

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
Sciences de la Nature et de la vie
Département : sciences de la matière



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم : علوم المادة

Thèse de Doctorat LMD en Chimie

Option : Chimie moléculaire

Présentée par : Mr OMARI Elies

Intitulée

**Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes
polymétalliques $La Fe_{1-x}M_x O_3$ (M : Cu, Zn, Co)**

Soutenue le 06/04/2021 devant la Commission d'Examen :

M. DIBI Ammar	Prof.	Univ. Batna	Président
M. BARKAT Djamel	Prof.	Univ. Biskra	Directeur de Thèse
M. MARTINEZ-ARIAS Arturo	Prof.	Univ Autonome. (Madrid)	Co-directeur de thèse
Mme. ABDESSALEM Noura	MCA.	Univ. Biskra	Examineur
Mme. ABBA Malika	MCA.	Univ. Biskra	Examineur

Remerciements

Louanges à ALLAH le tout puissant

Au terme de ce travail il m'est agréable de remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation et notamment celles dont les noms ne figurent pas sur cette page.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au laboratoire pédagogique (Chimie -physique) du département de science de la matière, Laboratoire chimie moléculaire de l'Université Med Khider Biskra, laboratoire de chimie de l'institut de catalyse et pétrochimie (CSIC-Madrid).

L'encadrement scientifique de ce travail a été assuré par Mr **BARKAT Djamel**, Professeur à l'Université de Biskra . Je tiens vivement à lui exprimer ma profonde reconnaissance ainsi que ma gratitude pour sa patience, sa compréhension, ses qualités humaines et ses intérêts portés pour mon sujet de recherche. Ce fut un honneur de travailler avec vous. Mon grand respect.

Je remercie encore le Professeur **MARTINEZ-Arias Arturo** pour m'avoir accueilli au sein de son équipe à l'Institut de la Catalyse et Pétrochimie (ICP) et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour effectuer mon travail réalisé dans le cadre d'une bourse PNE pendant 10 mois.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr **DIBI Ammar** professeur à l'université de Batna pour m'avoir fait honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Mme **ABDESSALEM Noura**, Mme **ABBA Malika** maitres de conférences A à l'université de Biskra qui ont accepté d'évaluer le présent travail. J'ai été très sensible à l'honneur qu'ils m' ont fait en acceptant de juger cette thèse. Je tiens à leur exprimer mes respectueuses grâtes et considérations.

Je remercie tout le personnel du laboratoire pédagogique de chimie-Physique, de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition , pour mener à bien ce travail de recherche.

Enfin, je ne saurais oublier mes parents, mes frères et sœurs qui m'ont soutenu et supporté durant toutes ces années de thèse .

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents, à ma mère et mon père. Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long de ma vie.

À mon frère. À mes sœurs. À toute ma famille de près ou de loin.

À mes collègues

*À tous ceux qui me
connaissent À tous ceux
qui aiment la science Je
dédie ce modeste travail.*

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale	6
Références	10

Chapitre I : Etude Bibliographique

Etude Bibliographique	11
I.1 Généralités sur les oxydes mixte	11
I.2 Structure pérovskite	11
I.2.1 Introduction	11
I.2.2 La structure cristalline	12
I.2.3 Valence des cations A et B	13
I.2.4 Stabilité de la structure	13
I.3 Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels	14
I.4 Domaines d'applications des oxydes mixtes de type pérovskite	15
I.5 Pile à combustible	16
I.6 Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	18
I.7 Production d'hydrogène à partir du méthane	18
I.8 Les différentes voies de transformations du méthane.....	19
I.8.1 Oxydation Partielle du méthane	20
I.8.2 Le reformage à sec du méthane	20
I.9 Les catalyseurs de type pérovskite	21
I.9.1 La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO ₂	22

I.9.2 Désactivation par dépôt de carbone	22
Références	23

Chapitre II : Méthodes de préparation et techniques de caractérisation physicochimique et électrochimique des catalyseurs

II.1 Introduction	26
II.2 Méthodes de préparation des catalyseurs	27
II.2.1 La méthode céramique	27
II.2.2 Les méthodes de chimie douce	27
II.2.2.1 La méthode d'imprégnation	28
II.2.2.2 La méthode de co-précipitation	28
II.2.2.3 La méthode auto-Combustion	29
II.2.2.4 La méthode sol-gel	29
II.2.2.5 La méthode hydrothermale	31
II.2.2.5.1 Avantages de la méthode hydrothermale	32
II.2.2.5.2 Equipement utilisés	33
II.3 Techniques de caractérisations.....	33
II.3.1 Analyses Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrie	33
II.3.1.1 Principe	33
II.3.2 Diffraction des rayons X- Méthode des poudres	34
II.3.2.1 Détermination de la taille moyenne des cristallites	34
II.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	35

II.3.4 Analyse par microscopie électronique à balayage	36
II.3.5 Adsorption – Désorption d’azote	37
II.3.6 Réduction programmée en température (RTP –H ₂)	40
II.3.7 Spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (XPS)	40
II.3.8 Caractérisations électrochimiques	41
II.3.8.1 Matériel électrochimique	41
II.3.8.2 Procédures électrochimiques	43
A) Voltammétrie cyclique	43
B) Polarisation linéaire	44
C) Spéctroscopie d’impédance électrochimique	45
II.3.8.2.1 Conditions de mesures	47
Références	48

Chapitre III : Résultat et discussions

Partie I

III. Introduction	49
III.1 Préparation des oxydes LaFe _{1-x} Zn _{x/2} Cu _{x/2} O ₃	50
III.1.1 Synthèse des poudres	50
III.1.2 Préparation de l’électrode de travail	51
III.2 Caractérisation physico-chimique des oxydes LaFe _{1-x} Zn _{x/2} Cu _{x/2} O ₃	53
III.2.1 Analyse thermique (ATG/ATD)	53

III.2.2 Analyse par diffraction des rayons X	55
III.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge	57
III.2.4 Taille des cristallites de la pérovskite	58
III.2.5 Analyse microstructurale des oxydes	59
III.2.6 Etude électrochimique	61
III.2.6.1 Etude par voltammétrie cyclique	61
III.2.6.2 Effet du taux de dopant sur la densité de courant	62
III.2.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	64
III.2.6.4 Cinétique des courbes de polarisation	68

Partie II

III.3 Préparation des Solides $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$)	71
III.3.1 Synthèse des poudres par différentes Méthodes	71
III.4 Résultats et discussions	73
III.4.1 Etude de la formation de la structure par ATG	73
III.4.1.1 Analyse Thermique TG du précurseur LaFeO_3 à différentes méthodes ...	73
III.4.1.2 Analyse Thermique ATG des oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes méthodes	75
III.4.2 Etude structurale par diffraction des rayons X	77
III.4.2.1 Analyse radiocristallographie de l'oxyde LaFeO_3 à différentes méthodes.....	77
III.4.2.2 Analyse diffractions des rayons X des oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par différentes voies	78
III.4.3 Etude Texturale des oxydes LaFeO_3 par différentes méthodes	81
III.4.3.1 Mesure de surface spécifique et porosité	81
III.4.3.2 Etude Texturale des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ; (M: Co, Mn) par différentes méthodes	84

III.4.4 Etude de la réductibilité des catalyseur LaFeO_3 à différentes méthodes	87
III.4.5 Etude des propriétés catalytiques.....	89
III.4.5.1 Conditions opératoires des tests catalytiques	89
III.4.5.2 Résultats catalytiques	90
Références	91
Conclusion générale	96

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Depuis la révolution industrielle et en conséquence de l'accroissement exponentiel de la population mondiale, la demande énergétique se fait de plus en plus grande. Ainsi, la consommation de ressources fossiles telles que le gaz ou le pétrole est en augmentation constante depuis plusieurs décennies. Cependant, outre le prix croissant de ces ressources, leurs disponibilités se trouvent de plus en plus limitées. De plus, les moyens classiques de production de l'énergie (centrales thermiques au charbon, pétrole, gaz, ou même les centrales nucléaires) posent un problème écologique, soit de par les émissions de gaz à effets de serre, soit de par le retraitement des déchets, de plus en plus préoccupant. C'est dans ce contexte que la communauté scientifique concentre une grande partie de ses efforts vers la recherche de moyens alternatifs de production de l'énergie.

Plus particulièrement, l'hydrogène est fortement pressenti comme un candidat de choix pour devenir un des vecteurs d'énergie du futur. En effet, la combustion du dihydrogène ne produit aucun composé délétère pour la santé humaine ou pour l'environnement, seulement de la chaleur et de l'eau.

La nécessité de diversification des sources d'énergies, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs. Parmi les sources d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication de l'hydrogène. De nombreuses recherches sont donc menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane [1,2].

Une des solutions envisagées serait l'électrolyse de l'eau (ressource plus qu'abondante sur notre planète étant donné que 71% de sa surface en est couverte). L'électrolyse offre plusieurs avantages, notamment en termes de stockage. Il peut être ainsi utilisé par des électrolyseurs de type SOFC (solid oxide Electrolyseur Cell) afin d'être stocké sous forme

INTRODUCTION GENERALE

de l'hydrogène ainsi produit . De plus , l'énergie nécessaires à ce procédé d'électrolyse peut être diminuée en augmentant la température de fonctionnement de ces systèmes .

Depuis maintenant plus de trois décennies, les pérovskites de formule ABO_3 sont largement étudiées, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène. Les propriétés catalytiques des oxydes métalliques , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [3] . D'autre part la présence des défauts structuraux induits par la substitution pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.)

Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Pour les réactions d'oxydation, certaines formulations présentent des activités tout à fait comparables aux catalyseurs à base de métaux nobles. En reformage à sec du méthane, les catalyseurs pérovskites à base du nickel restent les plus actifs. Cependant, les problèmes majeurs rencontrés pour ces catalyseurs sont le phénomène de frittage de l'espèce active et le dépôt de carbone à la surface de la phase active. Celui ci empoisonne la surface du catalyseur et entraîne une perte de l'activité.

L'activité catalytique de ce type de matériaux dans les deux cas, peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé qui pourrait mener à la génération des défauts actifs favorisant l'activation des espèces de l'oxygène et qui pourrait être modifiée lors du changement de la température de calcination pendant la préparation [4]. D'autre part, ces matériaux peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et ioniques par ions oxydes O^{2-}). Ils ont une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisante [5] , d'où des applications potentielles pour la production du dihydrogène soit en tant que catalyseurs dans l'oxydation du méthane ou comme anodes dans l'électrolyse de l'eau pour l'hydrogène. Les oxydes conducteurs mixtes des ions O^{2-} et des électrons, trouvent ainsi des applications intéressantes dans des domaines technologiques variés en électrochimie et en catalyse.

Les oxydes pérovskite à base du métal de transition fer ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Il a été reporté que le fer tétravalent (Fe^{4+}) est le site actif pour la

INTRODUCTION GENERALE

réaction d'évolution d'oxygène utilisant comme anodes ces oxydes à base de fer [6-8]. La présence du fer à l'état d'oxydation (Fe^{4+}) par addition de cations divalents sur les sites B,

améliore le recouvrement entre les bandes de valence occupées 2p avec les bandes de conduction inoccupées 3d et donc augmente la conductivité. En plus l'ion (Fe^{4+}) dans la pérovskite a une configuration de spin élevé d^4 de $t_{2g}^3 e_g^1$ [9], c'est-à-dire le remplissage de l'orbitale e_g est proche de l'unité pour le site B. Ceci permet d'atteindre un équilibre entre l'adsorption des réactifs et la désorption des produits intermédiaires qui aide à améliorer l'activité électrochimique [10,11]. Les performances catalytiques de la réaction d'oxydation de méthane sont très médiocres et se désactivent facilement à cause du dépôt de carbone sur la surface active du catalyseur [12,13]. La formation de carbone en peut dépendre de nombreux facteurs, dont les principaux sont la nature et l'état du métal (dispersion, taille des particules métalliques, etc.) et la nature du support. Les catalyseurs à base de cobalt ont montré de bonnes performances à cause de l'activité élevée pour la destruction de la liaison C-C et une grande sélectivité à l'hydrogène [14-16]. Les lacunes d'oxygène favorisent l'élimination du dépôt de carbone [17].

Les effets de la substitution des cations A et B sur les propriétés physicochimiques (optique, électrique, électronique, magnétiques, catalytiques.....) des pérovskites ont été largement étudiés dans la littérature. Leur propriétés catalytiques, notamment sur la réaction d'évolution d'oxygène et l'oxydation d'hydrocarbures sont toujours d'actualité en raison de l'intérêt de ces catalyseurs dans le domaine industriel.

De ce point de vue, nous nous sommes intéressés dans ce présent travail à l'étude de l'influence de la substitution partielle dans les sites B dans la formulation de base $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Zn, Cu, Co, Mn) sur les propriétés rédox, catalytiques de divers pérovskite à base de lanthane et fer substitué par des cations divalents (cuivre, zinc, cobalt) sur la réaction d'évolution d'oxygène et l'oxydation du méthane. Les échantillons des oxydes mixtes de sont préparés par voie sol-gel et hydrothermale, à partir de précurseurs commerciaux en utilisant l'acide citrique comme complexant.

Le manuscrit se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite et d'autre propriétés

INTRODUCTION GENERALE

rédox, catalytique notamment pour l'application dans l'électrolyse de l'eau et l'oxydation du méthane

☑ Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales: méthodes de préparation de nos solides, les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques. Ainsi la description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques.

☑ Le troisième chapitre comporte deux parties :

La première partie a porté sur la caractérisation structurale, électro-catalytique des échantillons $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Zn ,Cu) ($0 \leq x \leq 0.3$) synthétisés par la méthode Sol-gel. Elle a été menée par analyse thermique (ATD-ATG), analyse structurale par des Rayons X (DRX) spectroscopie infrarouge, puis l'analyse morphologique par la microscopie à balayage électronique (MEB). Enfin, nous présenterons la caractérisation électrochimique des catalyseurs réalisée par différentes techniques tels que la voltammétrie cyclique, spectroscopie impédance électrochimique , courbes de polarisation Tafel .

La deuxième partie de mon travail est consacré à la préparation d'une série pérovskite massique $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Co, Mn) ($x= 0 ; 0.1$) par deux procédures sol-gel et hydrothermale . L'objectif est l'étude structurale , texturale de ces pérovskites solides , en utilisant différentes techniques telles que : (ATD- ATG), diffraction des Rayons X, mesures de surface spécifique (BET), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) suivies par des tests catalytiques pour la réaction d'oxydation du méthane (CH_4) .

Enfin , ce manuscrit se terminera par une conclusion regroupant les principaux résultats obtenus

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*; 91(1987)2682.
- [2] K. IKKOUR , Thèse de doctorat , Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base d'hexa-aluminates , Université Mouloud Mammeri , TIZI –OUZOU ,2013
- [3] D.Sellam , Thèse de doctorat , Conversion du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite , Université Mouloud Mammeri , TIZI –OUZOU, 2012
- [4] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [5] V. Cascos, L. Troncoso, J.A. Alonso, *Int J Hydrogen Energy* 40 (34) (2015) 11333
- [6] S.Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, *Nat Commun.*,6 (2015) 8249.
- [7] T.Takashima, K. Ishikawa, H. Irie, *Chem Commun* , 52(97) ,(2016) 14015.
- [8] T.Takashima, K. Ishikawa, H. Irie, *J Mater Sci Chem Eng.*, 5(4), (2017) 45
- [9] M. Takano, Y. Takeda, *Bull Inst Chem Res Kyoto Univ* 61(5) (1983) 406
- [10] J. Suntivich, K.J. May, H.A Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science*, 334 (2011) 1383.
- [11] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat Chem* 3(7) (2011) 546.
- [12] N. Meng, Y. C. L. Dennis and H. L. Michael, *Int. J. Hydrogen, Energy*, 32(2007) 3238.
- [13] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari, *Energy Fuels*, 19 (2005) 2098.
- [14] J. Llorca, N. Homs and R. P. de la Piscina, *J. Catal.* 227 (2004) 556.
- [15] J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P. R. de la Piscina, *J. Catal.*, 209 (2002) 306
- [16] H. Song, B. Mirkelamoglu and U. S. Ozkan, *Appl. Catal A.* 382 (2010) 58
- [17] E. Martono and M. J. Vohs, *J. Catal.*, 2012 (291) 79

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Etude bibliographique

I.1 Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites : oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition.**
- **Les spinelles : oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formes des cations A^{+2} et B^{+3} et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} .**
- **Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.**

I.2 Structure pérovskite

I.2.1 Introduction

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxydes.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

I.2.2 La structure cristalline

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CaTiO_3$. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres et réguliers ayant les ions oxygène pour sommet. Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités cuboctaédriques (Figure I.1). Pour $LaFeO_3$, dans un cas de figure idéal, les angles Fe-O-Fe seraient de 180° et le lanthane aurait 12 oxygènes premiers voisins à une distance de $\sqrt{2}/2 a$ (a représentant le paramètre de maille du cube idéal) [1].

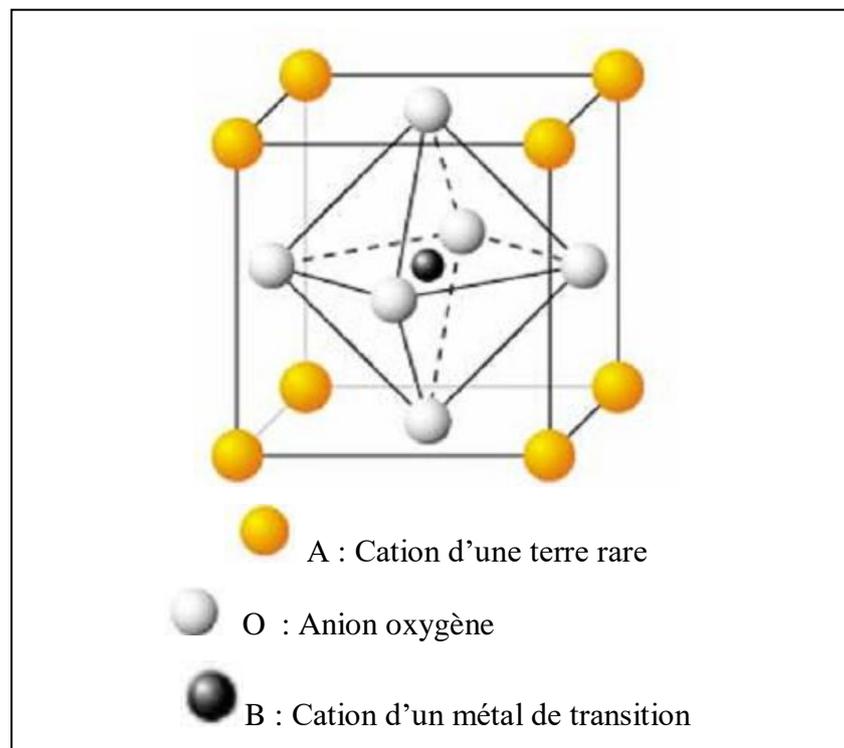


Figure I.1 :Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.3 Valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$, $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$, $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$.

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système.

I.2.4 Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A - r_O}{\sqrt{2}(r_B - r_O)}$$

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$

Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons $\langle A-O \rangle$ et $\langle B-O \rangle$ au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R3c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction [2].

Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pbnm). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

cation de transition B est alors en coordinence plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît.

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0.85 < t < 0.9$	orthorhombique
$0.9 < t < 1$	rhomboédrique
$t = 1$	cubique
$1 < t < 1.06$	hexagonale

I.3 Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [3]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel créé par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [4].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes :

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les atomes dont le cœur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un cœur en couches complètes (cœur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence.

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [5].

I.4 Domaines d'applications des oxydes mixtes de type pérovskite

Les pérovskites ont été largement étudiées durant ces dernières années, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Certains systèmes représentent une classe importante de matériaux céramiques du fait de leurs propriétés électroniques (di-, ferro-, piezo- ou pyro- électriques). Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [6, 7]. Par exemple, les poudres fines de pérovskite à base de nickel et / ou à base de cobalt ont un grand potentiel comme électrocatalyseur dans les piles alcalines [8], ou comme membranes perméables à l'oxygène [9]. Dans le domaine de catalyse hétérogène, qui est au centre de ce travail, les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [10 – 12], ou bien le reformage à sec du méthane [13, 14], l'oxydation du méthanol [15], mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [16]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NOx [17-19] ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COVs) [20].

Elles peuvent également être utilisées dans des réactions d'hydrogénation d'alcènes [21] ou d'hydrogénolyse d'alcanes [22]. Du fait de leurs propriétés en dépollution [23, 24], et plus généralement pour les réactions d'oxydation, certaines formulations ont été proposées comme remplaçants des catalyseurs à base de métaux nobles supportés [25]. L'étude des réactions d'oxydation sur ces solides a permis d'identifier différents mécanismes possibles, dépendamment de la molécule à oxyder. Ainsi, Voorhoeve et al [26] ont défini les termes de réaction suprafaçiale et intrafaçiale. Pour les réactions suprafaçiales, cas par exemple la

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

réaction d'oxydation de CO à basse température, le mécanisme d'oxydation procéderait entre la molécule à oxyder et de l'oxygène adsorbé en surface. Outre les réactions intrafaciales, comme dans la réaction de combustion du méthane à haute température, l'oxygène réactif serait de l'oxygène du réseau de la pérovskite. Ainsi, la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin devient un paramètre déterminant l'activité catalytique du solide [27].

I.5 Piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui permet la conversion de l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique. Contrairement aux générateurs électriques classiques convertissant l'énergie mécanique, obtenue par une production de chaleur réalisée par la combustion de ressources fossiles, en énergie électrique, une pile à combustible n'est pas limitée par le cycle de Carnot qui borne le rendement aux alentours de 30%.

Il existe différents types de pile à combustibles, classées selon la nature du transport ionique intervenant au sein de l'électrolyte et de la température de fonctionnement

Ces piles présentent de nombreux avantages du fait de leur température de fonctionnement élevée. Elles peuvent ainsi s'affranchir de catalyseurs coûteux tels que les métaux nobles grâce notamment à la conductivité des céramiques à ces températures. Un rendement théorique supérieur est également attendu comparé aux autres types de pile. En outre, elles présentent également la possibilité d'être alimentées non seulement en hydrogène mais aussi avec d'autres gaz comme le méthane et ou le monoxyde de carbone, et de ce fait nécessitent de l'hydrogène de moins bonne pureté que d'autres types de piles tels que les piles à membrane polymère échangeuse de protons par exemple.

Les piles à combustible ont un avantage majeur qui est leur modularité dans le sens où leur taille peut être ajustée facilement en fonction de l'application visée et des gammes de puissance nécessaires, le rendement électrique étant indépendant de la taille de la pile. Elles peuvent par conséquent être disposées en différents endroits avec un minimum d'encombrement. De plus, elles ne comportent pas de parties mobiles, leur fonctionnement se fait donc sans nuisances sonores. Enfin, les piles à combustible sont très peu ou pas polluantes (selon le combustible utilisé). L'un des problèmes de ces systèmes est leur durée de vie encore limitée, mais l'inconvénient majeur reste le coût. Quel que soit le type de pile, les matériaux utilisés sont onéreux. Les cœurs de pile des SOFC sont réalisés à partir de

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

matériaux céramiques qui ont aussi un coût élevé. Un des défis techniques et scientifiques à relever pour permettre le développement industriel de ces filières de conversion énergétique est d'abaisser significativement ces coûts.

Une pile à combustible de type SOFC se compose de 3 parties distinctes : La cathode , l'anode et l'électrolyte (Figure I.2).

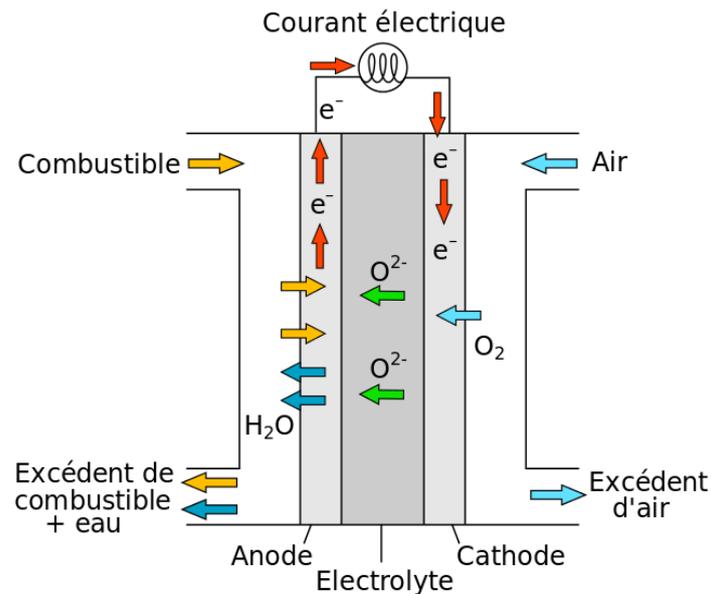
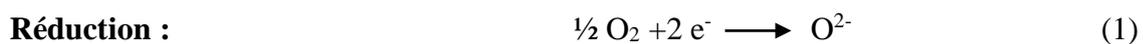


Figure I.2 Schéma de fonctionnement d'une SOFC

La cathode est le siège de la réduction du dioxygène contenu dans l'air , qui va se dissocier en ions O^{2-} (1) . Ces ions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode où ils sont oxydés par l'hydrogène donnant lieu à une production d'eau (2) . Ces réactions s'effectuent avec un échange d'électrons qui circulent de l'anode vers la cathode permettant ainsi la production d'un courant électrique . Cette production ne donne lieu à aucune émission gaz à effet de serre étant donné que le seul sous produit présent en fin de réaction se trouve être l'eau (3) .



CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'enthalpie de dissociation des molécules d'eau à 25 °C est de 285,84 kJ mol⁻¹. La réaction n'étant pas spontanée, un apport énergétique est nécessaire pour qu'elle ait lieu. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau les sources d'énergie sont l'électricité et la chaleur.

L'émergence du développement des sources d'énergies renouvelables offre une possibilité de couplage entre deux systèmes électrochimiques pour promouvoir la filière production d'hydrogène [28].

I.6 Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

La réaction globale d'électrolyse de l'eau peut avoir lieu dans différents systèmes. Le milieu électrolytique peut être alcalin ou acide et la réaction peut également avoir lieu à haute température. En fonction des conditions opératoires, les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu aux électrodes ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, quelles qu'elles soient, elles mènent aux mêmes produits de réaction. Toutefois, pour que ces réactions aient lieu, les matériaux composant les systèmes électrochimiques doivent être adéquats.

Actuellement, l'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé par l'industrie. La taille des modules d'électrolyse varie en fonction des besoins de production d'hydrogène [29]. Cette technologie utilise comme milieu électrolytique une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration variable en fonction des températures de fonctionnement, classiquement 25 % en masse de KOH pour une température de 80 °C.

Lors de son fonctionnement les ions hydroxydes (OH⁻) sont oxydés à l'anode pour produire de l'oxygène et de l'eau. L'eau va transiter à travers l'électrolyte et le diaphragme afin d'être réduite à la cathode pour donner de l'hydrogène et également des ions hydroxydes. Les matériaux les plus couramment utilisés sont des anodes composées de Nickel, Cobalt et Fer, des cathodes à base de Nickel et Platine supportés sur carbone et le diaphragme est constitué de monoxyde de Nickel [30]. De par l'utilisation de l'électrolyte alcalin, les matériaux d'électrodes doivent être résistants à la corrosion et garder leurs propriétés catalytiques dans le temps.

I.7 Production d'hydrogène à partir du méthane

Le gaz d'hydrogène (H₂), peut être obtenu à partir du méthane par différents procédés. L'oxydation partielle non catalytique, et le vaporeformage sont les plus couramment utilisés

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

sur le plan industriel. Par ailleurs, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique sont envisageables et très documentés dans la littérature. Il est à noter que le rapport H₂/CO a une influence considérable sur la suite du procédé et varie d'une manière importante en fonction des procédés mis en œuvre.

I.8 Les différentes voies de transformations du méthane

Le gaz naturel est utilisé principalement pour la combustion, mais également pour la production d'électricité et comme carburant automobile pour une faible part. En effet, la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. Ainsi, pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [31, 32] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [33, 34] et en formaldéhyde, les résultats sont encore très insuffisants. Les procédés industriels pour la production des cyanures d'hydrogène à partir du méthane et l'ammoniac (Degussa) ou l'ammoniac et l'oxygène (Andrusso) et par pyrolyse de l'éthylène sont par contre valables mais nécessitent des conditions de travail très sévères (température supérieure à 1027°C). Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse (H₂+CO) dont les différents procédés sont résumés dans le tableau I.3 [35]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec.

Procédé industriel	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C}$ (KJ/mol)	Applications industrielle
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$ (1)	206	Production de gaz de synthèse
Reformage à sec	$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2$ (2)	247	Production de gaz de synthèse
Oxydation partielle	$CH_4 + 1/2O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2$ (3)	-36	Production de gaz de synthèse

Tableau I.3 Différents procédés de valorisation du méthane en gaz de synthèse.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.8.1 Oxydation Partielle du méthane

La réaction d'oxydation partielle du méthane, traduite par l'équation (10), est exothermique ($\Delta H^{\circ}298K = -44$ KJ/mol). De plus, cette réaction est 13 fois plus rapide que le vaporeformage [36].



Cette réaction présente une bonne selectivité pour la production du gaz de synthèse de l'ordre (95% à 98% de CO à 777°C) [37] et un rapport H₂/CO proche de 2, favorable pour la production d'hydrocarbure par la synthèse de Fischer Tropsch. Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane (11), encore plus exothermique ($\Delta H^{\circ}298K = -811$ KJ/mol).



I.8.2 Le reformage à sec du méthane :

La réaction de reformage du méthane par CO₂, traduite par l'équation (12), est endothermique ($\Delta H^{\circ}298K = +247$ KJ/mol). Cette réaction est thermodynamiquement favorisée dans le domaine de température au-dessus de 640°C $\Delta G^{\circ}25^{\circ}\text{C} = +173$ kJ/mol et ($\Delta G_{800^{\circ}\text{C}} = -44$ kJ/mol).



Ce procédé trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation des deux gaz contribuant à l'effet de serre (CH₄ et CO₂) et satisfait les valeurs fixées par le protocole Kyoto pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre et en particulier le CO₂. Le protocole de Kyoto (adopté en 1997) prévoit une diminution des émissions de 8% entre 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990. Sur le plan industriel cette réaction trouve son intérêt grâce à son faible rapport H₂ /CO obtenu qui est de 1, souhaitable pour la synthèse de Fischer Tropsch. Ainsi, le reformage du méthane au CO₂ génère un gaz de synthèse (CO + H₂) utilisable dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [38, 39]. D'autre part, cette réaction permet l'utilisation de l'énergie solaire pour la production du gaz de synthèse CO/H₂ (procédé Sol-Chem et projet CLEA) [40-42]. De plus le gaz de synthèse, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction [43,44], mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, de nombreux travaux visent à modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO_2 . Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [45]

I.9 Les catalyseurs de type pérovskite

L'utilisation des précurseurs oxydes mixtes de types pérovskite, ABO_3 , dans la réaction de reformage à sec du méthane, peut résoudre les problèmes de cokage cités précédemment. Ces pérovskites sont non seulement stables, mais les propriétés réductibles du cation B, permettent d'obtenir, après réduction des particules métalliques bien dispersées et stables thermiquement [46-48]. Des études antérieures sur les pérovskites CaRuO_3 [49], LaCoO_3 [50] et LaNiO_3 [51] montrent que par un traitement réducteur, les métaux réduits (Ru, Co, Ni) restent dispersés sur une matrice composée de l'oxyde en position A. De même, il a été établi qu'une combinaison adéquate métal-support affecte fortement non seulement la résistance au cokage, mais aussi l'activité catalytique de ces systèmes. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Zhang et Verykios [52] et Eldöhelyi et al [53] sur les catalyseurs à base de métaux nobles Rh et Pd déposés sur différents supports. Wu et al [54] ont testé une série de pérovskite LaBO_3 (B = Co, Ni, Fe et Cr) pour la réaction de reformage à sec du méthane à 1073 K. Ils ont établi l'ordre d'activité suivant : $\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$. Des sélectivités élevées sont obtenues sur LaCoO_3 . Ce résultat est interprété par les propriétés réductrices du cobalt et du nickel initialement à la valence 3+ dans la structure de LaCoO_3 et LaNiO_3 . Après réduction, de faibles particules métalliques, Co^0 et Ni^0 déposées sur La_2O_3 sont obtenues. Par conséquent, la phase métallique est considérée comme étant le site actif. Batiot-Dupeyrat et al [55] ont également contribué au développement de l'utilisation de catalyseur pérovskite LaNiO_3 pour la réaction de reformage à sec du méthane. Ce dernier présente de bonnes performances catalytiques.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.9.1 La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO₂ :

La désactivation des catalyseurs est un problème majeur dans le processus industriel. Sur le plan économique la désactivation d'un catalyseur nécessite son remplacement par un autre catalyseur. Généralement, la désactivation des catalyseurs de reformage sec du méthane, est assimilée à la diminution de la surface active [56, 57]. Cette diminution peut être assimilée soit au frittage des particules métalliques soit à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur.

I.9.2 Désactivation par dépôt de carbone :

Le principal problème des catalyseurs de reformage du méthane par CO₂, est leur désactivation par dépôt de coke à la surface. La raison principale du dépôt de carbone, est assimilée à la décomposition du méthane [56] d'une part ; et à la réaction de Boudouard d'autre part, schématisées par les deux réactions suivantes respectivement [58- 60].



Le carbone déposé peut être éliminé par réaction entre ce carbone et la vapeur d'eau,) selon la réaction formée par la réaction inverse du gaz à l'eau (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O suivante :



La définition du carbone de surface (carbone, coke), formé lors du reformage des hydrocarbures, est reliée à l'origine de celui-ci. Le carbone désigne le produit de la disproportionnation du monoxyde de carbone (réaction de Boudouard), favorisé à faible température et à haute pression, ce type de carbone se vaporise à haute température. Alors que le coke (espèce carbonée hydrogénée) est défini comme étant le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs, favorisé à haute température et à faible pression.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Références

- [1] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 15(1985) 329.
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] Christain et HélèneNgô, *Introduction à la physique des semi conducteurs*, édition Dunod, Paris (1998) 65.
- [4] J.L. Teyssier, H Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs*, édition Dunod, Paris (1992) 45.
- [5] M.Brousseau, Masson, *Physique des solides propriétés électroniques*, Paris (1992) 81.
- [6] L. G. Tejuca, J.L.G. Fierro, *Adv. Catal*, 36 (1989) 237.
- [7] R.J.H. Voorhoeve, *Perovskite Oxidation–Reduction Catalysts*, in: J.J. Burton, R.L. Garten (Eds.), *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, (1977) 129.
- [8] S. Muller, K. Striebel, O. Haas, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1661.
- [9] U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Miaya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, A.C. Bose, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 74 (1995) 71
- [10] S. Ponce, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B*, 24 (2000) 193.
- [11] D. Ferri, L. Forni, *Appl. Catal, B: Env* 16 (1998) 119.
- [12] A. Slagtern, U. Olsbye, *Appl. Catal. A: Gen*, 110 (1994) 99.
- [13] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, *Mater. Letters*, 57 (2003) 4450.
- [14] H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, A. Kiennemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 741.
- [15] J. Choisnet, N. Adadzhieva, P. Stefanov, D. Kli surski; J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90 (1994) 1987.
- [16] S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Today*, 117 (2006) 543.
- [17] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. Env B*, 49 (2004) 147.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [18] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, Appl. Catal. A: Gen, 263 (2004) 227.
- [19] J.P. Dacquain, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B: Env, 91(2009) 596
- [20] H.G. Lintz, K. Wittstock, Catal. Today, 29 (1996) 457.
- [21] J.O. Pentuchi, M.A. Ulla, J.A. Marcos, E.A. Lombardo, J. Catal, 70 (1981) 536.
- [22] K. Ichimura, Y. Inoue, I. Yasumori, Bull. Chem. Soc. Jpn, 54 (1981) 1787.
- [23] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B: Env, 80 (2008) 5.
- [24] J. Faye, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, Top Catal, 52 (2009)1211.
- [25] W. F. Libby, Science, 171 (1971) 499.
- [26] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Jr. Remeika, L. E. Trimble, Ann. N. Y. Acad. Sei., 272 (1976) 3.
- [27] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, J. Catal, 98 (1986) 221.
- [28] L. Degiorgis, M. Santarelli, M. Cali, J. Power Sources, 2007;171; 237-246.
- [29] Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (Mémento de l'Hydrogène), Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, 2013.
- [30] Ø. Ulleberg, Int. J. Hydrogen Energy, 2003; 28; 21-33.
- [31] J.A. Labinger et K.C. Ott, J.Phys.Chem 91 (1987) 2682.
- [32] J.H. Lunsford, Angew. Chem, Int.Ed.Engl 34 (1995) 970.
- [33] H.D.Gesser, N.R.Hunter et C.B.Prakash; Chem. Rev 85(1985)235.
- [34] V.A.Durante, D.W.Walker, S.M Gussoet et J.E. Lyons, U.S Patent NO. 4, 918, 249, to Sun Refining and Marketing Comapany, (1990).
- [35] A.P.E. York, T. Xiao et M. L.H.Green, Topics in Catalysis, 22 (2003) 345.
- [36] W.J.M Vrmeiren, E.Blosma et P.A Jacobs, Catal. today, 13 (1992) 427.
- [37] J.B. Claridge, M.L.H.Green, S.Chi.Tsang, A.P.E.York, A.T. Aschcroft et P.D.Battle, Catal.Lett, 22 (1993) 299.
- [38] D.Dissanayake, M.P.Rosynek, K.C.C khsras et J.H Lnsford, J. Catal 132 (1991)117
- [39] R. Sheldon, Cemicels form synthesis gas, D. Reidel publishing company, Dordresht (1983).
- [40] T.A. Chub, Sol. Energy 24 (1980) 341.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [41] T.A .Chub , J.H.Mc Cray , G.E.Mc Cray , J.J.Nemecek , D.E. Simmons , Proc . Meet .Am .Sect .Int. Sol. Engng.,Soc 4 (1981) 166
- [42] J.H.Mc Cray , G.E.Mc Cray , T.A .Chub , J.J.Nemecek , D.E. Simmons , Sol.Enegy.29 (1982) 141.
- [43] M.LH.Green , P.D.F. Vernon , A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft , Catal.Today , 13 (1992) 417.
- [44] P.D.F. Vernon , M.LH.Green , Cheetham et A.T. Ashcroft , Catal.Lett , 13 (1992) 417.
- [45] V.R. Choudhary , V.H .Rane et A.M.Rajput , Catal. Lett. , 22 (1993) 289.
- [46] J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds), Properties and Applications of Perovskite- Type Oxides, Marcel Dekker, New York, (1992).
- [47] E. Pietri, A. Barrios, M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq, L. Gingembre, Stud. Surf. Sci. Catal, 30 (2000) 3657.
- [48] E. Pietri, A. Barrios, O. Gonzalez, M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq, L. Gingembre, Stud. Surf. Sci. Catal, 136 (2001) 381.
- [49] A. Reller, G. Davoodabady, A. Portmann, H.R. Oswald, Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy, Budapest, (1984).
- [50] M. Crespín, W. K. Hall, J. Catal, 69 (1981) 359.
- [51] V.R. Choudary, B.S. Uphade, A.A. Belhekar, J. Catal, 163 (1996) 312.
- [52] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Appl. Catal. A, 138 (1996) 109–133.
- [53] A. Eldöhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, Appl. Catal. A: Gen, 108 (1994) 205.
- [54] Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn, 71 (1998) 563.
- [55] C. Batiot-Dupeyrat, G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.-M. Tatibouet. Catal. Today 107–108 (2005) 474.
- [56] P. K. Gallagher, D. W. Jr. Johnson, F. Schrey, Mater. Res. Bull, 9 (1974) 1345.
- [57] Z.-X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu. J. Hazard. Mater, 177 (2010) 554.
- [58] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, Appl. Catal A, 255 (2003) 45.
- [59] J. L. G. Fierro, M. A. Pena, L. G. Tejuca, J. Mater. Sci., 23 (1988) 1018.
- [60] L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, Acta Chim. Acad. Sei. Hung, 106 (1981) 217.

CHAPITRE II

METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

II.1 Introduction

Le présent chapitre vise à exposer l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des catalyseurs étudiés. De plus, les techniques de caractérisations sont également décrites, avec d'abord une présentation théorique puis le détail des conditions utilisées lors de l'analyse des catalyseurs.

L'objectif de notre étude est de développer des catalyseurs actifs remplissant les critères définis dans le premier chapitre. Les catalyseurs à base de lanthane et de fer substitués par différents métaux de transitions $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Zn, Cu, Co, Mn) ont été choisis pour leur grande stabilité et leur résistance à haute température. Afin d'optimiser la méthode de préparation, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que l'effet de dopage et la nature du cation B sur la formation de la structure Lanthanite Ferrite et la réductibilité du catalyseur obtenu. L'influence de ces différents paramètres sur l'activité électrocatalytique et catalytique dans la réaction d'évolution d'oxygène et reformage à sec du méthane sera étudiée ensuite dans le chapitre III. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de nos catalyseurs nous les avons caractérisés par mesures de diffraction des rayons X (DRX), Analyse ATD-ATG, spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie d'impédance (EIS), BET, thermoréduction programmée (TPR), spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

II .2 Méthodes de préparation des catalyseurs

II.2.1 La méthode céramique.

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [1] du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer une quantité stoechiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

II.2.2 Les méthodes de chimie douce.

Diverses modifications de la technique céramique ont été employées pour surmonter certaines de ces limites. L'une d'elles se rapporte à une diminution de la longueur de trajet de diffusion. En utilisant la méthode de chimie douce et d'autres techniques, il est possible de réduire la taille des particules à quelques centaines d'angström et effectuer ainsi un mélange intime des réactifs.

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseurs à décomposer
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Les procédés les plus courants sont la synthèse sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la synthèse par décomposition d'hydroxydes et la synthèse hydrothermale. Plusieurs auteurs ont publié des études sur les diverses méthodes chimiques pour la production de céramiques. Ces méthodes, contrairement à celles qui utilisent le mélange mécanique, facilitent le mélange intime des précurseurs d'oxyde métallique au niveau moléculaire aboutissant aux matériaux précurseurs homogènes.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

Afin d'obtenir des céramiques nanométriques à température relativement basse, diverses techniques de synthèse chimique des nanoparticules avec une morphologie appropriée ont été proposées et développées au cours des dernières décennies. Habituellement, les techniques commencent à partir de la préparation d'une solution de précurseur, dans laquelle les ions sont bien mélangés à l'échelle moléculaire. Des combinaisons de précurseurs solides sont ensuite formées soit par co-précipitation [2], soit par traitement hydrothermique [3,4], procédé sol-gel [5,6]. Les précurseurs sont chauffés pour provoquer une réaction chimique et une décomposition pour produire la phase d'oxyde souhaité à composants multiples. La nature de l'oxyde et en particulier, sa morphologie dépendra essentiellement de la morphologie à l'état solide en développement au cours du processus entier de synthèse. Un autre groupe de techniques de synthèse vise à former un seul intermédiaire solide amorphe qui est homogène à l'échelle atomique, directement à partir du précurseur liquide. Les chercheurs ont modifié ces méthodes dans les aspects de la chimie de la réaction et de contrôle de processus ou en bénéficiant les avantages des uns et des autres. Toutefois, les méthodes énumérées ci-dessus sont les plus couramment utilisés.

II.2.2.1 La méthode d'imprégnation.

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

II.2.2.2 La méthode de co-précipitation.

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stoechiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [7], l'acide oxalique [8] ou encore l'ammoniaque [9]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé, est le précurseur du

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

catalyseur. Ce dernier, après calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active. Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.2.2.3 La méthode auto-Combustion

Cette méthode utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de pérovskite [10]. Un mélange des nitrates métalliques voulus est utilisé comme oxydants et l'urée ou l'acide citrique sont souvent utilisés comme combustible. L'ajout de glycine comme combustible est aussi utilisée dans la synthèse par auto-combustion pour obtenir des céramiques. Après séchage et calcination à 500 °C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m²g⁻¹. Les propriétés physiques des composés ont été comparées à celles de solides similaires obtenus par d'autres méthodes (céramique, coprécipitation et séchage à froid). Seule la méthode de séchage à froid permet d'obtenir des surfaces spécifiques similaires. Selon le rapport combustible / précurseur, des surfaces spécifiques pouvant atteindre 20 m²g⁻¹ [11,12] peuvent être obtenues. L'ajout d'un sel, NaCl, KCl... permet de diminuer aussi bien la taille des agglomérats formés lors de la combustion que la taille moyenne des cristallites obtenues [13]. Les cristaux obtenus présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm, et des surfaces spécifiques élevées (> 15 m² g⁻¹).

II.2.2.4 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 . 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 (-C_nH_{2n+1}) ou des nitrates [14].

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont :

1. la nature du métal (coordinence, charge)
2. la nature du solvant
3. la nature de l'atmosphère réactionnelle
4. la température de réaction
5. le temps de réaction.

La méthode sol-gel a émergé pour devenir un moyen important de préparation d'oxydes inorganiques ces dernières années. C'est une méthode chimique humide et un processus se déroulant en plusieurs étapes, impliquant à la fois des processus chimiques et physiques, telles que l'hydrolyse, la polymérisation, le séchage et la densification. Le nom « sol-gel » est donné au processus en raison de l'augmentation caractéristique (distinctive) de la viscosité qui survient à un moment donné dans la séquence des étapes. Une augmentation soudaine de la viscosité est la caractéristique commune au procédé sol-gel, indiquant le début de la formation du gel. Dans le procédé sol-gel, la synthèse des oxydes inorganiques est réalisée à partir de précurseurs inorganiques ou organométalliques (généralement les alcoolates métalliques). Les caractéristiques importantes des techniques sol-gel par rapport à la méthode céramique traditionnelle sont une meilleure homogénéité, une haute pureté, une basse température de traitement, une distribution de phase plus uniforme dans les systèmes multi-composants, une meilleure taille et contrôle morphologique, la possibilité de préparer de nouveaux matériaux cristallins et non cristallins. La méthode sol-gel est largement utilisée dans la technologie de la céramique. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit : Hydrolyse. Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction de polymérisation. Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où H_2O et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

Gélification : Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel.

Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.

Séchage : Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à 200°C), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

Déshydratation : Cette étape est effectuée entre 400 et 800°C pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.

La densification : Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Les diverses étapes de la technique sol-gel décrit ci-dessus peuvent être ou non strictement suivies dans la pratique. Ainsi, de nombreux oxydes métalliques complexes sont préparés par une version modifiée de la voie sol-gel sans réellement préparer les alcoolates métalliques. Par exemple, une solution de sel de métal de transition est convertie en un gel par l'addition d'un réactif organique approprié. Dans le cas de cuprate supraconducteurs, une proportion équimolaire d'acide citrique est ajoutée à la solution des nitrates des métaux, suivie de l'éthylènediamine jusqu'à ce que la solution atteigne un pH de 6-6,5. Le sol bleu est concentré pour obtenir le gel. Le xérogel est obtenu par chauffage à environ 150°C. Le xérogel est décomposé à une température appropriée pour obtenir le cuprate.

Pour le travail présent nous avons décidé d'utiliser cette méthode pour la préparation de nos solides catalytiques .

II.2.2.5 La méthode hydrothermale

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie.

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au delà de sa température d'ébullition [15], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [16]. Jusqu'à ces derniers années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de synthèse hydrothermale». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales".

II.2.2.5.1 Avantages de la méthode hydrothermale

La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées, permet la formation de liaisons iono-covalentes fortes menant à des phases denses et thermodynamiquement stables. La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [17].

Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales. La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés. L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

II.2.2.5.2 Equipements utilisés :

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves. Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant. La fermeture est l'élément le plus important de l'autoclave. Beaucoup de designs ont été développés, le plus célèbre étant l'autoclave de Bridgman [18].

II.3 . Techniques de caractérisations

II.3.1 Analyses Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrique

Une part importante du travail présenté dans ce mémoire s'appuie sur des analyses thermiques (analyses thermogravimétriques). Elles ont permis d'une part de définir et d'analyser les phénomènes se déroulant aux différentes températures imposées dans le procédé afin de proposer un mécanisme réactionnel mis en jeu dans le lit fluidisé et dans le calcinateur, et d'autre part d'étudier la cinétique de la réaction se déroulant dans le calcinateur.

II.3.1.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température ou en fonction du temps, sous atmosphère contrôlée (air, N₂). Cette variation est une perte de masse dans le cas d'une décomposition ou une déshydratation, elle est un gain de masse dans le cas d'une oxydation ou une adsorption et elle est nulle dans le cas d'une fusion ou une cristallisation. L'ATG est souvent couplée avec l'analyse thermique différentielle (ATD) qui consiste à suivre la différence de température existant entre l'échantillon et un échantillon de référence (matériau inerte thermiquement). Toute transformation (telles que la fusion, la cristallisation, la décomposition ou la déshydratation) qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. L'enregistrement de cette différence permet de caractériser les transformations endothermiques et exothermiques d'un matériau.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

Les mesures d'analyses thermiques différentielles et l'analyse thermogravimétrique ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Seteram Labsysevo.

II.3.2 . Diffraction des rayons X- Méthode des poudres

La diffraction des rayons X par des échantillons poly-cristallins 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.

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 (fichier 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 a été utilisé.

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 $K\beta$ de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) . La tension est fixée à 40KV et le courant à 40mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano.

II.3.2.1 Détermination de la taille moyenne des cristallites

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

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

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

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 [19] :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

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

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

β : est la largeur à mi-hauteur en radian

II.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption, par un échantillon, de radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités de structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

Tonnes par cm^2 (10 Kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13mm 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-Perkin Elmer, dont l'étendue est située entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1mg d'échantillon et de 200mg de KBr ont été employés).

II.3.4 Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la rédaction des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le microscope est de marque VEGA 3 TESCAN et présente une résolution maximale de 100nm.

Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteur, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est due au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

II.3.5 Adsorption – désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse méthode BJH et le volume poreux. Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

II.3.5.1 . Principe

a. Mesure de la surface spécifique

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit -196°C . La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0,2$). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller).

$$\frac{1}{W \cdot (P/P_0 - 1)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

avec

W : masse adsorbée

W_m : masse adsorbée d'une monocouche

P : pression de l'adsorbat

P₀ : pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C : constante BET., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

Les valeurs de W_m et C , déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote en général $16,2 \text{ \AA}^2$) permettent de calculer la surface développée par l'échantillon.

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore

avec :

$$\ln (P/P_0) = (- f.V_m.Y) / ((r_p-t).R.T)$$

f : facteur propre à la forme des pores ($f = 2$ pour un pore cylindrique)

V_m : volume molaire de l'azote liquide ($V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Y : tension superficielle de l'azote liquide ($Y = 8,88.10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

r_p : rayon du ménisque t , épaisseur de la monocouche adsorbée

R : constante des gaz parfaits T , température absolue en K

b. Interprétation des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est un bon révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la classification de l'IUPAC [20]. L'isotherme d'adsorption de type I (Figure II.1) est obtenue avec des adsorbants purement microporeux qui se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille des pores est faible.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

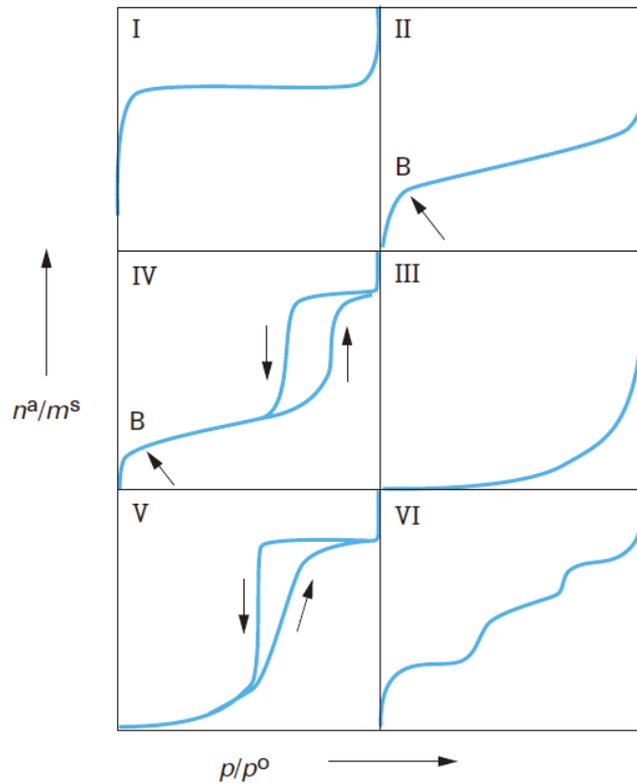


Figure II.1 Classification des isothermes d'adsorption physiques donnée par l'IUPAC .

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de type IV présente une allure similaire à celle de type II pour les basses pressions relatives. Néanmoins, pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants méso-poreux dans lesquels se produit une condensation capillaire dans les méso-pores aux hautes valeurs de P/P_0 . La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les méso-pores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption. Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. L'inversion de courbure au départ de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction adsorbant / adsorbant faible. Ce type d'isotherme est par exemple observé dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée uniquement dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement

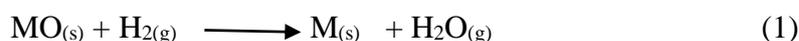
CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres (c'est le cas pour certains carbones).

II.3.6 Réduction programmée en température (RTP –H₂)

La technique de réduction en température programmée par hydrogène (TPR) permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et donc, d'accéder à deux informations: d'une part, la quantité d'hydrogène consommé qui est liée à la quantité d'espèces réductibles oxydes) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

La force de réductibilité de chaque oxyde est quantifiable via l'équation de réaction suivante (1) où M est un métal :



L'analyse TPR est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics Autochem II 2920 équipé, d'un spectromètre de masse et d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. Les courants ioniques pour les masses 18 (H₂O), 28 (N₂), 32 (O₂) et 44 (CO₂) sont également enregistrés sur un spectromètre de masse, pour détecter les fuites et la possible saturation du piège à eau. Une masse de catalyseur (~ 50 mg) est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U. Avant la réduction, le catalyseur est prétraité pendant une heure à sa température de calcination (600°C) sous oxygène (30mL/min), avec une rampe de température de 10°C/min. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'analyse TPR est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C rampe = 5°C/min), sous un flux contenant 1% d'hydrogène dans l'argon (30 mL/ min). Un piège à eau est placé juste avant le TCD afin de piéger l'eau formée pendant l'analyse.

II.3.7 Spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X est une technique permettant la description de la surface des matériaux, sur une profondeur allant de 3 à 10 nm [21]. Le spectre de détection est assez large et tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement de photons X qui ionise les atomes de surface par effet photoélectrique. Une partie de l'énergie du rayonnement est alors perdue dans la rupture de la liaison (énergie de liaison E_L) et le reste

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

est cédé à l'électron arraché sous forme d'énergie cinétique (E_C). C'est cette énergie cinétique qui est enregistrée .

Si l'on considère que l'énergie du rayon incident est $h\nu$, il est alors possible de déterminer l'énergie de liaison selon la relation (2) :

$$h\nu = E_C + E_L \quad (2)$$

Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome considéré mais également de son degré d'oxydation , du type de liaison dans lequel il est engagé , sa stoechiométrie ou encore sa concentration . Ainsi , en traçant le nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie de liaison il est tout à fait possible de remonter aux informations de surface de l'échantillon .

Les mesures de Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayon X ont été réalisées pour connaître la nature des phases présente dans nos catalyseurs synthétisés , ainsi que leur abondance relatives , en s'appuyant sur l'état d'oxydation de chaque espèce . Les catalyseurs sulfurés ex-situ sont introduits en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter le ré-oxxydation de la phase soufrée . les échantillons broyés sont collés sur un adhésif en indium scotché au porte échantillon . Celui - ci est ensuite transféré dans la chambre d'introduction du spectromètre dans laquelle règne un vide de 10^{-7} Torr . De là , l'échantillon passe dans la chambre d'analyse où le vide est intensifié à 10^{-9} Torr .

II.3.9 Caractérisations électrochimiques

II.3.9.1 Matériel électrochimique

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. Le schéma de la cellule est présenté Figure II.2.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

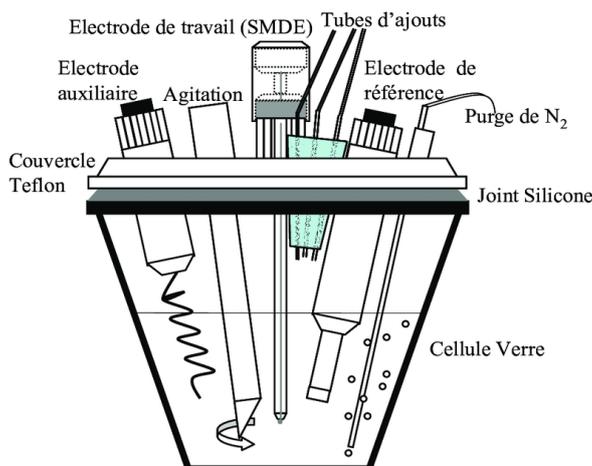


Figure II.2 Schéma de la cellule d'électrochimie à trois électrodes et des différents éléments la composant.

Le corps de la cellule électrochimique est composé de différents rodages qui permettent d'insérer tous les éléments nécessaires aux mesures. Les éléments composant la cellule sont les suivants :

- l'électrode de travail, composée d'une plaque en or sur laquelle sont déposés les matériaux catalytiques (après élaboration d'une encre).
- une contre-électrode en platine vitreux de grande surface, nettement supérieure à celle de l'électrode de travail.
- une électrode de référence (électrode Hg/HgO) saturé en KOH. Celle-ci est préparée avant chaque mesure avec le milieu électrolytique support.
- un pont de Luggin, celui-ci permet la connexion entre le corps de la cellule et l'électrode de référence et permet d'éviter les contaminations de la référence.
- élément en verre permettant l'insertion de gaz (Azote (Qualité U, Air Liquide)) pour désoxygéner le milieu électrolytique et permettre les mesures sous atmosphère inerte.
- le bulleur permet de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.
- double corps permettant de thermostatier la cellule par le passage d'un fluide caloporteur à l'aide d'un bain thermostaté programmable.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

II.3.9.2 Procédures électrochimiques

Pour l'ensemble des mesures réalisées dans ce travail, des procédures électrochimiques ont été élaborées à partir de différentes méthodes d'analyses électrochimiques qui seront présentées par la suite. Toujours afin de pouvoir comparer les résultats, les procédures sont restées les mêmes pour l'ensemble des catalyseurs. Pour chaque procédure, un dépôt catalytique a été réalisé.

II.3.9.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à vitesse de variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique qui permet de caractériser les phénomènes ayant lieu à l'interface électrocatalyseur/électrolyte sous l'effet d'un potentiel électrique. Les courants de réponse des matériaux catalytiques sont enregistrés lors de l'application d'une variation linéaire de potentiel entre deux valeurs limites de potentiel dans le domaine de stabilité du catalyseur et de l'électrolyte (entre le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau). Le potentiel d'électrode varie ainsi linéairement à une vitesse constante entre deux bornes (potentiel inférieur (E_{inf}) et le potentiel supérieur (E_{sup}) de façon triangulaire. Le résultat ainsi obtenu est un voltammogramme qui dépend de nombreux paramètres tels que le milieu électrolytique et les bornes E_{inf} et E_{sup} pour un même matériau. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Les courants de réponse sont mesurés entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE). Pour éviter toute perturbation du courant résultant la contre-électrode doit avoir une surface plus grande que celle de l'électrode de travail. C'est la raison pour laquelle une électrode en carbone vitreux de très grande surface a été utilisée. Sur un voltammogramme, différents phénomènes peuvent être observés. Le courant total mesuré est la somme des contributions non-faradiques (ou capacitives) induites par la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et des courants faradiques induits par des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'électrode. Les réactions électrochimiques de type oxydation ou réduction sont distinguables sur le voltammogramme. Par convention, les évolutions de courants positifs (anodiques) sont caractéristiques d'une réaction d'oxydation et les courants négatifs résultent de réactions de réduction. Ces

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

réactions sont caractéristiques du matériau et ont lieu à la surface de l'électrode de travail. Cette technique d'analyse permet aussi d'évaluer les capacités par intégration des courants capacitifs et les charges du matériau électrocatalytique par intégration du courant total. Lors des travaux présentés dans ce manuscrit, cette technique a été utilisée pour obtenir les voltammogrammes caractéristiques des différents matériaux élaborés. Les potentiels inférieur et supérieur imposés étaient respectivement de 0.0 et 0.7 V vs Hg/HgO. Différentes vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées. Ces mesures ont permis de déterminer les phénomènes ayant lieu à l'interface couche catalytique/électrolyte.

II.3.9.2.2 Polarisation linéaire

Les mesures de polarisation linéaire ont été réalisées selon le même principe de voltammétrie cyclique lors des études en cellule électrochimique à trois électrodes. Le potentiel est imposé à l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Par contre, le domaine de potentiel analysé ne reste pas uniquement le domaine de stabilité de l'électrolyte. Ainsi dans le cas de la réaction de dégagement de l'oxygène, la borne supérieure de potentiel imposée (E_{sup}) doit être plus élevée pour observer la réaction. Généralement, le potentiel choisi est supérieur à 0.7 V vs Hg/HgO, du fait de la cinétique lente de cette réaction due au phénomène de surtension. Lorsque qu'une réaction faradique non limitée par l'apport des réactifs a lieu les courants de réponse s'élèvent brutalement et atteignent de très grandes valeurs. On parle de mur d'oxydation. Cela est observé pour le dégagement de l'oxygène par oxydation électrochimique de l'eau. De faibles vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées ($v < 10 \text{ mV s}^{-1}$) pour observer distinctement le potentiel de décomposition de H_2O en O_2 . Ces mesures de polarisation permettent également de déterminer des paramètres cinétiques de la réaction à partir des droites de Tafel. Ainsi la détermination de la densité de courant d'échange de la réaction et l'étape limitante dans le mécanisme réactionnel via le calcul des pentes de Tafel a été réalisée comme indiquée sur le schéma Figure II.3 . Lors des travaux ici rapportés, une procédure a été élaborée pour évaluer les phénomènes de surtensions et les paramètres cinétiques de la réaction de dégagement de l'oxygène pour chaque catalyseur. Les mesures ont été réalisées entre le potentiel d'abandon de l'électrode de travail dans le milieu électrolytique et 0.7 V vs Hg/HgO à 0.2 mVs^{-1} . Cette limite supérieure de potentiel a été choisie dans le but d'éviter

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

toutes les perturbations dues à la formation des bulles d'oxygène et les décrochements de catalyseurs qu'elles peuvent occasionner.

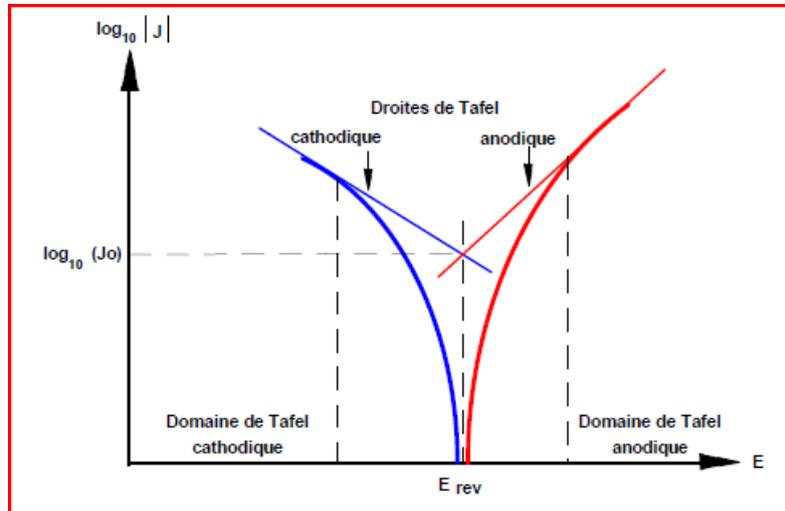


Figure II.3 Représentation schématique d'une droite de Tafel permettant la détermination de la densité de courant d'échange et de la pente de Tafel

II.3.9.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser les phénomènes évoluant au sein de la couche catalytique et à l'interface électrode/électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation au système électrochimique afin d'établir un circuit équivalent électrique modélisant l'interface. Cette mesure se fait pour un potentiel donné et le circuit électrique équivalent diffère selon la gamme de potentiel et des réactions mises en jeu. Généralement dans une cellule à trois électrodes, les mesures sont réalisées par l'application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude, c'est-à-dire quelques millivolts (5 mV afin de rester dans un domaine de linéarité) autour d'une tension d'équilibre. La réponse en courant est elle aussi sinusoïdale comme indiquée sur le schéma Figure II.4 .

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

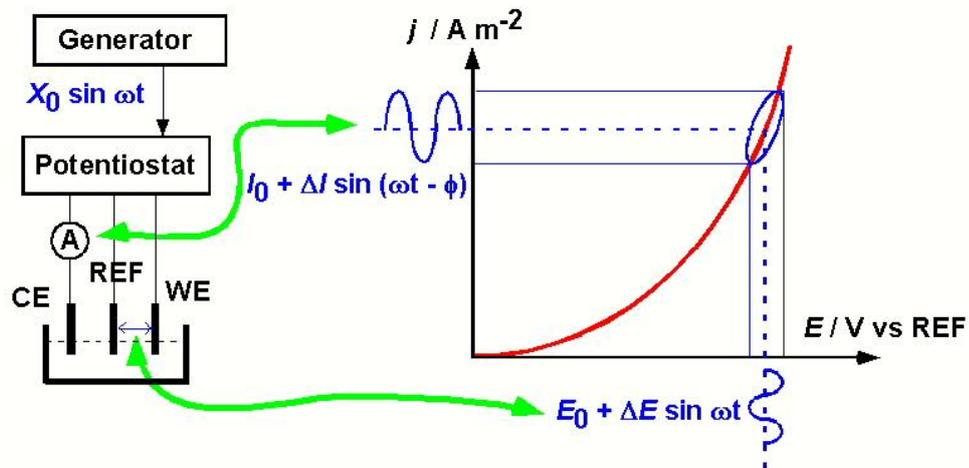


Figure II.4 Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique .

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées à un potentiel donné pour une amplitude donnée mais la fréquence appliquée change lors de la mesure généralement sur une gamme allant du kHz au mHz. Pour les études effectuées lors de ce travail, l'amplitude imposée est de 10 mV et les fréquences sont comprises entre 0.01Hz et 10^4 Hz, soient 50 ou 100 fréquences réparties uniformément de façon logarithmique sur cette gamme ont été appliquées. Des études ont été réalisées pour des potentiels dans la zone de dégagement de l'oxygène (de 0.6 à 0.7 V vs Hg/HgO (0.098 V versus SHE).

Pour chacune des mesures, trois types de graphiques peuvent être tracés pour représenter les résultats expérimentaux d'impédance :

- le diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle
- le premier diagramme de Bode représentant le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique
- le second diagramme de Bode représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel ϕ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique Ces graphiques permettent à l'aide de logiciel (Z simple) d'établir un circuit équivalent électrique au travers d'ajustements des résultats expérimentaux. Ceux-ci ont ainsi été réalisés sur le principe de la méthode ZPlots complex non liner least square fitting. Les composants utilisés, leurs branchements (série ou parallèle) sont caractéristiques des phénomènes physiques

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS

particuliers tels que la formation d'une double couche ou une réaction de transfert électronique. Les modèles sont optimisés afin de converger le plus possible vers les résultats expérimentaux et permettre une compréhension du système au travers des éléments composant le circuit. Toutefois, il est nécessaire de faire le cheminement inverse qui est de proposer un circuit en fonction des connaissances du système pour observer une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

II.3.9.3 Conditions de mesures

Tout d'abord, les électrodes ont été préparées de la même façon que pour les mesures électrochimiques classiques. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat Parstat 4000 équipé du logiciel Versa studio. Les voltamogrammes caractéristiques d'électrode sont tout d'abords enregistrés en milieu KOH (1 M) saturé en oxygène. Puis, les mesures d'impédance sont réalisées dans la gamme de fréquence 0.1 Hz – 10 KHz, en fonction du potentiel appliqué, dans le domaine s'étendant entre 0 à 0.7 V/Hg/HgO, par pas de 25 mV en appliquant une amplitude du signal alternatif de 10 mV. Les mesures d'impédance ont été réalisées pour l'étude de la réaction d'évolution d'oxygène. Les mesures d'impédance sont réalisées dans la même gamme de fréquence que précédemment, en fonction des potentiels appliqués.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHMIQUE DES CATALYSEURS

Références

- [1] C. D. Chandler, C. Roger et J. M. Hampden-Smith; Chem. Rev., 93(1993)1205.
- [2] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego et M. Saba ; Catal. Today, 75 (2002) 103
- [3] A.J Perrota , Mater.Res. Innovat, 33(1998) 2.
- [4] Y.C. Zhang , R. Xing , X.Y. Hu J. Cryst.growth, 273 (2004) 280.
- [5] E. F. Vansant, P. Van Der Voort et K. C. Vrancken ; Stud Surf Sci Catal , 93 (1995) 553, Elsevier Science .
- [6] J. C. Bernier ; Powd. Met. Int., 18 (1986) 164.
- [7] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schnetter ; J. Catal., 21 (1977) 277
- [8] P. K. Gallaher et D. W. Johnson ; Thermochim. Acta, 4 (1972) 283.
- [9] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi ; Appl. Catal. A., 279 (2005) 59.
- [10] L. Wachowski, Surf. Coat. Technol, 29 (1986) 303.
- [11] D. A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, Mater. Res. Bull, 31 (1996) 1243.
- [12] Z.-X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu. J. Hazard. Mater, 177 (2010) 554.
- [13] W. Chen, J. Hong, Y. Li, J. All. Comp, 484 (2009) 846.
- [14] S. Makhloufi , Thèse de doctorat , Université Biskra (2016)
- [15] G. Demazeau, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série IIC, (1999) 685–692
- [16] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka .Ann, Chem. Sci Mat. 27 (2002) 15.
- [17] A. Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, (1985) 1026 – 1040 .
- [18] H. Bouchareb , Mémoire de magistère , Université Mentouri Constantine (2010).
- [19] B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffractions”, Addition Wesley, Reading,MA, 1978.
- [20] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Appl. Chem, 57 (1985) 603
- [21] N.H Turner , J.A Schreifels ,Anal.Chem. 66 (1994), 163.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, introduit ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate). Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique. La méthode sol-gel a été retenue.

Les oxydes pérovskite ont une stabilité chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, une grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrode de fours, etc.).

Ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des oxydes de type pérovskites. Dans une première partie nous avons préparées Différentes poudres précurseurs de Ferrites de lanthane dopés au zinc et cuivre chimie douce et calcinés à une température $750^{\circ}C$. Ces précurseurs conduisant aux oxydes mixtes à structure pérovskite $LaFe_{1-x}Zn_{x/2}Cu_{x/2}O_3$ ($x=0-0.3$) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique et la morphologie des échantillons ont été examinés par ATD-ATG et microscope électronique à balayage (MEB).

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Et enfin on a étudié le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie à différentes vitesses de balayage de potentiel cyclique et la polarisation de Tafel, la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE) dans un domaine de fréquence choisie entre 0.1-10⁴Hz dans un milieu 1M KOH.

La deuxième partie, nous allons nous intéresser à l'étude de l'influence des méthodes de synthèse dont les propriétés catalytiques de la structure pérovskite de formulation LaFe_{1-x}M_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1) avec M : Co, Mn notée LFMO. Nous donnerons, dans un premier temps, un aperçu sur les différentes méthodes de préparations des oxydes mixtes de structure pérovskite. La stabilité thermique du précurseur de LFMO a été étudiée par des analyses thermiques simultanées : Analyse thermique et gravimétrique (ATG).

Après un traitement thermique à 700°C dans des conditions appropriées, les propriétés structurales, texturales des échantillons LFMO ont été étudiées par plusieurs techniques : Diffraction des rayons X (DRX), l'analyse de la physisorption pour la détermination de la surface spécifique par la méthode Brauner-Emmet-Teller (BET). Les propriétés rédox ont été évaluées par la thermo-réduction programmée sous atmosphère d'hydrogène (H₂-TPR). Ensuite l'analyse de la surface des matériaux et de leur propriétés électroniques programmées au cours de la mobilité des catalyseurs LFMO a été réalisée par la spectroscopie de photoélectrons X (PS). Enfin on procèdera aux tests catalytiques de ces matériaux pour la réaction d'oxydation du méthane.

Partie I

III.1 Préparation des oxydes LaFe_{1-x}Zn_{x/2}Cu_{x/2}O₃

III.1.1 Synthèse des poudres

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes LaFe_{1-x}Zn_{x/2}Cu_{x/2}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.3), comme le montre la Figure 1. Elle est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stoechiométriques de La(NO₃)₃.6H₂O (Sigma Aldrich, pureté 99,99%), et Fe(NO₃)₂.9H₂O (BIOCHEM), et Cu(NO₃)₂.6H₂O (BIOCHEM), Zn(NO₃)₂.6H₂O (BIOCHEM) C₆H₈O₇.6H₂O (JANSEN CHIMICA) sont dissoutes dans l'éthanol. La solution

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention après 3 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 750°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

III.1.2 Préparation de l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) déposée par peinture sur plaques de nickel (1.2 cm^2). 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. Une fois le dépôt est réalisé, le solvant est évaporé sous atmosphère air jusqu'au séchage pour effectuer les tests électrochimiques. Les voltammogrammes cycliques caractéristiques de chaque catalyseur étudié sont enregistrés en milieu alcalin KOH 1M. Dans tous les cas, la vitesse de balayage en potentiel appliquée est de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté et fixée à une valeur de 25°C. Ces voltammogrammes sont enregistrés sous atmosphère inerte d'azote. Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (10 cycles) entre 0 et 0.7 V/ Hg.HgO. Lors de l'étude de la réaction d'évolution du dioxygène O_2 . Les densités de courant correspondantes sont alors enregistrées.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

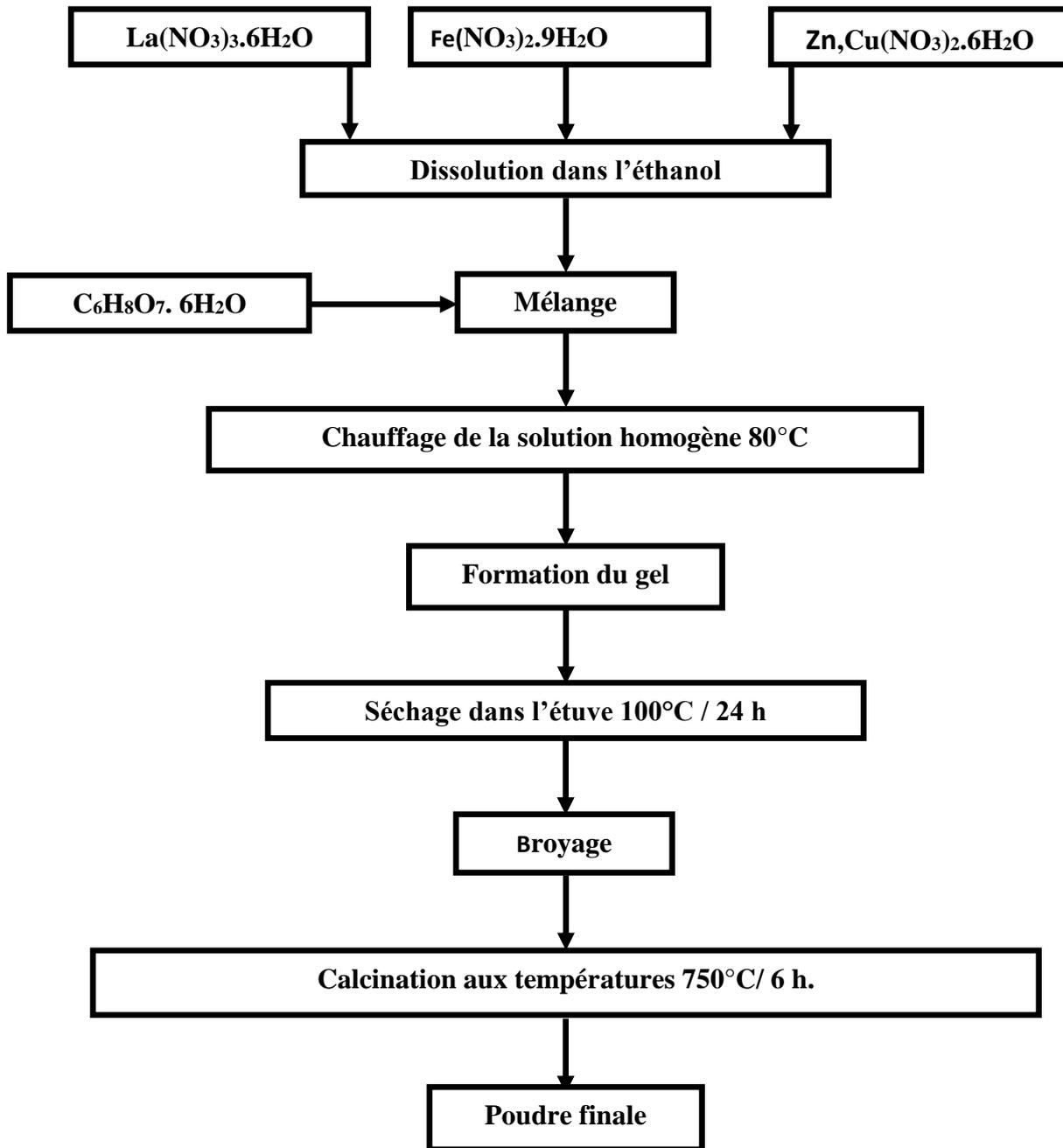


Figure. III.1 Organigramme de synthèse par la méthode sol-gel.

III.2 III.2 Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$

III.2.1 Analyse thermique (ATG/ATD)

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les échantillons $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ sont analysés par thermogravimétrie (ATG) et analyse de température différentielle (ATD) respectivement ,avec un appareil de type Setaram Labsys Evo , sous un flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.2 et III.3 .

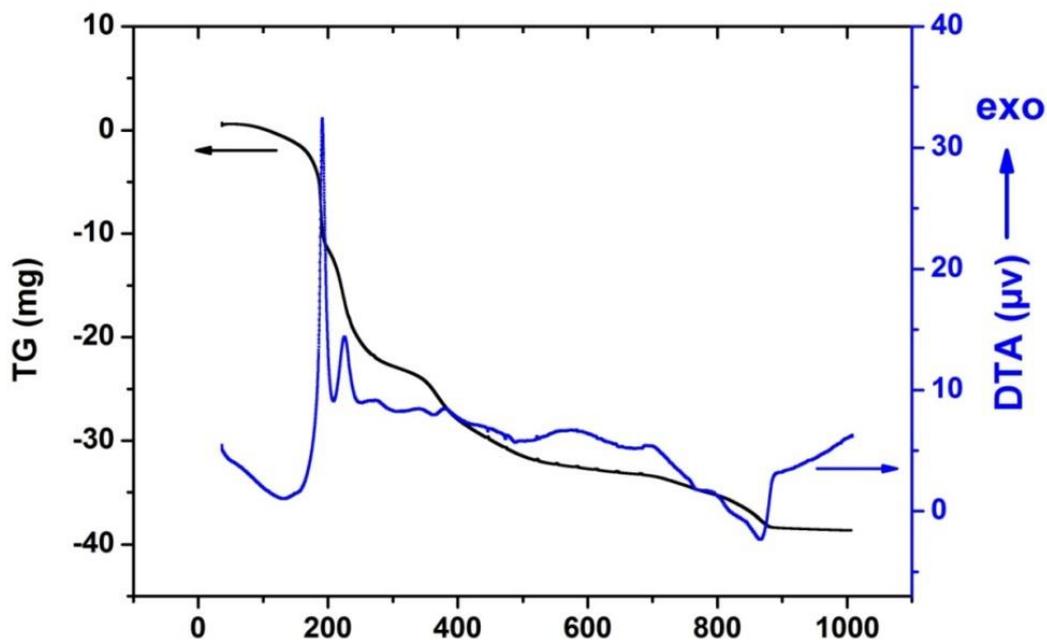


Figure III.2 : Courbe ATD-ATG de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

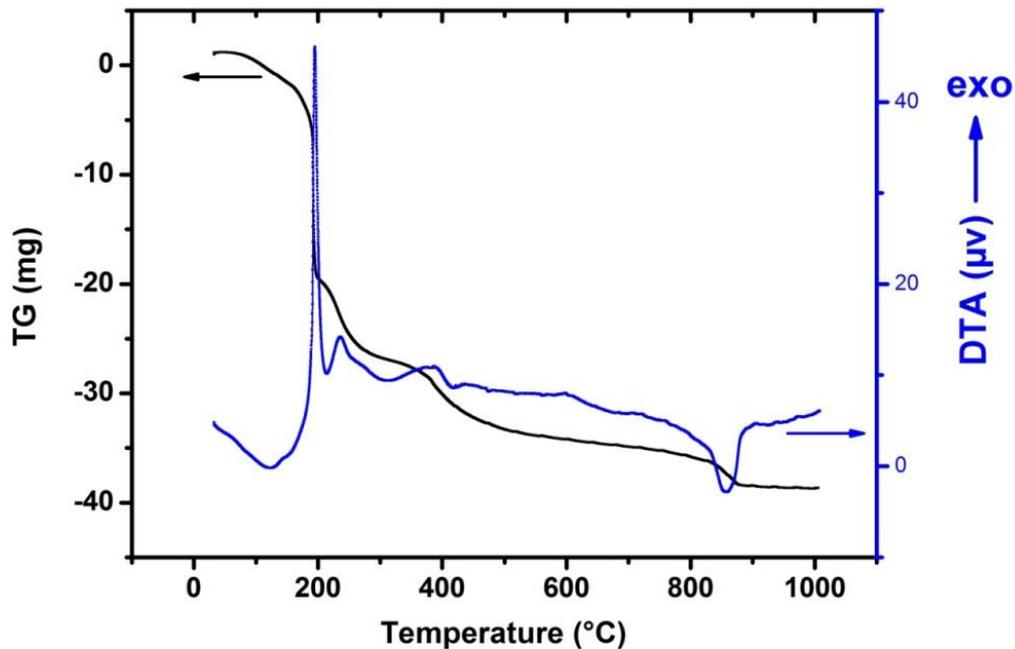


Figure III.3 : Courbe ATD-ATG de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$

Les courbes ATG-ATD des poudres pendant le processus de perte de poids peuvent être partagées en quatre étapes, dans les gammes de température de (1) 30-200°C, 200-330°C, 330-550°C, 550-900°C

La première étape comprise entre 30-200°C, présente la première perte, accompagnée de deux pics endothermique et exothermique à 130 et 190°C, peuvent être attribués à l'élimination de l'eau et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique [1].

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température entre 200-300°C, présente une perte de masse, qui correspond à deux pics exothermiques à environ 225-280°C, qui peuvent être attribués la déshydratation au cours de la transformation de l'acide citrique à l'aconitate et la décomposition du nitrate [2] respectivement.

La troisième étape de perte de poids de 330-550°C, présente une perte de masse, qui correspond à deux pics à environ 330-380°C peuvent être assignées probablement à la décomposition de carbonate ou les carboxylates restant dans les échantillons [3].

Un chauffage supplémentaire ($T > 450^\circ\text{C}$), représente une perte de poids relativement faible, est corrélée avec un large pic endothermique à environ 870°C qui peut être attribuée à la formation des pérovskites.

III.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux poudres $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker –AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $1,54056 \text{ \AA}$. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre $20\text{-}80^\circ$ (2θ). Les diagrammes de poudre XRD de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) calcinés à 750°C sont donnés dans la Figure III.4 . Elle montre la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure cubique (JCPDS:01-075-0541). A 750°C aucun changement de phase appréciable n'est observé pour x inférieur à 0.3 , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence notable entre les spectres de diffraction des rayons X de LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$).

Pour un degré de substitution $x=0.3$, une deuxième phase secondaire est formée. Les raies supplémentaire ont été typiquement attribuées à la formation de $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ (PDF card :01-080-1076). On note que la présence de cette deuxième phase secondaire, lors de l'augmentation de dopage jusqu'à 30%, indique la limite de solubilité du zinc et cuivre dans l'oxyde LaFeO_3 .

En outre, un déplacement progressif vers les angles élevés est observé sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante de zinc et cuivre indiquant ainsi que les paramètres de maille augmentent avec la quantité de fer substituée et qui en accord avec les rayons ioniques des éléments (Figure III.5).

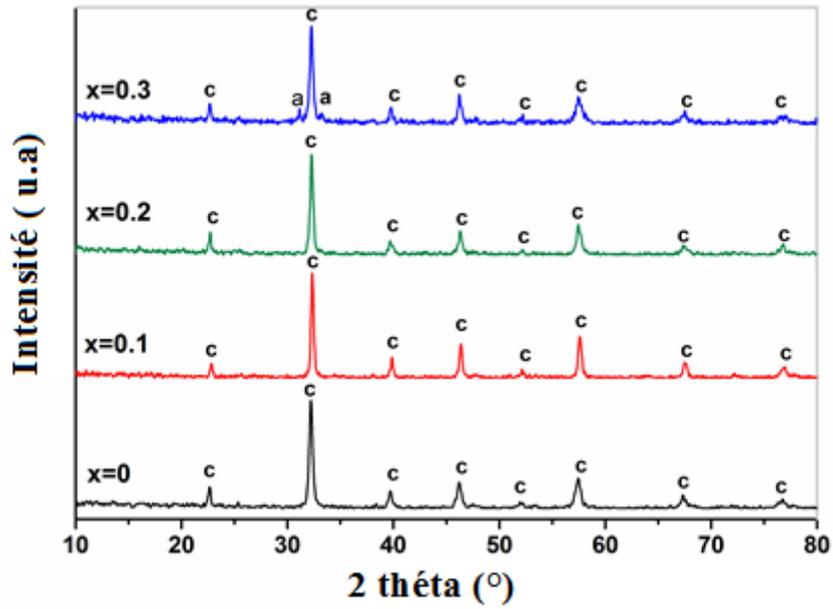


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X des oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) calciné à 750°C . (c) : Phase cubique ; (a) : $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$

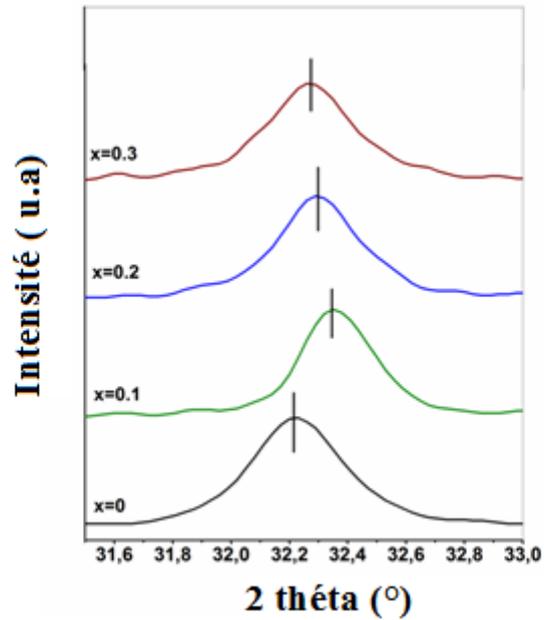


Figure III.5 Evolution de la position du pic (111)

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.2.3 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'ondes étudiées sont comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs aux oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) obtenus après une calcination à $750^\circ\text{C} / 6\text{h}$ sont représentés sur la Figure III.6. Les spectres des pérovskites substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ sont similaires à celle de la structure de LaFeO_3 . A partir des spectres, deux bandes d'absorption sont observées autour de 1638 et 3449cm^{-1} indiquent la présence des molécules d'eau de hydratation et déformation de la liaison OH, respectivement [4,5]. De plus, on observe une bande caractéristique de la pérovskite située vers 558 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Fe-O de l'octaèdre FeO_6 [6,7]. L'adsorption des bandes de liaisons Zn-O et Cu-O ne peuvent pas être trouvées dans les spectres IR car le double dopage de zinc et de cuivre est un peu faible. Ces résultats sont en accord avec les spectres FT-IR des molécules pures et dopées à LaFeO_3 rapportés dans la littérature [6-8].

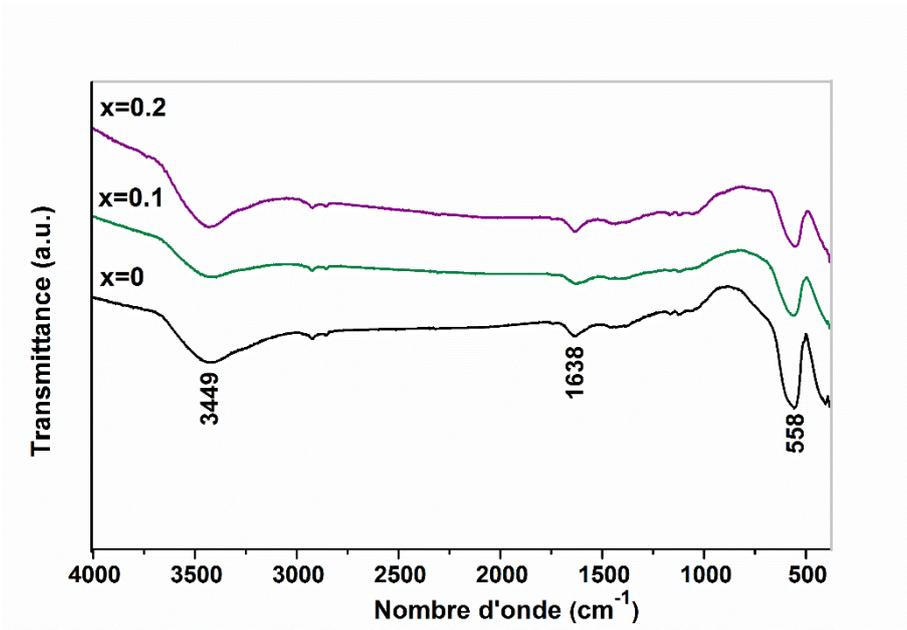


Figure III.6 : Spectres infrarouges des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($x=0.0,0.1,0.2$)

III.2.4 Taille des cristallites de la pérovskite

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. L'effet de la double substitution du fer par le zinc et cuivre sur la taille des particules obtenues à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.7 . Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 25,05-43,46 nm. On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en zinc et cuivre. Ceci est probablement due à la migration des grains qui provoque la coalescence des petits grains et la formation de gros grains. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ [9,10] et $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ [11].

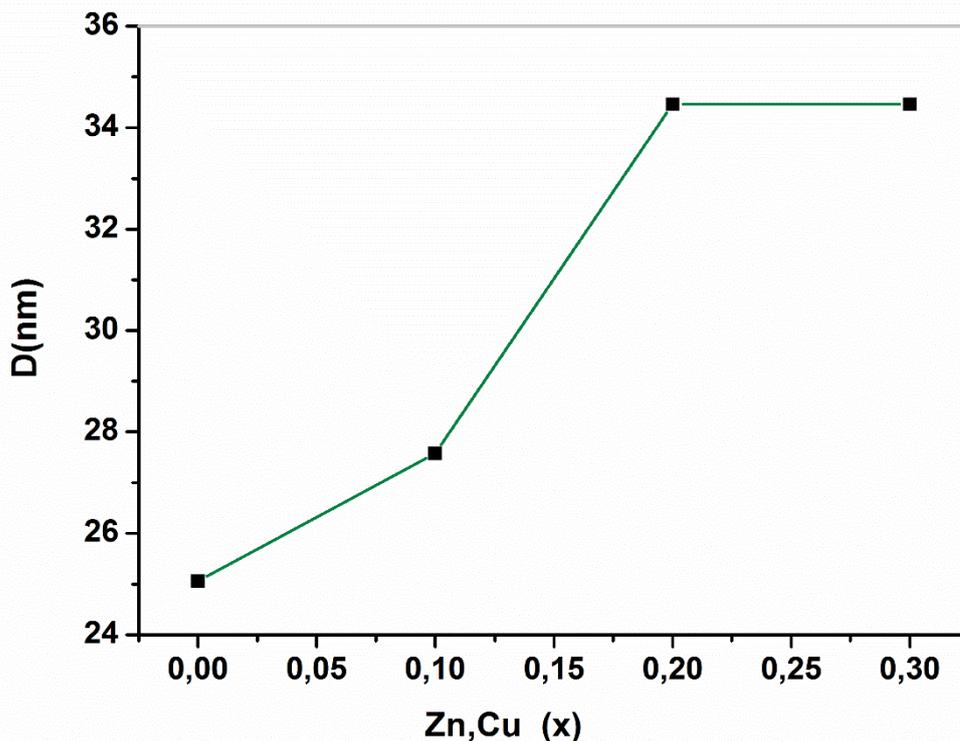
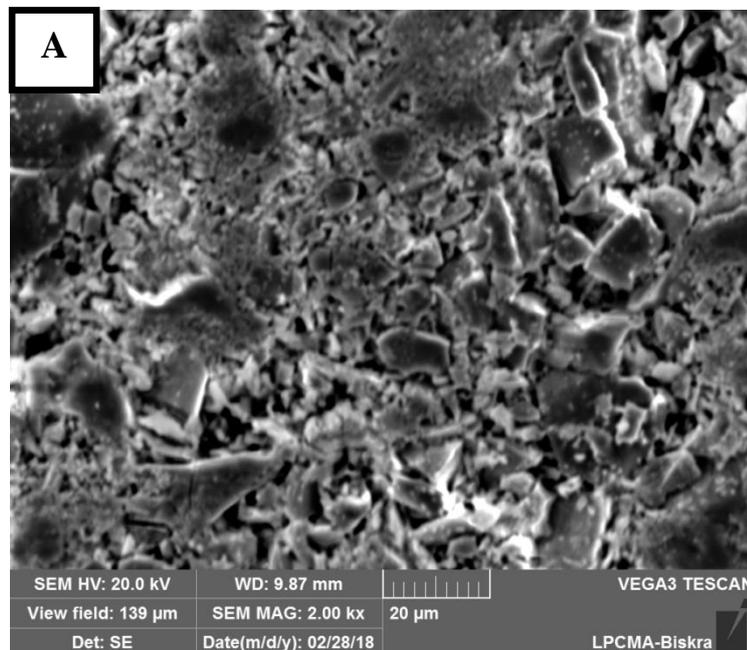


Figure III.7 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de zinc et cuivre

III.2.5 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 ou agglomérats après l'étape de calcination. L'observation de la morphologie et de la taille des grains des trois compositions a été effectuée.

La Figure III.8 illustre les images MEB des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) après calcination à 750°C . A partir de ces figures, On observe une morphologie de surface semblable pour les échantillons, les particules sont de taille moyenne. La texture granulaire des poudres est constituée par l'agrégation de différentes dimensions et formes de particules dont la taille de grain ne dépasse pas $1\mu\text{m}$. La formation d'agglomérats est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation des échantillons. De plus, les particules apparaissent consolidées qui montre que l'effet de frittage en présence de cuivre [12]. Le même résultat a également été trouvé pour des oxydes de cérium poudre dopés au samarium [13]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'eau et de l'éthanol induit des interactions entre les particules lors du séchage qui conduisent à la formation de liaisons chimiques.



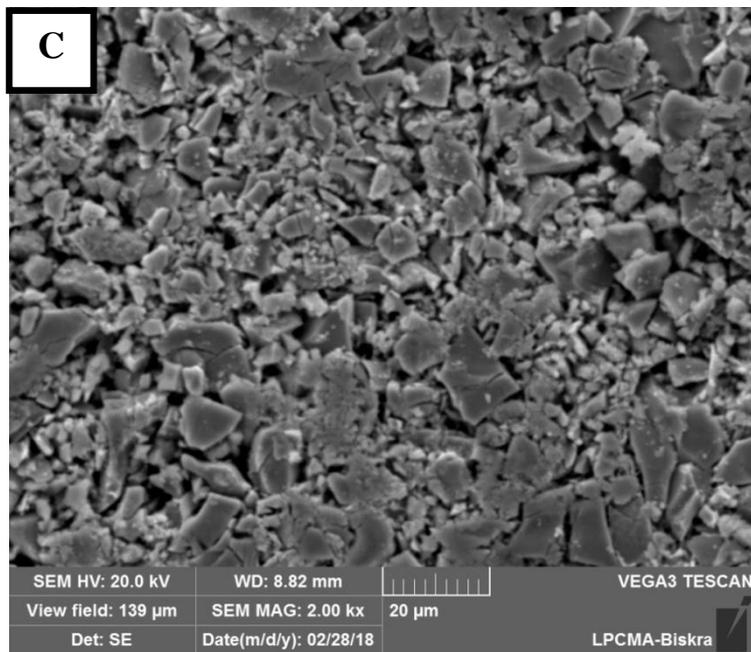


Figure III.8 : Morphologies des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$. (A) $x=0$; (B) $x=0.1$; (C) $x=0.2$ calcinés at 750°C

III.2.6 Etude électrochimique

L'électrochimie est l'étude des réactions rédox associées à des réactions d'échanges d'énergie, sous forme de travail électrique.

Cette discipline a diverses applications dans le domaine de la chimie organique, physique, inorganique, elle repose sur plusieurs techniques, qui sont essentiellement : la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'électrolyse et la coulométrie etc.

III.2.6.1 Etude par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte dans sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus rédox, sur la cinétique des réactions de transfert électrique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour oxydation et de réduction du composé. Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH sur une électrode de travail recouvert d'oxyde.

- **Dispositif expérimental**

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) préparées par peinture sur un support de cuivre de dimensions 2 cm^2 .

➤ Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (25°C) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat –galvanostat de marque Parstat 4000, l'interface est pilotée par ordinateur.

➤ Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

La poudre d'oxyde est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de cuivre d'une surface de 2 cm^2 , l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Electrode de référence : c'est une électrode de mercure-oxyde de mercure (Hg /HgO), son potentiel est de 0.098 V.
- Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure.

Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Enfin, des voltammogrammes cycliques sont effectués dans un milieu 1M KOH à une vitesse de balayage de potentiel à savoir : 10, 20,50,100 mV. s⁻¹ entre 0 et 0.7 V, jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potential reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

III.2.6.2 Effet du taux de dopant sur la densité de courant

La Figure III.9 représente les voltammogrammes cycliques des oxydes LaFe_{1-x}Zn_{x/2}Cu_{x/2}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) dans le milieu de KOH (1M) à une vitesse de balayage de potentiel de 50mV/s. On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes cycliques $i=f(E)$ présentent deux pics rédox, l'un anodique à (481 ≤ E_{pa} ≤ 540mV) et l'autre cathodique à (380 ≤ E_{pc} ≤ 400mV), avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène. Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permet d'avancer que le processus en question est irréversible.

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni (III) du support nickel [14,15]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH⁻ sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

Les voltammogrammes cycliques obtenue pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec l'élévation du taux de zinc et cuivre, ce signifie que l'électrode LaFe_{0.8}Zn_{0.1}Cu_{0.1}O₃ a un meilleur comportement électrochimique, pour la réaction d'évolution d'oxygène. Ceci est probablement due à l'effet de la substitution de fer par le cuivre et zinc qui conduit à une augmentation de la non-stoechiométrie en oxygène et améliore sensiblement l'activité électrocatalytique de ces électrodes [16]. Des résultats

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

similaires ont également été trouvés pour les oxydes préparés par la méthode sol-gel $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ [17]. On a montré le rôle essentiel de l'ion de métal de transition dans le développement de catalyseurs hautement actifs.

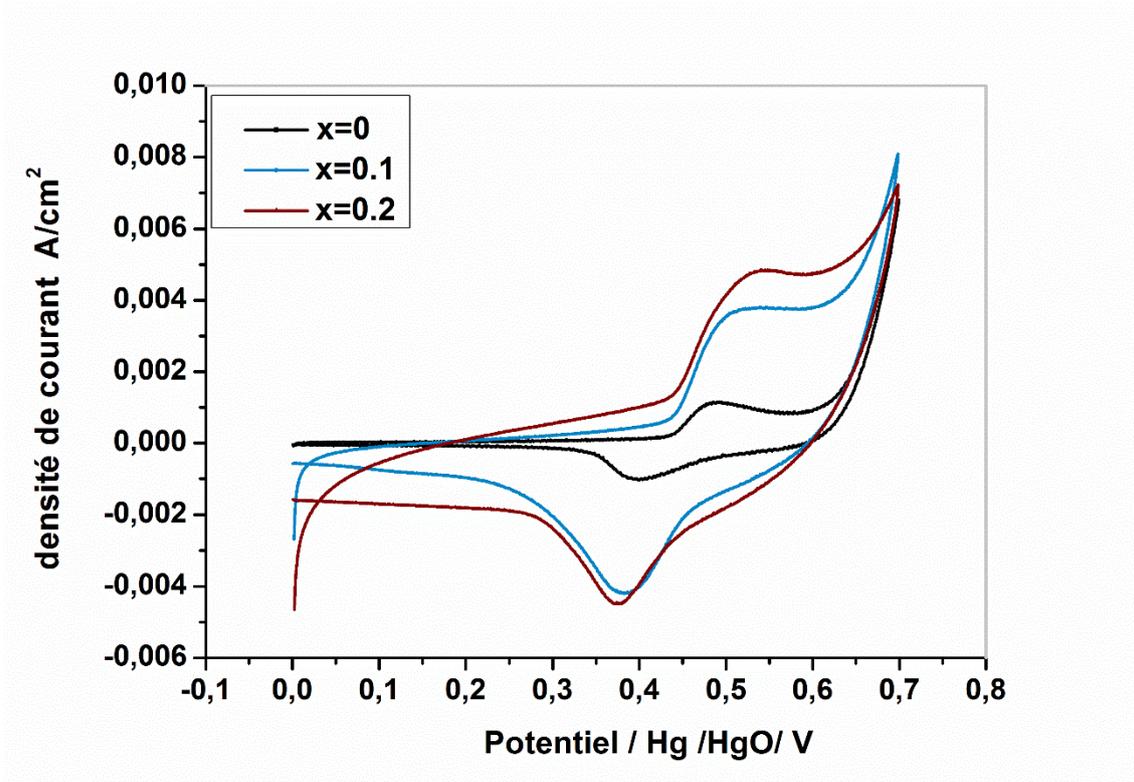


Figure III.9 : Voltammogrammes relatifs des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) dans le milieu $\text{KOH}=1\text{M}$ et $V=50 \text{ mV/s}$

La Figure III.10 suivante présente les voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ dans le milieu de KOH (1M) à différentes vitesses de balayage du potentiel à savoir : 10,20,50,100 mV/s .

On observe également que l'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente lorsque la vitesse de balayage augmente. Le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène et les pics cathodiques sont observés à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel.

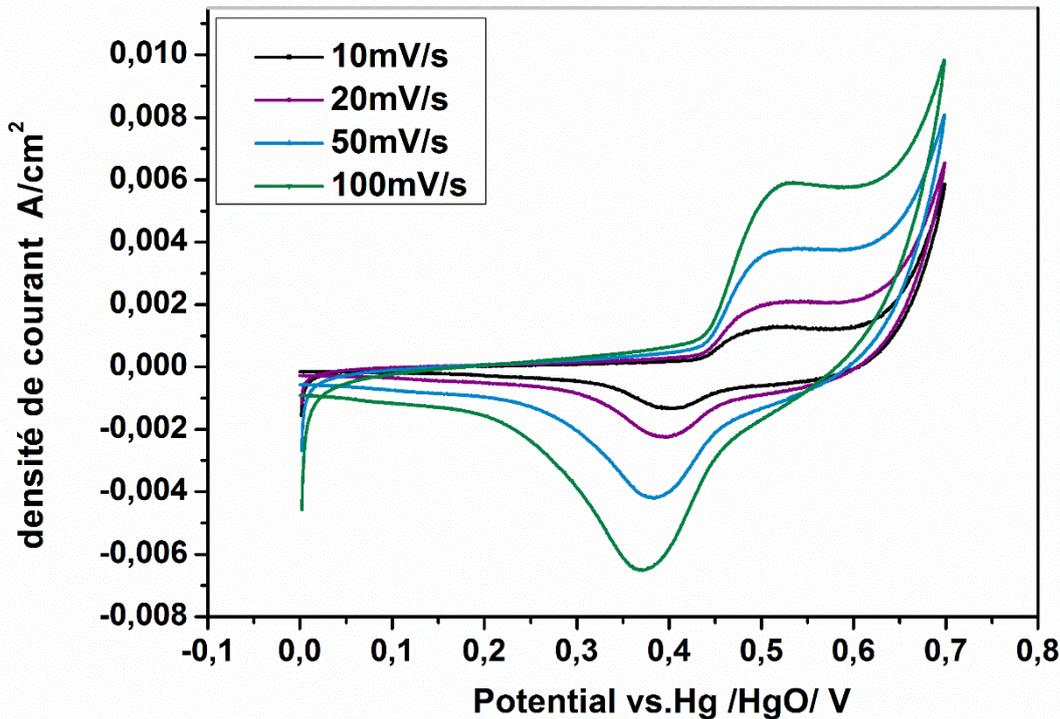


Figure III.10 : Voltammogrammes cycliques de l'oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ à différentes vitesses de balayages dans le milieu $\text{KOH} = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

III.2.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures ont été réalisées avec l'appareil Parstat 4000. La fréquence balayée est comprise entre $0.1\text{-}10^4$ Hz, le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension varie de quelques millivolts, en fonction de type de l'échantillon. L'acquisition des données est disponible à partir de programme Zsimple. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à 25°C .

Afin de déterminer la surface active électrochimique vis-à-vis de la cinétique de réaction d'évolution de l'oxygène (OER), des mesures d'impédance ont été effectuées sur l'électrode $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ à différents potentiels choisis dans la gamme 0,6-0,7 V correspondante dans la région initiale de la réaction d'évolution d'oxygène (REO) dans 1 M KOH. Avant d'enregistrer chaque spectre, l'équilibrage de l'électrode a été atteint au potentiel appliqué après 300 s. Les spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

obtenus sont représentés sur la Figure III.11 . A chaque potentiel, on observe la formation d'un demi-cercle dans la région des basses fréquences. De plus, son diamètre diminue avec l'augmentation du potentiel, ce qui indique une augmentation du taux de la réaction d'évolution d'oxygène REO à des potentiels plus élevés [18]. Les données d'impédance expérimentales obtenues sur l'électrode $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ ont été simulées à l'aide d'un circuit électrique équivalent et commun, résumé dans le Tableau III.1.

Les modèles de circuit équivalents avec le code de description de circuit $R_s (QR_{ct} (C_f R_f) (C_p R_p))$ et $R_s (C_f R_f) (QR_{ct}) (C_p R_p)$ ont été appliqués au potentiel de plages (0,6-0,64 V) et (0,66-0,7 V) respectivement. Les symboles R_s , R_{ct} , R_f et R_p représentent la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge, la résistance du film d'oxyde (masse), la résistance à la porosité, tandis que les symboles, C_f , Q , C_p représentent la capacité de l'oxyde de masse, l'élément à phase constante (CPE) pour le film d'oxyde exposé à la solution [19], la capacité de porosité de la surface de l'électrode. Le tableau III.1 montre que la valeur de la résistance au transfert de charge diminue et donc le taux de la réaction d'évolution d'oxygène augmente avec le potentiel. La résistance du film d'oxyde ne varie pratiquement pas avec le potentiel appliqué dans la région de dégagement d'oxygène [18].

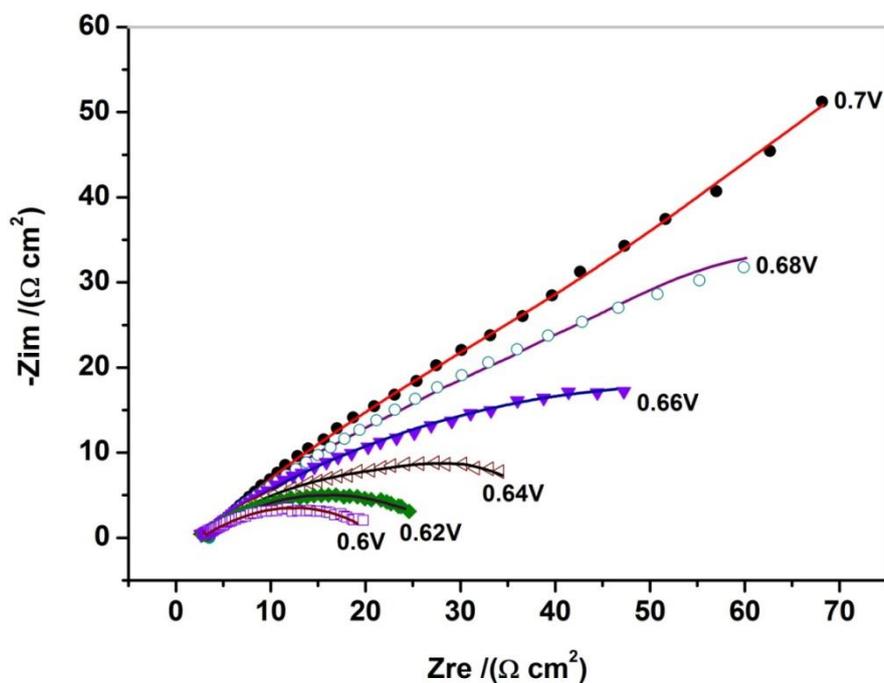


Figure III.11 : Diagrammes de Nyquist pour l'évolution d'oxygène, obtenus sur l'électrode $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$, dans une solution de KOH 1 M pour différents potentiels appliqués.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

E(V)	R_s (Ωcm^2)	Q $\times 10^{-2}$ ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n	R_{ct} (Ωcm^2)	C_f $\times 10^{-4}$ (Fcm^{-2})	R_f (Ωcm^2)	C_p (Fcm^{-2})	R_p (Ωcm^2)
0.60	2.714	1.180	0.468	584.5	1.054	25.76	2.539×10^{-3}	518.3
0.62	3.499	1.418	0.452	211.1	1.270	0.05	2.706×10^{-14}	8.244×10^5
0.64	2.580	1.543	0.419	103.8	0.8	2.528	7.996×10^{-5}	18
	R_s (Ωcm^2)	C_f $\times 10^{-7}$ (Fcm^{-2})	R_f (Ωcm^2)	Q $\times 10^{-2}$ ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n	R_{ct} $\times 10^{-7}$ (Ωcm^2)	C_p (Fcm^{-2})	R_p (Ωcm^2)
0.66	2.769	1.308	34.1	1.141	0.485	1.1	0.145	6.088
0.68	2.822	1.302	26.05	1.241	0.465	0.09	5.357	4.534×10^9
0.70	2.968	1.285	18.24	1.227	0.470	2.511	7.565×10^{-4}	2.815×10^{-1}

Tableau III.1: valeurs des paramètres des circuits équivalents de l'électrode oxyde $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ à différents potentiels

Les spectres EIS en format Nyquist pour les électrodes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) à $E = 0,66$ V sont illustrés sur la Figure III.12. Il montre un accord raisonnable entre les spectres simulé et expérimental. Les paramètres estimés des circuits sont donnés dans le tableau III.2. Les deux circuits équivalents correspondants étaient $R_s (Q_1R_1) (Q_2R_2)$ et $R_s (C_fR_f) (QR_{ct}) (C_pR_p)$. Dans le premier circuit, la combinaison parallèle (Q_1R_1) décrit les propriétés de l'oxyde dans la masse, tandis que la combinaison parallèle (Q_2R_2) est associée au REO. Les symboles, R_1 et R_2 présentent la résistance du film d'oxyde et la résistance au transfert de charge, Q_1 et Q_2 décrivaient les éléments à phase constante (CPE) pour l'oxyde et l'interface oxyde-solution, respectivement [20].

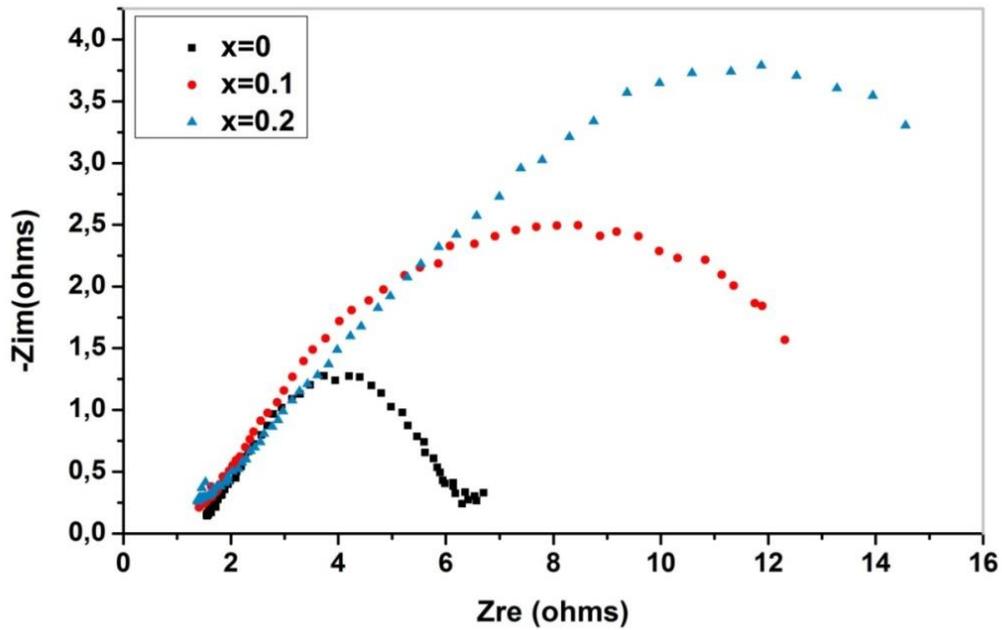
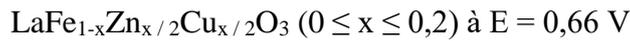


Figure III.12 : Diagrammes de Nyquist pour l'évolution d'oxygène, obtenus sur les électrodes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) dans une solution de KOH 1M saturée en O_2 , à 0.66 V.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Electrode	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$Q_1 \times 10^{-7}$ ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	$Q_2 \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2 \times 10^{-7}(\Omega\text{cm}^2)$	
LaFeO₃	4.030	1.221	1	5.016	5.794	0.703	1098	
	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \times 10^{-7}$ (Fcm^{-2})	R_f (Ωcm^2)	$Q \times 10^{-2}$ ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n	$R_{ct} \times 10^{-7}$ (Ωcm^2)	C_p (Fcm^{-2})	R_p (Ωcm^2)
LaFe_{0.9}Zn_{0.05}Cu_{0.05}O₃	2.769	1.308	34.1	1.141	0.485	1.1	0.145	6.088
LaFe_{0.8}Zn_{0.1}Cu_{0.1}O₃	2.578	2784	86.24	0.022	0.411	0.004	0.201	0.4375

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres des circuits équivalents des électrodes oxydes



III.2.6.4 Cinétique des courbes de polarisation

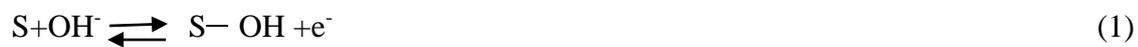
Pour estimer l'activité électrocatalytique, les courbes de polarisation anodique de Tafel ont été déterminées à une vitesse de balayage de 0,2 mV / s pour les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) sur un support de nickel dans KOH 1 M à 25 ° C et les résultats sont présentés sur la Figure III.13 Toutes les courbes ne sont pas similaires. Deux pentes de Tafel , l'une ($b_1 = 2,303 \text{ RT} / \text{F}$) à faible et l'autre ($b_2 = 2 \times 2,303 \text{ RT} / \text{F}$) à haut potentiel, ont été obtenues pour chaque composition.

La pente de Tafel de la polarisation correspondant à la réaction souhaitée de l'électrode est obtenue à partir de l'équation: $\eta = a + b \log j$, où a et b représentent les paramètres cinétiques caractéristiques du système étudié.

Le paramètre b représente la pente de Tafel qui ne dépend que du mécanisme de réaction et non de la taille de l'électrode. C'est donc un paramètre important, car il a des valeurs spécifiques pour les mécanismes définis. Pour LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, les pentes de Tafel à faible sur-potentiel étaient respectivement de 58, 64 et 68 mV déc⁻¹.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ces résultats indiquent que ces oxydes ont une meilleure performance pour la REO. Les valeurs observées de la pente de Tafel (b_1) à faibles potentiels semblent augmenter légèrement avec l'augmentation de la double substitution (Zn, Cu) dans l'oxyde de base. Cependant, elles étaient proches de $b_1 = 60 \text{ mV.déc}^{-1}$. Les valeurs de la deuxième pente de Tafel (b_2) comprises entre 98 et 120 mV.déc^{-1} ne sont pas très claires en raison de la polarisation accrue aux potentiels plus élevés. Le mécanisme de réaction probable des REO dans un environnement alcalin a été proposé par Bockris et Otagawa [21]:



Ce mécanisme n'est qu'une tentative, d'autres mécanismes sont possibles [22] et ne peuvent pas être exclus.

Dans le mécanisme proposé, S est un site actif de la surface de l'oxyde et les molécules radicalaire OH, O et H_2O_2 correspondent à des intermédiaires adsorbés en surface. En outre, il est considéré que la transformation électrochimique de OH^- en un radical OH adsorbé en tant qu'étape rapide (1) et son interaction électrochimique ultérieure avec OH^- aboutissant à la formation de H_2O_2 physio-adsorbé en tant qu'étape déterminante de vitesse rds (2) qui produit une

Pente de Tafel = 60 mVdec^{-1} . En outre, en supposant que la couverture de surface totale par les intermédiaires adsorbés soit ($\Theta_T = \Theta_{\text{OH}} + \Theta_{\text{O}}$) dans les conditions d'absorption de Temkin ($0.2 \leq \Theta_T \leq 0.8$) [22], l'expression de la densité de courant globale peut être déterminée, l'ordre de la réaction partiel pour OH^- est approximativement 1,5 et la pente de Tafel 60 mV dec^{-1} [23].

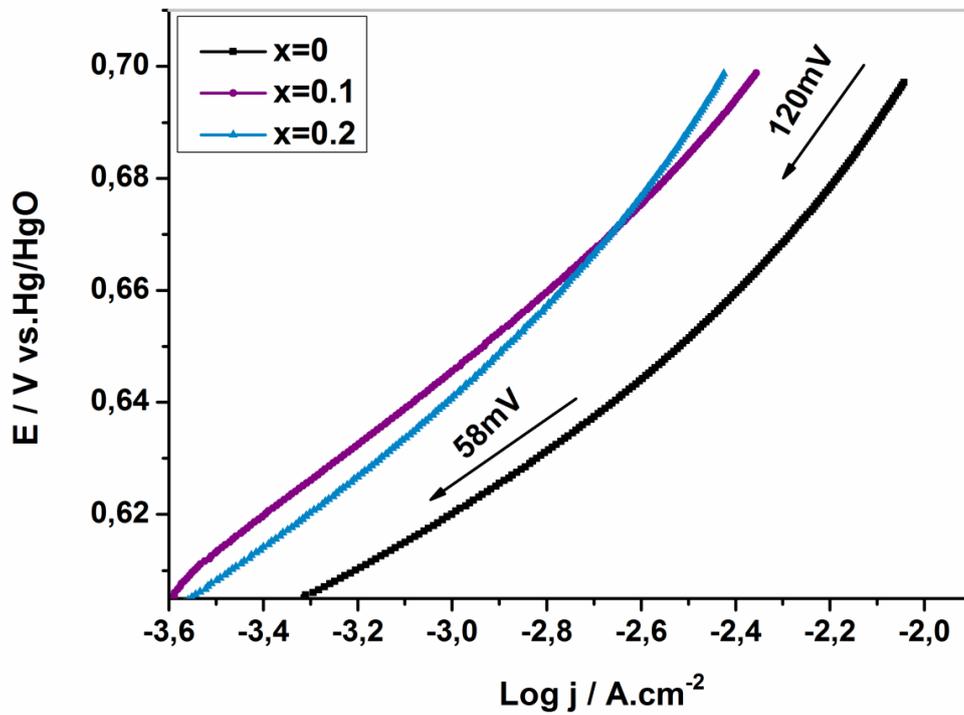


Figure III.13 : Courbe de polarisation anodique des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ dans le milieu $\text{KOH} = 1\text{M}$, à 0.2mV/s

PARTIE II

III.3 Préparation des Solides $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$)

III.3.1 Synthèse des poudres par différentes Méthodes

Cette étape se compose en deux parties :

- La première partie expose la préparation des poudres à base de lanthane et fer (LaFeO_3) par différentes méthodes tel que : Sol-gel (LF-SG) et hydrothermale simple avec KOH (LF-KOH) et hydrothermale modifiées avec la glycine et le complexant acide citrique (LF-GL, LF-AC)
- La deuxième partie est axée sur la synthèse des pérovskites de formule $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (LFC10) et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (LFM10) par deux voies Sol-gel et hydrothermale modifiée avec acide citrique (LFC10-SG, LFM10-SG, LFC10-AC, LFM10-AC)

a) Voie Sol-Gel

La méthode sol-gel (citrate) a été utilisée pour préparer les oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) avec M : Co, Mn. Cette méthode est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation. Elle est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car elle possède la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Elle a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stoechiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma aldrich 99.99%) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma aldrich 98%), et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99.0-102.0%) sont dissoutes dans l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 60-65°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 2 heures dans un four électrique à 700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

b) Voie Hydrothermale simple

La synthèse par voie hydrothermale a été réalisée dans une autoclave (80 ml) en utilisant du nitrate de lanthane 1 M et nitrate de fer 1 M comme matières de départ dissous dans 60 ml d'eau distillée dans un bécher sous agitation magnétique en ajoutant par la suite du KOH 6M jusqu'à pH = 12 puis agitation pendant 2 h. le mélange est mis dans l'autoclave à 180°C pendant 24 h. la séparation entre le solide et le solvant est réalisé par centrifugation puis lavé avec l'eau distillé. L'échantillon est séché dans l'étuve pendant 24 h puis il est broyé et calciné à 700°C pendant 2h.

c) Voie hydrothermale modifiée avec l'acide citrique

La quantité stoechiométrique (1 :1) de nitrate de lanthane (III) hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrate de fer (III) nanohydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 75ml d'eau distillée sous agitation magnétique. La quantité molaire d'acide citrique ajoutée est égale à la quantité totale des nitrates molaires métalliques dans la solution puis agité en continu pendant 2 h à température ambiante. Ensuite on ajoute la solution d'ammoniaque lentement pour ajuster à un pH=9.2 pour stabiliser la solution des nitrate-citrate. Le mélange obtenue est ensuite transférée dans un autoclave doublé de téflon en acier inoxydable d'une capacité environ 80 ml . Ensuite on place cet autoclave dans l'étuve à une température de 180°C pendant 24h, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le précipité obtenu est lavé 3 fois avec l'eau distillée pour éliminer l'eau résiduelle. Le précurseur est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C puis broyé , calciné sous air pendant 2 heures dans un four électrique à 700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

d) Voie Hydrothermale modifiée avec Glycine

La méthode hydrothermale modifiée a été utilisée pour préparer l'oxyde LaFeO_3 . Cette méthode est basée sur l'ajout de glycine comme agent de complexation.

On mélange des quantités appropriées des nitrates de lanthane, de fer et de glycine dans une solution de 75 ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 1h. La fraction molaire de glycine ajoutée par rapport aux nitrates métalliques est 1.1.3. Ensuite on ajoute la solution d'ammoniaque lentement pour ajuster le pH à 7.7. Après l'agitation pendant 2h, la

solution obtenue est transférée dans un autoclave de 80 ml puis on place l'autoclave and l'étuve à une température 180°C pendant 24h. Le produit obtenu séparé par centrifugation est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. Le précurseur est mis dans une étuve pendant 24h à 100°C pour éliminer l'eau. Enfin, le précurseur est broyé , calciné sous air pendant 2 heures dans un four électrique à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C /min .

III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Etude de la formation de la structure par ATG

III.4.1.1 Analyse Thermique TG du précurseur LaFeO₃ à différentes méthodes

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les oxydes LaFeO₃ (LF) : SG (, LF- AC , LF- GL , LF-KOH sont analysés par thermogravimétrie (ATG) sur un appareil de type Perkin Elmer , sous un flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 900°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min . Les résultats obtenus pour le composé précurseur est représenté sur la Figure III.14

La courbe TG de la poudre LF-SG pendant le processus de perte de poids peut être partagée en quatre étapes , dans les gammes de température de (1) 30-200°C , 200-330°C , 330°C-550°C, 550-900°C

La première étape comprise entre 30-200° représente une perte de poids , peut être attribuée à l'élimination de l'eau et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique [24-25].

La seconde étape de perte de masse dans la plage de température entre 200-330°C, peut être attribuée la déshydratation et la transformation de l'acide citrique à l'aconitate [26].

La troisième étape de perte de poids de 330-550°C peut être assignée probablement à la décomposition des carbonates [27].

Un chauffage supplémentaire (T > 550°C) , représente une perte de poids relativement faible , qui peut être attribuée à la formation du cristal LaFeO₃.

La courbe TG du catalyseur LF-GL montre trois segments de perte de poids. Le premier entre l'ambiante et 280 °C, correspond à la déshydratation de l'eau.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les deux segments suivants entre 350-550°C et 650-820°C correspondent à la dégradation du ligand et la formation de l'oxyde [28].

Pour l'échantillon LF-AC, la courbe présente 3 parties distinctes de perte de masses : ambiante – 130 °C, 200-500°C et 500-700°C. La première perte correspond à l'élimination de l'eau. La seconde correspond principalement à la décomposition des composés organiques tels que C-N, C-H et C=O et les nitrates NO₃⁻ [29] . La dernière perte de masse correspond probablement à la formation de l'oxyde.

La courbe ATG de la poudre LF-KOH pendant le processus de perte de poids elle peut être partagée en trois étapes , dans les gammes de température de (1) 300-360°C , 500-600°C , 700-800°C. La première et la seconde étape qui commencent à 300°C et 500 °C peuvent être associées à la décomposition de l'hydroxyde de lanthane pour former l'oxyde de lanthane ayant comme intermédiaire l'hydroxyde de l'oxyde de lanthane selon les réactions chimiques suivantes [30-31] :



La dernière étape correspondante à une perte de masse environ 6.5% peut être du à la dégradation de LaO(OH) et la formation de LaFeO₃. Ces résultats sont similaires avec ceux reportés antérieurement sur la dégradation de précurseurs pour former l'oxyde LaCoO₃ [32].

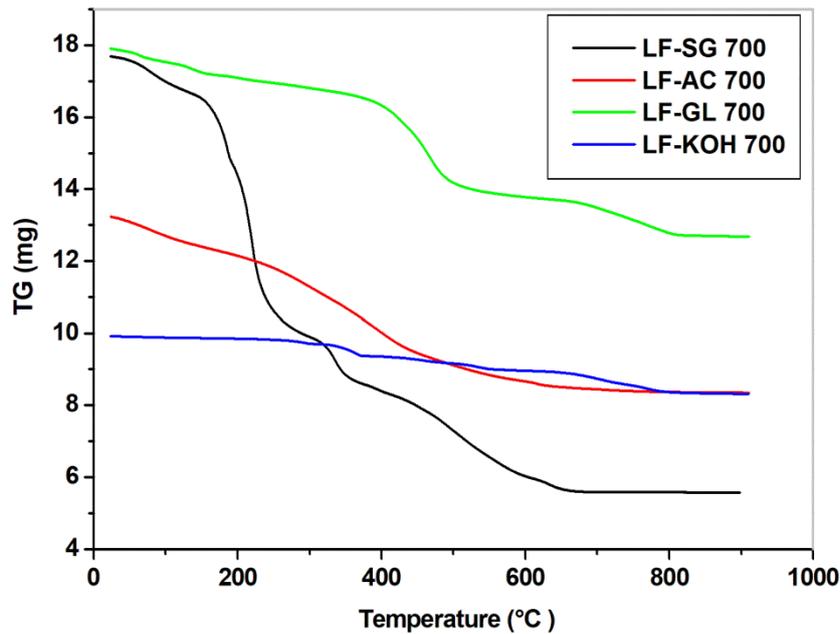


Figure III.14 Courbes ATG de l'oxyde LF préparés par différentes méthodes

III.4.1.2 Analyse Thermique ATG des oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes méthodes

On a réalisé une analyse thermogravimétrique (TG) des précurseurs dopés au cobalt et manganèse Afin d'aboutir à des informations sur les différents phénomènes se produisant au cours de la calcination LFC10-SG , LFM10-SG, LFC10-AC, LFM10-AC.

La figure III.15 , expose les courbes avant calcination TG dans la plage de température (23-900)°C. Les courbes (TG) des poudres LFC10-SG et LFM10-SG présentent quatre étapes de perte de poids dans la plage de température indiquée . Dans la première région de température allant jusqu'à 270°C , une perte de poids peut être affecté à la déshydratation et à la décomposition de la chaine citrique [33] .

. Une réduction de poids observée dans le domaine de température (270-380°C) . Ceci peut correspondre à la combustion de l'acide citrique [33].

La troisième étape de perte de poids située à (380-600°C). Cela peut être attribuée à la décomposition des nitrates [34] ,

L'étape de la dernière perte de poids se situe entre (600-700°C) peut être liée au début de la cristallisation et la transformation structurelle pour former des oxydes.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Après 700°C , nous ne trouvons pas la perte de poids , indiquant la stabilisation de la courbe ATG , et que les oxydes solide LFC10-SG et LFM10-SG amorphe sont été complètement transformé à l'état cristallin de structure pérovskite . Enfin il est important de noter que ces résultats ont été confirmés par l'analyse DRX

.Pour les échantillons LFC10-AC, LFM10-AC les courbes présentent 3 parties distinctes de perte de masses : ambiante – 130 °C, 200-500°C et 740-800°C. La première perte correspond à l'élimination de l'eau. La seconde correspond principalement à la décomposition des composés organiques tels que C-N, C-H et C=O et les nitrates NO_3^- [29]. La dernière perte de masse correspond probablement à la formation de l'oxyde.

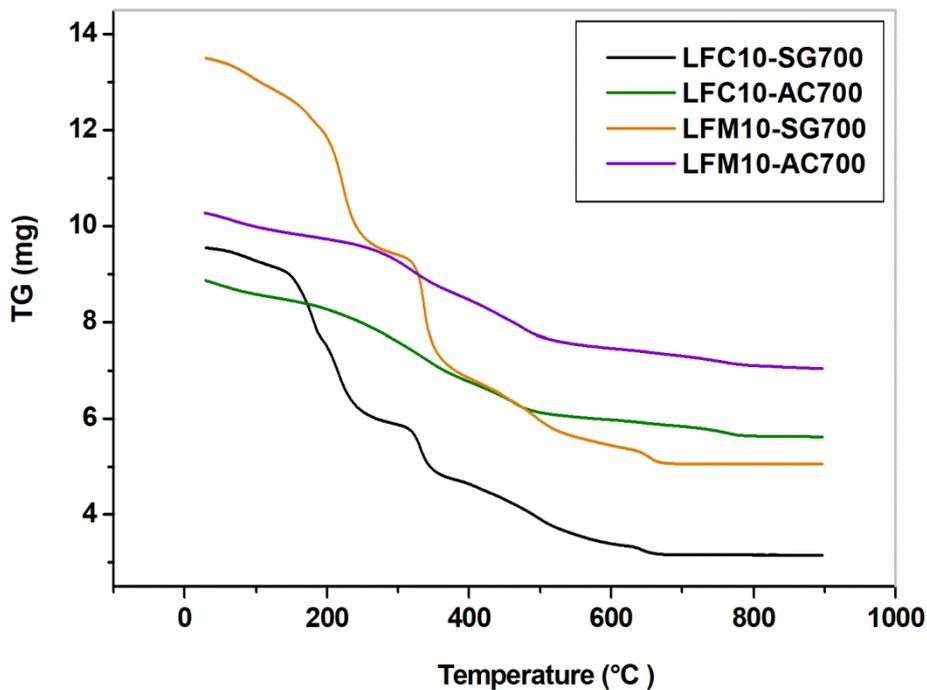


Figure III.15 Courbes TG des oxydes LFC10 et LFM10 préparés par différentes méthodes.

III.4.2 Etude structurale par diffraction des rayons X

III.4.2.1 Analyse radiocristallographie de l'oxyde LaFeO_3 à différentes méthodes

Les diffractogrammes de la pérovskite LaFeO_3 préparée avec différentes méthodes, calcinée à 700°C pendant 2h d'une vitesse de $10^\circ/\text{min}$ sont représentées sur la figure III.16. Elle montre Les diagrammes de poudre LF-SG qui est cohérent avec une structure cubique presque pure (JCPDS:01-075-0541) conformément à littérature précédente [24,35,36] mais il ya une petite phase secondaire est apparemment formée. Les raies supplémentaire ont été typiquement attribuées à la formation de La_2O_3 (PDF card:00-004-0856). Les pics très intenses du diffractogramme caractérisent un structure hautement cristalline. Les diagrammes des rayons X de la poudre LF-AC montrent la présence des pics caractéristiques de la phase pérovskite avec une structure orthorhombique indexé sur la base (JCPDS:00-037-1493) [37-40]. En plus de la phase pérovskite, quelque pics secondaire ont été identifiés à celles de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (Pdf card : 01-083-1344) et l'oxyde de fer Fe_2O_3 (pdf card : 00-032-0469). Ces analyses montre que les poudres LF-GL et LF-KOH comportent plusieurs phases supplémentaires.

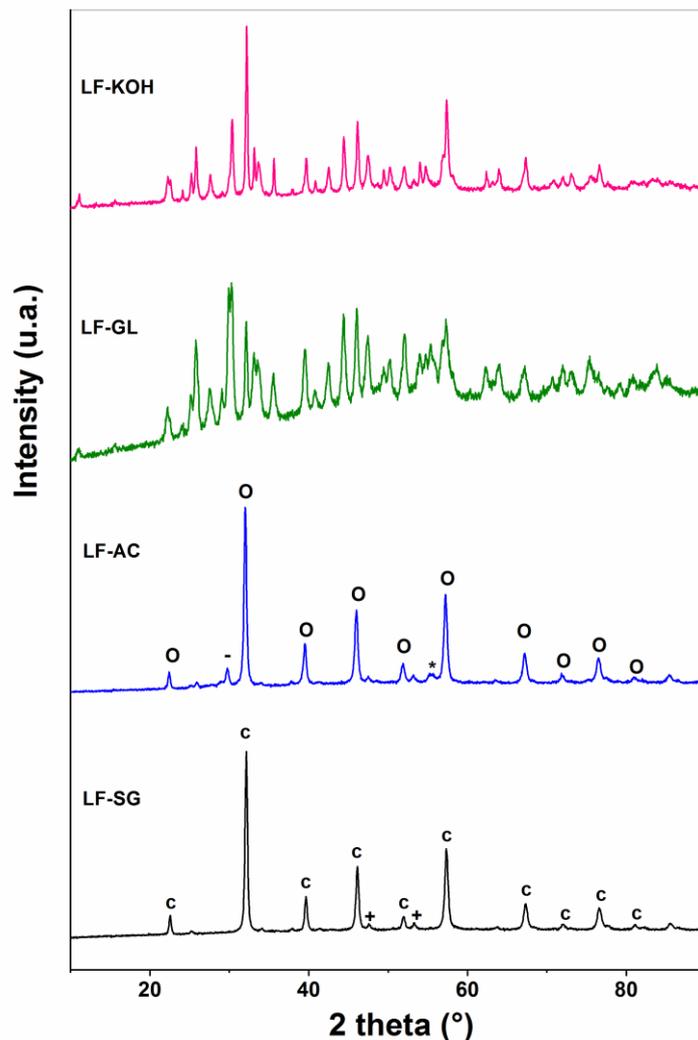


Figure III.16 . Diffractogramme de LF-SG,LF-AC calcinés à 700°C

A : (C) Phase cubique ; (+) La_2O_3 . **B :** (O) Phase orthorombique ; (-) La_2O_3 ; (*) Fe_2O_3

III.4.2.2 Analyse diffractions des rayons X des oxydes $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par différentes voies.

Les diffractogrammes des quatre échantillons LFC10-SG, LFM10-SG , LFC10-AC, LFM10-AC sont portés sur la figure III.17. Le diffractogramme de deux échantillons LFC10-SG et LFM10-SG révèle la présence d'une phase pérovskite d'une structure cubique (JCPDS file n°01-075-0541). [35] Un résultat différentes a été obtenu pour les poudres LFC10-AC, LFM10-AC , pour lequel la structure pérovskite est observée. La phase obtenue présente également une structure orthorhombique (JCPDS file n°00-037-1493). [33,41-43].

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

On observe cependant pour les oxydes sont préparés par la méthode sol-gel , en plus des réflexions caractéristiques de la phase pérovskite, des réflexions de faibles intensités caractéristiques de l'oxyde simple La_2O_3 (JCPDS file n° 00-047-1049) , Fe_2O_3 (JCPDS file n° 00-032-0469) , LaCoO_3 (JCPDS file n° 00-025-1060) et Mn_3O_4 (JCPDS file n° 00-016-0350)

Dans le cas les diffractogrammes obtenue pour les oxydes LFC10-AC, LFM10-AC ont été préparés avec la méthode hydrothermale, montrent des raies relativement fines et intenses caractéristiques d'une phase pérovskite cristallisant dans une structure dont les raies de diffraction peuvent en majorité être indexées en symétrie orthorhombique (pnma) mais dans cette structure il ya plusieurs pics supplémentaires indiquant la présence d'oxydes libres tels : L'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS file n° 01-083-1344; 01-089-4016) , l'oxyde de fer Fe_2O_3 (JCPDS file n° 00-040-1139;00-040-1139) , l'oxyde de cobalt (JCPDS file n° 01-075-0533) , L'oxyde de manganèse Mn_3O_4 (JCPDS file n° 01-075-0765) et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS file n° 00-034-1150).

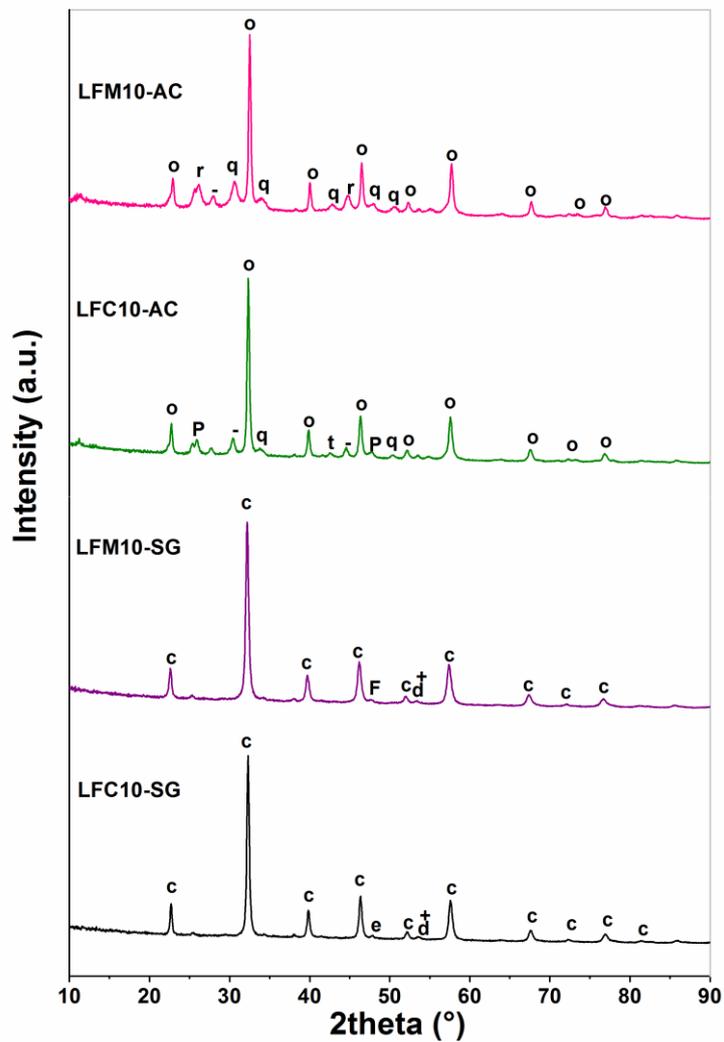


Figure III.17 Diffractogrammes de rayons X des solides LFC10, LFM10 préparés par différentes voies calcinées à 700°C

(C) Phase cubique ; (+,-) La_2O_3 ; (d,q) Fe_2O_3 ; (e) LaCoO_3 ; (F, r) Mn_3O_4
(O) Phase orthorhombique ; (p) $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$; (t) CoO

II.4.3 Etude Texturale des oxydes LaFeO₃ par différentes méthodes

III.4.3.1 Mesure de surface spécifique et porosité

Les propriétés texturales des échantillons LaFeO₃ synthétisés par des méthodes variées ont été également examinées par adsorption physique de l'azote liquide. Les mesures ont été enregistrées sur l'appareil Micromeritics 2100 . Les catalyseurs ont été dégazés à 140°C pendant 12 h avant la mesure des isothermes correspondants. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4. La figure III.18 compare les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de ces échantillons. La distribution du volume poreux en fonction du rayon des pores a été évaluée par la méthode Barrett-Harkins-Jura (BJH) , à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme , elle est représentée sur la figure III.19.

Le tracé du volume adsorbé en fonction de la pression réduite , nous a permis de déterminer le type d'isotherme d'adsorption .Selon la classification IUPAC, les échantillons LF-SG, LF-AC, LF-GL présentent une isotherme de type IV caractéristique des solides mésoporeux. Pour l'échantillon LF-KOH présente une isotherme de type II avec une boucle d'hystérésis de type H3 dans la plage de pression relative (P/P₀) de 0.8 à 1.0 comme suggéré par Zhenxuan et al. [38,44]. Ce type d'hystérésis est généralement observé sur des solides contenant des agrégats ou particules agglomérées, il est caractéristique de mésopores ouverts aux deux extrémités avec des tailles non-uniformes. Pour la série des oxydes LF la surface BET est relativement faible ne dépasse pas 25m²/g. Ces dernières sont comprises entre 8 et 21 m²/g (tableau III.3). le système LaFeO₃ a été préparé par la méthode hydrothermale avec acide citrique présente une surface spécifique supérieure à celle mesurées pour les autres échantillons. Les surfaces spécifiques des solides LF par les deux méthodes sol-gel et hydrothermale (14.3, 21.7m²/g pour LF-SG , LF-AC respectivement). sont plus élevées que celle déterminées pour des solides obtenus par similaires méthodes de préparation . [37-40 ; 45-47]

Ce résultat est d'autant plus important de Elles sont dues aux températures de prétraitement thermiques relativement élevées (700°C) mais cependant nécessaires à la formation de la phase pérovskite [48]. D'autre part , la relative faible valeur de la surface déterminée pour LF-KOH (8.8m²/g) suggère par la méthode hydrothermale simple peut être corrélée à la présence des carbonates métalliques qui , en obstruant les pores des solides ,

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

contribuent à la baisse de la surface [49] . On rappelle que la décomposition des carbonates , dans nos échantillon , n'était pas totale en cours du processus de calcination à 700°C .

Pour les échantillons LF-SG , LF-AC , LF-GL , La distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores (figure III.19) montre que le volume poreux est constitué pour l'essentiel de méso-pores dont le diamètre entre 2-50nm. En revanche , pour l'échantillon de la base LF-KOH , la distribution du volume indique que ce matériel ne contient pas les pores. Ce résultat est en accord avec l'isotherme et la faible surface spécifique observées pour cette échantillon. Le volume des pores augmente dans les oxydes selon l'ordre LF-AC > LF-GL > LF-SG > LF-KOH. Cette augmentation s'accompagne d'une augmentation de la surface BET. Ces résultats sont en accord avec la littérature [50,51].

Echantillons	Propriétés Structurales		
	$S_{BET} = (m^2/g)$	Volume des pores (cm^3/g)	Taille moyenne des pores (nm)
LF-SG	14.3900	0.112586	27.1552
LF-AC	21.7266	0.153081	25.6753
LF-GL	17.6304	0.124272	20.8845
LF-KOH	8.8105	0.037074	14.8775

Tableau III.3 Propriétés de surface des catalyseurs LF à différentes méthodes

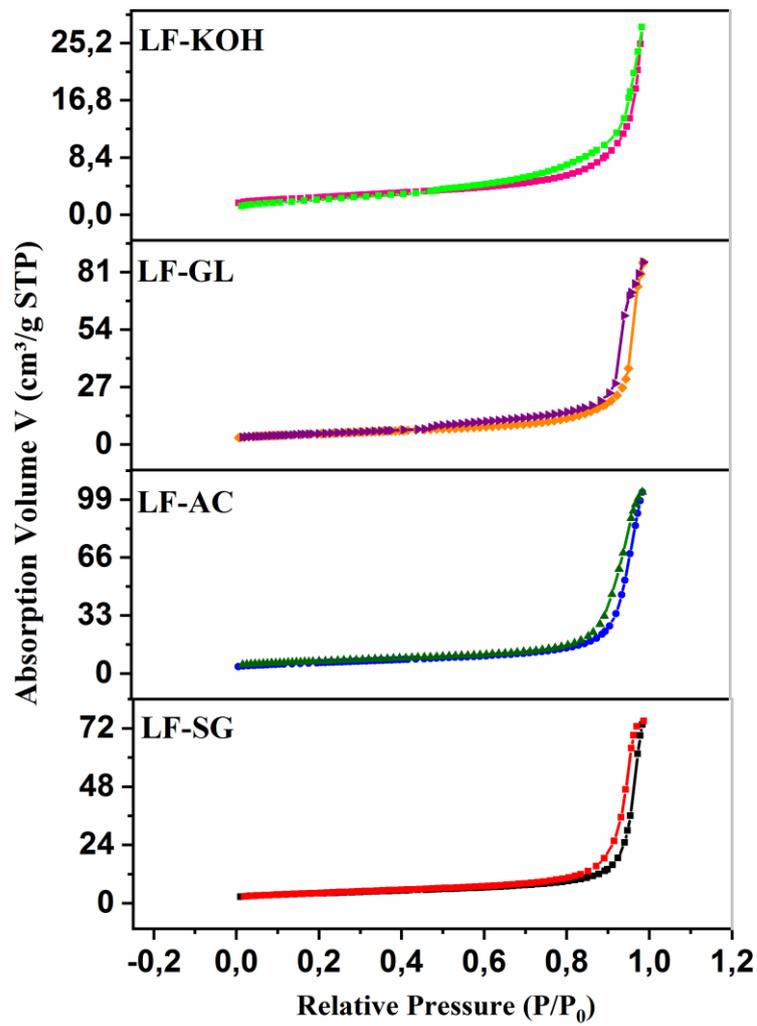


Figure III.18 Isothermes d'adsorption /désorption des catalyseurs LF à différentes méthodes

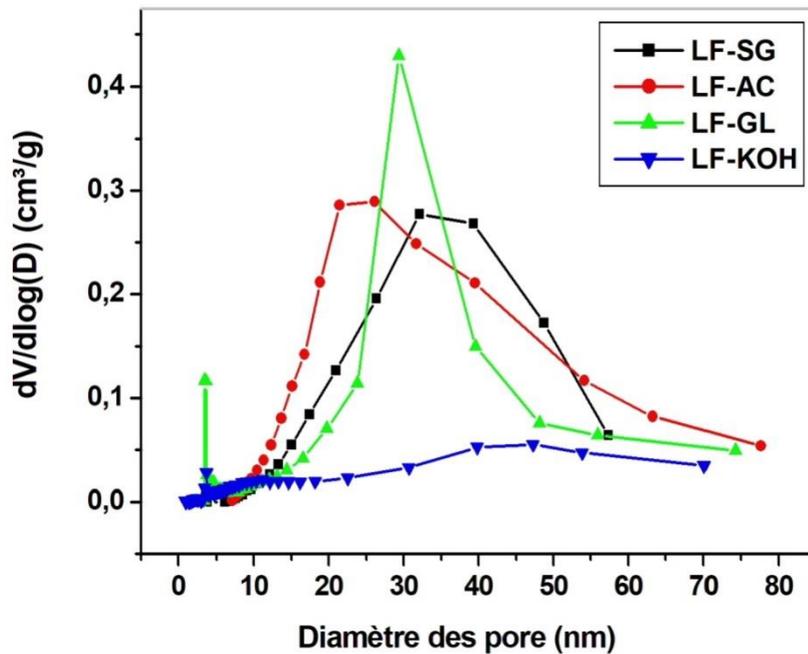


Figure III.19 Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores des pérovskites LF

III.4.3.2 Etude Texturale des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ; (M: Co, Mn) par différentes méthodes

Les propriétés texturales des solides substitués LFC10, LFM10 (surface spécifique , volume des poreux et distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores) , ont été examinées par adsorption-désorption d'azote à -196°C dans les conditions décrites précédents. Les résultats obtenus ont été comparés l'effet de la substitution des oxydes LFC10, LFM10 , ensuite la méthode de préparations . Les figures III.20 , III.21 représentent les isothermes d'adsorption /désorption de l'azote et la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. D'après les figures , On note que les méthode de synthèse utilisent la Sol-gel et la méthode hydrothermale modifiée .Le tableau III.5 résume les différentes caractéristiques texturales des deux pérovskites. Les oxydes LFC10-SG, LFM10-SG , LFC10-AC , LFM10-AC présentent des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote quasiment identiques . Selon la classification de l'IUPAC, elles sont de type IV et sont caractéristiques des solides présentant des méso-pores avec une taille de pores comprise entre 2-50 nm [42,51-52].

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour les solides , On note un phénomène d’hystérésis bien marqué observé entre $0.8 \leq P/P_0 \leq 0.1$ (proche de type H1) . Ce type d’hystérésis est généralement associée à des matériaux poreux constituée des agglomérats de taille en forme régulière .

Le tableau III.4 présente une relation claire entre la surface spécifique et l’effet de la substitution de Fe par Co, Mn . On observe le catalyseur $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ a été donnée la plus grande surface spécifique pour les deux méthodes de préparation. ces résultats indiquent que ce catalyseur sera être plus facilement pour adsorber l’oxygène [35].

Figure III.21 présente une distribution hétérogènes de la taille des pores pour les deux solides . Elle indique pratiquement un seul type de pores(méso-poreux) dont le rayon n’excède pas 50nm. La Taille moyenne des pores augmentent dans les échantillons (LFC10-SG > LFM10-SG ; LFC10-AC > LFM10-AC) . Cette augmentation s’accompagne une diminution de la surface BET. le plus grande surface BET est obtenue pour le catalyseur LFM10-AC correspondant la taille des pores la plus petit. [33]

Tableau III.4 Propriétés de surface des catalyseurs LFC10, LFM10 synthétisés par deux méthodes

Echantillons	Propriétés Structurales		
	$S_{\text{BET}} = (\text{m}^2/\text{g})$	Volume des pores (cm^3/g)	Taille moyenne des pores (nm)
LFC10-SG	13.2216	0,142977	36.8156
LFM10-SG	15.1759	0.149399	27.1141
LFC10-AC	18.0594	0,123991	24.9591
LFM10-AC	21.8215	0,129684	15.9471

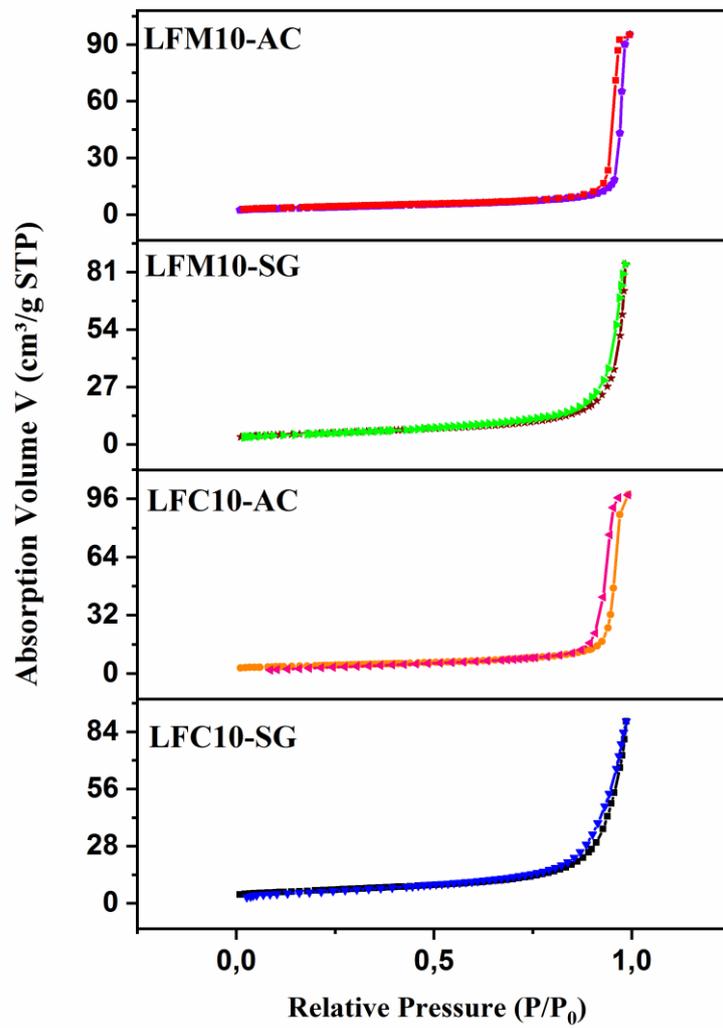


Figure III.20 Isothermes d'adsorption /désorption des catalyseurs LFC10 et LFM10 à différentes méthodes

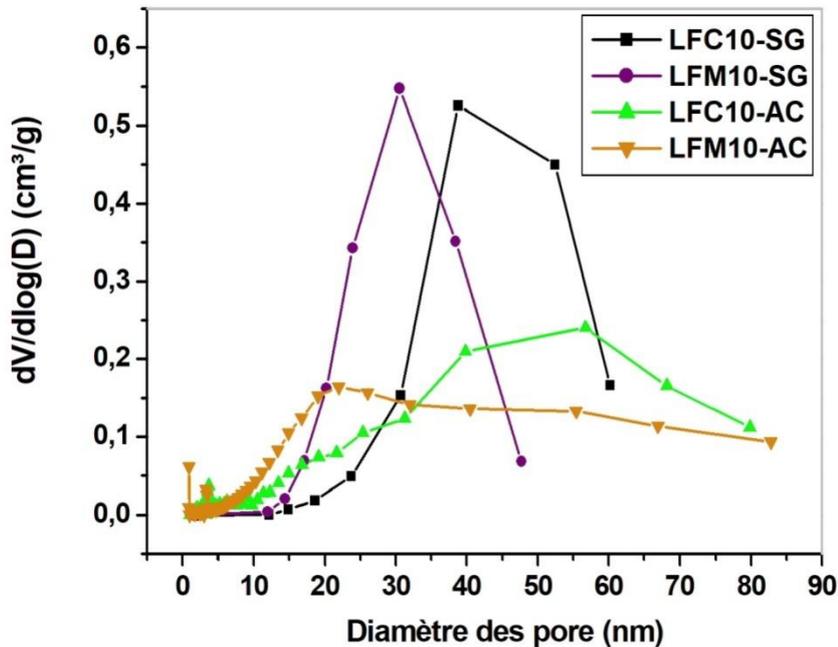


Figure III.21 BJH Distribution du Diamètres des pores des deux oxydes à différentes méthodes

III.4.4 Etude de la réductibilité des catalyseur LaFeO_3 à différentes méthodes

La réduction en température programmée, sous atmosphère d'hydrogène (H_2 -TPR), est mise à profit pour étudier l'effet de la nature de l'élément métallique M en site B sur les propriétés rédox des catalyseurs LaFeO_3 synthétisé par différentes méthodes. L'étude a été réalisée dans l'intervalle de température 25-900 °C. (montée en température = 5°C/min) sur des échantillons (87-200mg) calcinés à 700°C.

La Figure III.22 représente la consommation d'hydrogène en fonction de la température pour les différentes oxydes (LF-SG, LF-AC, LF-GL, LF-KOH). Elle montre des profils différents de TPR et dont l'allure dépend de la nature de l'élément M. La consommation d'hydrogène est donc attribuée à la réduction des cations La et le métal de transition Fe. Sur les différentes courbes, on note la présence de plusieurs pics de réduction que nous pourrions associer aux différentes espèces La et Fe distribuées dans les différentes sites de la structure pérovskite et ayant des environnements chimiques différents. Les cations les plus accessibles (situés en surface) se réduisent à plus basses températures. Dans les différents cas du solide LaFeO_3 , la courbe de TPR comportent trois pics de réduction centrée à 295, 323°C correspondants à une très faible consommation d'hydrogène. Ces pics sont attribués à une réduction des ions Fe^{+4} en ions Fe^{+3} et élimination des espèces d'oxygène adsorbées en surface des catalyseurs

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

[53,54]. Pour ce système , formé d'un mélange de deux structures cubique et orthorhombique , le faible pic qui apparait vers 393°C est attribué à la réduction partielle des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} conformément aux données de la littérature [55].

Sur les courbes TPR du système étudiée, on note l'apparition des pics de réduction. L'un de très faible intensité observé vers 418°C et les autres de forte intensité situés à 436, 535, 596, 578°C. Selon les travaux dans la littérature [53,54,56,57], ces pics de consommation d'hydrogène sur l'ensemble de nos échantillons correspondent à la réduction complète de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Dans le catalyseur LF-KOH , le fer métallique $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ se forme partiellement vers 692°C [58-62]. La réduction du fer à l'état métallique reste incomplète dans nos conditions expérimentales ce qui justifie la faible de consommation de H_2 dans ce domaine de températures.

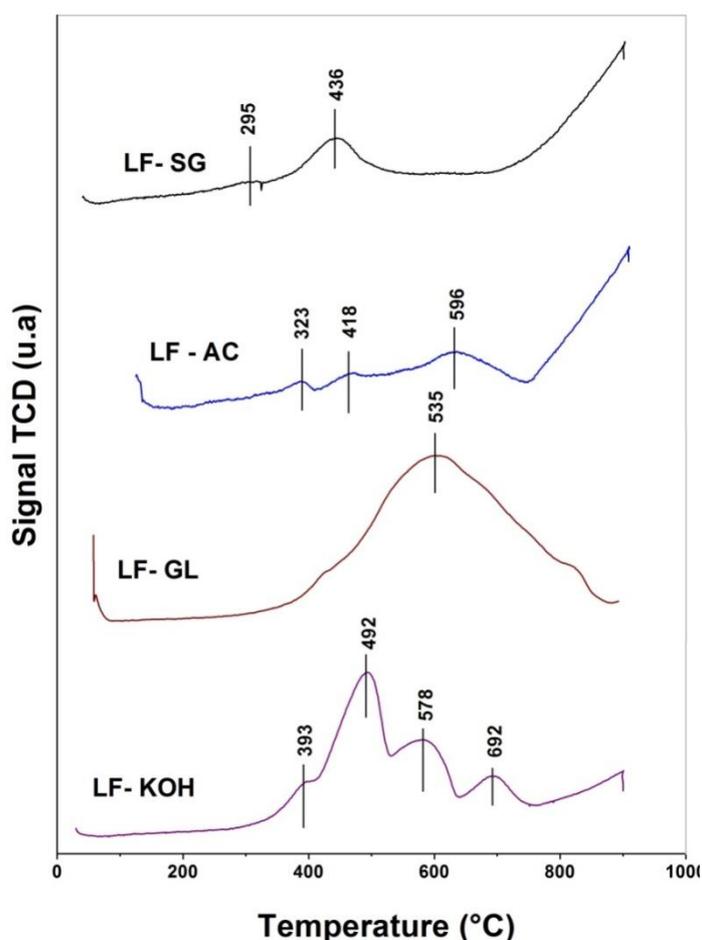


Figure III.22 Profils de H₂-TPR des catalyseurs LF à différentes méthodes

III.4.5 Etude des propriétés catalytiques

III.4.5.1 Conditions opératoires des tests catalytiques

Tous les catalyseurs à base de fer (200 mg) ont été testés dans un réacteur catalytique tubulaire en quartz pour leur activité sous un débit à pression atmosphérique (en utilisant des régulateurs de débit massique pour préparer le mélange réactif) soit pour l'oxydation du CH₄ (1,5% CH₄ et 15% O₂ dans l'hélium He) à 100 cm³ min⁻¹ (correspondant approximativement à 40000 h⁻¹ GHSV) et en utilisant une rampe de chauffage de 10°C/min. Ces catalyseurs ont été pré calcinés in situ (sous oxygène à 10% dilué dans He à 700 ° C) pendant 0,5 h avant la mesure de l'activité catalytique. L'échantillon a été mélangé avec 1g du carbandium de silice (SiC) pour un meilleur contrôle de la température du lit catalytique.

Un thermocouple dans une capsule située au milieu du lit de catalyseur a été utilisé pour le contrôle de la température. L'analyse des flux de gaz d'alimentation et de sortie a été effectuée par infrarouge gazeux (spectromètre Bruker Equinox 55 FTIR, couplé à une cellule de transmission à réflexion multiple - Infrared Analysis Inc. «long path gas mini cell», 2,4 m de trajet, environ 130 cm³ interne volume) et spectrométrie de masse (Pfeiffer Omnistar). Ainsi, l'expérience commence avec un maximum de CH₄ (g) et minimum de CO₂ (g) (une quantité résiduelle peut être présente dans le spectre initial en conséquence de la soustraction des spectres de fond dans lesquels le CO₂ (g) est toujours présent). H₂O (g) est également formé pendant l'oxydation du CH₄ mais un tel signal est large et plus difficile à analyser. Dans tous les cas, les valeurs de conversion sont évaluées sur la base des évolutions CH₄ (g) et CO (g), en tenant compte des analyses d'étalonnage précédentes. On montre que ces évolutions sont corrélées avec l'évolution du CO₂ (g) et les résultats sont corroborés par l'analyse des signaux m / e = 15, m / e = 28 et m / e = 44 par spectrométrie de masse. Aucun autre produit que ceux de la combustion complète n'a été détecté lors de l'oxydation du CH₄ dans tous les cas, selon la détection infrarouge et spectrométrie de masse

III.4.5.2 Résultats catalytiques

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.23 suivante.

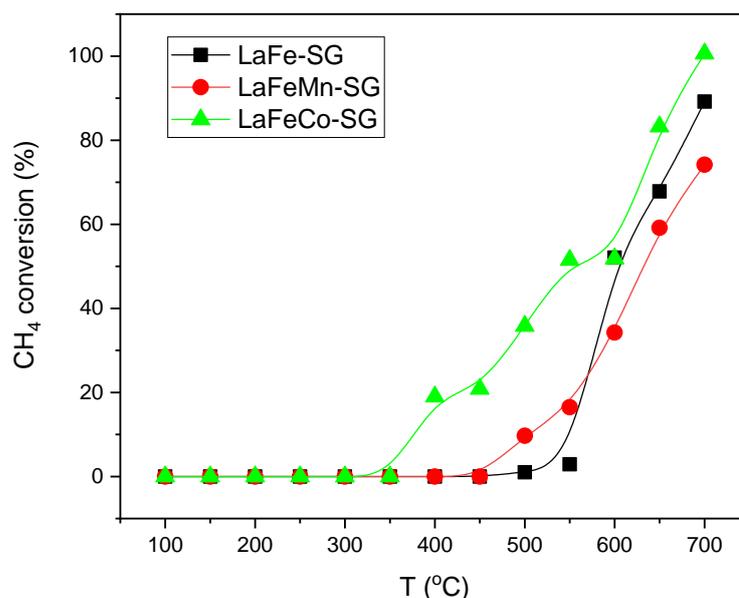


Figure III.23 Conversion du méthane sur les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel

Les activités catalytiques de la combustion du méthane ont été apparemment modifiées en substituant le fer par le cobalt ou le manganèse dans le ferrite de lanthane. On remarque bien que l'activité catalytique des échantillons préparés par sol-gel varie dans l'ordre suivant LFC10 > LFM10 > LF dans le domaine de température entre 350-550°C alors que l'ordre devient LFC10 > LF > LFM10 à T > 550°C. La surface spécifique des échantillons ne contribue pas dans l'amélioration de l'activité d'oxydation du méthane. Pour l'échantillon dopé au cobalt LFC, les T₁₀ et T₅₀ sont respectivement plus basses de 200 et 50 °C par rapport à ceux de LF. Les valeurs de la température T₅₀ sont comparables à celles de LF dopé à et LF préparés par différentes méthodes de synthèse calcinés à 700°C [63-64].

Références

- [1] L. Djoudi, M. Omari, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 25 (2015) 796.
- [2] S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, Y. Jin, Inorg. Chem. Front. 4 (2017) 994.
- [3] K. Rida, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias, J. Rare Earths. 30 (2012) 210.
- [4] I. Chadli, M. Omari, M.A. Dalo, B.A. Albiss, J. Sol-Gel Sci. Technol. 80 (2016) 598.
- [5] L. Hou, G. Sun, K. Liu, Y. Li, F. Gao, J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 (2006) 9.
- [6] F. Djani, M. Omari, A. Martinez-Arias, J. Sol-Gel Sci. Technol. 78 (2016) 1.
- [7] Y. Janbutrach, S. Hunpratub, E. Swatsitang, Nanoscale Res. Lett. 9 (2014) 498.
- [8] Z. Kaiwen, W. Xuehang, W. Wenwei, X. Jun, T. Siqi, L. Sen, Adv. Powder Technol. 24 (2013) 359.
- [9] P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, G. Pan, Curr. Appl. Phys. 13 (2013) 340.
- [10] J. Ding, X. Lü, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, Mater. Sci. Eng. B. 171 (2010) 31.
- [11] A. Benaicha, M. Omari, J. Fundam. Appl. Sci. 10 (2018) 132.
- [12] I. Bhat, S. Husain, W. Khan, S.I. Patil, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 4506
- [13] F. Parrino, E. Garcia-López, G. Marci, L. Palmisano, V. Felice, I.N. Sora, L. Armelao, J. Alloys Compd. 682 (2016) 686.
- [14] G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, J. Mater. Sci., 36 5839-5844 (2001)
- [15] R.N. Singh, R. Awasthi, A.S.K. Sinha, Electrochim. Acta 54 (2009) 3020.
- [16] R.N. Singh, J.P. Pandey, N.K. Singh, B. Lal, P. Chartier, J.-F. Koenig, Electrochim. Acta 45 (2000) 1911.
- [17] A.Y. Zuev, A.N. Petrov, A.I. Vylkov, D.S. Tsvetkov, J. Mater. Sci. 42 (2007) 1901.
- [18] K. Adaika, M. Omari, J. Sol-Gel Sci. Technol. 75 (2015) 298
- [19] R.N. Singh, R. Awasthi, S.K. Tiwari, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 4693.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

- [20] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 885.
- [21] J.O. Bockris, T. Otagawa, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2960.
- [22] R.N. Singh, J.P. Singh, A. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4260.
- [23] R.-N. Singh, M. Hamdani, J.-F. Koenig, G. Poillerat, J.L. Gautier, P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 442
- [24]- E. Omari , M.Omari, D.Barkat , oxygen evolution over copper and zinc co-doped LaFeO₃ perovskite oxides , *polyhedron* .156 (2018) 116-122
- [25]- M.Lebid ,M.Omari , Synthesis and Electrochemical properties of LaFeO₃ oxides prepared Via Sol-gel Method , *ARAB J .SCI ENG.* 39 (2014), p. 147
- [26]- S.Zhao , Y. Wang, L. Wang, Y .Jin ,*Inorg. Chem. Front.*, 4 (2017) . 994
- [27]- K. Rida, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias , Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskites prepared by Pechini method , *J Rare Earth* ., 30 (2012), 210
- [28] - N. Yu, L.Kuai, Q. Wang , B. Geng , Pt nanoparticules residing in the pores of porous LaNiO₃nanocubes as high efficiency electrocatalyst for direct methanol fuel Cell , *Nanoscale.* 4 (2012) , 5386
- [29]- R. Dhinesh Kumara, R. Thangappanb , R. Jayavela,b , Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity , *J.Phys. Chem of Solids* . 101 (2017) , 25-33
- [30]- J.Q. Wang, G.D. Du, R. Zeng, B. Niu, Z.X. Chen, Z.P. Guo, S.X. Dou, Porous Co₃O₄nanoplatelets by self-supported formation as electrode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4805-4811.
- [31]- B. Tang, J. Ge, C. Wu, L. Zhuo, J. Niu, Z. Chen, Z. Shi, Y. Dong, Sol-solvothermal synthesis and microwave evolution of La(OH)₃nanorods to La₂O₃ nanorods , *Nanotechnology* 15 (2004) 1273–1276.
- [32]- L. Tepech Carrillo , A. Escobedo-Morales , A. Pérez-Centeno, E. Chigo-Anota, J. F. Sánchez-Ramírez , E. López Apreza, J. Gutiérrez-Gutiérrez , Preparation of Nanosized LaCoO₃ through Calcination of a Hydrothermally Synthesized Precursor , *J. Nanomaterials* (2016)
- [33]- Caihui Fenga, Shengping Ruana, Jiajing Li b, Bo Zoub, JunyuLuoa, WeiyouChena, Wei Donga,*, FengqingWub, Ethanol sensing properties of LaCo_xFe_{1-x}O₃ nanoparticles: Effects of

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Calcinations temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment Sensors and Actuators B 155 (2011) 232–238

[34]- Z. Wang, C. Chen, T. Zhang, H. Guo, B. Zou, R. Wang, F. Wu, Humidity sensitive properties of K⁺-doped nanocrystalline LaCo_{0.3}Fe_{0.7}O₃, Sens. Actuators B:chem126 (2007) 678–683.

[35]- Kun Zhao , Fang He, Zhen Huang , Guoqiang Wei , Anqing Zheng , Haibin Li , Zengli Zhao , Perovskite-type oxides LaFe_{1-x}Co_xO₃ for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. Applied Energy 168 (2016) 193–203

[36]-S. Thirumalairajan,a K. Girija,a Neha Y. Hebalkar,b D. Mangalaraj,a C. Viswanathanaand N. Ponpandian Shape evolution of perovskite LaFeO₃ nanostructures: a systematicinvestigation of growth mechanism,properties and morphology dependent photocatalytic activities ,RSC Adv,(2013), 3,7549.

[37]- S. Thirumalairajan ,K. Girija , I. Ganesh , D. Mangalaraj , C. Viswanathan , A.Balamurugan , N. Ponpandian , Controlled synthesis of perovskite LaFeO₃ microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity , Chem. Eng. J. , 209 (2012) 420-428 .

[38]- Thi To Nga Phan, Aleksandar N. Nikoloski, Parisa Arab zadeh Bahri, Dan Li, heterogeneous photo-fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO₃ under visible light. J. IND ENG. CHEM, 61 (2018) 53–64

[39]- R. Dhinesh Kumar, R. Thangappanb, R. Jayavel , Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity. J.Phys Chem Solids 101 (2017) 25–33.

[40]- P. Hao, P. Song, Z. Yang, Q. Wang , Synthesis of novel RuO₂/LaFeO₃ porous microspheres its gas sensing performances towards trimethylamine. J. Alloys Compd., 806 (2019) 960-967

[41]- D. Triyono · H. Laysandra · H. L. Liu · A. W. Anugrah , Structural, optical, and dielectric properties of LaFe_{1-x}Mn_xO₃ (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20) perovskites , J. Mater. Sci. Mater. Electron (2019) 30:18584–18598.

[42]- Jingze ZHANG, Sheng ZHU, Yulin MIN, and Qunjie XU , Mn-doped perovskite-type oxide LaFeO₃ as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode Reactions , Front. Mater. Sci. (2020)

[43]-Fei Li , Zhenfa Wang , An Wang , Shumao Wu , Liangji Zhang , N-type LaFe_{1-x}Mn_xO₃ prepared by sol-gel method for gas sensing , J. Alloys Compd 816 (2020) 152647.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

[44]- J.Zheng ,J.Liu , Z.Zhao, J.Xu, A.Duan, G.Jiang,The synthesis and catalytic performances of three-dimension allyordered macroporousperovskite-type $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ complex oxide catalysts with different pore diameters for diesel soot combustion , *Catalysis Today* 191 (2012) 146– 153.

[45]- Dongmei Zheng, Guohui Wei, Lijuan Xu, Qiangsheng Guo, Jianfeng Hu, Na Sha, Zhe Zhao , $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) as photothermal catalysts for hydrocarbon fuels production from CO_2 and H_2O , *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 377 (2019) 182–189.

[46]-Lijuan Xu, Minh Ngoc Ha, QiangshengGuo, Lichao Wang, Yanan Ren,Na Sha and Zhe Zhao, Photothermal catalytic activity of combustion synthesized $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskite for CO_2 reduction with H_2O to CH_4 and CH_3OH , *RSC Adv.*, (2017), 7, 45949.

[47]-M.R. Goldwasser , M.E. Rivas M.L. Lugo E. Pietri , J. Pe´rez-Zurita , M.L.Cubeiro , A. Griboval-Constant , G. Leclercq , Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 106–113

[48]-C.Jin ,X.Cao , F.Lu , Z.Yang,R.Yang , Electrochemical study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite as bifunctional catalyst in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy* ,38 (2013) 10389-10393.

[49]- H.Boukhlof, Elaboration et ´etude de mat´eriaux `a base de molybdates m´etalliques massiques et support´es-application dans l’activation et la r´eaction des hydrocarbures l´egers, Th`ese doctorat , USTHB (2017).

[50]-Toniolo FS, Magalh~aes RNSH, Perez CAC, Schmal M. Structural investigation of LaCoO_3 and LaCoCuO_3 perovskitetype oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 117– 118 (2012) 156– 166

[51] - K.T.C. Roseno , R. Brackmann , M.A. da Silva , M. Schmal , Investigation of LaCoO_3 , LaFeO_3 and $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane, *Int. J. Hydrogen Energy* 41(2016) 18178-18192

[52]- Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207-19.

[53]- Shaojun Zhao , Li Wang , Ying Wang , Xing Li ,Hierarchically porous LaFeO_3 perovskite prepared from the pomelo peel bio-template for catalytic oxidation of NO ,*J Phys Chem Solids* 116 (2018) 43–49 .

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

- [54]- M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov, A. Naydenov, Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO_3 and LaFeO_3 catalysts, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 236–244.
- [55]-R. Palcheva, U. Olsbye, M. Palcut, P. Rauwel, G. Tyuliev, N. Velinov, H.H. Fjellvåg, Rh promoted $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts: Characterization and catalytic performance for methane partial-oxidation to synthesis gas, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 45–54.
- [56]- Jairo. A. Go´mez-Cuaspu´d, Enrique. Vera-Lo´pez, Juan. B. Carda-Castello Ester Barrachina-Albert, One-step hydrothermal synthesis of LaFeO_3 perovskite for methane steam reforming, *Reac Kinet Mech Cat* (2017) 120:167–179.
- [57]- Ping Xiao, Linyun Zhong, Junjiang Zhu, Jingping Hong, Jing Li, Hailong Li, Yujun Zhu, CO and soot oxidation over macroporous perovskite LaFeO_3 , *Catalysis Today* 258 (2015) 660–667.
- [58]- Francesca Deganello, Leonarda F. Liotta, Giuseppe Marci´, Emiliana Fabbri, Enrico Traversa, Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials, *Mater Renew Sustain Energy* (2013) 2:8.
- [59]- Davide Ferri, Lucio Forni, Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 119–126.
- [60]- Runduo Zhang, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine, Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for $\text{NO} + \text{CO}$ reaction, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 241–253.
- [61]- Bibiana P. Barbero, Julio Andrade Gamboa, Luis E. Cadu´s, Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 21–30.
- [62]- F. Martinez-Ortega, C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, J.-M. Tatibouet, Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie: Chem.* 4 (2001) 49–55.
- [63]- B. Kucharczyk, K. Adamska, W. Tylus, W. Mi´s´ta, B. Szczygie, J. Winiarski, Effect of Silver Addition to LaFeO_3 Perovskite on the Activity of Monolithic $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{FeO}_3$ Perovskite Catalysts in Methane Hexane Oxidation, *Catalysis Letters* 149 (2019) 1919–1933.
- [64]- B. Kucharczyk, J. Winiarski, I. Szczygieł, K. Adamska, Physicochemical Properties of LaFeO_3 Perovskite Prepared by Various Methods and Its Activity in the Oxidation of Hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 (2020) 16603–16613.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail de ma thèse comporte deux parties :

Dans la première partie de travail, une série d'oxydes mixtes de type pérovskites et de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) ont été synthétisés à 750°C par la méthode Sol-gel en utilisant l'acide citrique comme agent complexant.

Les principaux résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- Les courbes TG-DTA montrent un comportement thermochimique des poudres vis-à-vis de la température. En accord avec la caractérisation par diffraction X et spectroscopies IR, la formation de pérovskite pure a été obtenue à 750°C dans la gamme $0 \leq x \leq 0,2$. Une phase secondaire détectable $\text{LaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$ a été observée pour $x = 0,3$, indiquant qu'une solubilité est atteinte jusqu'à $x = 0,2$.

- La morphologie des échantillons examinés par MEB montre que les particules se forment sous différentes formes et que l'on observe une agglomération très bien prononcée des poudres.

- L'étude électrochimique montre que la substitution partielle du fer par le zinc et le cuivre dans la matrice améliore considérablement les propriétés électro-catalytiques du matériau obtenu vis-à-vis de la réaction d'évolution d'oxygène. La meilleure activité a été observée pour l'oxyde avec $x=0.2$ à $E=0.66\text{V}$

Dans la deuxième partie de mon travail, des ferrites de lanthane purs ou substituées $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Co, Mn) ($x = 0 ; 0.1$) ont été préparées par différentes procédures. Ces solides seront testés en tant que catalyseurs dans la réaction d'oxydation totale du méthane dans le but d'évaluer leurs activités catalytiques.

- Pour tous les échantillons, calcinés à 700°C , les analyses structurales par DRX montrent la formation des phases pérovskites de symétrie cubique et orthorhombique, avec la présence de plusieurs pics supplémentaires indiquant la présence d'autres phases.

CONCLUSION GENERALE

- Les surfaces spécifiques des solides $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Co, Mn) calcinée à 700°C , déterminée par la méthode BET , sont relativement faible et ne dépassent pas $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des structures pérovskites rapportées dans la littérature.

- L'étude de réductibilité par H_2 -TPR montre que pour l'ensemble des oxydes élaborés ($\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ avec M = Co, Mn $x= 0, 0.1$) la plus forte consommation d'hydrogène est observée à bases températures pour tous les solides. La réduction a lieu en plusieurs étapes témoignant de la présence d'une seule espèce métallique dans différents états d'oxydations.

($\text{Fe}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$).

- La meilleure activité catalytique de l'oxydation du méthane a été obtenue pour l'échantillon dopé avec 10 % de cobalt à haute et basse température.

Résumé

De nouveaux oxydes de type pérovskite de formule $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) ont été synthétisés par la méthode sol-gel utilisant l'acide citrique comme complexant. Leurs propriétés physico-chimiques et électro-catalytiques vis-à-vis de l'évolution de l'oxygène dans les solutions alcalines ont été étudiées en utilisant les techniques de TGA / DTA, XRD, IR, MEB, de voltammétrie cyclique, l'impédance et la polarisation de Tafel. La diffraction des rayons X a indiqué que les échantillons calcinés à 750°C , présentent une structure de pérovskite pure dans la plage $0 \leq x \leq 0.2$. Les spectres FTIR confirment la présence d'une liaison métal-oxygène de Fe-O dans les octaèdres FeO_6 . Les images MEB montrent l'agglomération des particules de différentes formes et tailles. L'étude de la réaction de dégagement d'oxygène (OER) sur chaque catalyseur oxyde dans 1 M KOH a montré deux pentes de Tafel, ($b_1 \approx 60 \text{ mV / déc}$) et ($b_2 \approx 120 \text{ mV / déc}$) à surtensions basse et élevée respectivement. La performance d'activité d'électrode la plus élevée est obtenue avec $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ à 0.66 V. L'analyse EIS a été réalisée pour étudier l'effet de la substitution partielle du fer par le zinc et le cuivre dans le réseau d'oxydes, sur la performance catalytique sur la réaction OER et également sur l'interface film d'oxyde / 1 M KOH.

ملخص :

الأوكسيد الجديدة من نوع البيروفسكيت نو صيغة $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($x \leq 0 \leq 0,3$) تم تحضيرها بطريقة محلول هلامي بإستعمال حمض الستريك كمعقد. خصائصها الفيزيائية والكيميائية والكهرو تحفيزية لتطور الأوكسجين في محاليل قاعدية تمت بإستعمال التقنيات التالية: التحليل الحراري الوزني والتفاضلي، الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، التحليل المجهر الإلكتروني. التحليل بواسطة الأشعة X تبين أن العينات التي تم تسخينها في درجة حرارة 750 تظهر هيكل بيروفسكيت نقي عند $0 \leq x \leq 0,2$. أطيايف الأشعة تحت الحمراء تؤكد وجود الرابطة معدن أوكسجين O-Fe في ثماني الأوجه FeO_6 . صور التحليل المجهر الإلكتروني تبين تلامس حبيبات بأشكال و احجام مختلفة. عند دراسة تفاعل تشكل الأوكسجين على كل محفز أوكسيد يظهر ميلين لتافل الاول عند اندفاع منخفض ($b_1 \approx 60 \text{ mV / déc}$) والثاني ($b_2 \approx 120 \text{ mV / déc}$) مرتفع علي التوالي أداء نشاط الإلكترون العالي تم الحصول عليه مع $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ عند 0,66 V. تم بواسطة تحاليل EIS دراسة أثر الإستبدال الجزئي للحديد بالزنك و النحاس داخل شبكة الأوكسيدات على الأداء التحفيزي لتفاعل تشكل الاكسجين و أيضا على سطح طبقة الأوكسيد عند تركيز واحد مول على اللتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم

Abstract

New perovskite – type oxides with molecular formula $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) were synthesized by sol-gel method involving citric acid as precursor. Their physicochemical and electro-catalytic properties towards O_2 -evolution in alkaline solutions have been investigated using TGA/DTA, XRD, IR, SEM, cyclic voltammetry, impedance and Tafel polarization techniques. The X-ray diffraction indicated that samples calcined at 750°C , exhibit a pure perovskite structure in the range $0 \leq x \leq 0.2$. The FTIR spectra confirm the presence of metal oxygen bond of Fe-O in the FeO_6 octahedra. Scanning electron microscopy (SEM) show the agglomeration of the particles with different shapes. The oxygen evolution reaction(OER) study on each oxide catalyst in 1 M KOH showed two Tafel slopes, ($b_1 \approx 60 \text{ mV/dec}$) and ($b_2 \approx 120 \text{ mV/dec}$) at low and high over-potentials respectively. The highest electrode activity performance is achieved with $\text{LaFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ at 0.66 V. The EIS study was carried out to investigate the effect of the partial substitution of iron by zinc and copper in the oxide lattice, on the catalytic performance towards the OER and also on the oxide film/1 M KOH interface.

