Mattisson , A. Lyngfelt , H. Hofbauer, *Chem. Eng. Technol.* **27**(12) , 1318 (2004)
81. T. Pröll , P. Kolbitsch , J. Bolhàr-Nordenkampf , H. Hofbauer , *AIChE J.* **55**(12) , 3255 (2009)
82. C. Linderholm, A. Abad , T. Mattisson , A. Lyngfelt , *Int. J. Greenh. Gas Control.***2**(4) , 520 (2008)
83. J. Adánez, P. Gayán , J. Celaya , L.F. de Diego , F. García-Labiano , A. Abad .*Ind.Eng. Chem. Res.* **45**(17) , 6075 (2006)
84. S. Riffart , A. Hoteit , M.M. Yazdanpanah , W. Pelletant , K. Surla , *Energy Procedia.* **4** , 333 (2011)
85. J. Ströhle , M. Orth , B. Epple . *Appl. Energy.* **113**, 1490 (2014)
86. A. Lyngfelt, *Appl. Energy* . **113**, 1869 (2014)
87. C. Linderholm , A. Lyngfelt , C. Dueso , *Energy Procedia.* **37** , 598 (2013)
88. A. Cuadrat , A. Abad , F. García-Labiano , P. Gayán , L.F. de Diego , J. Adánez. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **5**(6) , 1630 (2011)
89. H. Leion , E. Jerndal , B.M. Steenari , al, *Fuel.* **88** (10) , 1945 (2009)
90. H. Leion , A. Lyngfelt , T. Mattisson . *Chem. Eng. Res. Des.* **87**(11), 1543(2009)
91. T. Mattisson , A. Lyngfelt , H. Leion, *Int. J. Greenh. Gas Control.* **3**(1), 11(2009)
92. J.S. Dennis , S.A. Scott . *Fuel.* **89**(7), 1623 (2010)
93. M. Arjmand , H. Leion , T. Mattisson , A. Lyngfelt. *Appl. Energy.* **113** , 1883 (2014)
94. L. Shen , J. Wu , Z. Gao , J. Xiao . *Combust. Flame.* **156**(7) ,1377 (2009)
95. A.L. Nicolas Berguerand, *Fuel.* (12) , 2713 (2008)
96. A.Thon , M. Kramp , E.U. Hartge , S. Heinrich , J. Werther. *Appl. Energy.* **118**, 309 (2014)
97. L.S Fan , F. Li . *Ind. Eng. Chem. Re* , **49** (21), 10200 (2010)

98. P. Markström , C. Linderholm , A. Lyngfelt , *Int. J. Greenh. Gas Control.* **15** , 150 (2013)
99. L. Shen , J. Wu , J. Xiao , Q. Song , R. Xiao. *Energy Fuels.* **23**(5) , 2498 (2009)
100. Y. Cao , B. Casenas , W.P. Pan , *Energy Fuels.* **20**(5) , 1845 (2006)
101. J. Adánez , A. Abad , F. García-Labiano , P. Gayán , L.F. de Diego , *Prog. Energy Combust. Sci.* **38**(2) , 215 (2012)
102. E. Kimball , A. Lambert , A. Fossdal , R. Leenman , E. Comte , W.A.P. van den Bos, R. Blom . *Energy Procedia.* **37** , 567 (2013)
103. M.M. Hossain , H.I. de Lasa . *Chem. Eng. Sci.* **63**(18) , 4433 (2008)
104. T. Mattisson , M. Johansson , A. Lyngfelt , *Fuel.* **85**(5–6) , 736 (2006)
105. L.F. De Diego , F. García-Labiano , J. Adánez , al, *Fuel.* **83**(13) , 1749 (2004)
106. S.Y. Chuang , J.S. Dennis , A.N. Hayhurst , S.A. Scott . *Proc. Combust. Inst.* **32**(2) , 2633 (2009)
107. M. Johansson , T. Mattisson , A. Lyngfelt . *Chem. Eng. Res. Des.* **84**(9) , 807 (2006)
108. Q. Zafar , A. Abad , T. Mattisson , B. Gevert , M. Strand , *Chem. Eng. Sci.* **62**(23) , 6556 (2007)
109. E.R. Monazam , R.W. Breault , R. Siriwardane , G. Richards , S. Carpenter, *Chem. Eng.J.* **232** , 478 (2013)
110. S.R. Son , S.D. Kim , *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**(8) , 2689 (2006)
111. H. Jin , M. Ishida . *Int. J. Hydrog. Energy.* **26**(8) , 889 (2001)
112. A. Abad , J. Adánez , F. García-Labiano , L.F.de Diego , P. Gayán , J. Celaya, *Chem. Eng. Sci.* **62**(1–2) , 533 (2007)

Chapitre II

Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

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

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II.1.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide,...etc.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue [1].

II.1.2. La méthode sol gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (le gel). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par

voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés [2, 3].

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- ✚ Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités Moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- ✚ Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- ✚ Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- ✚ Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle de formule $(-C_nH_{2n+1})$ [4].

Terminologie :

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [5].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [6].

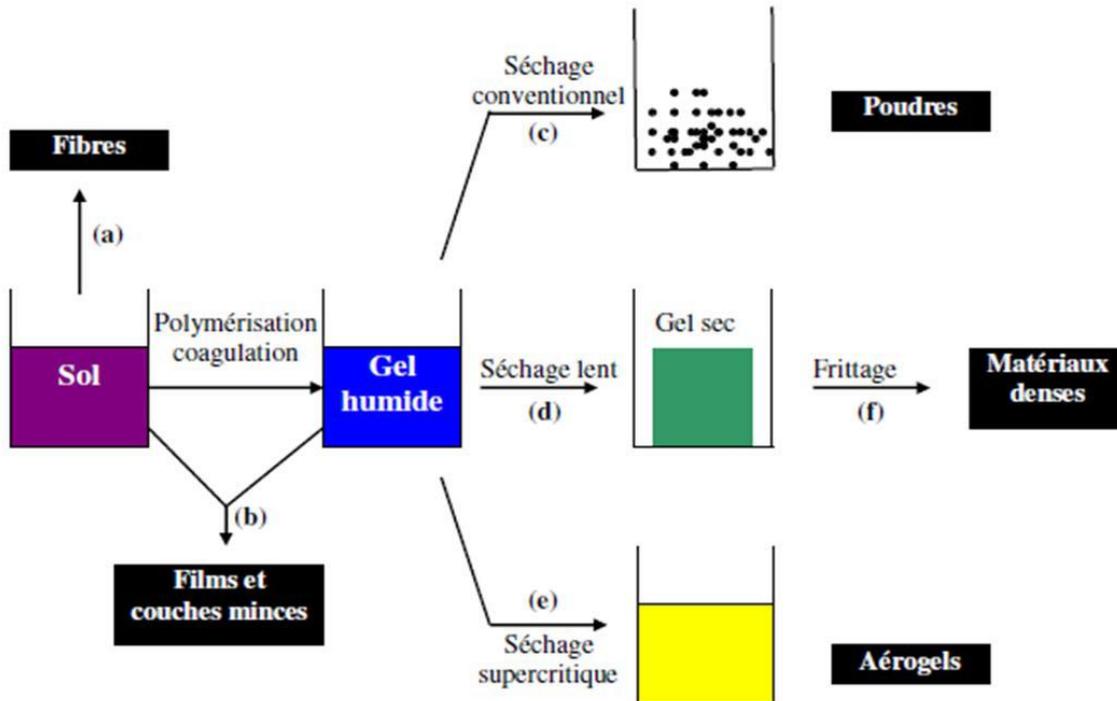


Fig. II.1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

II.1.3. La 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 [7].

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.

II.1.4. 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 limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients. [8-10] :

- 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.

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 Thermiques par DSC, ATG, ATD

Sous le titre de l'analyse thermique, un ensemble de techniques analytiques sont inclus pour étudier le comportement thermique des matériaux. Quand un matériau est chauffé ou refroidi, sa composition de la structure cristalline et chimique peut avoir des changements plus ou moins importants (fusion, amorphisation, transition de phase, l'oxydation / réduction, décomposition, etc.). La plupart de ces modifications peut être étudiée en mesurant la variation des propriétés différentes en fonction de la température.

Ainsi, sous le nom d'une série de techniques d'analyse thermique, dans lequel une propriété de l'échantillon est suivie, dans des conditions données, en fonction du temps ou de la température. Il s'agit de chauffage ou de refroidissement à un certain taux, ou de maintenir la température constante, ou une combinaison des deux.

Dans l'analyse thermique, on étudie le changement de masse par thermogravimétrie (TG) tout en mesurant les changements de l'énergie à la base de l'analyse thermique différentielle (DTA) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

II.2.1.a. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est un enregistrement en continu de la perte massique d'un échantillon placé dans un environnement contrôlé en fonction de la température et / ou une gamme de temps. Dans le premier cas (expérience dynamique), la température de l'échantillon augmente de manière contrôlée (généralement linéairement avec le temps); et seconde (expérience isotherme), la température est maintenue constante pendant toute l'expérience. La représentation de la masse ou le pourcentage en masse en fonction du temps où la courbe de température est appelée thermogramme ou la décomposition thermique.

Autres types de soi-disant analyse thermogravimétrique différentielle où il enregistre et représente la variation de la masse ou le dérivé par rapport à la température ou le temps, en fonction de l'expérience d'être dynamique ou isotherme respectivement. En général, la préparation d'un échantillon pour analyse thermogravimétrique n'implique aucune difficulté. Un échantillon relativement petit d'une quantité de capsule de platine est ajouté et elle est suspendue par un support dans le four qui, à son tour, est isolé de l'extérieur. La thermobalance elle-même est utilisée pour peser la masse de l'échantillon initial (Fig. II.2).

La température enregistrée dans un thermogramme est idéalement la température réelle de l'échantillon. Cette température peut, en principe, être obtenue en introduisant un petit thermocouple dans l'échantillon; Toutefois, cette procédure est encore rarement possible grâce à la décomposition catalytique des échantillons à la contamination potentielle de ceux-ci et les erreurs découlant de résiliations de thermocouple de pesage. En raison de ces problèmes, les températures enregistrées sont habituellement mesurées avec un petit thermocouple le plus proche du récipient d'échantillon. Les températures enregistrées donnent alors la température réelle de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg [11].

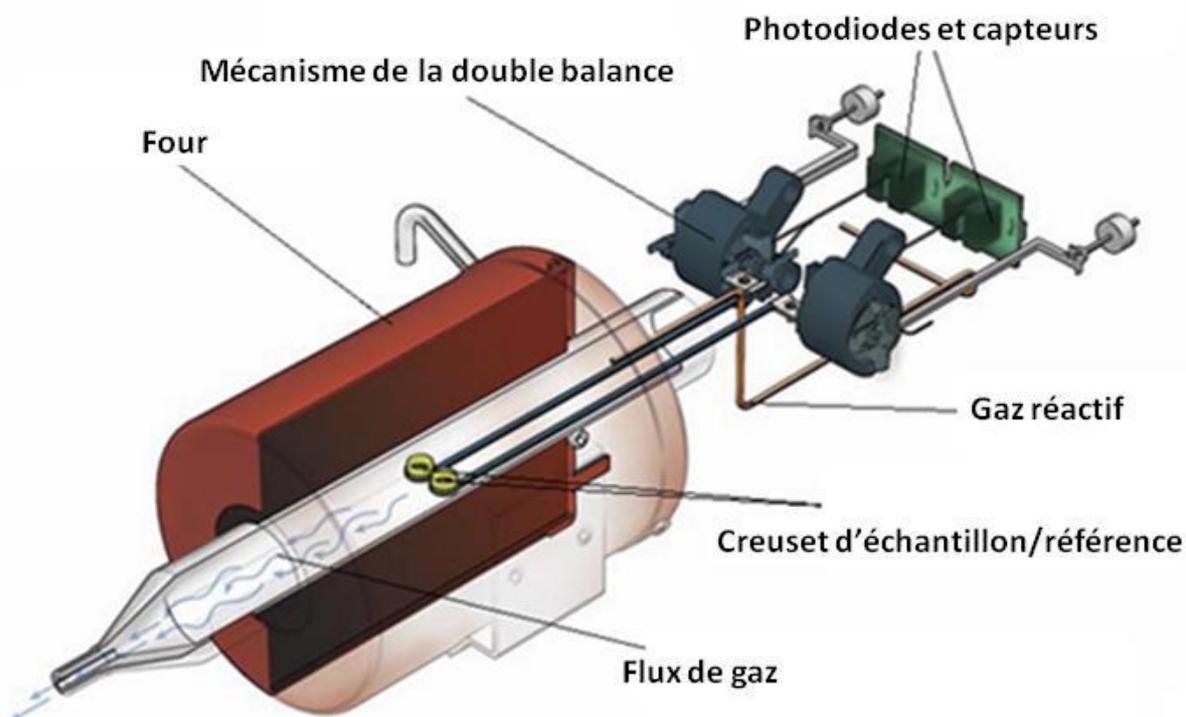


Fig. II.2 :L'analyse thermogravimétrique (ATG)

II.2.1.b. L'analyse thermique différentielle (ATD) :

Analyse thermique différentielle montre la différence de température produisant entre l'échantillon et un matériau de référence en fonction de la température (ou de temps) lorsque les deux sont soumis à un programme de température contrôlée. En principe, L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [12].

- **Procédés exothermiques** : Sont dus à des réactions ou des processus qui se produisent (dégage) de la chaleur : oxydations, combustions, des changements de phase, etc.
- **Processus endothermique** : Elles sont dues à des procédés ou des réactions qui absorbent la chaleur: déshydratation, les changements d'état, transformations de phase, les transitions vitreuses, etc.

Avec bon étalonnage du matériel, il est possible d'obtenir des informations sur la chaleur mise en jeu dans les processus.

II.2.1.c. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie à balayage différentiel enregistre la différence d'enthalpie qui se produit entre les deux sont soumis à un programme de température contrôlée. L'échantillon et la référence sont logés dans deux creusets identiques, sont chauffés par une résistance indépendante. Ceci permet d'employer le principe «La balance nulle » de la température. Dans l'échantillon lorsque l'altération thermique se produit (une modification physique ou chimique dans le dégagement de chaleur ou l'absorption) de l'énergie thermique est soit ajouté à l'échantillon ou la référence jusque maintenir la même température. Parce que l'énergie thermique est équivalent en grandeur au absorbée ou libérée à l'énergie de transition, le bilan énergétique donne une mesure calorimétrique directe de l'énergie de transition.

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique similaire à ATD et fournit une information similaire. La différence entre la DSC et le DAE est que dans le DSC au lieu de mesurer une différence de température entre l'échantillon et une référence, on mesure l'énergie qui est nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon identique à celle de référence.

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

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

II.2.2.1. Principe d'obtention des spèctres

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interréticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents.

Sur la Fig.II.3, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon l'équation :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

L'équation (II.1) est bien connue sous le nom de loi de Bragg, et n est l'ordre de réflexion, qui peut être n'importe quel nombre entier (1,2,3...) à condition que $\sin(\theta)$ ne dépasse pas l'unité. En fait, la loi de Bragg est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux réels produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction surviendra dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs (sur les faces et à l'intérieur de la maille) constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon la loi de Bragg, sont censés être présents.

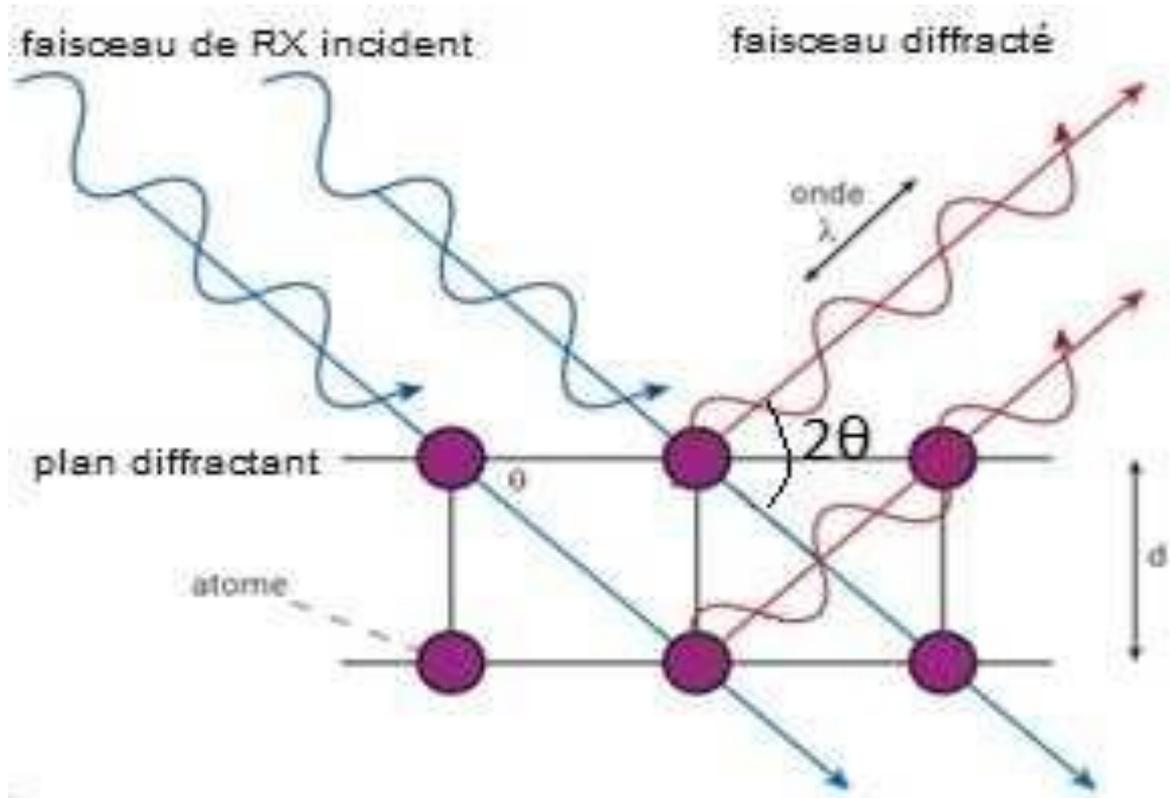


Fig.II.3 :Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Une des techniques courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement. Puisque chaque particule de poudre (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de façon aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont nécessairement orientées de façon que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques (hkl) permettant la diffraction soient présents.

Fig. II. 4, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) .

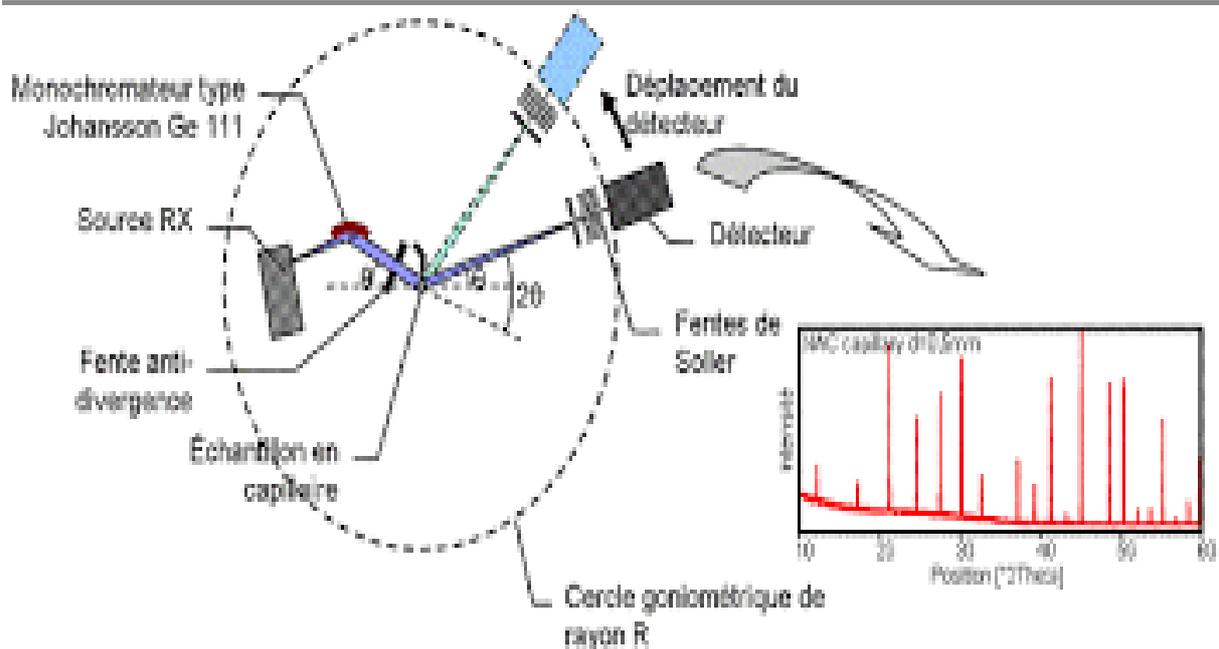


Fig. II.4 :Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.
- La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Le diffractogramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichiers JCPDS-ICDD) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. Un logiciel adapté permet l'identification semi-automatique à l'aide de

programme de comparaison des positions et intensités, avec l'emploi éventuel de critères de tri sur les éléments contenus dans l'échantillon.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique Bruker D8 équipé d'un système goniométrique ($\theta / 2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. L'affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine sont obtenus par l'utilisation de la relation pour une maille cubique: **(II. 2)**

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg [13].

II.2.2.2. 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 de 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.5) 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.

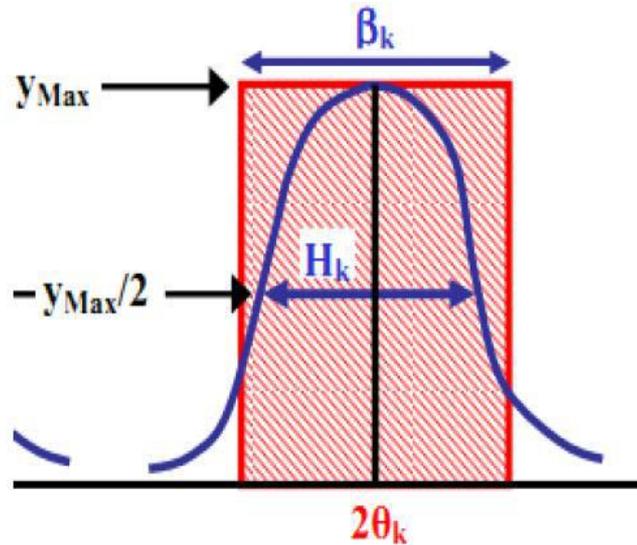


Figure II.5 : représentation schématique d'une raie de diffraction

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer[14] :

$$D_{hkl} = K\lambda / (H_k \cos\theta) \quad (\text{II.3})$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å .

H_k : Largeur angulaire à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian.

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

II.2.3.Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et en particulier, 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 spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400cm^{-1} à 4000cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \quad (\text{II.4})$$

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 cm^2 (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, dont l'étendue est située entre 400 et 4000cm^{-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) [2].

II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc..... Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons-matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «image» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis qu'en

mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition. Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent [2]. Dans le cadre de notre travail, les observations ont été effectuées par l'utilisation d'un microscope de type (ESEM-FEI Quanta 250 scanning electron microscope).

II.2.5. Technique BET (Braunuer- Emmett – Teller)

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz (BET par exemple).

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [15].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC [16], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (Fig. II.6).

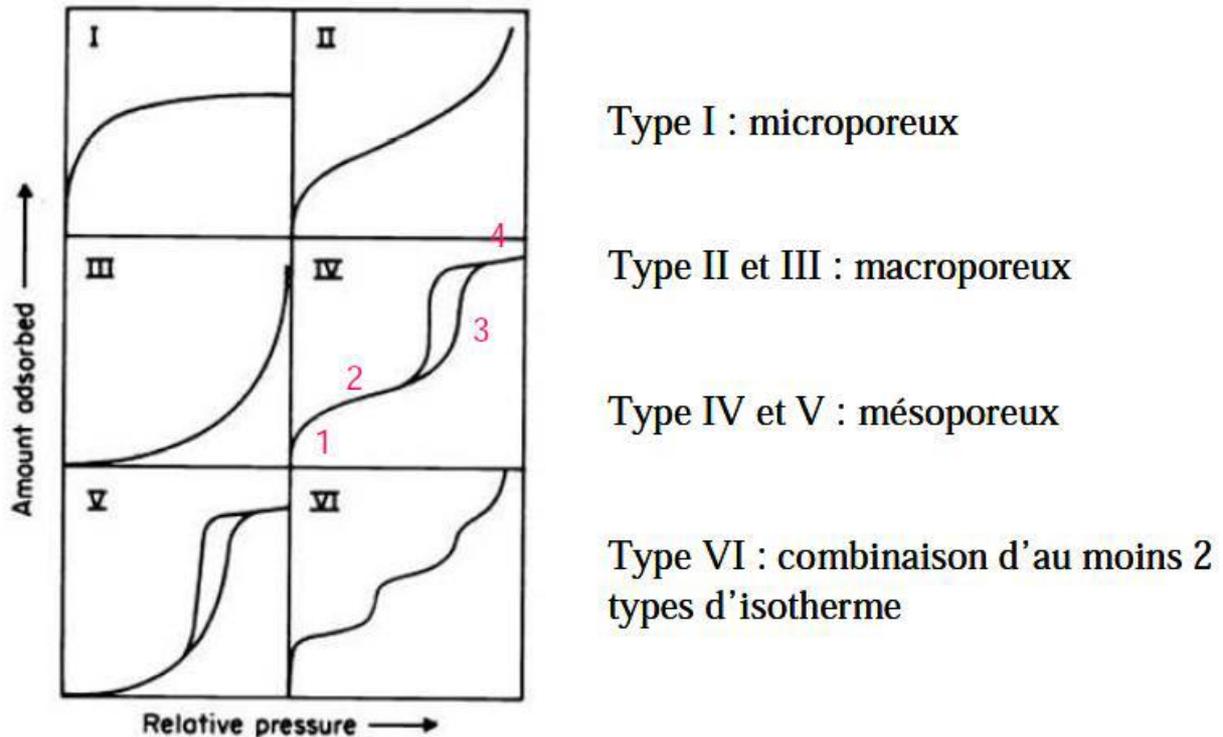


Fig.II.6 : Classification des isothermes d'adsorption

- ✓ Type I : Le milieu ne comporte que des micropores saturés pour des faibles valeurs de P/P_0 , par conséquent aucune adsorption n'aura lieu pour les valeurs plus élevées
- ✓ Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est particulière d'une adsorption multimoléculaire.
- ✓ Type III : Le milieu est du même type que pour isotherme II néanmoins les interactions milieu poreux. Ce type d'isotherme est peu rencontré.
- ✓ Type IV : L'isotherme est semblable à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se déploie aux hautes pressions on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- ✓ Type V : Le milieu est du même type que pour isotherme IV mais les interactions milieu poreux. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbant nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (Fig .II.7).

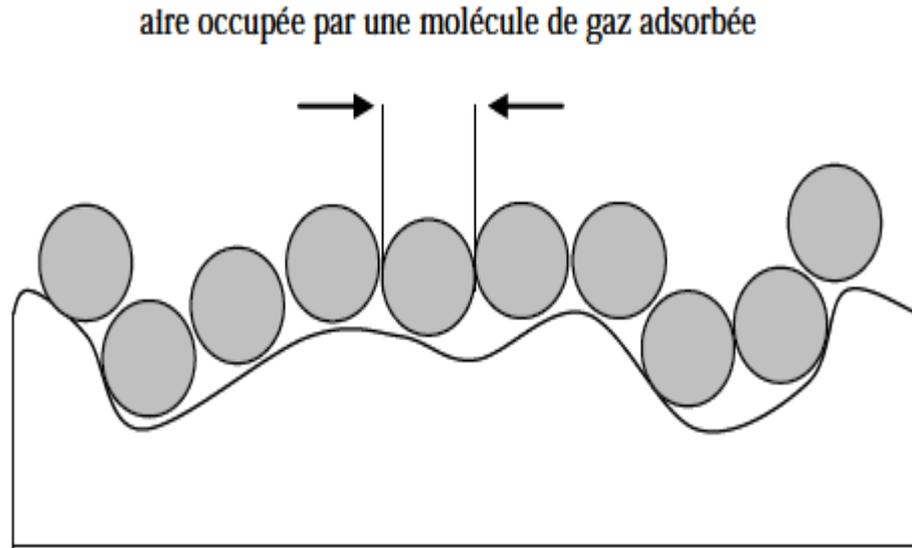


Fig.II.7 : Formation de la monocouche sur la surface du solide

La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($16,2\text{\AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} Na\sigma \quad (\text{II.5})$$

V_m : Volume de la monocouche

V_{mole} : Volume molaire du gaz

Na : Nombre d'Avogadro

σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) [17] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

V : volume adsorbé à la pression P

V_m : volume de la monocouche

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

C : constante

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (II.6) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives $P/P_0 \leq 0,3$ avant la condensation capillaire).

Aux environ de $p/p_0 = 0,4$, il se produit un remplissage des pores par condensation capillaire, qui est caractéristique par l'augmentation du volume pour une même pression partielle. Cette section de l'isotherme permet d'évaluer la taille des pores des matériaux mésostructures à l'aide de la méthode BJH (Barrett Joyner Halenda) [18, 19, 20]. Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

L'appareil BET utilisé dans ce travail est un Analyseur de surface spécifique et porosité (Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer).

II.2.6. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

II.2.6.1. Principe de la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda)

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte.

On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz résorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse),

Méthode BJH : lien entre des données thermodynamiques et une caractéristique physique du solide.

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme.

Barett, Joyner et Halenda [21] ont montré qu'il existait une relation entre le rayon de pores d'un solide et la pression (P) selon l'équation . Pour un gaz et un solide la relation est la suivante :

$$r_p = t + c_1 / [\ln(P/P_0)] \quad (\text{II.7})$$

r_p = rayon du pore

t = épaisseur de la couche adsorbée

c_1 = constante caractéristiques de la couche adsorbée

A chaque valeur de pression est associée un volume de vapeur adsorbée par le solide. Tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à r_p . Si on dérive cette relation, on obtient le volume des pores en fonction du rayon des pores.

La méthode BJH [22] fait donc le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores. La méthode BJH est classiquement utilisée avec l'azote à 77K comme gaz adsorbant mais d'autres gaz pourraient aussi être testés exemple argon ou hélium.

II.2.6.2. Les hypothèses relatives à cette méthode sont :

- ✓ L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine méso poreux.
- ✓ $\Theta = 0$ et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
- ✓ Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- ✓ On n'a que des méso pores comme type de pores.
- ✓ Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.

- ✓ L'adsorption produit dans le pore selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.
- ❖ Trois groupes de pores ont été classifiés en fonction de leur taille
 - ✓ Les micropores : taille < 2 nm et les ultra micropores : taille < 0.7 nm
 - ✓ Les méso pores : 2 nm < taille < 50 nm
 - ✓ Les macros pores : taille > 50 nm

La morphologie des pores est variable et l'on s'accorde à les représenter par trois modèles géométrique : Les cylindres (pour les aluminates), les fentes (pour les charbons actifs) et les espaces inter solide (silice) représentés sur la Fig.II.8.



Fig. II. 8 : Les trois modèles géométriques de pores

II.2.7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du solide

II.2.7.1. Principe

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu a des transitions entre différents niveaux électroniques. L'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie nécessaire pour passer de l'état E_n a l'état E_{n+1} ou l'inverse est : $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$ (h : constante de Plank).

La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions des électrons de valence des ions entre les orbitales atomiques ou moléculaires. Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes selon la nature des sauts électroniques :

- Les transitions d-d rencontrées dans le cas des ions des métaux de transition.
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée localisée sur un donneur à une autre non occupée localisée sur un accepteur.
- Les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ qui concernent les sauts d'électrons π ou d'électrons n de doublets libres dans les orbitales moléculaires des molécules organiques.

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Ce dernier compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance.

La technique de transmission est utilisée pour les solutions homogènes. Dans le cas de catalyseurs solides ou de suspensions troubles, cette technique est remplacée par la réflexion diffuse ou réflectance :

Transmission

Dans le cas des liquides, des gaz ou des solides transparents, on analyse la lumière transmise par l'échantillon et on définit généralement la transmittance $T = I / I_0$ ou absorbance $A = \log_{10}(I / I_0)$

I_0 est l'intensité incidente et I , l'intensité transmise ou réfléchi.

La concentration de l'absorbant [Abs] est reliée à A par la relation : $A = \epsilon [\text{Abs}]$; où ϵ est le coefficient d'extinction molaire.

✚ Réflexion

La plus part des catalyseurs hétérogènes sont des poudres opaques peu transparentes et la technique par transmission est inapplicable. On opère donc par réflexion. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir ; et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace (fig. II.9).

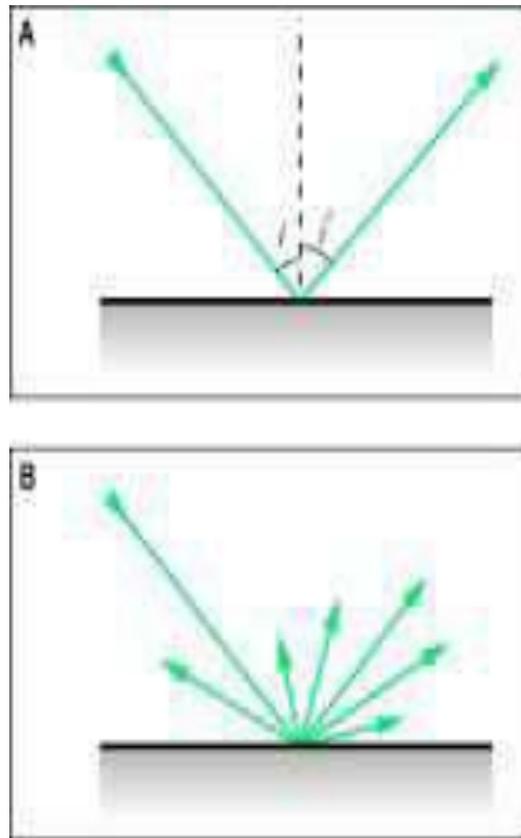


Fig.II.9: Phénomène de réflexion : spéculaire (A) et diffuse (B).

L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0 . De plus le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé I . La mesure devient alors délicate et une sphère d'intégration doit être employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et peu absorbant (MgO ou BaSO₄ par exemple) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur (30 à 50 %). Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est

compare a celui d'un composé standard (blanc dans un grand domaine de longueur), l'intensité I_0 étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

II.2.8. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.2.8.1. Montage expérimental

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 potentiodynamique).

II.2.8.1.1. 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.2.8.1.2. Les électrodes

➤ L'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 0,5$) déposé par peinture sur plaques de nickel (1*1cm). 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 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 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.

➤ 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 de l'électrode de travail. Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

➤ 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.

II.2.8.1.3. 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 voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

L'instrument de travail utilisée dans notre étude est le potentiostat /galvanostat de marque volta lab 40 PGZ 301.

II.2.9. 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.2.9.1. 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 (Fig. II. 10).

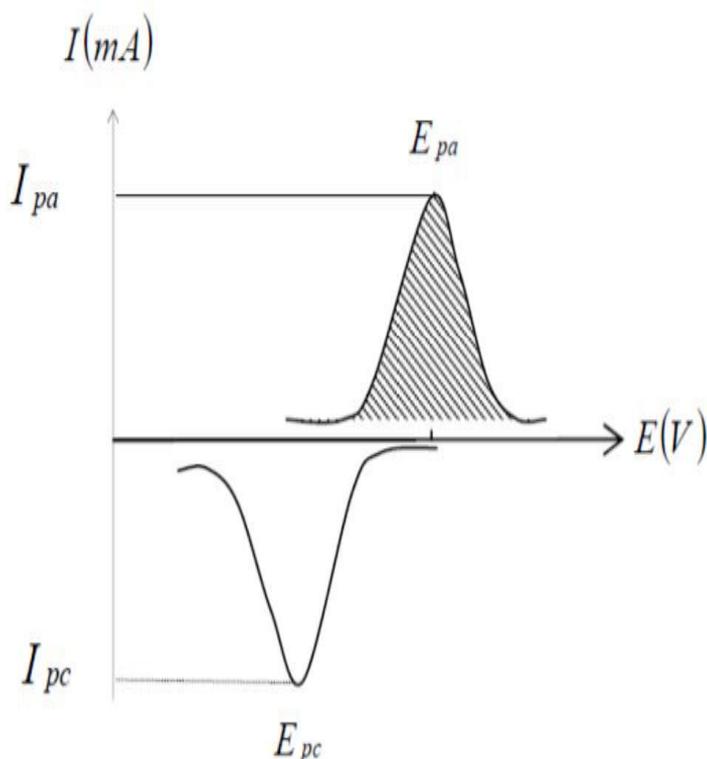


Fig. II. 10: allure générale d'un voltampérogramme

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) (Fig. II. 11). [23]

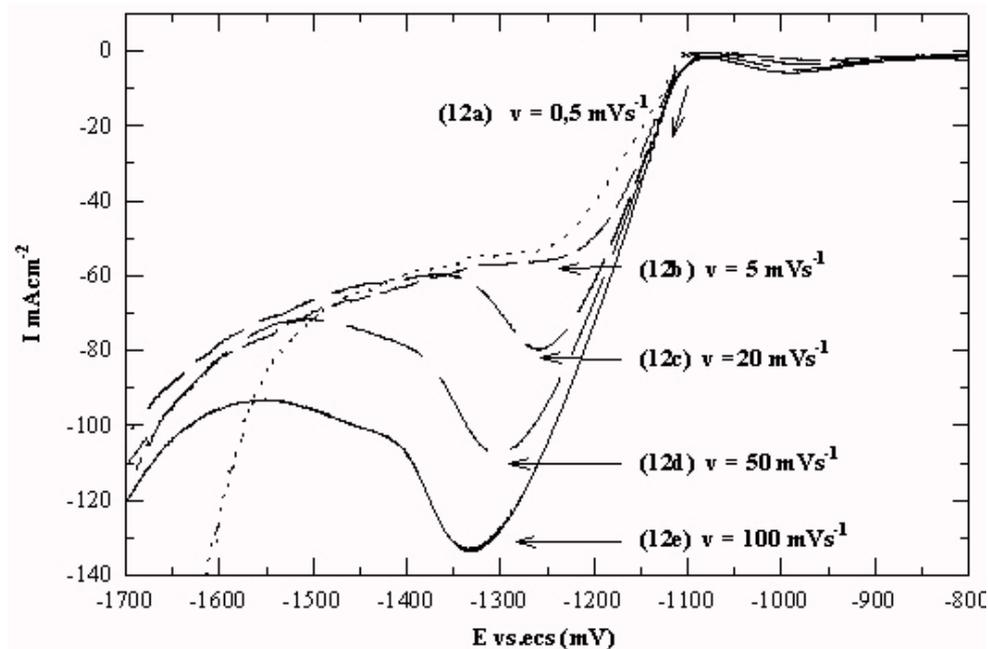


Fig.II.11: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques en fonction de la vitesse

II.2.9.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log } V_b)$ 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 [24].

Références

1. Y. Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007)
2. S. Makhloufi, Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat de Université Mohamed Khider, Biskra (2016)
3. K. ADAIKA, Synthèse et Caractérisation Physicochimique Des Oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ Thèse de Doctorat de Université Mohamed Khider, Biskra (2015)
4. D. Boukechira. et N. Boufroua., Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005)
5. T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* **13**, 403 (2002)
6. M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*. 1, 6, 309 (2001)
7. M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental*. **6**, 325 (1995)
8. L. Smart et E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997)
9. A. Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France) (1989)
10. C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie) (2002)
11. H.J. Bochardt, F. Daniels, *Application of Différentiel Thermal Analysis*. **79**, 41(1957)
12. A.P. Rollet., R. Bouaziz, T.1 Paris : Gauthiers-Villars, 357 (1972)
13. R. Didier, P. Grecias, *exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^{ème} édition*. (1997)
14. R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. *Alloys Compd.* **169**, 414 (2006)
15. D.H.E verett, *Pure Appl. Chem.* **31**, 577(1972)
16. K.S.W. Sing, D.H.E verett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
17. S. Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller, *J. Am.Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
18. J. Charpin, B. Rasneur, "caractérisation de la texture poreuse des matériaux >> P 1050. *Technique de l'ingénieur, Traite analyse et caractérisation*, Vol. P2 (1987)

19. J. B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption", Ed. Elsevier, (2006).
20. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 373 (1951).
21. P. Elliott, L. Barrett. , G.Paul.Joyner, P. Halenda, J. Am. Chem. Soc.**73** (1),373(1951)
22. J .Roquerol, et al.(Eds), characterization of Porous solids III, Elsevier, Amsterdam (1994).
23. R. Brito, V. A. Rodríguez, J. Figueroa , R.Carlos Cabrera, J. Electroanalytical Chemistry. **520** , 47(2002)
24. R .Nicholson. I. Schain; J. Anal. chem. **706**, 36 (1964).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'examen des différentes études que l'on trouve dans la littérature sur les aluminates de nickel, montre qu'il existe des corrélations, parfois assez marquantes, entre les propriétés physiques et structurales des aluminates, et la manière dont ils ont été synthétisés. La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la qualité cristalline de l'échantillon, caractéristiques dont il faut tenir compte lors de l'étude et de l'interprétation des propriétés physiques et structurales. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention reproductible d'échantillons de bonne qualité. Ces échantillons, bien caractérisés du point de vue chimique nous permettront par la suite de poursuivre des études physiques et structurales, qui pourront être corrélées et interprétées, en fonction des caractéristiques chimiques, comme par exemple le taux d'oxygène ou la pureté.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons préparer différentes poudres précurseurs de l'aluminate de nickel dopés au fer par chimie douce calcinés à différentes températures. Ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure spinelle $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($x = 0-0.6$) qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique, la morphologie et la surface spécifique des échantillons ont été examinés par ATD-ATG et microscopie électronique à balayage (MEB) et puis par la technique BET.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($x = 0-0.6$), à l'aide de mesures optiques, effectuées à différentes températures, ainsi que le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique à vitesses de balayage de potentiel choisie égale à $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ dans un domaine choisi entre (0 -1V) dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).

III .2. Travaux antérieurs

Les spinelles aluminates de nickel $NiAl_2O_4$, l'un des matériaux développés au laboratoire GRTP-CP. Ce matériau, a fait l'objet de plusieurs applications en tant que matériaux magnétiques, pigments, catalyseurs et matériaux réfractaires [1] .

Il est connu que l'aluminate de nickel peut être formé au cours de l'étape de calcination du catalyseur sur support d'alumine. (Arnoldy et al., (1985), Chen et al., (1994)) [2,3] rapportent, lors de leurs travaux sur l'effet des interactions du système Ni- Al_2O_3 , que le

spinelles NiAl_2O_4 , formé pendant la préparation du catalyseur, peut nettement réduire le dépôt de carbone dans la réaction de MDR.

Bhattacharyya et al., (1994), [4] ont comparé l'activité catalytique de deux catalyseurs (NiAl_2O_4 et $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) pour le MDR. Ils ont montré que le catalyseur $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente de faibles conversions (maximum : CH_4 (30%) et CO_2 (11%)) et se désactive très rapidement (le test a été arrêté après 30h de réaction). Cependant, après 100 heures de réaction, le spinelle NiAl_2O_4 présente des conversions en CH_4 de 86% et en CO_2 de 47% sans qu'aucune désactivation du catalyseur n'ait été observée. Par ailleurs, les analyses par DRX du catalyseur usé montrent, en plus du spinelle NiAl_2O_4 , la présence du Ni métallique (Ni^0) et de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Sahli et al., (2006) et Salhi et al., (2011), [5,6] ont obtenu, lors d'essais en SMR en utilisant le spinelle NiAl_2O_4 stœchiométrique, une conversion élevée en CH_4 , des sélectivités élevées en CO et en H_2 et une faible formation de carbone. Ceci a été interprété par la présence de nickel à l'intérieur de la structure spinelle NiAl_2O_4 conduisant à une stabilité élevée et à une forte dispersion des particules métalliques. Ces conditions empêchent ou limitent la croissance des particules de nickel expliquant ainsi la faible formation de carbone.

(Fauteux-Lefebvre et al., (2010), (2011), Achouri et al., (2013)), [7,8,9] ont rapporté que le catalyseur nickel-alumine, supporté sur alumine et yttria stabilisé avec zircon ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$), préparé par imprégnation humide, montre une conversion élevée du diesel et une résistance notable à l'empoisonnement par rapport au catalyseur traditionnel $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$. Ce catalyseur reste stable pendant plus de 14h de tests pour un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ aussi faible que 1,9 sans dépôt important de carbone. Bien que le catalyseur soit extrêmement efficace pour le SR du diesel et du biodiesel, des questions demeurent concernant les interactions possibles entre le métal et le soutien actif.

Achouri et al., (2013), [9] ont mené récemment une étude comparative de l'activité catalytique des catalyseurs Ni/Al supportés sur alumine, préparés par imprégnation et co-précipitation, lors du SR du diesel. Si, les deux méthodes de préparation ont donné lieu à des catalyseurs présentant une phase métastable supportée sur alumine ($\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$) le catalyseur imprégné a montré que, dans les conditions opératoires de reformage, la phase spinelle NiAl_2O_4 se forme de plus en plus aux dépens de celle métastable. Par ailleurs, bien que le procédé de co-précipitation ait fourni un catalyseur plus homogène avec une surface spécifique supérieure à la méthode d'imprégnation, le catalyseur obtenu par imprégnation

présentait une performance catalytique et une stabilité au cours du temps plus élevées. Ce résultat est conforme à celui obtenu par Fauteux-Lefebvre *et al.*, (2011) qui ont démontré l'efficacité de cette phase spinelle, supporté sur alumine et stabilisé YSZ, notamment son activité catalytique élevée et sa résistance à la formation de carbone.

Huang *et al.*, (2009), [10] ont étudié l'effet de l'ajout de fer au catalyseur spinelle à base de nickel sur le reformage auto thermal de l'éthanol. Des mélanges de spinelles $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ ont été formés.

Il a été montré que l'ajout de 10% en masse de fer au catalyseur nickel permet une conversion de l'éthanol de 98,43% et une sélectivité en hydrogène de 108,71% à 600°C, qui est supérieure à celle du catalyseur Ni conventionnelle dont la sélectivité en hydrogène est de 47,44%. Cependant, avec une teneur élevée en fer, l'excès de FeAl_2O_4 dans le mélange entraîne un gain de production de d'acétaldéhyde accompagné d'une perte de l'activité de transformation de l'acétaldéhyde en composés à 1C et en H_2 . Par conséquent, la haute performance catalytique ne peut être réalisée qu'à basse température avec l'effet synergique appropriée par les cristaux mixtes $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$.

III .3. Préparation de l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel (Citrate) a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$), comme montré sur la Fig. III.1. Cette méthode est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation, 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. en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$ [11]. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA), et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JANSSEN CHIMICA) sont dissoutes dans l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 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 l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes

températures de calcination : 400, 500, 600, 800, 900, 1000°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

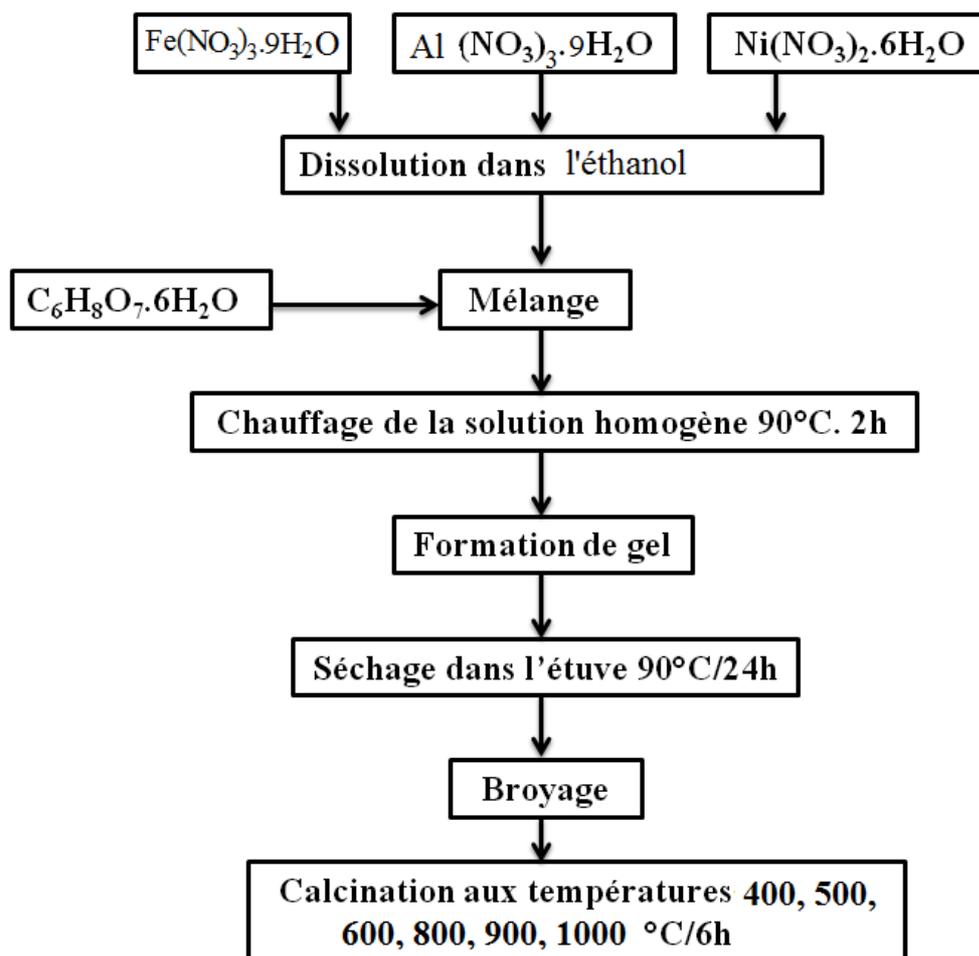


Fig. III. 1 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel

III.4. Caractérisation Structurale des poudres de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

III.4.1. Analyse thermique (ATG/ATD) du précurseur

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ a été analysé par thermogravimétrie (ATG) et par analyse de température différentielle (ATD) respectivement, sur un appareil de type SDT Q600 V20.9 Build 20, sous flux d'air et dans une plage de température qui va d'une température de 50°C jusqu'à une température de 1000°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la Fig. III.2.

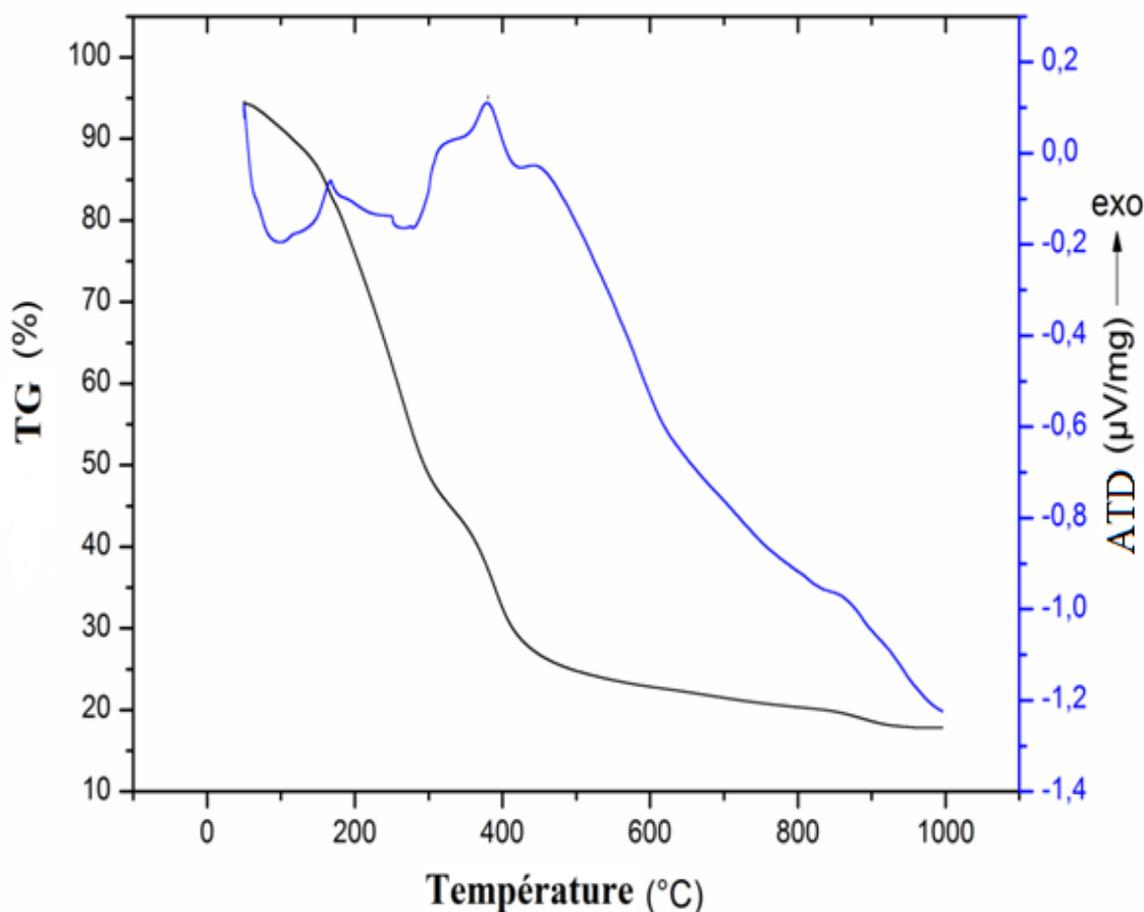


Fig. III.2 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$

La courbe (ATG-ATD) du précurseur $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ pendant le processus de perte de poids peut être partagée en quatre étapes, dans les gammes de température de (1) 50-180°C, (2) 180-325°C, (3) 325-600°C, (4) 600-1000°C.

La première étape de perte de poids de 50 à 180°C, représente une perte de masse de (5.10%) environ, accompagné d'un pic endothermique à 110 °C, peut être attribué à la désorption de l'eau adsorbée ou hydratée dans le précurseur [12-14].

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 180 à 325°C, représente une grande perte de masse de (43.87%), associée au pic exothermique, peut être

attribuée à la décomposition oxydative des citrates complexant les métaux dans le précurseur [12].

La troisième partie de perte de poids de 325 à 600°C, représente une perte de masse de (21.44%), qui correspond à un pic exothermique peut être attribué à la formation d'oxyde de nickel [15].

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 600 à 1000°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible de (2.57%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$. Ces résultats sont en accord avec les résultats FTIR et DRX qui seront discutés par la suite.

III.4.2. Analyses par diffraction des rayons X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance Brucker en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale 0.1540 nm. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.010° sur un domaine angulaire compris entre $10-90^\circ$ (2θ). 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 .

La Figure III. 3 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) calcinées entre 650 et 1000°C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode Sol-Gel. Le logiciel utilisé pour le dépouillement est le X' Pert High Scor.

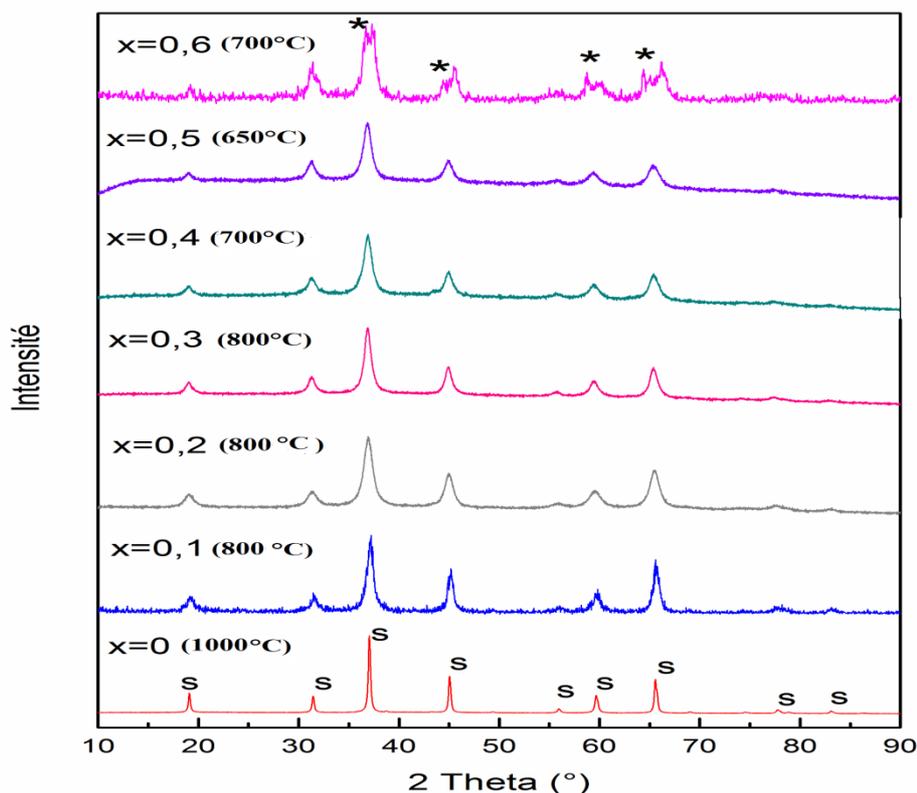


Fig. III. 3: Diffractogrammes des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) calcinés à $650-1000^\circ C$; * $FeAl_2O_4$; S spinelle

L'identification des phases pour les échantillons correspond principalement à la structure spinelle de l'aluminate de nickel avec une structure cubique, groupe d'espace (Fd3m) (PDF card [00-010-0339]). Les paramètres de la maille unitaire de l'échantillon $NiAl_2O_4$ non-substitué ($a = b = c = 8.0477 \text{ \AA}$) sont en accord avec cette attribution.

Le Tableau III. 1 montre une certaine augmentation de volume due à la substitution de Ni^{2+} par Fe^{2+} dans le site T_h et la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} dans le site O_h et la formation de la solution solide. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ [16]. Pour le degré de substitution $x = 0.6$, une deuxième phase secondaire est apparemment formée. Les raies supplémentaires (fig. III .3) ont été typiquement attribuées à la formation de $FeAl_2O_4$ (PDF card [00-007-0068]). On note que la présence de cette deuxième phase secondaire, lors de l'augmentation de dopage jusqu'à 60%, indiquant la limite de solubilité du fer dans le $NiAl_2O_4$.

En outre, le déplacement progressif vers les bas angles observé sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante de Fe (Fig. III.4), est dû à l'incorporation d'ions Fe.

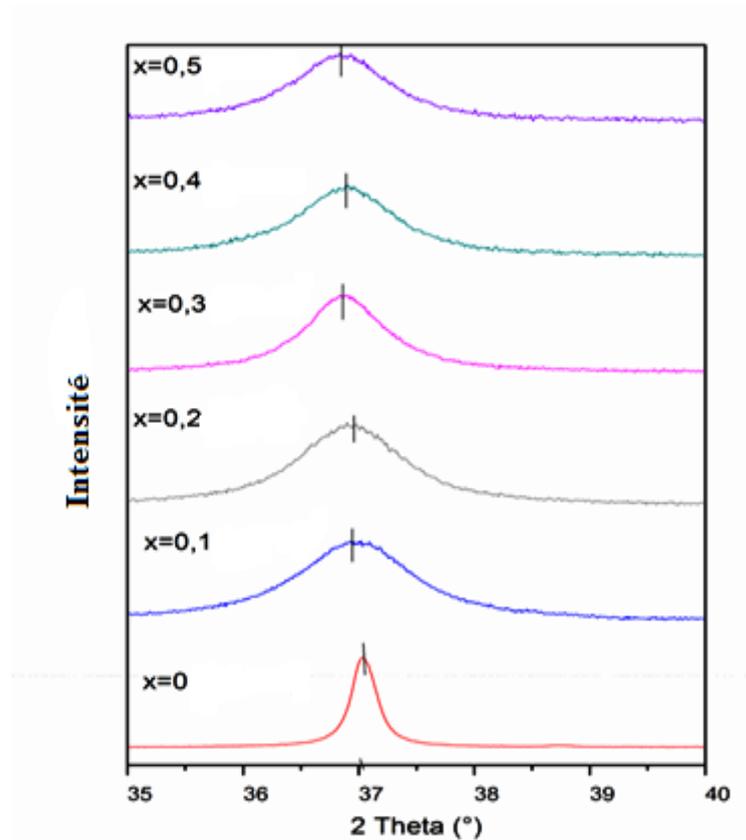


Fig. III. 4: Evolution de la position du pic (311)

Les valeurs des paramètres de maille et le volume, correspondant aux matériaux $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) sont regroupées dans le Tableau III. 1, ci-dessous.

Tableau III .1 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Echantillon	Paramètres de mailles A=B=C (Å)	Volume unitaire (Å ³)
NiAl ₂ O ₄	8.0477	521.222
Ni _{0.9} Fe _{0.1} Al ₂ O ₄	8.0615	523.908
Ni _{0.8} Fe _{0.2} Al ₂ O ₄	8.0582	523.273
Ni _{0.7} Fe _{0.3} Al ₂ O ₄	8.0731	526.163
Ni _{0.6} Fe _{0.4} Al ₂ O ₄	8.0878	529.057
Ni _{0.5} Fe _{0.5} Al ₂ O ₄	8.0743	526.408

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 [17] :

$$D_{hkl} = K \lambda / H_K \cos\theta \quad (\text{III.1})$$

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'amointrissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Echantillon	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	Largeur a mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
NiAl_2O_4	37.0267	0.00334	43,64590
$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	37.1199	0.00334	43,65354
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	36.8939	0.00753	19,3891
$\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$	37.0381	0.01004	14,5477
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	36.9162	0.01004	14,5426
$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	36.9920	0.01088	13,4269

L'effet de la substitution de nickel par le fer sur la taille des cristallites obtenue à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Fig. III.5. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 13.42 à 43.65 nm. On observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en fer. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [18].

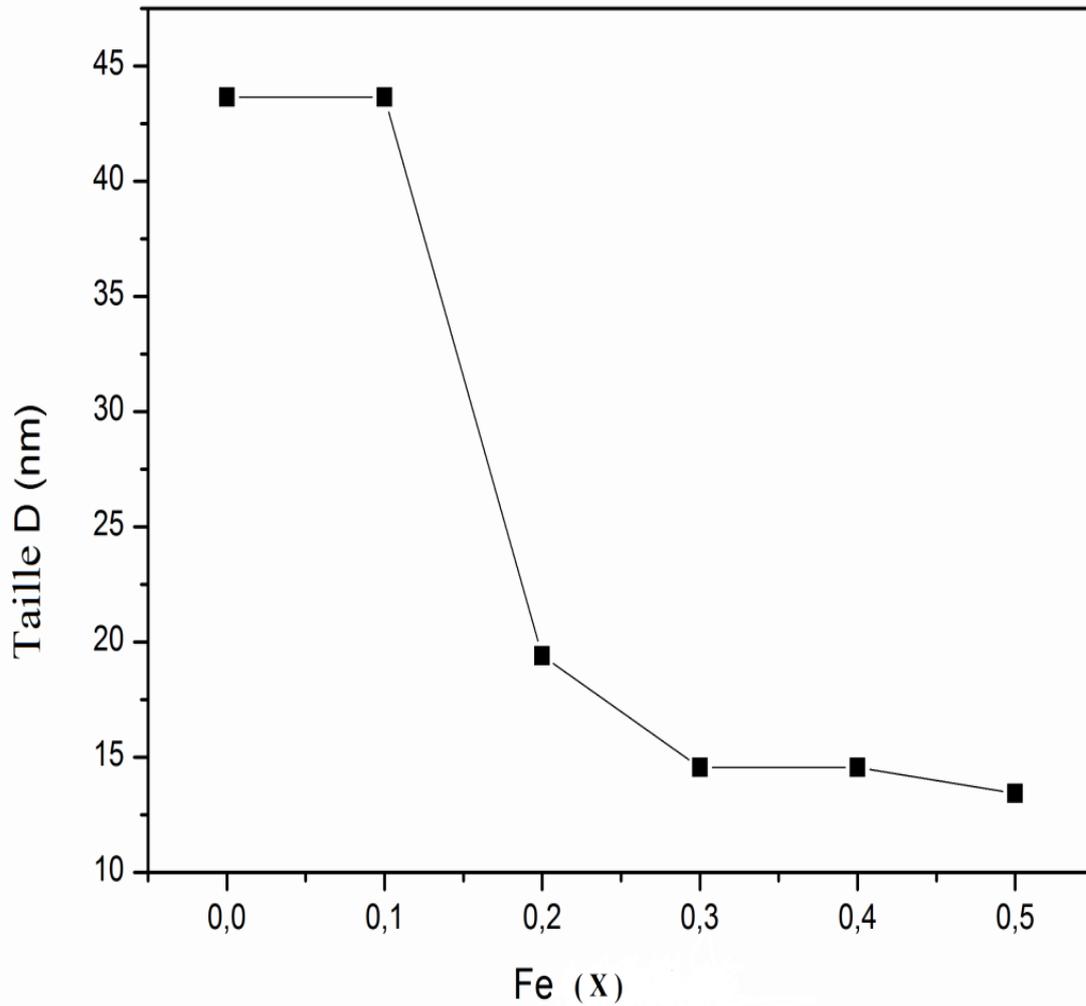


Fig. III .5 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Fer (x)

La Fig.III.6 (a - b) présente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres NiAl_2O_4 et $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ respectivement, calcinées à différentes températures pendant 6h.

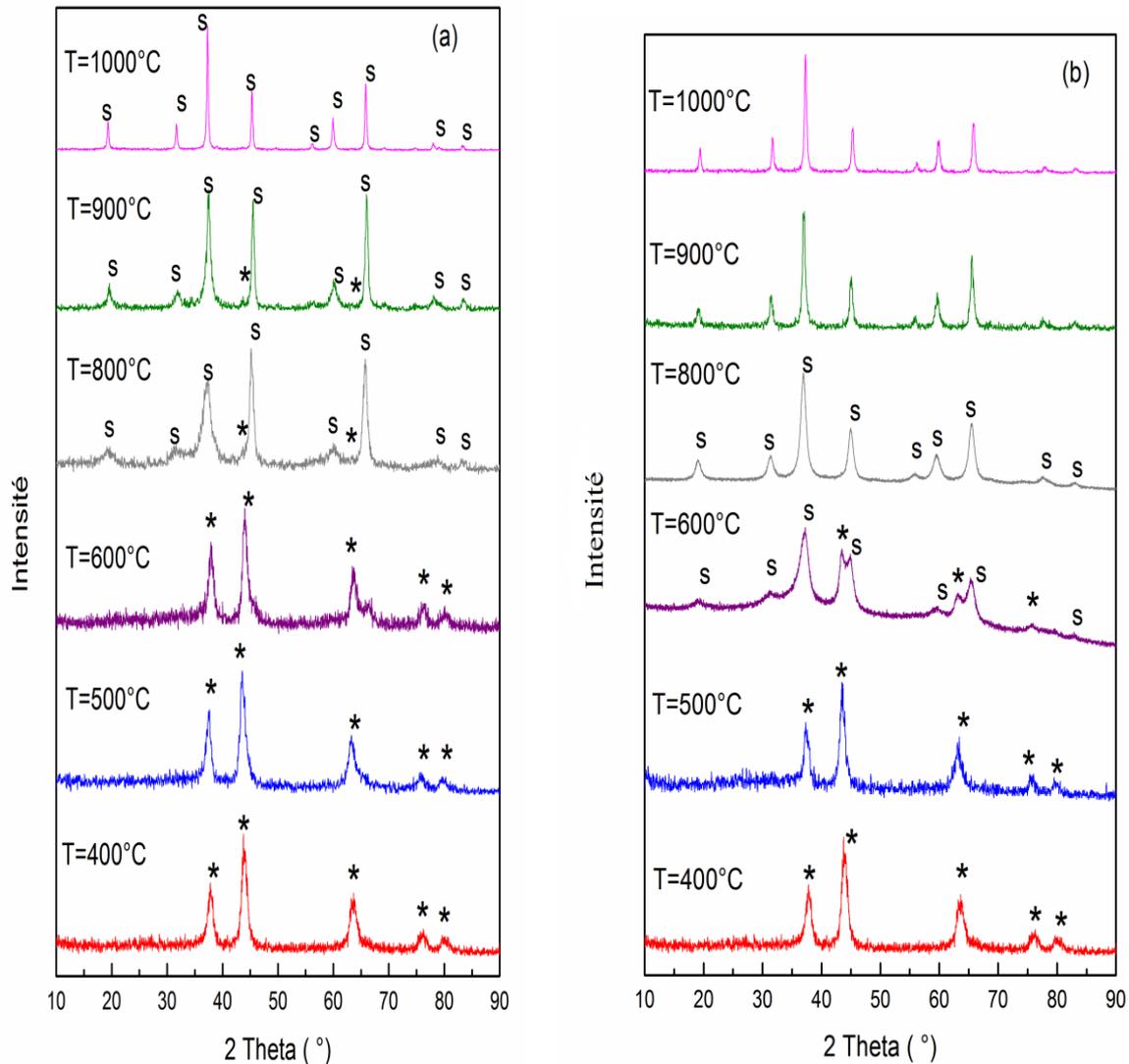


Fig. III .6 : Diffractogrammes des oxydes : (a) ; NiAl_2O_4 , (b) ; $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, (s) ; phase spinelle , (*) ; NiO

Sur les diffractogrammes de la poudre (a), calcinée dans la gamme de température (400-600°C) nous pouvons identifier la présence de la phase NiO rhomboédrique (PDF :00-022-1189). Après avoir chauffé l'échantillon à 800 et 900°C à l'air, les pics caractéristiques de la phase NiO deviennent plus faibles, tandis que celles de la phase spinelle NiAl_2O_4 apparaissent à 800°C et deviennent plus fortes à 900°C. Lorsqu'on augmente la température à 1000°C, on remarque la disparition complète des pics caractéristiques de NiO , Tandis que la cristallinité de la phase spinelle NiAl_2O_4 augmente et devient pure . Des résultats similaires ont également été trouvés pour [19].

Pour les diffractogrammes de la poudre (b), la phase NiO apparaît dans la gamme de température (400-500°C). Après avoir chauffé l'échantillon à 600°C, les pics caractéristiques de la phase $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ apparaissent tandis que celles de la phase NiO deviennent plus faibles. Lorsqu'on augmente la température de 800 à 1000°C on observe que la cristallinité de la phase $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination et devient pure et stable. Ceci est cohérent avec l'analyse ATG-ATD qui confirment que le processus final de cristallisation devient décalé à basse température en présence de fer.

III 4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

L'analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage, relatifs aux oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinés dans la gammes de température (650-1000°C) /6h sont représentés sur la Fig. III. 7.

Les spectres des spinelles substituées $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ sont similaires à celle de la structure de NiAl_2O_4 . A partir des spectres, On observe que les positions des bandes dans la gamme ($500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) associé à la vibration M-O, Al-O et M-O-Al [20,21]. Deux bandes caractéristiques de la phase spinelle à environ 500 et 728 cm^{-1} [22,23] ont été observés. Le pic à 500 cm^{-1} était associé au mode de vibration d'étirement d'Al-O pour les ions Al^{3+} de coordinations octaédriques [24]. La bande à 728 cm^{-1} correspond aux vibrations du réseau Al-O de coordination tétraédrique [25]. Ces résultats sont en accord avec le processus de cristallisation observé par les mesures TG / ATD et DRX.

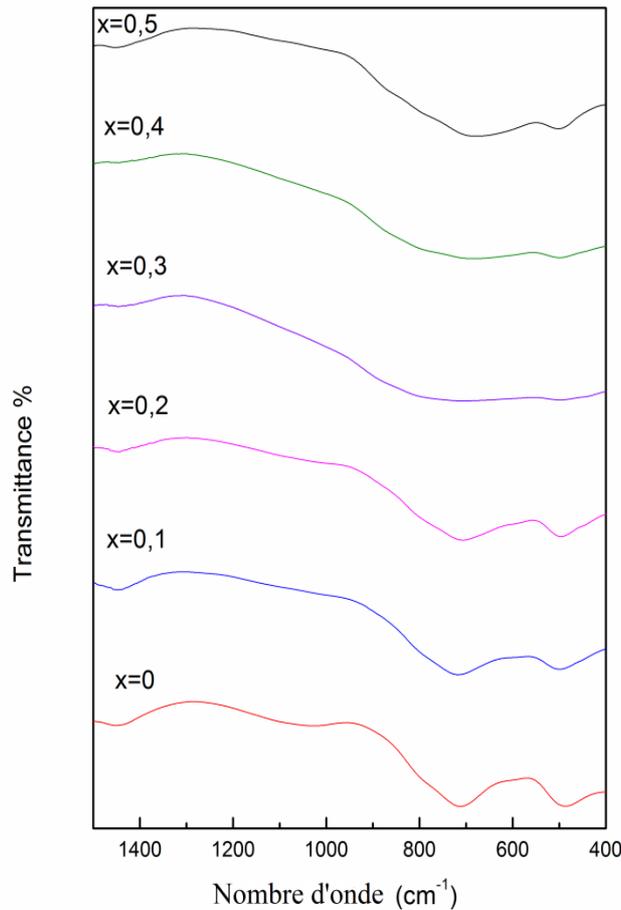
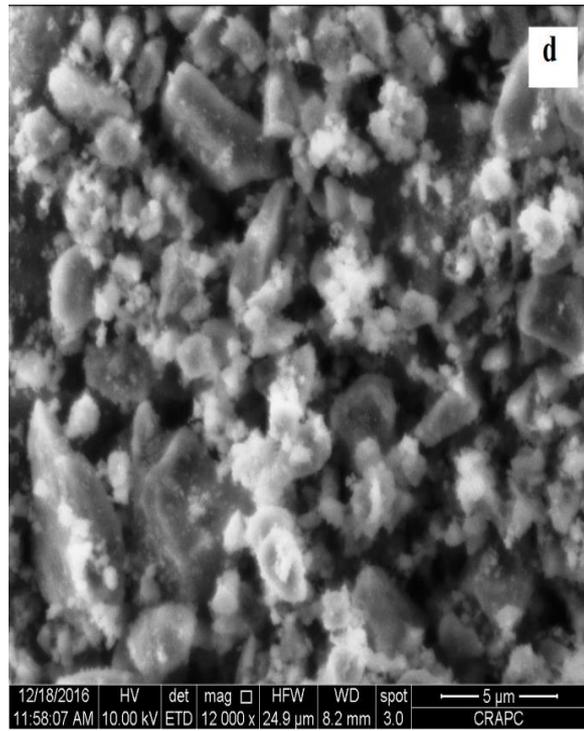
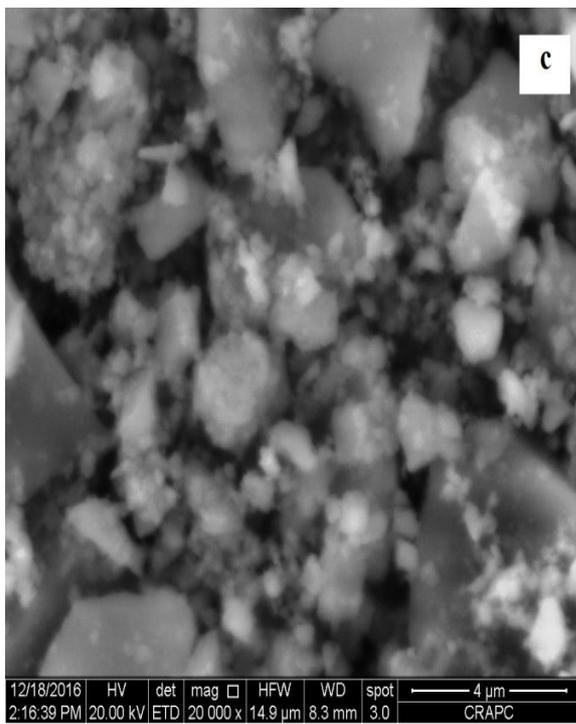
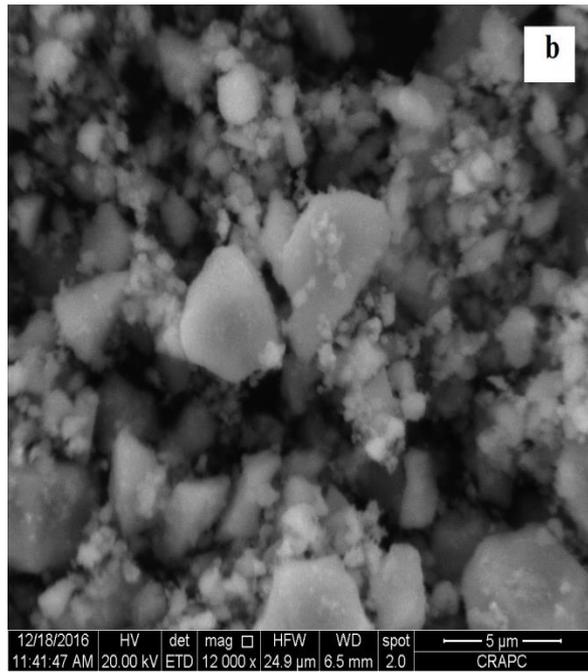
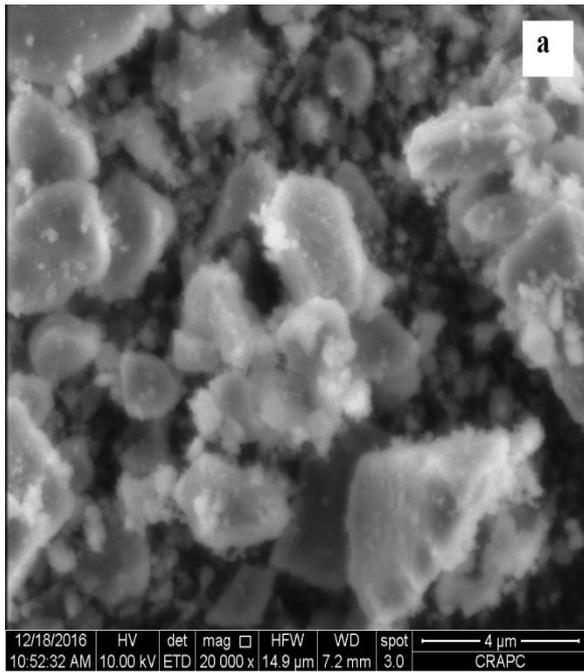


Fig. III .7 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) calcinées à (650-1000°C)

III.4.4. Analyse microstructurale des oxydes

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats dans l'étape de calcination. L'observation de la morphologie et de la taille des grains des six compositions a été effectuée. La Figure III.8 illustre les photos MEB des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) après calcination à (650-1000°C).



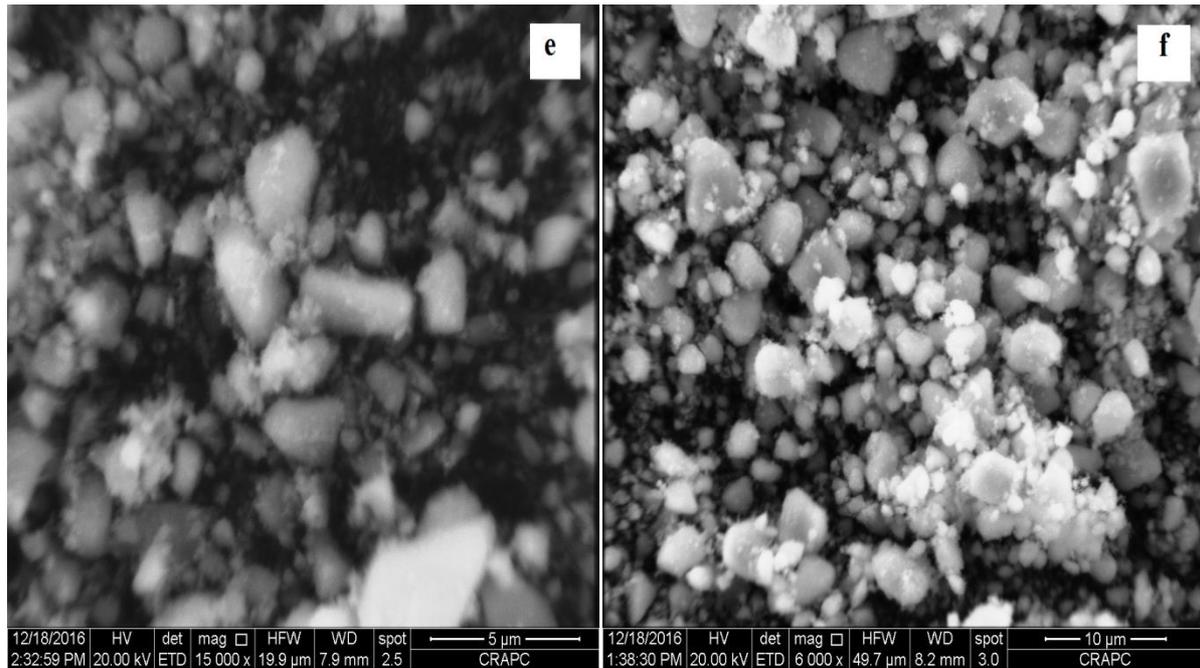


Fig. III .8 : morphologie des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$.

(a) :x=0 ;(b) :x=0.1 ;(c) :x=0.2 ;(d) :x=0.3 ;(e) :x=0.4 ;(f) :x=0.5 calcinées à (650-1000°C)

La Fig. III .8, indiquent que les particules ont différentes formes et tailles , les poudres sont agglomérées et la taille des particules est appréciée entre 0,6 et 2,3 μm . La formation d'agglomérat est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation des échantillons.[26]

III.4.5. Mesure de surface spécifique et étude de porosité par la technique BET :

Les surfaces spécifiques et les tailles des pores en fonction du taux du dopage obtenus par la technique BET sont reportées dans le Tableau.III.3.

Tableau III .3. Informations de BET des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ calcinées à (650-1000°C)

$Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$	Surface spécifique (m^2/g)	volume poreux (cm^3/g)	diamètre moyen des pores (Å)
X=0	7.89	0.0211	101.9
X=0.1	21.79	0.0439	49.1
X=0.2	39.49	0.0728	52.4
X=0.3	43.12	0.1103	73.4
X=0.4	51.36	0.1095	57.7
X=0.5	54.15	0.1232	63.4

Selon le tableau on observe que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe et la diminution de la température de calcination. Comme prévu, lorsque la température de calcination diminue, les surfaces sont plutôt élevées en raison de la plus faible cristallinité du spinelle et / ou de la diminution de la taille des particules. Ce résultat était attendu puisque la calcination favorise le frittage des cristallites, ce qui produit des matériaux de plus faible surface [27].

La taille des pores comprise entre 4.91-10.19nm montre que le matériau $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), appartient aux matériaux mésoporeux (2-50nm) [28].

La Fig. III .9 représente les Isothermes d'adsorption/ désorption d'azote à la surface du solide $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. les figures montrent bien que :

les isothermes sont typiques pour le type IV (selon la classification IUPAC) avec une grande boucle d'hystérésis de type H3 ($p/p_0 > 0.4$), qui est caractéristique des oxydes poreux inorganiques [29]. Cette étude montre que ce matériau est important pour l'accessibilité des molécules de réactives aux catalyseurs.

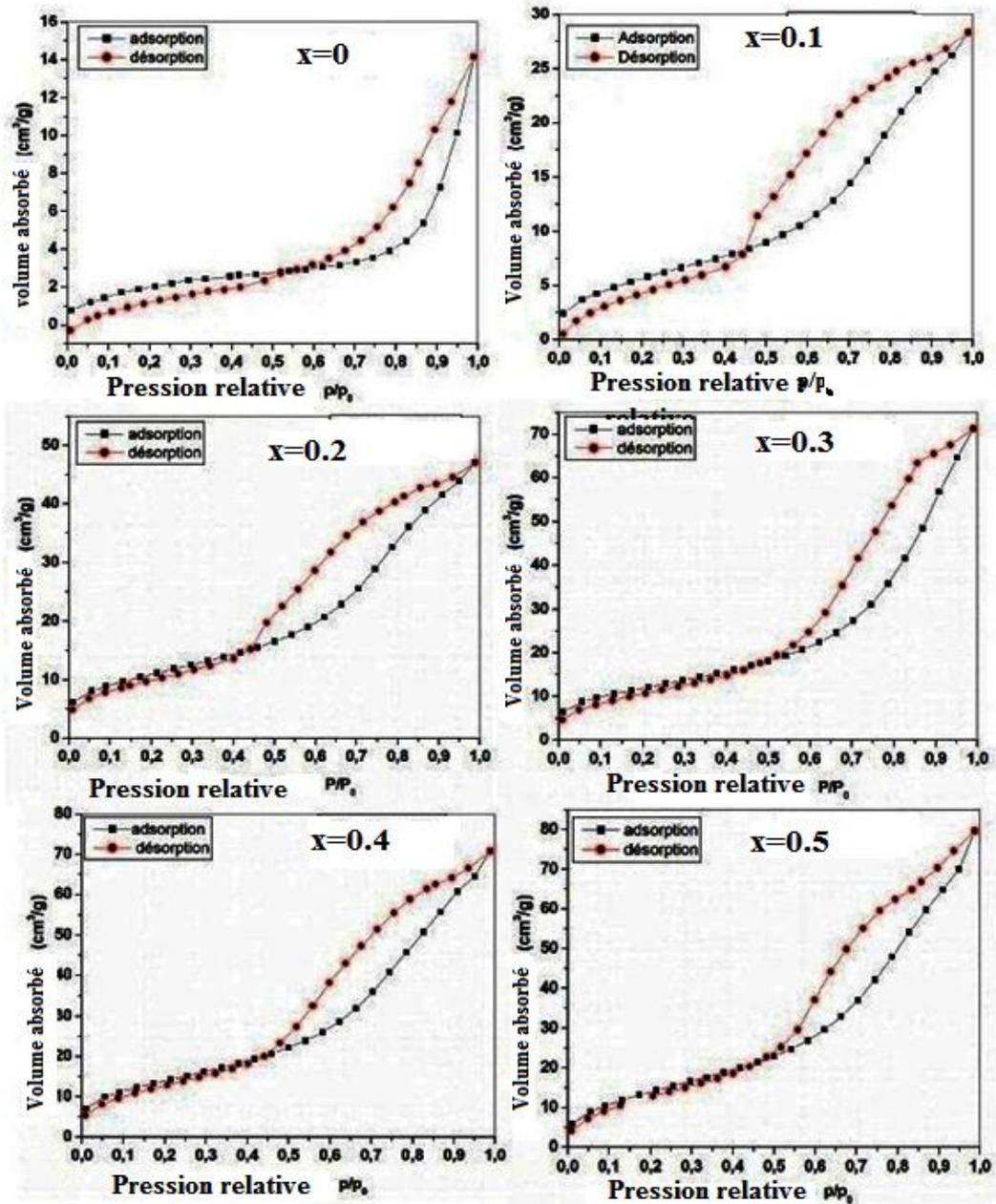


Fig.III. 9 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 sur la surface de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

III. 5. absorption optique

Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons calcinés sont représentés dans la figure III .10. On peut observer que le spectre d'absorption optique de NiAl_2O_4 ($x = 0$) montre le fort pic d'absorption d'environ 280-300 nm et 380 nm qui sont liés au transfert de charge et aux transitions d-d ($^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$), respectivement [30] et ceux situés à 720 nm et 799 nm correspondent aux cations octaédriques Ni (II) [31]. Les bandes situées à 550-645 nm sont

caractéristiques du Ni tétraédrique (II) [32]. Les ions Al^{3+} occupent à la fois les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques [33,34]. La présence de Ni^{2+} et Al^{3+} dans un environnement octaédrique et tétraédrique, confirme que l'échantillon NiAl_2O_4 est une spinelle de type intermédiaire $(\text{A}^{2+}_{1-x}\text{B}^{3+}_x)[\text{A}^{2+}_{x/2}\text{B}^{3+}_{1-x/2}]_2\text{O}_4$ [35].

A partir des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$), les bandes d'absorption attribuées au Ni tétraédrique (II) diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur en Fe. La bande d'absorption observée à 477 nm est caractéristique du Fe^{2+} de coordination tétraédrique [36]. Ce résultat confirme que les ions Fe^{2+} ont été incorporés dans NiAl_2O_4 en substituant certains des ions Ni^{2+} existants, qui étaient situés dans les sites tétraédriques. Une tendance similaire a été trouvée précédemment pour le nanocomposite $\text{NiAl}_2\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ dopé au Co^{2+} [37]. La bande d'absorption observée à 780 nm est probablement caractéristique de la transition ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ en Fe^{3+} octaédrique [38]. Ce résultat confirme que les ions Fe^{3+} ont été incorporés dans NiAl_2O_4 en substituant certains des ions Al^{3+} existants dans les sites octaédriques.

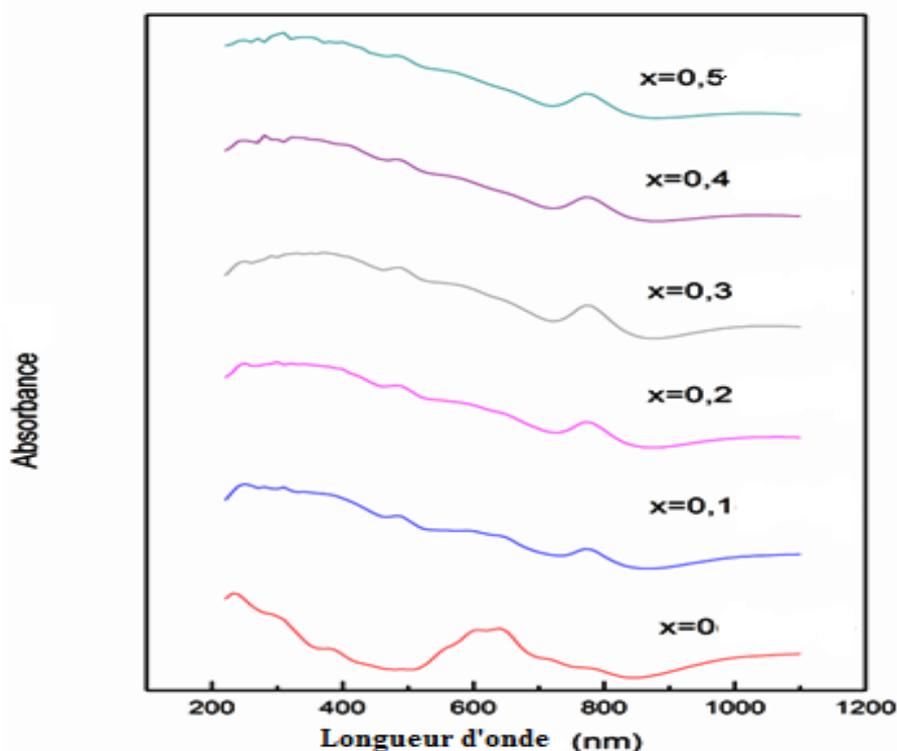


Fig .III. 10 : spectres d'absorption optique des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), calcinées à (650- 1000°C)

La bande interdite optique est déterminée en utilisant la relation suivante [39]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

où α est le coefficient d'absorption, A, est constante, E_g , est la bande interdite optique du matériau, et la puissance (n) dépend de la nature de la transition électronique. Le type de transition est étudié en déterminant la puissance (n) qui a montré une valeur de $n = 1/2$ révélant la transition directe permise. Les valeurs E_g sont calculées à l'aide de la méthode des moindres carrés de Eq. (2) et énumérés dans le tableau III. 4. Les diagrammes de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à E pour tous les échantillons sont montrés sur la Fig.III. 11.

Tableau III .4 valeurs de bande interdite directe des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	E_g (eV)
X=0	2.88
X=0.1	2
X=0.2	1.88
X=0.3	1.87
X=0.4	1.85
X=0.5	1.83

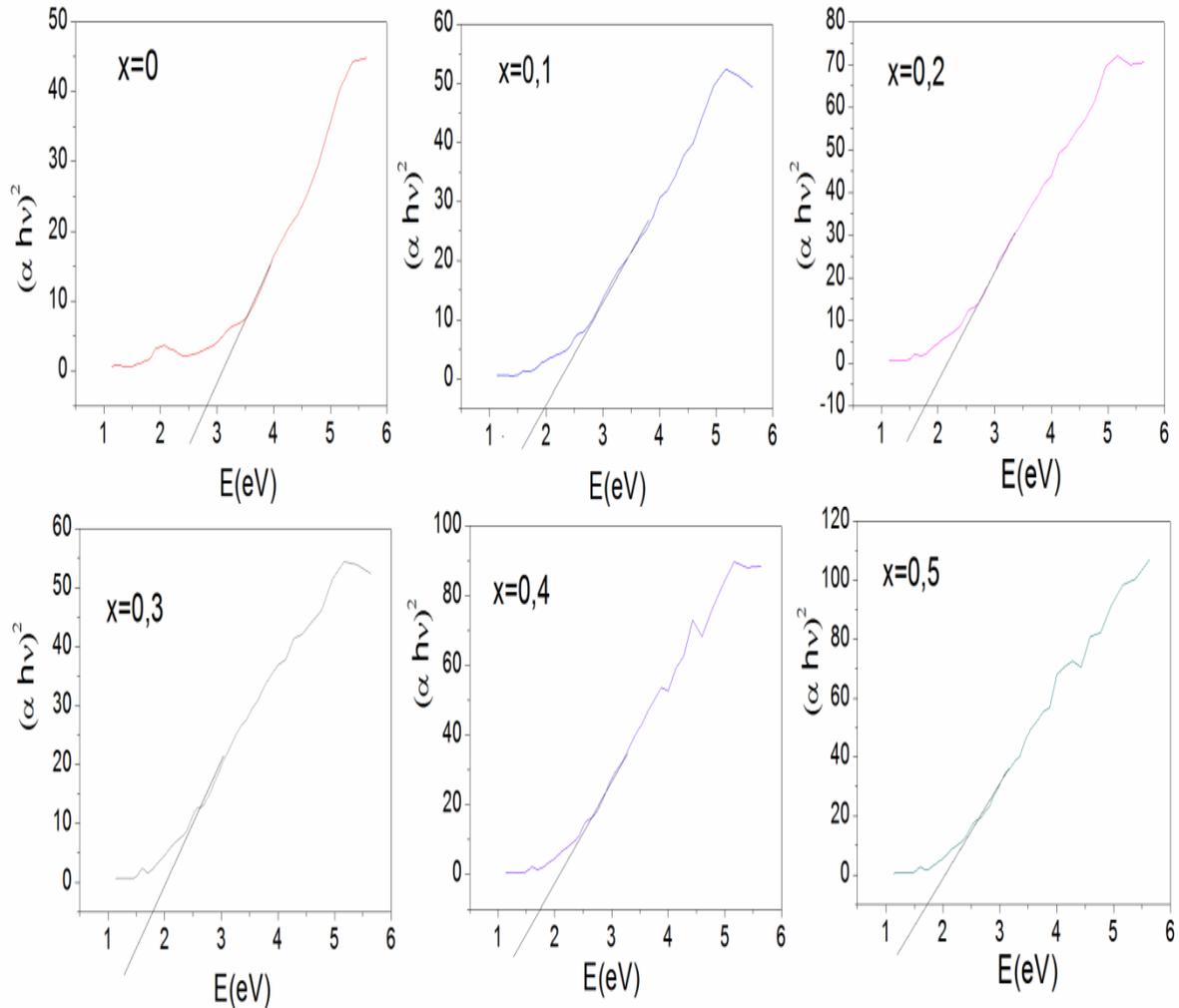


Fig.III. 11: Les diagrammes de $(\alpha hv)^2$ par rapport à E des oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ calcinées à (650- 1000°C)

La valeur de bande interdite directe du $NiAl_2O_4$ et du $NiAl_2O_4$ dopé au Fe ont été observées dans la gamme de (2,88-1,83 eV). La valeur obtenue pour l'échantillon non dopé 2,88 eV est inférieure à la valeur déclarée 3,4 eV [40]. Selon le tableau III. 4, on observe que la bande interdite continue à décroître avec l'augmentation de la teneur en Fe ($x = 0,1$ à $x = 0,5$) dans les matrices d'aluminate de nickel, le décroissement de la bande avec le dopage par Fe pourrait être dû à la formation de sous-bandes entre la bande interdite d'énergie et la fusion de leurs sous-bandes avec la bande de conduction pour former une bande continue [41]. Le décalage observé de la bande interdite avec la teneur en fer est probablement dû à la température de calcination qui affecte la taille des particules de la poudre. Il a été également rapporté que la taille des particules et la distribution des tailles des particules provoquent un

élargissement inhomogène des spectres optiques [42]. En outre, on peut remarquer que la bande interdite peut varier en fonction de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et les métaux du site B [43]. La différence d'électronégativité entre O et Al est de 1,83 (Pauling electronegativity de l'O est de 3,44 et pour Al de 1,61), et la différence d'électronégativité entre O et Fe est de 1,61 (Pauling electronegativity de Fe est de 1,83), selon les spectres d'absorption, le Fe substitue aussi certains des ions Al^{3+} existants dans le site B. Ce qui conduit à une diminution de la différence d'électronégativité de 1,83 à 1,61 avec un élément de transition de dopage plus électronégatif (Fe). Cette différence d'électronégativité conduit à changer la bande interdite, ce résultat a également été confirmé par des études antérieures [44-46]. La plage obtenue de l'intervalle de bande indique que ces matériaux $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ peuvent être utilisés dans la photocatalyse pour l'électrolyse de l'eau [42].

III.6. Etude électrochimique

III.6.1. Etude de l'activité catalytique des électrodes en milieu alcalin .

Les voltammogrammes relatifs à l'oxyde $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ de la composition ($0 \leq x \leq 0.5$) déposée par peinture dans le milieu KOH (1M), avec une vitesse de balayage égale à 50 mV.s^{-1} représentés dans la fig.III.12.

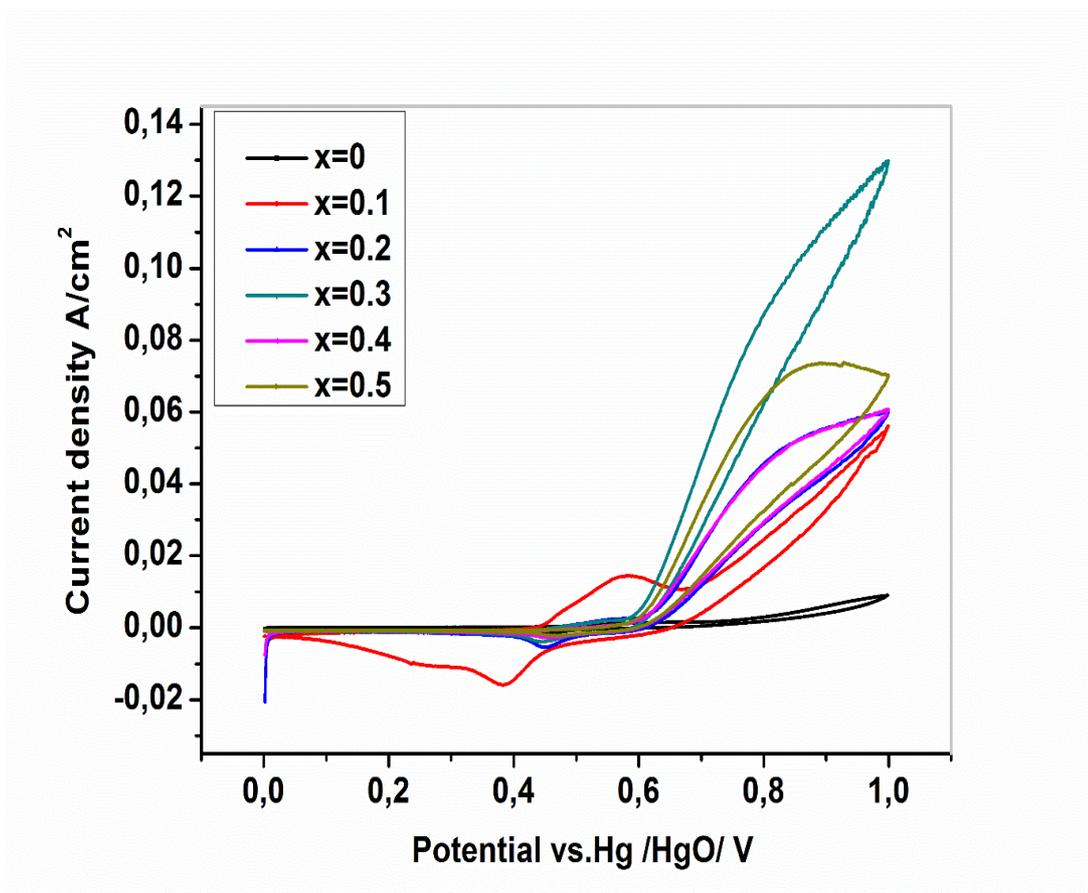


Fig. III.12. Voltammogrammes relatifs à l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) et $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

L'activité électrochimique des réactions d'évolution de l'oxygène (OER) a été étudiée sur un substrat de nickel revêtu $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Les performances des catalyseurs $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) dans l'OER ont été testées au moyen des Voltammogrammes cycliques.

L'activité électrocatalytique la plus élevée correspondante à la densité de courant anodique à été obtenue pour le matériau $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$. La réaction d'évolution de l'oxygène montre un saut important pour ($0.0 \leq x \leq 0.3$), où la densité de courant de $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($i = 86.84 \text{ mA/cm}^2$) est ~ 27 fois plus grande que celle de NiAl_2O_4 ($i = 3,22 \text{ mA/cm}^2$) à $E = +0,8\text{V}$. Lorsque la teneur en Fe augmente au-delà de 30%, l'activité catalytique commence à diminuer.

L'amélioration de l'activité catalytique avec incorporation de fer ($x \leq 0,3$) est probablement dû à l'amélioration de la conductivité et de la cristallinité du matériau dopé [47-48]. Burke et al. ont également signalé le rôle du fer dans l'activation des catalyseurs OER [49].

Il a été montré que l'hydroxyde de nickel (oxy) oxydé est conducteur et connecte ainsi électriquement les sites de Fe dispersés à l'électrode conductrice. D'autre part, l'interaction électronique entre Ni et Fe active probablement davantage le site de Fe pour les OER. Pour une teneur en fer plus élevée ($x > 0,3$), la tendance s'inverse et l'activité catalytique diminue.

Cela est probablement dû au fait que ces catalyseurs n'ont pas la force de liaison M-O optimale, cette liaison constitue une espèce intermédiaire du mécanisme OER. De l'autre côté, Friebel et al. [50] ont rapporté que pour la teneur en Fe de 25 à 50%, la présence de FeOOH a réduit l'activité géométrique globale. Cela est dû au fait que FeOOH est électriquement isolant et que les OER sont donc moins actifs [49].

III.6.2. Etude de la stabilité des électrodes

La Fig. III. 13 montre les voltammogrammes cycliques pour le 1^{er} et 100^{ème} cycles pour les électrodes NiAl₂O₄ et Ni_{0,7}Fe_{0,3}Al₂O₄ en vue d'une réaction de dégagement d'oxygène .

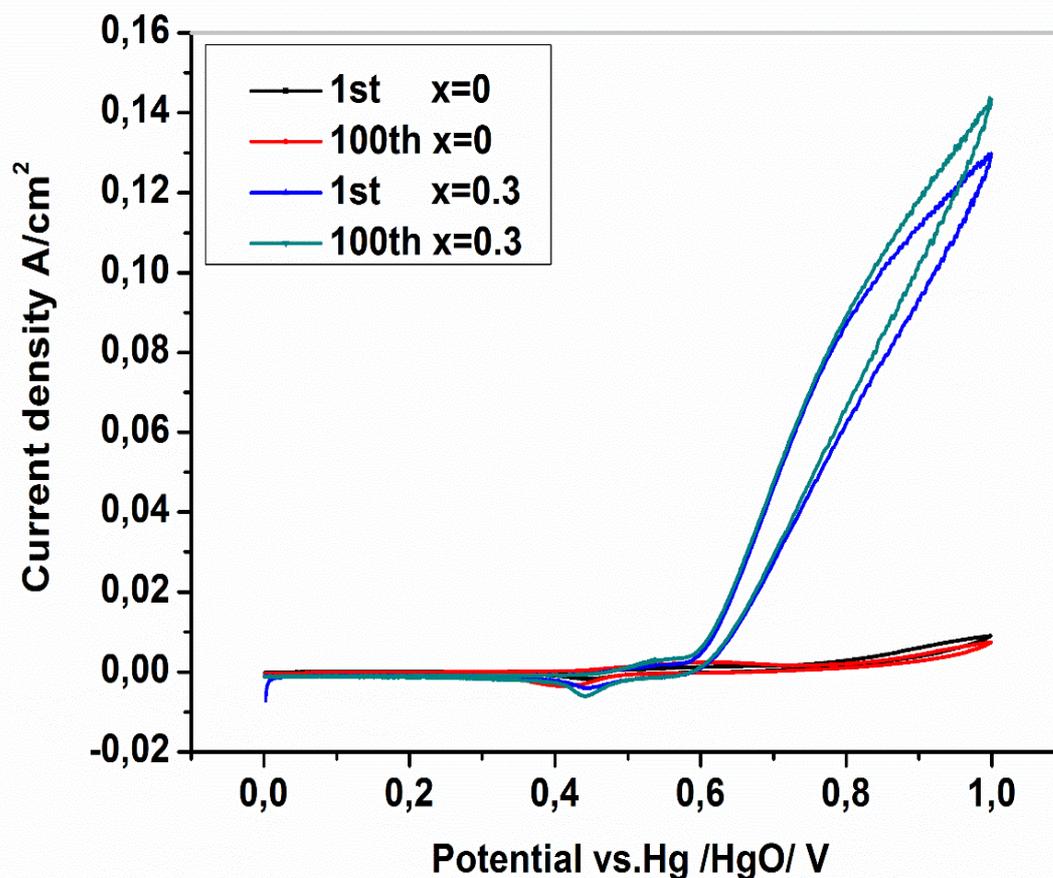


Fig. III. 13. Voltammogrammes relatifs à l'oxyde NiAl_2O_4 et $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) et pour les 1^{er} et 100^{ème} cycles

Dans les deux cas, après cent cycles, les courbes montrent des pics presque similaires, avec une légère diminution de la densité de courant pour l'échantillon non dopé, alors qu'il devient plus élevé pour $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ à $E > 0,7\text{V}$. En effet, pendant 100 cycles la densité de courant diminue de 3,22 à 2,11 mA / cm² (~ 34%) pour NiAl_2O_4 et augmente de 86,84 à 91,75 mA / cm² pour $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ (~ 5,65%) à $E = 0,8\text{V}$. Ce résultat indique clairement que la stabilité de l'électrode dopée à 30% de fer est bien meilleure que celle de l'électrode non dopée. Ceci est probablement dû à la cristallinité améliorée de l'échantillon dopé par rapport à l'échantillon non dopé [51]. En outre, la densité de courant de l'électrode $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ après 100 cycles est supérieur à celui du premier cycle, ce qui indique que cette électrode est plus activée, ce qui explique sa meilleure activité catalytique.

La Fig. III. 14 montre les voltammogrammes cycliques dans 1^{er} et 100^{ème} cycles pour les électrodes NiAl_2O_4 , $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ en vue d'une réaction de dégagement d'oxygène .

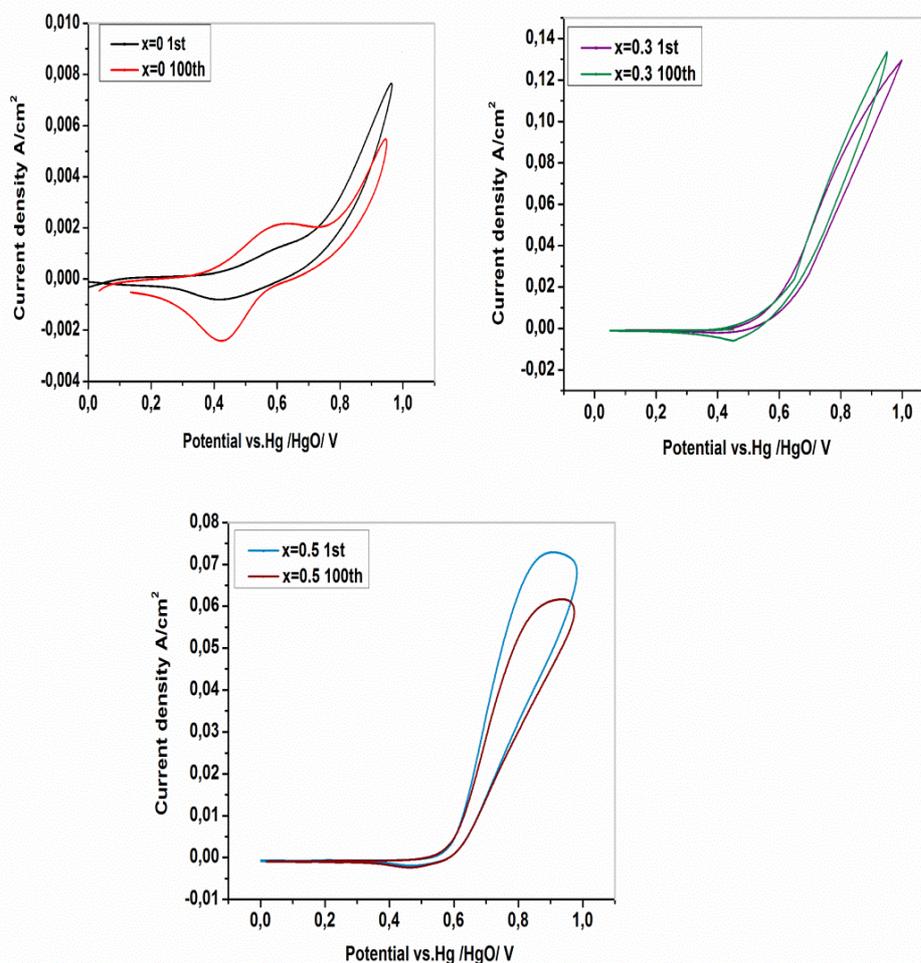


Fig. III. 14. Voltammogrammes relatifs à l'oxyde NiAl_2O_4 , $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ dans le milieu KOH (1M) et pour les 1^{er} et 100^{ème} cycles

Nous remarquons que pour toutes les électrodes, l'activité de l'échantillon $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ dans tous les cas est la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par voltammétrie cyclique.

Références

1. J.W. Kim, P.W.Shin, M.J. Lee, S.J. Lee, *J. Ceram. Process. Res.* **7**, 117(2006)
2. P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Cata.* **93**, 38(1985)
3. Y.G.Chen, J.Ren, *Cata. Lett.* **29**, 39(1994)
4. A. Bhattacharyya, V.W.Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis.* **88**, 207(1994)
5. N. Sahli, C. Petit, A.C.Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Bettahar, *Cata. Today.* **113**, 187(2006)
6. N. Salhi, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann, C. Rabia, *Inter. J. Hydro. Energy.* **36**, 11433(2011)
7. C.Fauteux-Lefebvre, N. Abatzoglou, J. Blanchard, F. Gitzhofer, *J. Power. Sources.* **195**, 3275(2010)
8. C. Fauteux-Lefebvre, N. Abatzoglou, N. Braidy, I. E. Achouri, *J. Power. Sources.* **196**, 7673(2011)
9. I. E. Achouri, N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, N. Braidy, (2013), *Cata. Today.* **207**, 13(2013)
10. L. Huang, J. Xie, W. Chu, R. Chen, D. Chu, A. T.Hsu, (2009), *Cata. Communications.* **10**, 502(2009)
11. M. Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de doctorat de l'Université Mohamed Khider ,Biskra (2016)
12. K. Rida, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias , *J. Rare Earths.* **30**(3), 210 (2012)
13. P.S. Devi, M.S. Rao. **22**(3), 187 (1992)
14. H. Wang, Y. Zhu, P. Liu, W.Yao , *J. Mater. Sci.* **38**(9), 1939 (2003)
15. M. Marciuš, M. Ristic', M. Ivanda, S. Music', *J. Alloys. Compd.* **541**, 238 (2012)
16. A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Goglev, S.P. Kubrin, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, A.A. Bush, V.Ya. Shkuratov, S.I. Shevtsova, *J. Alloys. Compd.* **636**, 241(2015)
17. A. Becheri, M. Durr, P. Lo Nostro, P. Baglioni, *J. Nanopart.Res.* **10**, 679 (2008)
18. D. Chanda, J. Hnát, M. Paidar, K. Bouzek, *int. J. hydrog. Energy.* **39**, 5713 (2014)
19. P.Hasin, N. Koonsaeng, A. Laobuthee, *Mj. Int. J. Sci. Technol.* **2**, 140 (2008)

20. P.Cavalcante, M.Dondi, G.Guarini, M.Raimondo, G.Baldi. *Dyes Pigments*. **80**, 226 (2009)
21. C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, *J. Saudi Chem. Soc.* **21**(1), 231 (2017)
22. P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, *Dyes Pigments*. **80**, 226 (2009)
23. N. Bayal, P. Jeevanandam, *J. Alloys Compds.* **516**, 27 (2012)
24. P. Patil, B. Pawar, S. Mirgane, *world. J. Pharmacy. Pharmaceutical. Sci.* **5**, 1047 (2016)
25. J.Preudhomme , P. Tarte, *Spectrochim. Acta.* **27**, 1817 (1971)
26. G.B. Jung, T.J. Huang, M.H. Huang, C.L. Chang , *Mater. Sci.* **36**, 5839 (2001)
27. F.A.C.Garcia , J.C.M. Silva, J.L. Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, G.N.R. Filho. **113**, 562 (2008)
28. O. Ben Mya , Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Thèse de Doctorat de l'Université Mohamed Khider , Biskra (2015)
29. S.B.Wang, G.Q.Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 2615 (1999)
30. B.Scheffer, J.Heijeinga, J.Moulijn, *J. Phys. Chem.* **91**, 4752 (1987)
31. Y. Kathiraser, W. Thitsartarn, K. Sutthiumporn, S Kawi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8120 (2013)
32. P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi, *Appl. Catal. A-Gen.* **272**, 157 (2004)
33. D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, C.B. Cizmas, *J. Alloys. Compd.* **460**, 627(2008)
34. P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Mater. Sci. Eng. B* **90**, 125 (2002)
35. D. Poleti, D. Vasović, *Solid. State.Chem.* **112**, 39 (1994)
36. C. Smith, C.R. Beesley, E.Q. Darenius, W.M. Mayerson. A closer look at Vietnamese spinel, *In Color, Spring.* 11(2008)
37. I. Prakash, P. Muralidharan, N. Nallamuthu, and N. Satyanarayana, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**(7), 2220 (2006)

38. N.Pailhe, A.Wattiaux, M. Gaudon, A. Demourgues, *J. Solid State Chem.* **181**, 1040 (2008)
39. M. Jestl, I. Maran, A. Kock, W. Beinsting, E. Gornik, *Opt. Lett.* **14**, 719 (1989)
40. M.E. Gouda, W.A.A. Bayoumy, *Int. J. Sci. Eng. Res.* **6**, 328 (2015).
41. A.S. Ahmed, S.M.Muhamed, M.L.Singh, S.Tabassum, A.H.Naqvi, A. Azam, *J. Lumin.* **131**, 1 (2011)
42. R.T. Kumar, N.C.S.Selvam, C.Ragupathi, L.J.Kennedy, J.J.Vijaya, *Powder. Technol.* **224**, 147 (2012)
43. O. Polat, Z. Durmus, F.M Coskun, M. Coskun, A.Turut, *J. Mater. Sci.* **53**, 3544 (2018).
44. W. SChoi, M.F. Chisholm, D.J. Singh, T. Choi, Jr.G.E. Jellison, H.N. Lee, *Nat. Commun.* **3**,689 (2012)
45. I. Grinberg, D.V.West, M. Torres, G. Gou, D.M. Stein, L.Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier, and A. M. Rappe, *Nature.* **503**,509 (2013).
46. S. Ehara, K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, M.Tsukioka, Y. Mori et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 877 (1981)
47. Li LF, A. Selloni, *ACS. Catal.* **4**, 1148 (2014)
48. C. Xiao, X.Lu, C. Zhao, *Chem. Commun.* **50**, 10122 (2014)
49. M.S. Burke, L.J. Enman, A.S. Batchellor, S. Zou, S.W. Boettcher, *Chem. Mater.* **27**, 7549 (2015)
50. D. Friebe, M.W. Louie, M. Bajdich, K.E. Sanwald, Y. Cai, A.M. Wise, M.J. Cheng, D. Sokaras, T.C. Weng, R. Alonso-Mori, R.C. Davis, J.R. Bargar, J.K. Nørskov, A. Nilsson, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1305 (2015)
51. J. Qi, W. Zhang, R. Xiang, K. Liu, H.Y. Wang, M. Chen, Y. Han, R. Cao, *Adv. Sci.* **2**, 1500199 (2015)

Conclusion générale

Conclusion

Dans cette étude, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale, les propriétés optiques et l'étude de comportement électrochimique des oxydes spinelle de formule $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Dans la première partie, le travail vise à :

L'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ainsi que l'effet de la substitution du nickel par le fer dans les oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), obtenus par la méthode sol-gel a été réalisée. A cet effet, les échantillons préparés calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX, MEB et BET). Les principaux résultats obtenus sont :

- ❖ 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 complexée des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 400°C, de déterminer le domaine de stabilité de la phase spinelle pure dans le domaine de température étudié.
- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ à une gamme de température de calcination (650-1000°C), la substitution du nickel par le fer entraîne des augmentation des paramètres et le volume de la maille, la solubilité atteinte du fer dans le réseau de l'aluminate de nickel avoisine 50%. L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations par DRX montre que le processus final de cristallisation devient décalé à basse température en présence de fer.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ montrent que deux bandes caractéristiques de la phase spinelle sont observées autour de 500 et 728 cm^{-1} , elles sont attribuées aux octaèdres AlO_6 et AlO_4 respectivement de l'oxyde.

Conclusion générale

- ❖ La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), après calcination montrent que les particules ont différentes formes et tailles, les poudres sont agglomérées et la taille des particules est appréciée entre 0,6 et 2,3 μm
- ❖ L'analyse par BET montre que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe et la diminution de la température de calcination, La taille des pores comprise entre 4.91-10.19 nm montre que le matériau $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), appartient aux matériaux mésoporeux (2-50nm).

Nous avons étudié, dans la seconde partie, l'effet de la substitution du nickel par le fer dans les oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), sur les propriétés optiques et le comportement électrochimique de ces électrodes. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- ❖ L'analyse par UV-visible montre que les ions Fe ont été incorporés dans la structure de NiAl_2O_4 en substituant certains ions Ni^{2+} par des ions Fe^{2+} dans des sites tétraédriques et en substituant une partie des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} dans des sites octaédriques. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe de 2,88 à 1,83 eV. La plage obtenue de la bande interdite indique que les matériaux $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ peuvent être utilisés dans différents domaines de recherche tels que la photocatalyse pour l'électrolyse de l'eau.
- ❖ L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de l'évolution de l'oxygène ; révèle que l'électrode avec 30% de teneur en fer $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ présente une électroactivité supérieure Ceci indique que l'oxyde $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ est parmi les séries étudiées le meilleur électrocatalyseur pour la réaction de dégagement d'oxygène, où la densité de courant de $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($i = 86,84 \text{ mA} / \text{cm}^2$) est ~ 27 fois supérieure à celle de NiAl_2O_4 ($i = 3,22 \text{ mA} / \text{cm}^2$) à $E = +0,8\text{V}$.
Après cent cycles, la stabilité de l'électrode dopée à 30% de fer est bien meilleure que celle non dopée. L'activité catalytique est améliorée avec ~ 5,65% pour $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ alors qu'elle est réduite avec ~ 34% pour NiAl_2O_4 .

Conclusion générale

- ❖ Ces résultats montrent clairement qu'il existe une relation étroite entre la teneur en fer et l'activité du catalyseur.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude pour d'autres applications de ces matériaux.

Résumé

Les oxydes $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$), de type spinelle ont été préparés par la méthode sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de nickel par le fer sur les propriétés de l'oxyde. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, Brunauer-Emmett-Teller, absorption optique et mesures électrochimiques, ont été utilisés pour caractériser la structure, la morphologie, les propriétés optiques et électrochimiques des échantillons. Les composés étudiés montrent une phase spinelle pure dans la gamme de température de calcination à (650-1000°C) et la solubilité du fer dans la structure $NiAl_2O_4$ était limitée de 50%. La bande interdite optique diminue avec l'augmentation de la substitution du fer de 2,88 à 1,83 eV. Les mesures électrochimiques indiquent que l'activité catalytique est fortement influencée par le dopage au fer. Les meilleures performances ont été atteintes avec l'électrode $Ni_{0.7}Fe_{0.3}Al_2O_4$.

Mots-clés : Oxydes spinelle, sol-gel, diffraction des rayons X, analyse thermique, absorption optique, propriétés électrochimiques.

Abstract

Spinel $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) oxides synthesized by sol-gel method were investigated. X-ray diffraction, thermogravimetric and differential thermal analysis, fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, Brunauer-Emmett-Teller analysis, optical absorption and electrochemical measurements, were used to characterize the structure, morphology, optical and electrochemical properties of the samples. The studied compounds show a single spinel phase and the solubility of iron in the $NiAl_2O_4$ structure was limited to 50%. The optical band gap decreases with increasing iron substitution from 2.88 to 1.83 eV. The electrochemical measurements indicate that the catalytic activity is strongly influenced by iron doping. The highest electrode performance is achieved with $Ni_{0.7}Fe_{0.3}Al_2O_4$.

Keywords : Spinel oxide , sol-gel , X-ray diffraction , thermal analysis , optical absorption , electrochemical properties.

ملخص :

الأكاسيد ($Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$) ($0 \leq x \leq 0.6$) من نوع السبيل، تم تحضيرهم بطريقة محلول-هلامي من أجل تحديد اثر استبدال النيكل بالحديد على خصائص هذا الأكسيد، الفحص بواسطة انعكاس الأشعة السينية، التحليل الحراري، التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء، المسح المجهر الإلكتروني، التحليل السطحي، الامتصاص البصري و دراسة السلوك الكهروكيميائية، استخدمت لوصف الهيكل، مورفولوجيا، و الخصائص البصرية و الكهروكيميائية للعينات. اظهرت المركبات التي تمت دراستها تكون الطور النقي السبيل في مجال (650-1000°C) و انحلال الحديد في $NiAl_2O_4$ بنسبة 50 بالمائة. الفجوة البصرية تتناقص مع زيادة الاستبدال بالحديد من 2.88 الى 1.83eV تشير القياسات الكهروكيميائية الى ان النشاط التحفيزي يتاثر بشدة مع زيادة تركيز الحديد. افضل اداء تم التوصل اليه مع الالكترود $Ni_{0.7} Fe_{0.3}Al_2O_4$.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد السبيل، طريقة محلول-هلامي، انعكاس الأشعة السينية، التحليل الحراري، الامتصاص البصري، الخصائص الكهروكيميائية.

