

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE**

Présentée par

**RIDA Kamel**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR en SCIENCES**

Option : GENIE DES MATERIAUX

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES  
CATALYTIQUES DES OXYDES  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( M = Sr et Ce )**

Soutenue le : 16 / 04 / 2008 devant la commission d'examen :

Président :	A.Barama	Professeur	Université USTHB - Alger
Examineurs :	B.Djellouli	Professeur	Université de Sétif
	H.Merazig	Professeur	Université de Constantine
	C.Boudaren	Professeur	Université de Constantine
	A.Martinez	Professeur	ICP de Madrid - Espagne
Rapporteur :	A.Benabbas	Professeur	Université de Jijel

*« Tout ce long tâtonnement, c'est la science. La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse et ne se touche jamais. »*

Victor Hugo (*William Shakespeare*)

*A tous ceux qui me sont chers*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Interaction Matériaux et Environnement (LIME) de l'université de Jijel, et au Laboratoire de Catalyse Appliquée de l'Institut de Catalyse et Pétrochimie (ICP) de l'université Autonome de Madrid que dirige le Professeur Arturo Martinez-Arias. Je le remercie pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Que Monsieur Abderrahim Benabbas, Professeur à l'université de Jijel, trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour l'aide efficace qu'il m'a apportée.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame A.Barama, Professeur à l'université USTHB d'Alger pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements à Messieurs : B.Djellouli, Professeur à l'Université de Sétif, H.Merazig, Professeur à l'Université de Constantine, C.Boudaren, Professeur à l'Université de Constantine et A.Martinez, Professeur à Institut de Catalyse et Pétrochimie de Madrid qui ont accepté de faire partie du jury.

J'exprime, enfin, ma reconnaissance et toute ma sympathie à l'ensemble de l'équipe, chercheurs, étudiants, techniciens et personnel administratif qui ont su créer et maintenir autour de moi une excellente ambiance de travail avec beaucoup d'amabilité et de chaleur que j'ai fortement appréciées durant ces années de travail sur cette thèse.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b><u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u></b>	
A – Cristallographie des oxydes à structure pérovskite .....	5
I.1- Introduction.....	5
I.1.1 - Structure pérovskite idéale.....	5
I.1.2 - Pérovskite tétragonale.....	8
I.1.3 - Pérovskite rhomboédrique.....	8
I.1.4 - Pérovskite orthorhombique.....	9
I.1.5 - Pérovskite monoclinique et triclinique.....	9
I.1.6 - Polymorphisme.....	9
I.2 - Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	10
I.3 - Défauts dans la structure pérovskite.....	10
I.3.1 - Description des défauts dans les cristaux.....	10
I.3.1.1 - Défauts ponctuels .....	10
I.3.1.2 – Association des défauts ponctuels.....	11
I.3.1.3 – Représentations des défauts ponctuels.....	12
I.3.1.4 – Mécanisme de la diffusion des défauts.....	12
I.3.2 – Défauts dans la structure pérovskite : Cas de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ (M=Sr/Ca).....	12
I.4 – Diagramme de phase du système La-M-Cr-O (M=Ca/Sr)	
B - Propriétés catalytiques des matériaux-pérovskites.....	20
I.5 - L'oxydation catalytique des pérovskites .....	20
I.6 - Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique .....	21
I.6.1 - Propriétés des pérovskites en défaut.....	21
I.6.2 - Type de catalyse hétérogène des pérovskites.....	23
I.6.3 - Propriétés catalytiques des pérovskites type- $\text{ABO}_3$ .....	24
I.6.4 - Propriétés catalytiques des pérovskites type- $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ .....	25
I.6.5 - Origine de la variation d'activité par rapport à la substitution par Sr.....	26
I.7 - Effet de la composition de surface des pérovskites sur l'activité catalytique.....	28
I.7.1 - Enrichissement de la surface par d'autre phase oxyde (impuretés).....	28
I.7.2-Nature des espèces B et le changement de la composition lors de la réduction	
I.7.3 - Les espèces de l'oxygène de surface.....	30
I.8 - Conclusion.....	31

Bibliographie.....	33
--------------------	----

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.1- Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	37
II.1.1- Synthèse par réaction a l'état solide ( voie solide).....	37
II.1.2- Synthèse par voie sol-gel .....	38
II.2- Méthodes de caractérisation.....	38
II.2.1- Analyse thermique.....	38
A- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	39
B- Analyse thermique différentielle (ATD) .....	39
II.2.2- Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	39
II.2.3- Diffraction des rayons X – Méthode des poudres .....	40
A- Principe de fonctionnement.....	41
B- Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	42
C- Traitement d'un diagramme de diffraction X sur poudre (Fitting).....	43
D- Méthode de Rietveld.....	43
D.1- Protocole d'affinement.....	44
E- Loi de Debye-Scherrer.....	47
II.2.4- Mesure de la texture.....	47
A- Mesure de surface spécifique par la méthode BET.....	48
B- Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH.....	49
C- Mesure de la surface microporeuse par la méthode du t-plot.....	50
II.2.5- Microscopie électronique a balayage (MEB).....	51
A- Appareillage.....	51
B- Contrastes.....	51
II.2.6- Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X (XPS).....	52
A- Principe de fonctionnement.....	52
B- Les sources de rayons X.....	54
C- L'analyseur.....	54
D- Le bombardement ionique.....	54
E- Les phénomènes de pertes d'énergie.....	55
E.1- L'asymétrie des pics.....	55
E.2- Les structures satellites et les plasmons.....	55
F- Les pics Auger.....	56

G- L'analyse chimique.....	57
G.1- Les effets de charge.....	57
G.2- Le paramètre Auger.....	58
H- Le mode opératoire.....	58
I - La desommission des pics XPS.....	59
II.2.7 – Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique.....	60
A – Principe.....	60
B – Appareillage et forme de la réponse.....	60
II.3- Tests catalytiques.....	62
II.3.1- Description du banc d'essai.....	62

### **CHAPITRE III : PREPARATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE L'OXYDE $\text{LaCrO}_3$**

III.1- Introduction.....	66
III.2- Préparation de l'oxyde $\text{LaCrO}_3$ par voie sol-gel .....	66
III.3- Caractérisations des poudres de $\text{LaCrO}_3$ .....	68
III.3.1- Analyse thermique du précurseur (ATD/ATG) .....	68
III.3.2- Spectroscopie infrarouge du précurseur et de l'oxyde $\text{LaCrO}_3$ .....	70
III.3.3- Analyse radiocristallographique de l'oxyde préparé à différentes températures de Calcination.....	71
III.3.3.1- Affinement par la méthode Rietveld .....	73
A – Indexation du diagramme de diffraction.....	74
B – Affinement préliminaire des paramètres de maille.....	74
C – Affinement de la structure par la méthode Rietveld.....	75
D- Description de la structure.....	78
D.1 – Environnement des atomes de lanthane.....	79
D.2 – Environnement des atomes de chrome.....	79
III.3.4- Thermogravimétrie de réduction par $\text{H}_2$ .....	80
III.3.5- Morphologie et surface spécifique.....	81
III.3.6- Analyse de surface par XPS.....	82
III.4- Etude des propriétés catalytiques.....	85
III.4.1- Tests catalytiques sur la réaction d'oxydation de $\text{C}_3\text{H}_6$ .....	85
III.4.2- Résultats et discussion.....	85
III.5- Conclusion.....	88

Bibliographie.....	89
--------------------	----

**CHAPITRE IV : PREPARATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES**

**CATALYTIQUES DES OXYDES  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$  OBTENUS**

**PAR VOIE SOLIDE**

IV.1 - Introduction.....	91
IV.2- Préparation des catalyseurs $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ .....	91
IV.3- Caractérisation physico-chimique des Catalyseurs $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ .....	92
IV.3.1- Analyse radiocristallographique .....	92
IV.3.2- Morphologie et surface spécifique des oxydes.....	93
IV.3.3- Analyse par spectroscopie XPS.....	95
IV.4- Etude des propriétés Catalytiques.....	98
IV.4.1- test catalytique sur la réaction d'oxydation du CO et du $C_3H_6$ .....	98
IV.4.2- Résultats et discussion.....	98
IV.5- Conclusion.....	102
Bibliographie.....	103

**CHAPITRE V : PREPARATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES**

**CATALYTIQUES DES OXYDES  $La_{1-x}M_xCrO_3$  ( M = Sr et Ce)**

**OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL**

V.1-Introduction.....	105
V.2- Préparation des catalyseurs $La_{1-x}M_xCrO_3$ .....	105
V.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $La_{1-x}M_xCrO_3$ .....	106
V.3.1- Analyse des conditions de synthèse par ATD-ATG.....	106
V.3.2- Analyse structurale des catalyseurs.....	108
V.3.3- Morphologie et surface spécifique .....	113
V.3.4- Analyse par spectroscopie XPS.....	115
V.4 – Etude des propriétés catalytiques.....	120
V.4.1- Test catalytique sur la réaction d'oxydation $C_3H_6$ .....	120
V.4.2- Résultats et discussion.....	121
V.5- Conclusion.....	124
Bibliographie.....	125
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>12</b>

## INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

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

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate)[8]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [9].

La pérovskite de chromite de lanthane  $LaCrO_3$  et ces dérivés  $La_{1-x}M_xCrO_3$  ont une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée[4,10-13]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) ; aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.)[14-19]. A partir de ces références, les études intenses de base de  $La_{1-x}M_xCrO_3$  ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Toutefois la synthèse de la chromite de lanthane a attiré peu d'attention comme catalyseur de combustion.



Dans ce cadre , la préparation et l'étude des propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (  $\text{M} = \text{Ce/Sr}$ ) qui en tant que matériau catalytique d'oxydation, nous a semblé très intéressantes.

Notre travail est divisé en cinq 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 part leurs propriétés catalytiques. L'accent sera mis sur l'effet de la structure et de la composition de surface sur l'activité catalytique des réactions d'oxydation.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques et la description de l'installation des tests catalytiques.
- Le troisième chapitre est consacré à l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  et de son activité catalytique pour la réaction d'oxydation du propène.
- Le quatrième chapitre présente l'effet de la substitution partielle du lanthane par le strontium:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ , préparé par voie solide, sur les caractéristiques structurales et catalytiques des réactions d'oxydation du propène et du monoxyde de carbone.
- Le dernier chapitre enfin, présente l'effet de la substitution partielle du lanthane par le strontium et le cérium :  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (  $\text{M} = \text{Sr} / \text{Ce}$ ) obtenus par la méthode sol-gel, les caractéristiques structurales ainsi que l'activité catalytique sur les réactions d'oxydation du propène.

## Bibliographie

- [1] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.
- [2] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. Catal. B28 (2000) 55.
- [3] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal. B 229 (2005)459.
- [4] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [5] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [6] K.Hilpert, R.W.Steinbrech, F.Borromand, O.Teller, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 3009.
- [7] F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezo, T. Hahn, H-G. Lintz, Appl. Catal. B 35(2002)175.
- [8] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A 245 (2003) 231.
- [9] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [10] H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, Physica B 270 (1999) 325.
- [11] F. Borromand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hippert, Solid State Ionics 129 (2000) 251.
- [12] R.T. Baker, I.S. Metcalfe, Appl. Catal. A 126 (1995) 297.
- [13] M-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P-G. Menon, S-G. Jaras, Catal. Today 47 (1999) 73.
- [14] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.
- [15] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power. Sourc. 101 (2001) 259.
- [16] J.Sfeir, P.A.Buffet, P.Möckli, N.Xanthopoulos, J. Van herle, J. Catal. A 202(2001) 229.
- [17] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, J. Am. Ceram. Soc. 10 (2001) 2289.
- [18] J.W. Fergus, Solid State Ionics 171 (2004) 1.
- [19] S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 36

# Chapitre I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### A - Cristallographie des oxydes à structure pérovskite

#### I.1-Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABX}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

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

##### I.1.1- Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure I.1).

Figure 1.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite **ABO<sub>3</sub>**

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

- 1- Les structures **ABO<sub>3</sub>** dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** :  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_3$ ,  $\text{KnbO}_3$ , ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** :  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ,  $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$ ,

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $\text{Pm}3\text{m}$  sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles

présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure I.2) :

- les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;
- les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

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

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O.

Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

- **Stabilité de la structure**

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [1] où facteur de tolérance  $t$  qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

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

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

Dans ces cas-ci, la structure tord à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

### 1.1.2 - Pérovskite tétraogonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraogonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'isotype  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et la rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [2].

### 1.1.3 - Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  où  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$

une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0°.

#### 1.1.4 -Pérovskite Orthorhombique

La structure  $GdFeO_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés à la pseudomaille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [4].

Dans cette structure les octaèdres de  $FeO_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $GdO_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations ( 8 + 4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $NaUO_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $LaYbO_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $LnCrO_3$ ,  $LnGaO_3$ ,  $LnFeO_3$ ,  $LnMnO_3$ ,  $LnRhO_3$  [5], etc

#### 1.1.5 -Pérovskite monoclinique et triclinique

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

#### 1.1.6 - Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

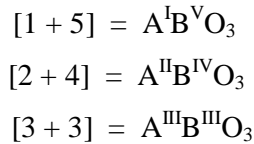
rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

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



## I.2 - Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

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



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , etc....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que  $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

## I.3 -Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

### I.3.1 – Description des défauts dans les cristaux

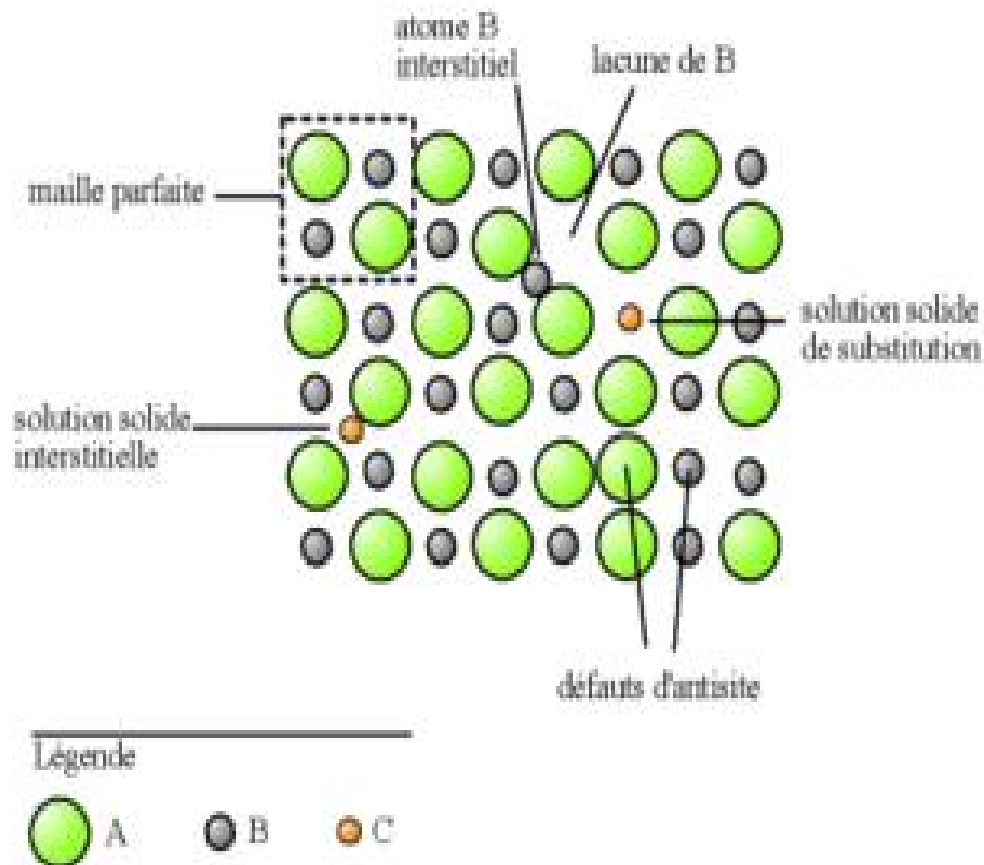
En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

#### I.3.1.1- Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montres sur la figure I.3 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitiel** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autre sites du même type.

- **Défauts d'antisite** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'antisite, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.



*Figure I.3* : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

### I.3.1.2 – Association des défauts ponctuels

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

### I.3.1.3 – Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kroger et Vink :

La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion) ;
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel) ;
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X^c_Y$  avec :

- **X** la nature chimique, « **V** » pour une lacune, « **e** » pour un électron libre ;
- **Y** la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « **i** » pour interstitiel ;
- **c** la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre.

### I.3.1.4 – Mécanisme de la diffusion des défauts

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

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle.

Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

### I.3.2 – Défauts dans la structure pérovskite: Cas de $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$ (M= Sr/Ca)

Dans cette partie, la théorie des défauts est étendue à l'oxyde pérovskite  $ABO_3$ , utilisant un exemple spécifique :  $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$  (M = Sr/Ca).

Ling [6] a proposé que les défauts dans l'oxyde  $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$  sont dominés par cinq espèces différentes comme c'est montré sur la figure I.4 :

Notation :  $\text{Sr}'_{\text{La}}$  : substitution ( $\text{Sr}^{2+}$  dans le site  $\text{La}^{3+}$ ) ;  $\text{La}_{\text{La}}$  : site  $\text{La}^{3+}$   
 $\text{Cr}_{\text{Cr}}$  : oxydation ( $\text{Cr}^{4+}$  dans le site  $\text{Cr}^{3+}$ ) ;  $\text{Cr}_{\text{Cr}}$  : site  $\text{Cr}^{3+}$   
 $(\text{SrV}_\text{O})$  : association entre  $\text{Sr}'_{\text{La}}$  et  $\text{V}_\text{O}$  ;  $\text{O}_\text{O}$  : site  $\text{O}^{2-}$   
 $(\text{SrCr})$  : association entre  $\text{Sr}'_{\text{La}}$  et  $\text{Cr}_{\text{Cr}}$  ;  $\text{V}_\text{O}$  : oxygène lacunaire

*Figure I.4* : défauts ponctuels dans l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  [6]

Les réactions entre ces espèces peuvent être décrits par :



L'équation (I.1) décrit l'incorporation de l'oxygène de la phase gazeuse dans le réseau d'oxyde, ce processus élimine l'oxygène de la phase lacunaire et va créer deux vides polaires ; les équations (I.2) et (I.3) décrivent respectivement la formation des paires  $(\text{SrV}_\text{O})$  et  $(\text{SrCr})$ .

Les défauts de l'oxygène, dans la chromite de lanthane substituée par Sr ou Ca, ont été traités par plusieurs chercheurs [7-12]. Sur la base de ces travaux, la relation entre la non stoechiométrie,  $\delta$ , et les propriétés électriques et mécaniques de  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  peut être décrite comme suit :

(i) Quand une fraction  $\text{La}^{3+}$  dans  $\text{LaCrO}_{3-\delta}$  est remplacé par des alcalins terreux, tels que Ca ou Sr, la diminution de la charge positive est compensé par la création de l'oxygène vacants ou le changement de la valence des ions du chrome de  $\text{Cr}^{3+}$  à  $\text{Cr}^{4+}$ , ou le  $\text{Cr}^{4+}$  est localise dans le vide de  $\text{Cr}^{3+}$  et qui contribue par la suite a la conduction électrique. La grande concentration des vides localises mène a la haute conduction électrique. Dans le domaine de grand  $P_{\text{O}_2}$ , l'oxygène non stoechiométrie,  $\delta$ , de  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  est négligeable, et la concentration de  $\text{Cr}^{4+}$  est presque constante, c'est-à-dire que la compensation est assurée par la formation du  $\text{Cr}^{4+}$ . Par conséquent, la conductivité,  $\sigma$ , est pratiquement indépendante de  $P_{\text{O}_2}$  et dépend de x à haut  $P_{\text{O}_2}$ , alors qu'elle diminue dans le domaine de faible  $P_{\text{O}_2}$  car la compensation de charge est due principalement a la formation de l'oxygène vacant.

(ii) Avec l'augmentation de  $\delta$ , ou la concentration d'oxygène vacant, la perméabilité de l'oxygène, et l'expansion du réseau devenus remarquable. Ces deux phénomènes ont des influences néfastes sur les applications des interconnexions de la technologie SOFC, tels que la perte d'énergie et la rupture de la cellule.

Selon Mizusaki et coll [13], l'oxygène non stoechiométrie dans  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ne peut pas être décrit par le modèle de la solution idéal mais par un modèle qui tient compte de l'effet d'interaction entre les espèces ou défauts.

• **Modèle de défaut pour  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  [13] :**

Utilisant la notation de Kroger-Vink, le changement de l'oxygène entre  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  et la phase gazeuse peut être décrit comme :



La constante d'équilibre de la réaction, K, est :

$$K = P_{\text{O}_2}^{-1/2} \cdot [\text{Cr}_\text{Cr}]^2 \cdot [\text{O}_\text{O}] \cdot \gamma_2^2 \cdot \gamma_3 / [\text{Cr}_\text{Cr}]^2 \cdot [\text{V}_\text{O}] \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_4 \quad (\text{I.4})$$

Ou :  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  et  $\gamma_4$  sont les coefficients d'activité de  $\text{Cr}_\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_\text{Cr}$ ,  $\text{O}_\text{O}$  et  $\text{V}_\text{O}$  respectivement.

$$\text{La condition de neutralité de charge : } [\text{M}'_{\text{La}}] = [\text{Cr}_\text{Cr}] + 2[\text{V}_\text{O}] \quad (\text{I.5})$$

$$\text{La conservation du site Cr : } [\text{Cr}_\text{Cr}] + [\text{Cr}_\text{Cr}] = 1 \quad (\text{I.6})$$

$$\text{La conservation du site O : } [\text{O}_\text{O}] + [\text{V}_\text{O}] = 3 \quad (\text{I.7})$$

Avec les définitions suivantes :

$$[\text{M}'_{\text{La}}] = x ; \text{ la quantité du site divalent (ici Ca ou Sr)}$$

$$[\text{V}_\text{O}] = \delta ; \text{ mesuré en fonction } P_{\text{O}_2}$$

$$[\text{O}_\text{O}] = 3 - \delta$$

La constante d'équilibre devienne :

$$K = P_{O_2}^{-1/2} \cdot (3 - \delta / \delta)(x - 2\delta / 1 - x + 2\delta)^2 (\gamma_2^2 \cdot \gamma_3 / \gamma_1^2 \cdot \gamma_4) \quad (I.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \\ &= -RT \ln [P_{O_2}^{-1/2} \cdot (3 - \delta / \delta)(x - 2\delta / 1 - x + 2\delta)^2] - RT \ln (\gamma_2^2 \cdot \gamma_3 / \gamma_1^2 \cdot \gamma_4) \end{aligned} \quad (I.9)$$

Le premier terme de l'équation (I.9) mesure l'enthalpie libre de la solution idéale. Dans le travail de Mizusaki et coll [13], le second terme a été attribué à la déviation d'enthalpie standard. Par conséquent, la définition du second terme est généralisée tels que l'écart par rapport à la norme de la variation de l'énergie libre de la solution idéale,  $\Delta G^\circ_{dev}$  :

$$\Delta G^\circ_{dev} = RT \ln (\gamma_2^2 \cdot \gamma_3 / \gamma_1^2 \cdot \gamma_4) \quad (I.10)$$

Dans le cas de la substitution par Sr,  $\Delta G^\circ_{dev}$  a été simulé à une fonction linéaire de l'oxygène non stoechiométrie [13], et la même relation a été appliquée par Onuma et coll [14] pour les défauts dans  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ .

$$\Delta G^\circ_{dev} = a \cdot \delta \quad (I.11)$$

A partir des équations (I.9) et (I.11), la relation entre la pression partielle d'oxygène,  $P_{O_2}$  et l'oxygène non stoechiométrie,  $\delta$ , est déduit :

$$P_{O_2} = [1/K \cdot (3 - \delta / \delta) \cdot (x - 2\delta / 1 - x + 2\delta)^2 \cdot \exp(a \cdot \delta / RT)]^2 \quad (I.12)$$

Pour valider ce modèle, les données de l'oxygène non stoechiométrie,  $\delta$ , ont été calculées à chaque température et à chaque valeur de la quantité substituée,  $x$ , par l'équation (I.12).

D'après le tableau (I.1), les faibles valeurs de  $K$ , traduisent la facilité de la formation de l'oxygène vacant.

*Tableau I.1* : Constante d'équilibre,  $K$ , de la réaction (I.1) à 1273K

	Référence	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3
$La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$	Mizusaki et coll [13]	$3,5 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^6$
$La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$	Onuma et coll [14]	$9,1 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^6$

#### 1.4 – Diagramme de phase du système La-M-Cr-O (M = Ca/Sr)

Yokokama et coll [15] ont estimé le diagramme de phase du système  $SrO-Cr_2O_3-La_2O_3$  sous air à la température 1873K par modélisation thermodynamique.  $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$  [8,16] et  $LaSrCrO_4$  [17,18] ont été les seules phases déterminées dans ce système. Les informations sur les diagrammes de phases des systèmes binaires  $SrO-Cr_2O_3$  [19],  $SrO-La_2O_3$  [20,21], et  $Cr_2O_3-La_2O_3$  [22] sont très élevées contrairement au système ternaire  $SrO-Cr_2O_3-La_2O_3$ . Dans le cas du diagramme de phase du système  $SrO-Cr_2O_3$ , il y a deux études qui se différencient dans la composition chimique de la phase  $Sr_xCr_2O_8$  : Hartl et Braungart [23] indique

que cette phase est  $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$  alors que Negas et Roth [19] détermine cette phase comme  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ .

Peck et coll [24] ont déterminés le diagramme de phase du système  $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  sous air a la température de 1223K, et le tableau I.2 résume les différentes phases identifiées.

Tableau I.2 : Composition chimique des échantillons et les phase du système

$\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  sous air à 1223K [24].

Echantillon N°	Fraction molaire, %			Phases identifiées
	SrO	½ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	½ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	-	50	50	P
2	5.0	50	45	P
3	7.5	50	42.5	P, SrCrO <sub>4</sub>
4	10	50	40	P, SrCrO <sub>4</sub>
5	15	50	35	P, SrCrO <sub>4</sub>
6	17.5	50	32.5	P, SrCrO <sub>4</sub>
7	25	50	25	P, SrCrO <sub>4</sub>
8	40	50	10	SrCrO <sub>4</sub> , P
9	15	70	15	P, SrCrO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	10	55	35	P, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrCrO <sub>4</sub>
11	7.5	55	37.5	P, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrCrO <sub>4</sub>
12	-	70	30	P, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13	5.0	45	50	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	13.5	45.5	41	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
15	10	45	45	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
16	11	33.3	55.7	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
17	20	30	50	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
18	33.3	33.3	33.3	P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
19	45	40	15	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , P, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	51	40	9.0	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21	50	33.3	16.7	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
22	57	40	3.0	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	25	15	60	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
24	60	15	25	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrO, Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
25	56.7	33.3	10	Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26	47.5	47.5	5.0	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , SrCrO <sub>4</sub> , P
27	50	-	50	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrO
28	33.3	66.7	-	SrCrO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
29	50	50	-	SrCrO <sub>4</sub>
30	53	47	-	SrCrO <sub>4</sub> , Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
31	57.1	42.9	-	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , SrCrO <sub>4</sub>
32	57.1	42.9	-	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
33	60	40	-	Sr <sub>2.67</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
34	62.5	37.5	-	Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
35	66.7	33.3	-	Sr <sub>5</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH, SrO

(P = phase pérovskite)

L'équilibre de phase dans les systèmes d'oxyde contenant les métaux de transition est censé dépendre de la pression partielle d'oxygène puisque les différentes phases peuvent devenir thermodynamiquement stable si le métal change son état d'oxydation. C'est peut être la raison que les composés présents dans ce système, sous air, contiennent évidemment du chrome avec une valence supérieure à 4.

Le domaine de solubilité du Sr dans la phase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ , sous air à 1223K, est  $x \leq 0.10 \pm 0.02$  et beaucoup plus faible que celui déterminé à 1873K sous basse pression d'oxygène,  $x \leq 0.31 \pm 0.02$ . Ceci peut s'expliquer par la faible stabilité thermodynamique des phases type Ruddlesden-Popper  $(\text{La},\text{Sr})_{n+1}\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$  avec  $(n = 1,2,3)$ , qui sont en équilibre avec la phase pérovskite sous basse pression d'oxygène [24]. En revanche, la phase pérovskite est en équilibre, sous air, avec les phases  $\text{SrCrO}_4$  et  $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$  du système binaire  $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui montrent une très grande stabilité. La nature des défauts ponctuels dans la phase pérovskite contribue à sa stabilité,  $\text{Cr}^{4+}$  sont les principaux défauts ponctuels dans cette phase, à 1223K sous air, et l'oxygène vacants sont les défauts à 1883K sous vide comme c'est indiqué dans la référence [8].

**Tableau I.3 :** Données expérimentales de la limite de solubilité des cations Sr et Ca dans la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ .

Limite de solubilité (Sr/Ca) dans $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$	x	Temperature °C	référence
<u>M = Sr</u> : Sous air	0.07	650	26
	0.1	950	27
	0.1	1100	28
	Sous $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ atm	0.31	1600
<u>M = Ca</u> : Sous air	0.12	650	26
	0.15	800	30
	0.2	900	31
	0.31	950	32
	0.3	1000	31
	0.4	1030	31
	Sous $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ atm	0.22	1600



La faible solubilité du Sr dans le réseau  $\text{LaCrO}_3$ , à 1223K sous air, signifie que la composition  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$  utilisée dans la technologie SOFC [25] est composée des phases  $\text{SrCrO}_4$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ . En outre les échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  préparés avec les compositions  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  et  $0.35$  à 1573K révèlent la présence de la phase  $\text{SrCrO}_4$  en plus de la pérovskite seulement à  $x = 0.30$  et  $x = 0.35$  [24]. Ce résultat est en accord avec les travaux de plusieurs chercheurs, qui confirment que la solubilité du Sr ou Ca dans la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  augmente évidemment avec l'augmentation de la température, comme c'est montré sur le tableau I.3.

Joseph Sfeir[33] a estimé les paramètres thermodynamiques du système  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  suite à la procédure mise au point par Yokokawa et coll [15].

La figure I.5 montre les diagrammes de volatilité obtenus à la température 800°C des systèmes  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$  et  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CrO}_3$ . Environ 1200 réactions ont été mises pour établir ces diagrammes. Le degré de substitution  $x = 0.15$  pour Ca et  $x = 0.07$  pour Sr a été choisi en fonction de la solubilité limite à 800°C sous air.

Dans ces diagrammes, il est clairement remarquable que la région de stabilité de la phase  $\text{LaCrO}_3$  est modifiée par la substitution de Ca et Sr, qui sont en accord avec les mesures expérimentales de Peak et coll [34].

Les mesures XPS effectuées sur  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$  et  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CrO}_3$  montrent un petit excès des éléments (Ca, Sr) à la surface des échantillons. Comme indiqué dans la littérature [35-37], la substitution de  $\text{LaCrO}_3$  dispose d'une très étroite fenêtre et une phase secondaire serait toujours attendue. De plus, le refroidissement lent de la poudre calcinée pourrait provoquer la formation des composés riches en Ca et Sr, puisque la solubilité limite est faible à basse température comme indiqué dans le tableau I.3.

Miyoshi et coll [38] ont noté qu'il existe une différence dans la propriété de la deuxième phase pour  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ . La deuxième phase pour  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  est exclusivement  $\text{CaCrO}_4$  [32,39,40]; qui se décompose en  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$  et d'autres phases liquides à 1334K [41]. En revanche,  $\text{SrCrO}_4$  la deuxième phase du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  est plus réfractaire que  $\text{CaCrO}_4$  puisque sa température de décomposition est de 1524K [19].

*Figure 1.5* : Diagramme de volatilité des systèmes [33]:

(a)  $\text{LaCrO}_3$

(b)  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$

(c)  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CrO}_3$

## B - Propriétés catalytiques des matériaux-pérovskites

Les pérovskites de type  $ABX_3$  présentent plusieurs propriétés intéressantes : magnétique, optique, spectroscopie vibrationnelle, électrique et catalytique.

Dans cette partie, la catalyse d'oxydation des pérovskites oxydes, qui est l'application catalytique la plus importante, sera décrite avec l'accent particulier sur l'influence de la structure et la composition de surface sur les propriétés catalytiques.

### 1.5 - L'oxydation catalytique des pérovskites

L'oxydation catalytique sur les oxydes type-pérovskite a été rapportée la première fois en 1952 par Parravano[42]. Cependant, les études qui ont considérablement stimulé l'intérêt pour la catalyse des pérovskites ont été entreprises au début des années 70. Meadowcroft et coll [43] ont signalé que  $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$  a montré des activités catalytiques élevées comparables à celles d'un catalyseur de platine pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Peu après, il est clairement apparu que les pérovskites à base de Co et de Mn sont des catalyseurs actifs en phase gazeuse pour l'hydrogénation et l'hydrogénolyse de cis-2-butène [44,45], l'oxydation du CO [46] et la réduction du  $NO_x$  [47]. Ces résultats ont enclenché par la suite beaucoup d'études, destinées à expliquer le potentiel des catalyseurs de pérovskites pour l'usage dans l'électrocatalyse, le traitement des gaz d'échappement d'automobile et la combustion catalytique. Les catalyseurs choisis parmi ceux utilisés comme catalyseurs d'oxydation complète pour les hydrocarbures CO,  $C_1-C_4$ , méthanol et  $NH_3$  sont énumérés dans le tableau I.4.

Indépendamment des applications pratiques, beaucoup d'études de base ont été effectuées pour élucider des corrélations entre l'état chimique et la catalyse des solides pérovskites. Les principes fondamentaux suivants s'appliquent de ce fait à :

1) de nombreuses combinaisons des cations A (catalytiquement inactifs) et de B (catalytiquement actifs) donnent les oxydes de type-pérovskite ( $ABO_3$ ). En outre, la substitution partielle d'autres cations pour les sites A et B est presque toujours possible sans modifier la structure pérovskite.

2) Les combinaisons appropriées et la substitution partielle des cations dans les sites A et B provoquent la valence mixte des cations de site B (ou des lacunes positives) et/ou des ions d'oxydes vacants.

3) L'introduction de tels défauts cause des modifications aux propriétés chimiques ou de transport des oxydes, et ceci affecte, directement ou indirectement, les propriétés catalytiques des oxydes.

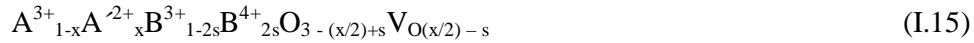
*Tableau I.4* : Oxydation catalytique complète sur des oxydes type pérovskite

Réaction	Catalyseur	Référence
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	LaBO <sub>3</sub> (B = 3d métal de transition) LnCoO <sub>3</sub> (Ln: terre rare) BaTiO <sub>3</sub> La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Pb, Sr, K, Ce) La <sub>0.7</sub> A <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Sr, Pb) LaMn <sub>1-y</sub> B <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (B = Co, Ni, Mg, Li) LaMn <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> O <sub>3</sub> LaFe <sub>0.9</sub> B <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce et B = Mn, Co)	48-52 46,53-55 56,57 53, 58-62 46, 63-66 63, 64, 67-70 65 71,72 73 74
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> ( B = métal de transition ) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> ( A = Ca, Sr, Ba, Ce) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Ca, Sr) La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	75 58, 75-78 75, 79-80 81
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B = Co, Mn) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Sr, Pb)	63 63
$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) La <sub>0.85</sub> A <sub>0.15</sub> CoO <sub>3</sub> (A = La, Ca, Sr, Ba) La <sub>0.7</sub> Pb <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	82 83 64, 69
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LnBO <sub>3</sub> (Ln = terre rare, B = Co, Mn, Fe ) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> (B = 3d métal de transition) La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (Ln = terre rare) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (A = Sr, Ce, Ca) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce, Hf) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (A = Sr, Ce)	84, 85 58 85 59, 86 87 88, 89
$i\text{-C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B= Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	82
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> B <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (B = Mn, Fe)	90 81, 91
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	LnBO <sub>3</sub> (Ln = terre rare, B = Cr, Mn, Fe, Co) La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (Ln = terre rare)	85, 92-95
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}$	La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	96

## 1.6 - Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique

### 1.6.1 - Propriétés des pérovskites en défaut

Il est clairement apparu du tableau I.4, que les oxydes type-pérovskite qui sont les plus fréquemment employés, ne sont pas  $\text{ABO}_3$  mais sont des oxydes complexes avec des sites **A** et/ou **B** partiellement substitués. Il semble plus significatif de comprendre d'abord le mécanisme d'une substitution partielle sur la lumière de la chimie de l'état solide. Considérons le cas où les cations trivalents **A** dans  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  sont partiellement remplacés par les cations bivalents  $\text{A}'$ . La compensation de charge peut être réalisée par formation stœchiométrique de cations quadrivalents de **B** (ou de lacunes positives) (I.13) ou d'ions d'oxygène vacants (I.14). Cependant, ce sont les deux extrémités et une combinaison de ces derniers (I.15) qui semble apparaître dans la pratique.



$\text{V}_\text{O}$  : ion d'oxygène vacant

L'introduction de la valence mixte cause un changement des propriétés électroniques, alors que celle des ions d'oxygène vacants augmente la mobilité des ions d'oxyde, puis celle de la conductivité ionique. Puisque les ions d'oxygène vacants peuvent agir en tant que logement supplémentaire pour les emplacements d'oxygène, ce dernier mène également à une variation de composition non stœchiométrique selon la température et la pression partielle de l'oxygène. La formation des défauts mélangés (I.15) est, en fait, le cas pour les pérovskites de Co et de Fe. Cependant, en pérovskite à base de Mn, la compensation de charge suit un arrangement différent, comme décrit plus tard. Ce mécanisme de compensation semble être une raison des différents effets de la substitution de Sr sur les deux groupes de pérovskites.

Comme mentionné ci-dessus, les pérovskites de Co et de Fe ont une composition avec oxygène vacant tandis que les pérovskites de Mn tendent à avoir cation vacant ou presque stœchiométrique. Ces tendances semblent être liées à la stabilité des cations quadrivalents des sites B. C'est-à-dire,  $\text{Mn}^{4+}$  est stable dans la matrice de pérovskite, mais  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$  ne sont pas suffisamment stables. Ainsi, comme alternative à la formation des ions de  $\text{B}^{4+}$ , les ions d'oxydes vacants sont créés simultanément pour la compensation de charge. Une telle différence en structure de défauts est clairement reflétée dans la mobilité des ions d'oxyde. Comme déjà mentionné, les pérovskites à base de Co et de Fe montrent les conductivités élevées d'ions d'oxyde [97]. L'échange isotopique de l'oxygène entre l'oxygène gazeux et

l'oxygène de réseau de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [98] et de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  [86] procède rapidement même à 300°C jusqu'au mélange particulièrement complet dans le cas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [98,99]. Contrairement à ceci, l'échange isotopique de l'oxygène sur  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est uniquement limité à l'oxygène, à proximité de la surface [87].

Les effets de la substitution des sites A ont été maintenant décrits. La substitution partielle pour les sites B appellerait les effets semblables si les cations de substitution ont une valence différente. En outre, car les cations des sites B sont habituellement activés catalytiquement, le mélange des métaux des sites B appelle parfois un effet synergique fort même lorsque les cations de remplacement ont la même valence.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [100].

## 1.6.2 -Type de catalyse hétérogène des pérovskites

Trouver des corrélations entre les propriétés de l'état solide et l'activité catalytique doit être guidé par une connaissance précise du mécanisme de la réaction test choisie. Voorhoeve et coll [48,101] ont proposé deux corrélations différentes :

§ **La catalyse surfaciale** a lieu quand la surface extérieure des catalyseurs fournit les orbitales atomiques de symétrie et de l'énergie appropriée pour l'adsorption des réactifs et les réactions intermoléculaires impliquées.

§ **La catalyse interfaciale** dans laquelle le catalyseur participe comme réactif qui est consommé et régénéré dans un cycle continu. Ceci procède de préférence à températures relativement élevées, selon la combinaison du cycle réduction-oxydation des catalyseurs.

On estime que la distinction entre la catalyse surfaciale et interfaciale est fortement liée à la facilité de la migration des ions oxydes des pérovskites. Si les ions oxydes sont suffisamment mobiles, ceux de la surface ont une chance de participer à la catalyse, comme l'explique bien par le modèle proposé par Morooka et coll [102], ceci provoque alors la catalyse interfaciale. Si les ions oxydes ne sont pas mobiles, le mécanisme surfaciel dominerait. Une telle considération suggère l'importance d'une structure de défaut dans la catalyse des pérovskites.

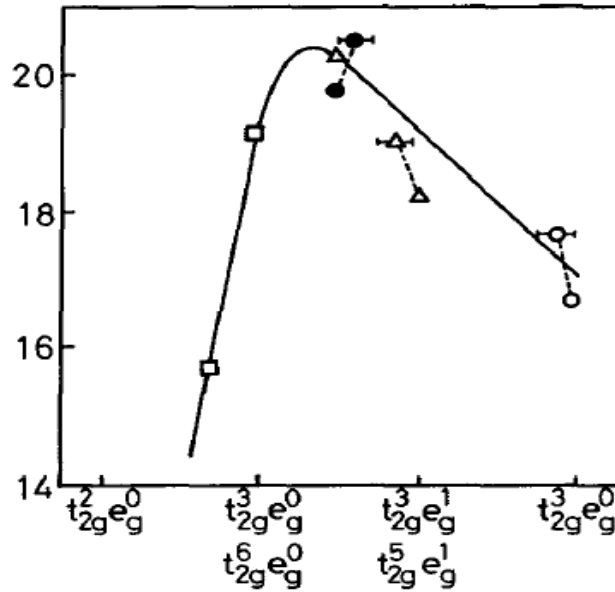
Voorhoeve et coll [48,101] ont suggéré que l'oxydation du CO aux températures en-dessous de 350°C sur des pérovskites des métaux de la transition 3d soit un exemple de catalyse surfaciale, tandis que la réduction de NO avec CO et  $\text{H}_2$  sur ces oxydes est un exemple de catalyse interfaciale. D'un point de vue des espèces d'oxygène participant à la catalyse, l'oxygène adsorbé et l'oxygène du réseau semblent être fournis respectivement pour

la catalyse surfaciale et interfaciale. En effet, on a signalé que, dans l'oxydation du méthane sur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  a faiblement collé l'oxygène adsorbé a de plus basses températures, alors que l'oxygène de réseau devenait actif à températures élevées [75].

### I.6.3 - Propriétés catalytiques des pérovskites type- $\text{ABO}_3$

Afin de mettre le résumé d'ensemble des propriétés catalytiques des pérovskites type- $\text{ABO}_3$ , examinons plus en détail l'exemple de la figure I.6. L'activité de l'oxydation complète du CO sur les pérovskites  $\text{ABO}_3$  sont présentes en fonction du nombre d'électrons d des cations de B [102]. L'activité la plus élevée est atteinte avec les pérovskites Co et Mn en lesquelles les niveaux  $e_g$  sont occupés par moins d'électrons et les niveaux de  $t_{2g}$  sont à moitié pleins où entièrement occupés. Voorhoeve et coll [102] ont expliqué ce comportement en supposant que l'adsorption du CO sur un cation de la surface B est un carboxylique; les seuls électrons paire de carbone de CO sont donnés dans l'orbitale  $d_{z^2}$ , par le niveau  $e_g$  le plus bas, du cation de la surface B tandis que des électrons de  $t_{2g}$  du cation en arrière-sont donnés dans  $\pi^*$ -orbital de CO. Alors l'adsorption de CO est favorisée à ces cations de B qui n'ont pas rempli les niveaux  $e_g$  et a occupé les niveaux de  $t_{2g}$  tels que le Mn et Co. Un tel effet de structure électronique des cations du B a été confirmé par des calculs orbitaux moléculaires pour  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$  [103].

Ce qui manque dans l'explication ci-dessus est la considération de l'oxygène dans la réaction catalytique du CO. L'ordre d'activité montré dans la figure I.6 n'est pas particulièrement caractéristique pour l'oxydation du CO [49,50,102] mais plutôt semblable à cela qui s'applique à l'oxydation des hydrocarbures [82,85]. Ceci suggère que l'activation de l'oxygène soit probablement plus importante dans beaucoup de cas que celle des substances pour être oxydé. Kremenec et coll [82] ont rapporté que l'ordre d'activité de  $\text{LaBO}_3$  pour l'oxydation complète du propène et de l'isobutene coïncide clairement avec l'adsorption de l'oxygène, et ils ont conclu que l'oxygène adsorbé joue un rôle important dans ces catalyseurs d'oxydation surfaciale. Ils ont souligné l'importance de la stabilisation du champ d'énergie du cristal dans la sorption chimique de l'oxygène sur les cations B de la surface [50,82]. Shimizu [49] a rapporté cela dans l'oxydation de CO sur la série de  $\text{LaBO}_3$ , l'activité catalytique a augmenté avec une diminution de la force de liaison B-O. Une force plus faible de B-O semble être plus favorable pour l'augmentation de la réactivité des espèces extérieures de l'oxygène



*Figure I.6* : Activité des pérovskites pour l'oxydation de CO en fonction de la configuration électronique de l'ion B[102]:  
 ( ) Chromates; ( $\Delta$ ) manganates; (o) ferrates; (●) cobaltites.

Les effets des cations de terres rares des sites A sur l'activité catalytique, apparaissent indirectement par la modification des cations de B, est beaucoup plus faible que celui des cations de B [85]. Parkash et coll [104] ont rapporté que  $\text{HoCoO}_3$  et  $\text{NdCoO}_3$  étaient plus en activité d'oxydation du CO que  $\text{LaCoO}_3$ , et ont expliqué ceci en considérant les états de rotation d'ions de Co: les oxydes  $\text{HoCoO}_3$  et  $\text{NdCoO}_3$  a haut-spin ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) et  $\text{LaCoO}_3$  a bas-spin ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ), qui sont favorable pour l'adsorption désorption des réactifs. Dans l'oxydation complète du méthanol, l'activité de  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$ ) a augmenté avec la diminution du rayon de Ln par Gd [94], les mesures de XPS ont suggéré qu'une ionisation croissante de la liaison Fe-O était responsable de l'activité croissante.

#### 1.6.4 - Propriétés catalytiques des pérovskites -Type $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$

Comme décrit précédemment, la substitution partielle des cations A par les cations A' ayant une valence différente dans  $\text{ABO}_3$ , induit plusieurs état électronique et des défauts ioniques dans la partie de pérovskite qui affecte naturellement les propriétés catalytiques.

La figure I.7 montre l'activité catalytique des pérovskites a base de Co, Fe et Mn pour l'oxydation complète du propane en fonction de la substitution (x) de  $\text{Sr}^{2+}$  pour  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$  [105]. Dans tous les cas, l'activité change de manière significative avec x pour les pérovskites a base de Co et de Fe et montre un maximum d'activité autour de  $x = 0.1-0.2$  tandis qu'avec la



pérovskite a base de Mn un maximum modeste à  $x = 0.6$  est atteint. La valeur optimal de  $x$ , qui donne l'activité la plus élevée dans chaque système, dépend du réactif à oxyder. Dans  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , par exemple, la valeur de l'optimum  $x$  est 0.2 pour l'oxydation de propane [106], 0.4 pour l'oxydation de n-butane [90] et 0.1-0.6 pour l'oxydation du CO [106]. Beaucoup de chercheurs [65,74-76,89,90,105] confirment, que les pérovskites a base de Co et Fe tendent à être optimisées à de plus petites valeurs de  $x$  (0.1-0.4) que les pérovskites a base de Mn (0.6-0.8). On a signalé que la valeur de l'optimum  $x$  pour  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  dépend de la température de calcination utilisée dans la préparation [62].

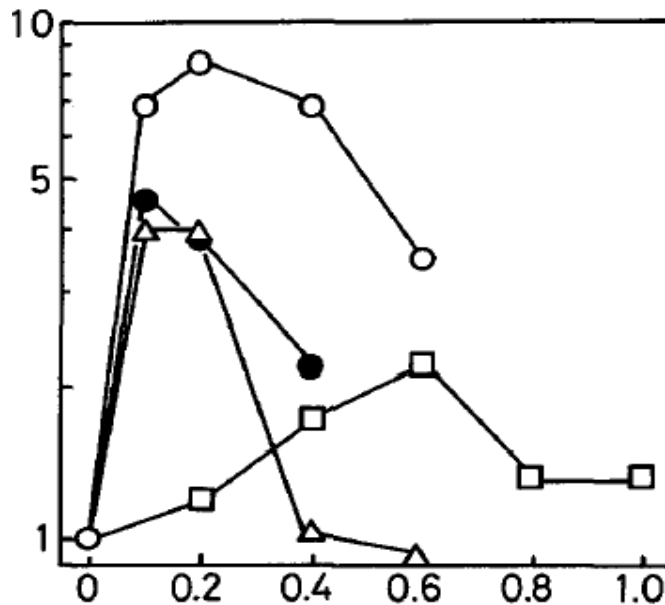
### 1.6.5 - Origine de la variation d'activité par rapport à la substitution par Sr

Les variations de l'activité d'oxydation des pérovskites de Co et Fe avec la substitution de Sr suivant la figure I.7 ont été expliquées sur la base de la réactivité de l'oxygène du réseau  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  par réduction d'impulsion avec CO [106,98,107] et  $\text{H}_2$  [90,108]. Les pérovskites Co ont une sorte d'oxygène excessif désorbé en-dessous de 800°C. Les expériences de réduction d'impulsion ont prouvé qu'un oxygène est préférentiellement éliminé pendant les étapes initiales de la réduction [90,108], de ce fait l'évidence soutenant l'idée de la catalyse interfaciale. L'activité catalytique dépendant de  $x$  est évidemment liée à la participation de l'oxygène  $\alpha$  dans la catalyse. On a proposé deux explications pour les variations d'activité :

La première suppose que, à mesure que  $x$  augmente, la quantité de l'oxygène actif ( $\alpha$ ) augmente tandis que sa réactivité spécifique diminue. L'activité catalytique comme déterminée en équilibrant ces deux facteurs devient maximale par la suite à une valeur intermédiaire de  $x$  [90,108].

Dans la deuxième explication la prétention est faite qu'une augmentation de  $x$  provoque une augmentation de la réductibilité (ou de la puissance d'oxydation) mais avec une diminution de la capacité de la réoxydation. On atteindrait ainsi une activité maximum à une certaine valeur de  $x$  pour laquelle le cycle redox procède le plus aisément [106,98,107].

En raison de la mobilité d'ion oxyde, une troisième explication serait également possible. Une augmentation de la mobilité d'ion oxyde avec l'augmentation de  $x$  facilite l'approvisionnement en oxygène du volume aux sites catalytiques extérieurs. Ainsi, la disponibilité croissante de l'oxygène, couplée à diminuer la réactivité spécifique de l'oxygène, provoque l'activité maximum à une certaine valeur de  $x$ .



*Figure 1.7* : Effet de substitution de Sr sur l'activité catalytique pour l'oxydation de propane à 227°C: (O)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  : (●)  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  : (Δ)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  (□)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . L'activité est normalisée à celle de l'oxyde non substitué ( $x=0$ ) de chaque série. [105]

Dans le contraste marqué, les pérovskites à base de Mn catalysent presque toujours les réactions superfaciales [66,87,91]. Ceci indique que les pérovskites à base de Mn ont peu de sites vacants d'ion oxyde pour l'oxygène de mobilisation de réseau. L'oxygène est activé (adsorbé) aux emplacements catalytiques extérieurs à participer à la catalyse. L'activité catalytique de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  change ainsi pendant que la quantité de l'oxygène adsorbé change, ce qui correspond à la zone sous le pic à basse température de désorption. On note que la désorption de l'oxygène à hautes températures, qui reflète la propriété en volume des pérovskites à base de Mn, n'affecte pas l'activité [85,87]. L'activité d'oxydation change également parallèlement à la réductibilité et l'activité isotopique d' $\text{O}_2$  équilibre de la surface du catalyseur [87]. L'augmentation modeste de l'activité catalytique avec la substitution des sites-A a été attribuée comme le résultat d'augmentation d'un ou plusieurs de ce qui suit: sites vacants d'ion d'oxyde [66], ions de coordinences insaturés de Mn [87], où ions quadrivalents de Mn [85] sur la surface du catalyseur.

Tabata et al, ont rapporté l'importance de la composition extérieure pour la variation d'activité de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  calcinée à 850°C [76]. Ils ont constaté que la composition extérieure a rigoureusement changé avec la substitution de Sr et que l'activité catalytique a changé parallèlement à la concentration extérieure des ions catalytiquement actifs de Co. La relation de l'activité catalytique en fonction de x a été également discutée en termes d'état de

valence (ou spin) d'ions de Co [48,104], ionisation de la bond B-O [61] et la constante diélectrique de l'oxyde [78].

## 1.7 - Effet de la composition du surface de pérovskite sur l'activité catalytique

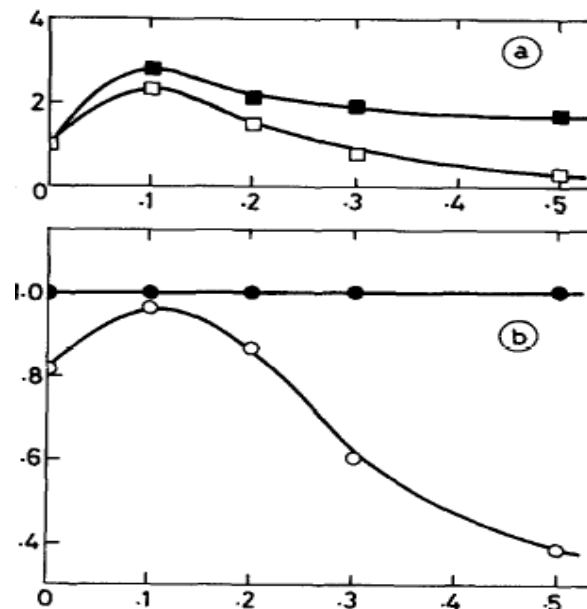
La pérovskite assume des structures bien définies. Cependant, on a rapporté que leurs compositions extérieures diffèrent sensiblement dans certains cas du volume [60,62,76,77,99,109], selon les conditions en lesquelles elles ont été préparées et la composition en volume. La surface tend souvent à être pauvre en cations catalytiquement actifs du site-B, et dans d'autres travaux [62,66,77] ont même corrélé l'activité d'oxydation avec la concentration extérieure des cations B. Nakamura [58] a étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique spécifique de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0, 0.2$ ) pour l'oxydation de propane. Bien que  $\text{LaCoO}_3$  reste presque au même niveau d'activité,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  a suivi un profil d'activité avec un maximum à  $850^\circ\text{C}$ . L'activité réduite aux températures de calcination en-dessous de  $850^\circ\text{C}$  peut être due à la formation inachevée de la structure de pérovskite, alors que la perte d'activité au-dessus de  $850^\circ\text{C}$  était attribuée à un changement de la composition extérieure, c.-à-d., enrichissement extérieur des sites-A, particulièrement Sr [60,109]. On a signalé que même la surface de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  calciné était sujet des changements de la composition pendant le suivant traitements d'oxydation aux températures au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ , menant à la réduction des propriétés catalytiques [109]. Tous ces résultats suggèrent la nature souple de la surface de la pérovskite. On estime que la méthode de préparation des pérovskites avec la structure bien définie de surfaces et la composition, est très importante pour des études d'application comme des catalyseurs. On a également observé d'autres changements de la surface de ces composés induisent par exposition à l'atmosphère réduite ou par l'humidité. De tels changements sont examinés ci-dessous

### 1.7.1 - Enrichissement de la surface par d'autres phases secondaires

La présence des phases secondaires sur la surface des pérovskites peut fortement influencer les propriétés catalytiques. Tabata et coll [110] ont synthétisé une famille de pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.0-0.5$ ) à la température de calcination  $1173\text{K}$ . Ces catalyseurs ont été examinés pour l'oxydation de CO à  $523\text{K}$  et du  $\text{CH}_4$  à  $733\text{K}$  (Figure I.8-a). Ils ont constaté que la composition de surface et le comportement catalytique changeaient en grande partie avec la substitution.. L'activité pour les deux réactions a montré un maximum en

fonction de la substitution de cérium à  $x = 0.1$  pour les deux réactions. La composition chimique, déterminée par la fluorescence de ray-X, est assez bien en accord avec la valeur stœchiométrique pour toute la série de catalyseurs. Cependant, le rapport de surface de cobalt, déterminé par XPS, augmente graduellement avec la substitution de cérium, et montré un maximum à  $x = 0.10$  (Figure I.8-b).

Si une comparaison est faite entre les figures (I.8-a) et (I.8-b), on remarque qu'un parallélisme étroit existe entre les profils d'activité et les rapports de surface de cobalt. De plus le taux de réaction sur les oxydes purs  $\text{La}_2\text{O}_3$ , et  $\text{CeO}_2$ , étaient négligeables à 733 K, on peut dire que l'activité catalytique est associée aux ions de surface de  $\text{Co}^{3+}$ . En outre, le rapport stœchiométrique de  $\text{Co}/(\text{La}+\text{Ce})$  déterminée par la fluorescence de ray- X, qui sonde beaucoup plus de couches que XPS, mène à la conclusion cette la région du surface du cristal de pérovskite est contaminée par les oxydes secondaires de métal des éléments en positions A et B de la structure pérovskite. Par conséquent, le maximum du rapport de  $\text{Co}/(\text{La} + \text{Ce})$  à  $x = 0.10$  peut être raisonnablement assigné à la présence de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sur la surface de la pérovskite, qui catalyse alternativement l'oxydation  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ . Comme peut être constaté, une grande confusion existant en littérature au sujet de la relation entre la composition de surface et le comportement catalytiques résulte de la contamination de la phase de pérovskite par les oxydes secondaires.



*Figure I.8* : a) Activité catalytique de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ , calcinées à 1173K pour l'oxydation de  $\text{CO}$  (■) et de  $\text{CH}_4$  (□). b) Rapports atomiques de surface  $\text{Co}/(\text{La} + \text{Ce})$  déterminés par la fluorescence de X-ray (●) et par XPS (○). [110]

## 1.7.2 - Nature des espèces B et le changement de la composition lors de la réduction

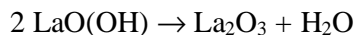
L'influence des changements des compositions subis par la réduction de pérovskite sur l'activité catalytique pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrogenolyse a été étudiée par Lombardo et al. [111,112] sur le catalyseur  $\text{LaCoO}_3$ . Ces auteurs ont trouvé un pic pointu d'activité pour l'hydrogénation  $\text{C}_2\text{H}_4$  à 253 K pour la réduction de catalyseur de  $1.5e^-$  correspond au maximum d'adsorption de CO sur les catalyseurs réduits. Le parallélisme entre l'activité et l'adsorption du CO sur pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  réduit, a été interprété selon les résultats de littérature comme dû à la formation de  $\text{Co}^0$  finement dispersé dans la matrice d'oxyde. Le maximum a pu être interprété par la suite par deux facteurs opposés: l'augmentation de  $\text{Co}^0$  lors de la réduction, et la diminution des atomes de surface de  $\text{Co}^0$  due à la ségrégation, d'autres états d'oxydation de Co, à savoir  $\text{Co}^{2+}$ , pourraient également être impliqués dans ces réactions. Par exemple Crespin et Hall [113] ont rapporté cela pour  $\text{LaNiO}_3$ , en activité pour l'hydrogénation  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur la réduction de catalyseur à  $1e^-$  et  $3e^-$ . Ces auteurs ont constaté que la saturation de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sur  $\text{LaNiO}_{2.5}$ , (réduction à  $1e^-$ ) semble être près du nombre d'ions de  $\text{Ni}^{2+}$  sur la surface de pérovskite, qui suggère la participation des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le  $\text{C}_2\text{H}_4$ , adsorption et probablement dans la réaction d'hydrogénation.

## 1.7.3 - Les espèces de l'oxygène de surface

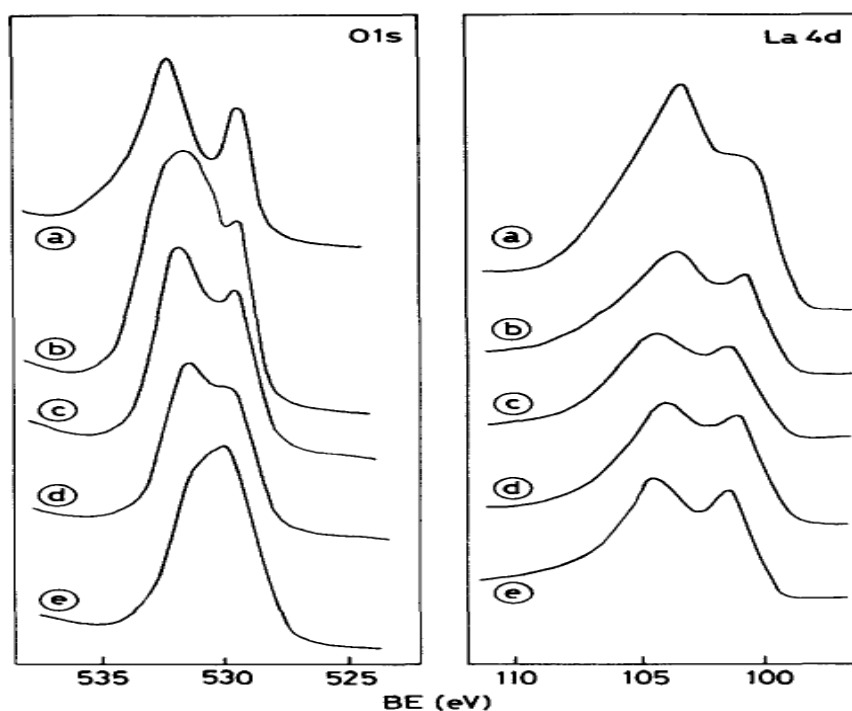
La nature des espèces d'oxygène sur la surface des pérovskites peut être indiquée par l'analyse XPS. Pour illustrer ceci, des spectres de photoélectron de O 1s et La 4d de l'oxyde  $\text{LaNiO}_3$  [114], soumis à une variété de prétraitements sont montrés respectivement sur les figures (I.9-A) et (I.9-B). Les spectres O1s présentent deux maximums à 528.2-529.6 eV et à 530.9 eV. L'intensité du pic à BE plus haut subit une diminution remarquable pour des échantillons réduits à 473-673 K. Le pic à BE inférieur est dû à des espèces  $\text{O}^{2-}$ , alors qu'un plus haut BE est dû à d'autres espèces moins électron-riche de l'oxygène, telles que OH<sup>-</sup> [114,115]. L'asymétrie du pic à plus haut BE est assignée à l'eau moléculaire adsorbée sur la surface.

On observe également des changements importants pour les pics de La 4d (I.9-B), comme la diminution du rapport d'intensité  $\text{La}4d_{3/2} / \text{La}4d_{5/2}$ , avec l'augmentation de la température de réduction. Il convient de noter que cette diminution est parallèle avec la diminution de l'intensité relative du plus haut BE du pic O1s. Ces résultats sont en accord

avec la formation de LaO(OH) dans l'échantillon non réduit, et de sa décomposition progressive après réduction selon la réaction.



On doit noter que les échantillons LaNiO<sub>3</sub> réduits, dans les conditions dynamiques, montrent le même comportement que LaCoO<sub>3</sub>, réduit aux conditions statiques [115]. Mais, l'intensité du plus haut BE O1s augmente avec l'augmentation de la température de réduction parce que la présence de l'eau produite pendant la réduction, selon la réaction ci-dessus, déplace l'équilibre vers la formation du LaO(OH).



*Figure 1.9* : Spectre XPS de : O1s (A) et La 4d (B) de la pérovskite LaNiO<sub>3</sub> [82].

(a) après prétraitement sous vide élevé pour 2 h à 723 K

(b) et après réduction-H<sub>2</sub> à 473 K, (c) 573 K, (d) 673 K

## 1.8 - Conclusion

Par une formulation appropriée des éléments d'A et de B, beaucoup de propriétés souhaitables peuvent être examinées, y compris la valence des ions B<sup>n+</sup>, l'énergie de liaison et la diffusion de l'oxygène dans le réseau, la distance entre les sites actifs et les propriétés collectives du solide.

Trouver des corrélations entre les propriétés et la réactivité à l'état solide doit être guidée par la connaissance du mécanisme de réaction. Dans la recherche des paramètres qui peuvent régir l'activité de catalyseur, Voorhoeve et coll [116] ont distingué parmi les processus interfaciaux, dans lesquels le catalyseur participe comme réactif qui est en partie consommé et régénéré dans un cycle continu, et les processus superfaciaux dans lesquels la surface de catalyseur fournit un ensemble d'orbitales électroniques d'énergie et de symétrie appropriées pour la liaison des réactifs et des intermédiaires.

Bien qu'il y ait aucun doute sur l'influence de la structure de surface des pérovskites du comportement catalytique comme indiquées par quelques exemples choisis selon les idées n'a avancé par Voorhoeve et coll [116], l'attention doit être mise vers la composition de surface de ces composés, parce que la ségrégation extérieure de l'élément actif de B par réduction- $H_2$ , et la présence des espèces extérieures de plus d'un oxygène peuvent nettement modifier l'adsorption et les propriétés catalytiques. C'est un facteur très important à considérer avant que des conclusions générales au sujet du type de processus extérieur puissent être tirées.

## Bibliographie

- [1] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass , N°2* (1926)
- [2] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [3] P.M.Raccach ,J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
- [4] S.Geller , E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [5] O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [6] S.Ling, *J.Phys.Chem.Solid.* 55 (1994)1445.
- [7] J.S.Ruiz, A.M.Anthony, M.Foex, *C.R.Acad.Sci.* B244 (1967)1271.
- [8] D.B.Meadowcroft, J.Britt. *J.Appl.Phys.* 2 (1969) 1225.
- [9] D.B.Meadowcroft, *Energy Convers.* 8(1968) 185.
- [10] J.B.Webb, M.Sayer, A.Mansingh, *Can.J.Phys.* 55(1977)1725.
- [11] D.B.Karim, A.T.Aldred, *Phys.Rev.* B20 (1979)2255.
- [12] I.Yasuda, T.Hikita, *J.Electrochem.Soc.* 140(1993)1699.
- [13] J.Mizusaki, S.Yamauchi, K.Fueki, A.Ishikawa, *Solid State Ionics* 12(1984)119.
- [14] S.Onuma, K.Yashiro, S.Miyoshi, A.Kaimai, *Solid State Ionics* 12(1984) 119.
- [15] H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada, M.Dokiya, *J.Electrochem.Soc.*138 (1991)1018.
- [16] C.Khattak, D.E.Cox, *Mat.Res:Bull.* 12 (1977) 463.
- [17] G.Blasse, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27(1965)2683.
- [18] J.C.Joubert, A.Collomb, D.Elmaleh, G.Leflem, *J.Solid.State.Chem.* 2(1970)343.
- [19] T.Negas, R.S.Roth, *J.Res.Natl.Bur.Stand.Sec.* A73(1969)431.
- [20] L.M.Lopato, V.M.Pavlikov, L.I.Lugin *Russ. J.Inorg.Chem.* 14(1969)449.
- [21] F.Queyroux, *Rev.Int.Hautes Temp.Refract.* 6(1969)111.
- [22] R.Berjoan, *Rev.Int.hautes Temp.Refract.* 13(1976)119.
- [23] K.Harti, R.Braungart, *Z.Naturforsch.* 33B(1978)952.
- [24] D.H.Peck, M.Miller, K.Hilpert, *Solid State Ionics* 123(1999)59.
- [25] K.Sreedhar, M.McElfresh, D.Peny, D.Kim, *J.Solid.State.Chem.* 110(1994)208.
- [26] L.A.Chick, J.L. Bates, G.D. Maupin, *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Athens, Greece, 1991, pp. 621–628.
- [27] D.H. Peck, K. Hilpert, M. Miller, D. Korbertz, H. Nickel, *Solid State Ionics* 120 (1994) 116.
- [28] S. Miyoshi et coll, *Proceedings of the Forth European Solid Oxide Fuel Cell*, Lucerne(2000) 881.
- [29] D.H. Peck, M. Miller, H. Nickel, D. Das, K. Hilpert, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, 1995, pp. 858–868.
- [30] J. Sfeir, J. Van herle, A.J. McEvoy, *J.Euro. Ceramic Soc.* 19 (1999) 897.
- [31] J.D. Carter, V. Sprenkle, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society Inc., NJ, Honolulu, Hawaii, 1993, pp. 344–353.
- [32] D.H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, *Solid State Ionics* 123 (1999) 47.
- [33] Joseph Sfeir, *J.Powers.Sources* 118(2003)276.
- [34] D.H. Peck, M. Miller, D.Kobertz, H.Nickel, K.Hilpert, *J.Am.Ceram.Soc.*79(1996) 3266.
- [35] Joseph Sfeir, *J.Catal.* 202(2001)229.
- [36] H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada, M.Dokiya, *Solid State Ionics* 52(1992)43.
- [37] L.A.Chick, *J.Am.Ceram.Soc.* 80(1997)2109.
- [38] S.Miyoshi, S.Onuma, A.Kaimai, H.Mastsumoto, *J.Solid State Chem* 177(2004)4112.
- [39] J.D. Carter, V. Sprenkle, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, PV 93-4, Pennington, NJ, 1993, p. 344.
- [40] S.Onuma, S. Miyoshi, K. Yashiro, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, N. Sakai, H. Yokokawa, *J. Solid State Chem.* 170 (2003) 68.
- [41] J.P.R. de Villiers, J. Mathias, A. Muan, *Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C* 96 (1987) C55.
- [42] G. Parravano. *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 342.
- [43] D.B. Meadowcroft, *Nature* 226 (1970) 847.
- [44] W.F. Libby, *Science*, 171 (1971) 499.
- [45] L.A. Pederson and W.F. Libby, *Science* 176 (1972) 1355.
- [46] R. J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika. P.E. Freeland, B.T. Matthias, *Science* 177 (1972) 353.



- [47] R. J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.W. Johnson, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3781.
- [48] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3.
- [49] T. Shimizu, *Chem. Lett.* 1980 (1980) 1-4.
- [50] Tascon and L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (1980) 185.
- [51] J.M- Tasc, S. Mendioroz, L.G. Tejuca, *Phys. Chem. Neue Folge* 124 (1981) 109.
- [52] T. Shimizu, *Nippon Kagaku Kaishi* 1981 (1981) 1525.
- [53] S.Royer, F.Berube, S.Kaliaguine, *Appl.Catal A* 282(2005)273.
- [54] J.M- Tasc, J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 124 (1981) 249.
- [55] S. George, B. Viswanathan, *Surf. Technol.* 19 (1983) 217.
- [56] T. Shimizu, H. Hara, *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 533.
- [57] T. Kawai, K. Kunimori, T. Kondow, T. Onishi, K. Tamaru, *Z. Phys. Chem.* 86 (1973) 268.
- [58] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980)1679.
- [59] N.A-Merino, B.P-Barbero, P.Grango, *J.Catal A* 231(2005) 232.
- [60] K. Tabata, S. Kohiki, *J. Mat. Sci. Lett.* 6 (1987) 1030-1032
- [61] K. Tabata, S. Kohiki, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3781.
- [62] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, M. Misono, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4031.
- [63] Y.F-Yao, *J.Catal.* 36(1975)266.
- [64] S. Katz, J.J. Croat, J.V. Laukonis, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 14 (1975) 274.
- [65] D.W-Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W-Rhodes. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1976)520.
- [66] Y.Z-Steenwinkel, J.Beckers, A.Bliek, *Appl.Cataly A* 235(2002)79.
- [67] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, J.P. Remeika, E.M, Voorhoeve, *Mat. Res. Bull.*10 (1975) 529.
- [68] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel and F. Schrey. *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 623.
- [69] J.J. Croat, G.G. Tibbette, S. Katz, *Science* 194 (1976) 318.
- [70] D.W. Johnson, P.K. Gallagher, G.K. Wertheim, E.M. Vogel, *J. Catal.* 48 (1977) 87.
- [71] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977) 28.
- [72] N. Mizuno, Y. Fujiwara, M. Misono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989 (1989) 316.
- [73] W.B. Li, H. Yoneyama, H. Tamura, *Nippon Kagaku Kaishi* 1982 (1982) 761.
- [74] K.S. Chan, J.Ma, S.Jaenicke, G.K.Chuah, *Appl.Catal.A*, 107(1994) 201.
- [75] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama. *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.
- [76] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 1882.
- [77] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3037.
- [78] C.Oliva, L.Forni, A.Ambrosio, F.Navarrini, A.Stepanov, *Appl.Catal.A* 205(2001).
- [79] N.Harrouch batis, P.Delichere, H.Batis, *Appl.Catal.A* 282(2005)173.
- [80] N.Gunasekaran, S.Saddawi, J.J.Carberry, *Appl.Catal*, 159(1996)107.
- [81] J.Sfeir, J.Van herle, A.J.McEvoy, *J.Euro.Ceramic.Soc.* 19(1999) 897.
- [82] G.Kremeni, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tas, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc.* 81 (1985) 939.
- [83] N.C. Jhaveri, L.S. Caretto, K. Nobe. *Ind. Eng. Chem.*, 14 (1975) 142.
- [84] H. Imai, H. Orito, *Nippon Kagaku Kaishi* 1984 (1984) 851.
- [85] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 621.
- [86] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985) 459.
- [87] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221.
- [88] T. Nitadori, M. Misono, *Chem. Lett.* 1986 (1986) 1255.
- [89] T. Nitadori, M. Muramatsu, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 3831.
- [90] Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, 85 (1985) 1529.
- [91] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* 8 (1987) 23.
- [92] T. Arakawa, A. Yoshida, J. Shiokawa, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 269.
- [93] T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Shiokawa. *Mat. Res. Bull.* 16 (1981) 97.
- [94] T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Sjiokawa, *J. Catal.* 74 (1982) 317.
- [95] T. Arakawa, N. Ohara, H. Kurachi, J. Shiokawa, *J. Colloid Interface Sci.* 108 (1985) 407.
- [96] E.G. Vrieland, *J. Catal.* 32 (1974) 415.
- [97] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 51.
- [98] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 394.
- [99] K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 9 (1979) 273.
- [100] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe. *J. Mat. Sci. Lett.* 8 (1989) 995.
- [101] R.J.H. Voorhoeve, *Advance Materials in Catalysis*, Academic Press, New York(1977) 129.

- [102] Y. Moro-oka , W. Ueda. *Shokubai(Catalyst)* 25 (1983) 271.
- [103] I. Kojima. H. Adachi , I. Yasumori. *Surf. Sci.* 130 (1983) 50.
- [104] O.Parkash, P.Ganguly, G.R.Rao, *Mat.Res.Bull* 9(1974)1173.
- [105] T. Mizuno and M. Misono, *Shokubai (Catalyst)* 31 (1989)241.
- [106] T.Nakamura, M.Misono, Y.Yoneda, *J.Catal* 83(1983)151.
- [107] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda. *Chem. Lett.* 81 (1981) 1589.
- [108] T. Seiyama, N. Yamazoe , K. Eguchi. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 19.
- [109] Y. Teraoka. N. Yamazoe ,T. Seuyama, *J. Surf. Sci. Sot. Jpn.* 9 (1988) 41-46.
- [110] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki , M. Misono, *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 4031.
- [111] E.A. Lombardo, K. Tanaka , I. Toyoshima, *J. Catal.*, 80 (1983) 340.
- [112] J.O. Petunchi, M.A. J.A. Marcos , E.A. Lombardo, *J. Catal.*, 70 (1981) 356.
- [113] M. Crespin , U.K. Hall, *J. Catal.*, 69 (1981) 359.
- [114] L.G. Tejuca , J.L.G. Fierro, *Thermochim. Acta*, 147 (1989) 361.
- [115] L.G. Tejuca, A.T. Bell, J.L.G. Fierro , M.A. Pefia, *Appl. Surf. Sci.*, 31 (1988) 301.
- [116] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika , L.E. Trimble, *Ann. New York Acad. Sci.*, 272 (1976)

## Chapitre II

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation , en deuxième lieu aux techniques de caractérisation et en troisième lieu à la présentation du banc d'essais pour les testes catalytiques : combustion catalytique de  $C_3H_6$  et de CO.

### II-1 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Nous résumons dans ce qui suit les deux méthodes utilisées dans ce travail:

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

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

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

## II.1.2-Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques. La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [4]:

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de  $\text{HNO}_3$ .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

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

## II.2- Méthodes de caractérisations

### II.2.1- Analyse thermique

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

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

### A - Analyse thermogravimétrique (ATG)

Elle est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physique ou physico-chimique qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

### B - Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD représente la variation de la température entre l'échantillon et une référence, elle permet d'identifier les événements exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation...

## II.2.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

A- **Qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

B- **Quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

L'interprétation des spectres infrarouges des pérovskites  $ABO_3$  cubiques a été faite en tenant compte des résultats d'un calcul théorique de vibrations normales effectué par Nakagawa et col. [5] sur des pérovskites fluorées  $KNiF_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $KZnF_3$ . Les trois modes optiques  $\nu_1$  ;  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  ( Fig. 2 ) sont actifs en infrarouge. Selon ces auteurs, le mode  $\nu_1$  correspond à la vibration d'élongation BO,  $\nu_2$ , à une déformation de l'angle OBO mais entraînant également un déplacement du cation A et  $\nu_3$ , à une translation de l'ensemble des octaèdres  $BO_3$  par rapport au réseau des cations A. Quant au mode  $\nu_4$  inactif en infrarouge pour une pérovskite cubique, il correspond à une déformation des angles OBO et traduit donc le degré de distorsion de cette structure.

*Figure II.1* : Déplacements des atomes dans les vibrations de réseau de  $\text{KNiF}_3$  [5].

En conclusion, cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

### II.2.3- Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

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

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

## A - Principe de fonctionnement

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- Nature électromagnétique des rayons X.

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous.

En effet, chaque atome de numéro atomique  $Z$  contient  $Z$  électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron  $j$  a sa propre densité électronique  $\rho(r)_j$  et un facteur de forme  $f_e$ .  $f_a$  est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome  $f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j \cdot e^{iQr} dv(r)$  (II.1)

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de  $2\theta$ , le facteur de diffusion atomique est égale au nombre d'électron  $Z$ . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Ce phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougent autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient, pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes  $f_a$  diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$N_j$  : nombre d'atomes dans le réseau

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$

$\exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2)$  : transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :



$B_j$  : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$ : phase des ondes diffusées avec:

$x_j, y_j, z_j$  coordonnées réduites de l'atome  $j$  et  $hkl$  indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que  $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$ . Il s'agit donc de passer de  $I_{hkl}$  obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques  $x_j, y_j, z_j$  dans la maille. En pratique une difficulté majeure rend la résolution de structure plus laborieuse : seul le module du facteur de structure est accessible par l'expérience, la phase de  $F_{hkl}$  reste inconnue, c'est le problème de l'indétermination de phase.

## B – Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

- Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier **ASTM** et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondant aux intensités les plus élevées.

- L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités  $I(hkl)$ .

### Problème d'identification

Généralement, l'identification d'une phase à partir d'un spectre enregistré est relativement difficile. Ceci est dû principalement à :

1- Décalage des pics : le décalage des pics par rapport aux positions calculées crée des problèmes lors de l'identification, ce décalage a deux sources :

a - Zéro du goniomètre : qui résulte d'un mauvais réglage de l'appareil alors que les appareils actuels sont stables et n'ont pas besoin d'être réglés, le décalage résultant étant uniforme.

b - Hauteur de l'échantillon : pour un diffractomètre de Bragg-Brentano si la surface de l'échantillon ne se trouve pas à un niveau bien précis (surface de référence) l'angle de déviation du faisceau diffère de l'angle calculé, les pics seront donc décalés d'un écart qui est fonction de  $\theta$  (décalage non uniforme).

2- Les contraintes : qui sont des forces internes de la matière, elles induisent des déformations de la maille cristalline et donc un décalage dans la position des pics induits par ces contraintes, on peut déduire l'état de contraintes de l'échantillon.

a- Variation des hauteurs des pics : ce phénomène ne gêne en général l'identification d'une phase que lorsqu'il conduit à la disparition de certains pics.

b- Existence ou formation de phases en très petites quantités : qui conduit à la génération des très petits pics dans le diffractogramme souvent noyés dans le bruit de fond.

### C- Traitement d'un diagramme de diffraction x sur poudre (Fitting)

Le fitting est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés :

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.

- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée de Rietveld [6-7]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

### D- Méthode Rietveld

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction de rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présente un faisceau monochromatique de rayons X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :  $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ . Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement ( ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H.M.Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons (suivi par les rayons X).

Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des

intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement de moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition de nouvelles sources synchrotron rendent possible les déterminations structurales *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre.

### **D.1- Protocole d'affinement**

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur un diffractomètre D8-Avance de la société Bruker-Siemens opérant en géométrie Bragg-brentano.

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- § La position des raies
- § L'intensité des raies
- § La forme des raies
- § Le fond continu

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffractions avec des raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'adsorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible (utilisation d'un tamis de 20 microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut opérer une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

1- Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg)

2- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode de moindres carrés (programme CELREF)

3-Affinement du profil total : cet affinement du profil est réalisé avec le programme Rietica qui permet d'affiner les paramètres de profil ( à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- § La position des raies
- § La largeur à mi-hauteur (FWHM) : relation de Caglioti  
 $(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$
- § La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt,...)
- § Paramètre d'asymétrie
- § Bruit de fond : les coefficients  $q_n$  du polynôme décrivant le fond continu défini par l'expression :  $b(2\theta) = \sum q_n (2\theta)_n$

#### 4-Analyse Rietveld

Une fois les paramètres de profil des raies sont précisément déterminés, il convient d'affiner avec précaution, c'est à dire non simultanément, les paramètres structuraux.

Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quand à la façon de procéder.

- § affinement du facteur d'échelle
- § décalage zéro ou décentrement de l'échantillon
- § paramètre de maille
- § positions atomiques
- § paramètres de fonction de profil et asymétrie
- § paramètre de déplacement atomique isotrope individuel
- § taux d'occupation atomique (si nécessaire)
- § paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire)

#### 4.1-Les critères de convergence

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basé sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}})^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec:

$y_{i\text{obs}}$  : intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$W_i$  : poids statique de chaque mesure  $W_i = 1 / \sigma^2(y_{iobs})$

$y_{ical}$  : intensité calculée pour un angle  $2\theta_i$

$$y_{ical} = y_{iBF} + s \sum L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (\text{II.4})$$

avec :

$y_{iBF}$  : intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en  $2\theta_i$ )

$S$  : facteur d'échelle

$L_h$  : correction de lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion

$F_h$  : facteur de structure

$\Omega(x)$  : fonction de profil pour la réflexion  $h$  en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$  : angle de diffraction pour l'abscisse  $i$

$2\theta_h$  : angle de diffraction pour la réflexion  $h$

$A_h$  : fonction d'asymétrie

$P_h$  : fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

Les facteurs d'accord de profil

Le facteur d'accord de structure

Ou  $I_{kobs}$  est l'intensité intégrée de la raie k.

N : le nombre de points utilisés dans l'affinement

P : le nombre de paramètres variables,

C : le nombre de contraintes

N-P+C : le nombre de degrés de liberté du système.

## E- Loi de Debye-Scherrer

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

$$d_{hkl} = K\lambda / (b \cos\theta) \quad (\text{II.5})$$

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

K : Constante égale à 0,9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

$\theta$  : Angle de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

### II.2.4- Mesure de la texture

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau.

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique  $S_{BET}$
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégories :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un porosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. La quantité ( $v$ ) de gaz absorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre ( $P$ ), de la température ( $T$ ), de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77K et le gaz est de l'azote comme précisé ci-dessus.

Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température. Pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux, on peut être amené à choisir des molécules plus petites que l'azote.

## A- Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Brunauer, Emmet et Teller [8] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left[ \frac{C-1}{v_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.6})$$

$P$  : Pression d'équilibre

$P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

$V$  : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression  $P$

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

$C$  : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation 2.3 en fonction de  $P/P_0$  dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche  $V_m$ . La surface spécifique  $S_{BET}$  s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma V_m N) / V_m \quad (II.7)$$

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm<sup>2</sup> à 77K pour l'azote

$N$  : Nombre d'Avogadro

$V_m$  : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm<sup>3</sup>/mol

## B- Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda [9] ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre ( $P$ ). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)} \quad (II.8)$$

$r_p$  : Rayon de pore

$t$  : Epaisseur de la couche adsorbée

$C_1$  : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression  $P$ . Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression  $P$  et le rayon des pores. Cette relation, notée ici  $V = f(r_p)$ , donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à  $r_p$  et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores  $r_p$  correspondant à la pression  $P$  en utilisant l'équation 2.5, il faut préalablement poser quelques conditions :

premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives  $P / P_0$  prises sur l'isotherme de désorption.



### C- Mesure de la surface microporeuse par la méthode du t-plot

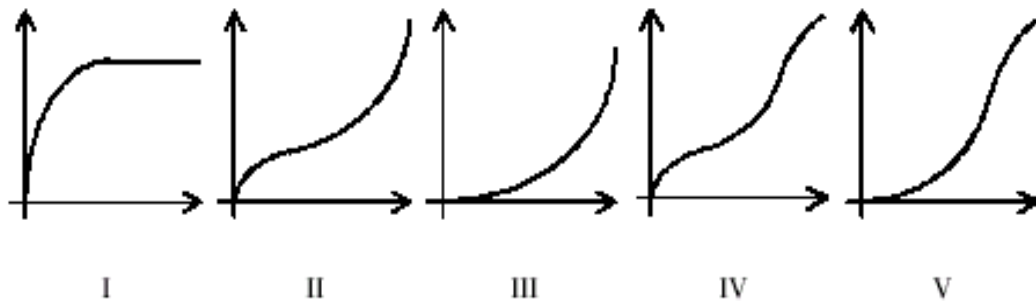
La méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide [10,11]. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur  $v_m$  du volume de la monocouche calculée par l'équation BET 2.3. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire  $v / v_m$ , avec l'épaisseur statistique e d'une couche mono-moléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = (v / v_m) e = e P_0 / (P_0 - P) \quad (\text{II.9})$$

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et le rapport P/P<sub>0</sub>. C'est à partir de cette méthode que le Coulter 3100 SA calcule directement la valeur des surfaces microporeuses.

### D- Les différents types d'isothermes

Brunauer et col[8] ont classé les différents isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles, notées I à V dans la figure II.2. Cette classification a été réemployée depuis dans de nombreux articles étudiant ces phénomènes d'adsorption de gaz par un solide[12-14].



*Volume de gaz absorbé en cm<sup>3</sup>/g de solide en abscisse, et P/P<sub>0</sub> en ordonnée*

Figure II.2 : Les cinq types d'isothermes

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension

des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5 nm

- les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm
- les isothermes de types IV et V sont représentatifs des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50nm

Bien entendu, ces isothermes ne reflètent par toujours la réalité, mais correspondent plutôt à un comportement « idéal » lors du processus d'adsorption d'un gaz par un solide. En effet, les isothermes les plus fréquemment rencontrés lors d'une mesure de surface spécifique sont plutôt constitués d'un mélange des différents types d'isothermes décrits ci-dessus.

## II.2.5- Microscopie Electronique à Balayage

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

Notre caractérisation microstructurale a été réalisée par le microscope électronique à balayage XL30-Philips :

### A - Appareillage

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire  $E_p$  variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille  $\Phi$  très réduite, le paramètre  $\Phi$  est très important dans la mesure ou il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres.

### B - Contrastes

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) est adapté à l'observation de la topographie des surfaces (contraste topographique) par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique d'un échantillon provient des irrégularités de la surface d'origines très diverses) , il permet également la distinction d'éléments ou phases présents en surface (contraste chimique, ou contraste du numéro atomique  $Z$ ) par détection d'électrons rétrodiffusés.

Par ailleurs, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être utilisés simultanément pour l'acquisition d'images mixtes des surfaces observées.

## II.2.6- Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)



XPS de l'institut de catalyse et pétrochimie -Madrid

### A- Principe de fonctionnement

Les spectroscopies électroniques (XPS, AES, UPS) sont des techniques de choix pour l'étude de la surface des matériaux et de leurs propriétés électroniques. La photoémission X est particulièrement appliquée à l'étude des matériaux solides.

Parmi celles-ci, l'XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est à dire qu'elle met en jeu un seul type d'électrons du matériau. Son principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon irradié par une source de rayons X. Ce phénomène d'émission d'un électron de cœur ou de valence n'est possible que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du seuil à exciter. Le rendement de photoémission est maximal lorsque l'énergie du photon est juste supérieure à l'énergie de liaison de l'électron qui est arraché.

En connaissant l'énergie cinétique du photoélectron, il est possible de remonter à l'énergie de liaison de celui-ci à l'aide de la loi de conservation de l'énergie (figureII.3) :

$$E_c = hv - E_l - \Phi_s \quad (\text{II.10})$$

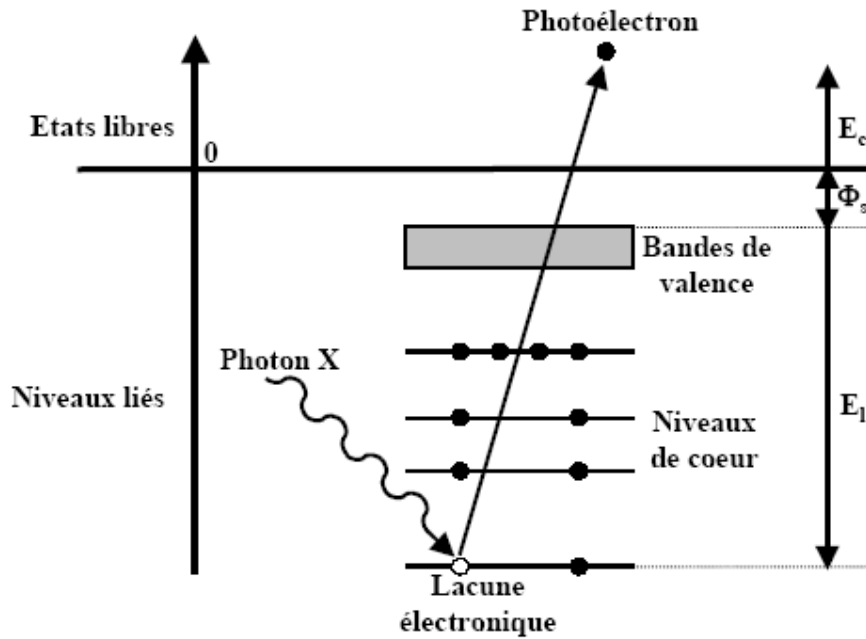
où :

- $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron,
- $h\nu$  l'énergie excitatrice,
- $E_l$  l'énergie de liaison de l'orbital atomique d'origine de l'électron (le niveau de Fermi étant pris comme référence),
- $\Phi_s$  le travail de sortie .

Pour un matériau donné, le travail de sortie  $\Phi_s$  est constant. S'il y a ajustement entre le niveau de Fermi et celui du spectromètre la relation précédente se simplifie et devient :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (\text{II.11})$$

Ainsi, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet d'accéder aux énergies de liaisons des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome.



*Figure II.3* : Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X.

Les informations extraites des pics photoélectriques sont multiples et il est possible de réaliser à la fois une analyse élémentaire de la surface en identifiant les pics des photoélectrons et d'en déduire ainsi les espèces présentes en surface, d'effectuer une analyse chimique en étudiant le déplacement énergétique des raies des photoélectrons dû à une modification de l'environnement de l'atome, et enfin de proposer des dosages semiquantitatifs de la composition de la surface à l'aide des rapports d'intensité entre les différentes raies.

## B- Les sources de rayons X

Généralement la source de rayons X est un tube à double anode (aluminium et magnésium). Principalement l'anode en aluminium est utilisée pour sa plus forte brillance. Cependant, l'anode en magnésium permis, par exemple, d'éviter les recouvrements de certains pics de photoélectrons et de transitions Auger lors de l'analyse de couches minces déposées sur les substrats NaCl. L'angle entre le flux de rayons X incidents et la surface de l'échantillon est de 45°. Les énergies délivrées par ces anodes correspondent aux raies principales Al  $K_{\alpha 1,2}$  et Mg  $K_{\alpha 1,2}$  (*tableau II.1*). L'énergie cinétique des photoélectrons est alors inférieure à 1486,6 et 1253,6 eV respectivement, ce qui correspond à un libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  de l'ordre de 3 nm. L'épaisseur analysée, estimée à  $3\lambda$ , n'excède donc jamais 10 nm [15]. Ces sources étant utilisées sans monochromateur, des raies satellites peuvent être à l'origine de pics parasites dits «fantômes».

*Tableau II.1* : Principales caractéristiques et conditions d'utilisation des sources de rayons X.

Radiation	Energie de la raie principale (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Tension d'accélération (kV)	Courant d'émission (mA)	Puissance (W)
Al $K_{\alpha}$	1486,6	0,85	12	25	300
Mg $K_{\alpha}$	1253,6	0,7	12	20	240

## C- L'analyseur

L'analyseur est un spectromètre d'électrons ISA Riber MAC II fonctionnant à résolution en énergie  $\Delta E$  constante. En première approximation, le facteur de transmission de l'analyseur est inversement proportionnel à l'énergie cinétique des photoélectrons. Son axe est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et les angles de détection sont sur un cône centré sur cet axe.

## D- Le bombardement ionique

Etant donnée la faible profondeur analysée en XPS, il est souvent nécessaire de procéder à un décapage de la surface de l'échantillon afin d'éliminer la couche de pollution. Cette opération est réalisée in-situ à l'aide d'un faisceau d'ions  $Ar^+$ . Le canon utilisé est un Perkin Elmer 04-303 A. La pression d'Argon a été fixée à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Pa, le courant de pression à 25 mA et le tension d'accélération des ions à 5 keV. La surface balayée est de 1 cm<sup>2</sup>.

## E- Les phénomènes de perte d'énergie

Un spectre XPS représente le nombre de photoélectrons arrachés à l'échantillon en fonction de leur énergie de liaison. Les pics bien définis sont dus aux électrons n'ayant pas perdu d'énergie lors de leur émission. Cependant, l'éjection des photoélectrons peut s'accompagner de divers phénomènes entraînant une diminution de leur énergie cinétique. Ces électrons, qui apparaissent alors avec une énergie de liaison plus grande, sont responsables du fond continu et de structures bien spécifiques du fait de processus de désexcitations multiélectroniques.

### E.1- L'asymétrie des pics

Dans la plupart des composés chimiques, les raies XPS sont symétriques et peuvent être représentées par une fonction mixte gaussienne (due à l'appareillage) - lorentzienne (due aux phénomènes de désexcitation). Dans le cas des métaux, une asymétrie du pic principal vers les énergies de liaison élevées apparaît couramment. En effet, simultanément à l'émission de l'électron de cœur, se produit une excitation des électrons de conduction des états occupés vers des états inoccupés avec la création de paires électron-trou. Cette asymétrie est d'autant plus marquée que la densité des états électroniques est élevée aux alentours du niveau de Fermi, et diminue donc avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal.

### E.2- Les structures satellites et les plasmons

La photo-ionisation sur un niveau profond, par exemple une orbitale 1s ou 2p, crée un état final avec une très grande énergie d'excitation dont une partie peut être communiquée aux électrons résiduels de l'atome ionisé, notamment les électrons de valence faiblement liés. Lorsqu'un de ces électrons est envoyé vers un niveau lié (respectivement libre) il apparaît un satellite dit de shake-up (respectivement shake-off) (*figure II.4*).

Les plasmons sont provoqués par la collision inélastique du photoélectron avec un électron de la bande de conduction. L'énergie perdue  $\omega_k$  est proportionnelle à la fréquence d'oscillation des électrons de la bande de conduction appelée plasma électronique. Ces plasmons peuvent être mis en évidence par spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS).

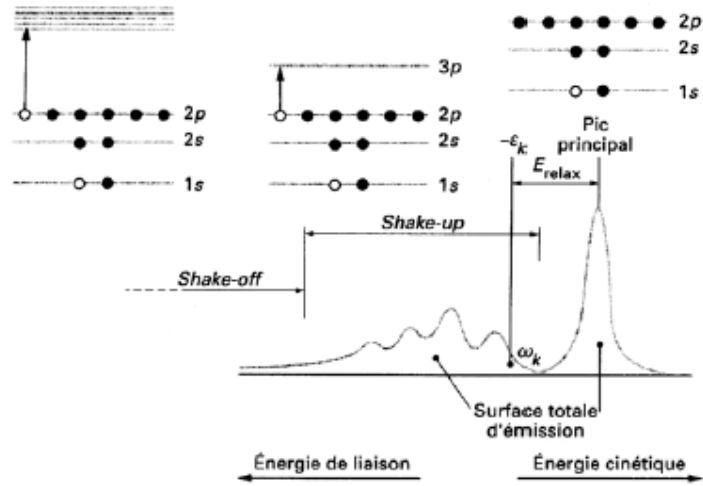


Figure II.4: Exemple des phénomènes électroniques à l'origine des satellites d'un pic XPS.

## F- Les pics Auger

L'analyse XPS provoque des lacunes électroniques sur les orbitales de cœur et entraîne l'excitation de l'atome. La désexcitation Auger résulte de la transition d'un électron d'une orbitale de plus basse énergie vers l'orbitale comportant la lacune, accompagnée de l'émission hors de l'échantillon d'un autre électron appelé électron Auger (figure II.5) et à l'origine de pics Auger dans le spectre XPS. Ce processus de désexcitation multiélectronique fait intervenir trois niveaux d'énergie différents (XYZ) et est référencé sous le terme de transition Auger XYZ. L'énergie cinétique de l'électron Auger ne dépend que des niveaux d'énergie de l'atome dont il est issu et peut s'écrire sous la forme :

$$E_c = E_X - E_Y - E_Z - \phi_s \quad (\text{II.12})$$

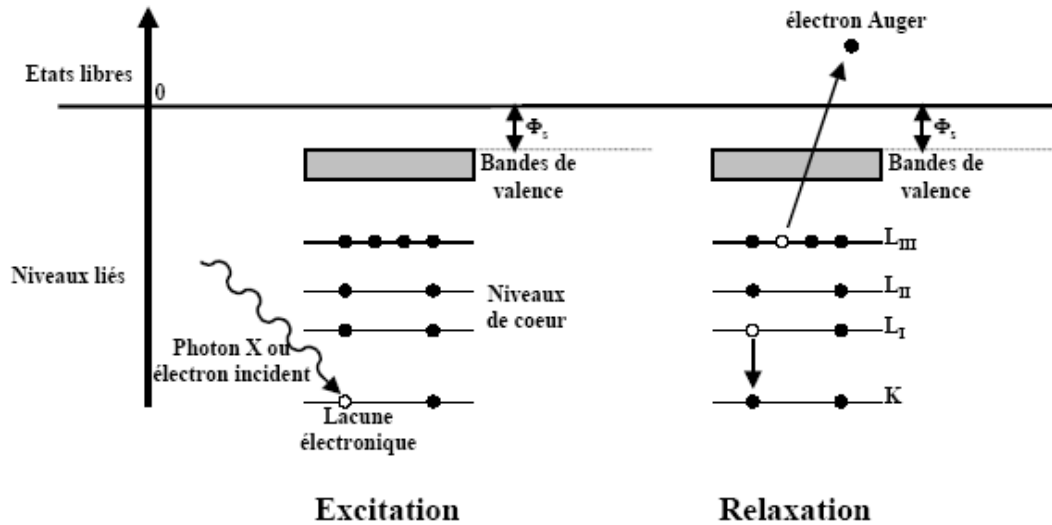
où :

- $E_X$  est l'énergie de l'orbitale de cœur X sur laquelle est créée la première lacune électronique,
- $E_Y$  est l'énergie de l'électron venant combler la lacune électronique,
- $E_Z$  est l'énergie de l'orbitale Z depuis laquelle est éjecté l'électron Auger. Cette énergie tient compte de l'état monoionisé de l'atome,
- $\phi_s$  est le travail d'extraction.

Comme dans le cas de la spectroscopie photoélectronique, un ajustement du niveau de Fermi de l'échantillon et de celui du spectromètre permet d'obtenir, en première approximation, une relation simplifiée :

$$E_c = E_X - E_Y - E_Z \quad (\text{II.13})$$

La lacune électronique peut également être provoquée par un faisceau d'électrons accélérés par une tension de l'ordre de quelques keV. Selon le mode de formation de la lacune électronique, on parlera respectivement d'XAES (spectroscopie Auger induite par rayons X) ou d'AES (spectroscopie Auger électronique).



*Figure II.5* : Schéma de principe de la désexcitation Auger. Exemple de la transition Auger KLILIII.

## G- L'analyse chimique

L'intérêt majeur de la spectroscopie XPS est de pouvoir identifier tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, en mettant en jeu des électrons des orbitales de cœur. L'énergie de liaison d'un électron dépendant de l'environnement chimique de l'atome, l'XPS est sensible aux degrés d'oxydation et permet de distinguer les différents états chimiques d'un même élément.

### G.1- Les effets de charge

Un problème supplémentaire très important se pose pour les analyses d'échantillons isolants. En effet, l'émission de photoélectrons et la création de trous laissent des charges positives résiduelles à la surface du matériau. Dans le cas des isolants, ce potentiel de surface ralentit tous les photoélectrons et déplace l'ensemble des pics vers des énergies de liaisons mesurées plus grandes. Cet artefact induit non seulement de fausses valeurs de déplacements chimiques mais peut également provoquer l'élargissement des pics ou bien des dédoublements qui peuvent être attribués de façon erronée à l'existence de plusieurs formes chimiques dans le matériau.



Pour pallier cette difficulté il existe plusieurs possibilités. Une première solution est basée sur la compensation de l'effet de charge en irradiant l'échantillon pendant l'analyse par un faisceau d'électrons de faible énergie qui neutralisent l'excès de charges positives afin de ramener les pics photoélectroniques à leur position correcte en énergie. Cette méthode est appelée neutralisation par « flood gun ». Il est également possible de minimiser les erreurs commises sur les déplacements chimiques en déterminant la position du pic photoélectrique d'un élément connu afin de mesurer le déplacement provoqué par les effets de charges. Il est alors facile de corriger la position énergétique de l'ensemble des pics. Le pic C1s du carbone adsorbé en surface est généralement pris comme référence à 284,6 eV. Un pic Auger peut également servir de référence, on parle alors de paramètre Auger [16].

## G.2- Le paramètre Auger

Le concept de paramètre Auger a été développé afin de pouvoir déterminer avec plus de précision les déplacements chimiques des pics photoélectroniques, y compris dans le cas de matériaux isolants. Ce paramètre permet de donner une information fiable sur l'environnement chimique d'un élément présent dans un solide et analysé à la fois par XPS et par XAES. Le paramètre Auger, noté  $\alpha'$ , est défini comme la somme de l'énergie cinétique de l'électron Auger de la transition considérée (KLL) et de l'énergie de liaison du photoélectron émis du niveau atomique considéré (L). En général, ce sont les pics les plus intenses qui sont sélectionnés :

$$\alpha' = E_c(\text{KLL}) + E_l(\text{L}) \quad (\text{II.14})$$

Le paramètre Auger varie en fonction de la polarisation des liaisons chimiques dans le composé et donc en fonction de l'environnement chimique. Etant déterminé à partir de pics provenant du même spectre, il ne dépend pas des conditions expérimentales qui influent de façon identique sur la position énergétique des deux pics XPS et XAES. Ainsi, tous les problèmes relatifs à la position du niveau de Fermi ou au travail d'extraction du spectromètre sont éliminés. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cas d'échantillons isolants car les erreurs induites par les effets de charge sont minimisées sans devoir utiliser de techniques plus lourdes à mettre en oeuvre.

## H- Le mode opératoire

Toutes les acquisitions des spectres XPS ont été effectuées avec un spectromètre VG Escalab 200R utilisant  $K_{\alpha}$  de Mg source de rayon X (1253.6 eV ). Dans un premier temps, les

spectres sont recalés en énergie par rapport à la position théorique de l'oxygène 1s à 531,0 eV [17] pour corriger les déplacements dus aux phénomènes de charges. En effet, le carbone de surface, habituellement utilisé comme référence, est éliminé lors du bombardement ionique destiné à éliminer la couche de pollution à la surface des échantillons. Ensuite, les spectres sont lissés et le fond continu est retranché en utilisant la méthode de Shirley [43]. Cette étape est primordiale pour la détermination des aires de chacun des pics des éléments considérés. Elle se doit de conserver les contributions dues aux différents satellites et pics de perte d'énergie qui doivent rentrer en compte dans l'aire totale. L'estimation de l'aire des différents pics permet alors de réaliser une analyse quantitative. Les aires sont corrigées par un facteur de sensibilité  $k$  (*tableau II.2*) qui tient compte de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale considérée pour chaque élément, du libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  du photoélectron qui varie comme la racine carrée de son énergie cinétique  $E_c$  et de la fonction de transmission  $T$  de l'analyseur qui varie comme l'inverse de l'énergie cinétique du photoélectron.

*Tableau II.2* : Facteurs de sensibilité relative utilisés pour la quantification d'après [17].

Transition XPS	La 3d	Sr 3d	Ce 2p	Cr 2p	O 1s	C 1s
Facteur de sensibilité $k$	10	1,48	10	2,3	0,66	0,25

La concentration atomique  $n_x$  de chaque élément est ensuite obtenue en appliquant la relation

$$n_x = A_x / k_x \quad (\text{II.15})$$

où :

- $A_x$  est l'aire totale du pic de photoémission de l'élément X après retrait de son fond continu,
- $k_x$  est le coefficient de sensibilité relative de l'élément X pour la transition électronique considérée.

La quantification relative est achevée en exprimant le rapport des concentrations atomiques de chacun des éléments sur la somme des concentrations de tous les éléments détectés :

$$C_x = n_x / \sum n_i \quad (\text{II.16})$$

Les résultats sur la concentration ainsi obtenus sont entachés d'une erreur avoisinant les 15 %.

## J- La désomation des pics XPS

Les pics photoélectroniques peuvent également faire l'objet d'une décomposition spectrale afin de déterminer les différents états chimiques de l'élément considéré. Le massif total est décomposé en pics élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'un

environnement chimique ou d'un état d'oxydation différent. Ce type de désomation permet de définir un certain nombre de paramètres, tels que :

- la position énergétique, définie pour l'intensité maximale du pic,
- l'intensité,
- la largeur à mi-hauteur (FWHM),
- la forme générale du pic, qui est la combinaison d'une gaussienne (fonction de l'appareillage) et d'une lorentzienne (dépendant de la durée de vie du trou),
- la fonction d'asymétrie, notamment pour les éléments de transition.

## II.2.7 - Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique

### A - Principe

L'électron a un mouvement de rotation sur lui-même caractérisé par le nombre quantique de spin dont les valeurs propres  $\pm 1/2$  correspondent aux deux orientations que peut prendre le spin dans un champ magnétique, l'une parallèle, l'autre antiparallèle au champ. Deux niveaux énergétiques en résultent, niveaux entre lesquels des transitions peuvent être induites. Le but de la résonance paramagnétique électronique RPE est précisément d'étudier ces transitions.

La RPE est un puissant moyen d'investigation des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition, les radicaux, etc. Les renseignements fournis par le RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés, leur comportement dynamique, les mécanismes de réaction, etc. De plus, la RPE ne s'applique pas uniquement aux ions paramagnétiques. Sa sensibilité est telle que des radicaux ou des ions paramagnétiques peuvent être utilisés comme sondes dans des systèmes diamagnétiques, sans pour autant perturber ces systèmes (techniques de marquage de spin) : études de solvatation, de mécanismes de transferts dans les systèmes biologiques, études conformationnelles de polymères, etc.

Comparée à la RMN, la RPE est une technique beaucoup plus sensible (facteur 1000-2000), mais l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause du couplage entre les moments de spin électronique et orbital. Les mesures quantitatives sont également moins faciles à effectuer avec la RPE qu'avec la RMN

### B – Appareillage et forme de la réponse

Le spectromètre est conçu pour répondre à la condition de résonance :  $h\nu = g\beta H_0$ .

Le facteur  $g$ , permet de rendre compte des valeurs expérimentales, c'est à dire des déviations de  $g$  par rapport a sa valeur à l'électron libre ( $g_e = 2.0023$ ). Ce facteur revêt une grande importance en RPE.

Les différentes fréquences disponibles commercialement sont : L (1 GHz), S (3 GHz), X (10 GHz), Q (35 GHz), W (95 GHz). Il y a encore la bande H à très haute fréquence qui utilise une excitation optique (280 GHz). La bande la plus utilisée est la bande X, avec un électroaimant de 0 à 1.2 T typiquement pour une fréquence HF de 9-10 GHz.

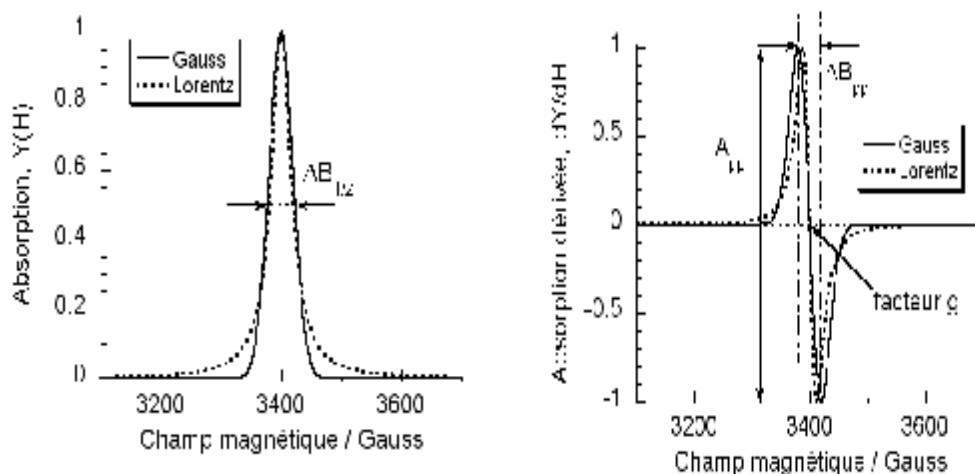
- Signal détecté.

Le signal de RPE est la dérivée de l'absorption résonante. C'est la puissance absorbée par l'échantillon, qui correspond à la valeur moyenne de l'énergie électromagnétique reçue par l'échantillon. Le signal de RPE est donc proportionnel au volume de l'échantillon.

En général une raie de solide a une forme lorentzienne, alors qu'une raie de molécule en solution a une forme gaussienne.

**En conclusion,**

Les paramètres obtenus par la mesure RPE sont montre sur la figure II.6 :



*Figure II.6* : Paramètres obtenus par RPE

- pour la dérivée du signal d'absorption,  $dY/dH$  :

- l'amplitude pic-à-pic,  $A_{pp}$
- la largeur de raie pic-à-pic,  $\Delta B_{pp}$
- la position de la résonance, facteur  $g$

- pour le signal d'absorption (intégrale du signal mesuré),  $Y(H)$  :

- la demie largeur de raie à mi-hauteur,  $\Delta B_{1/2}$
- l'intensité (intégrale de la courbe d'absorption), susceptibilité RPE,  $\chi_{RPE}$

## II.3 – Tests catalytiques

### A- Description du banc d'essais

Le schéma du montage utilisé est représenté sur la figure II.6. Ce dernier est fait d'un montage mixte d'acier inoxydable-Téflon.



Vue générale de l'installation



Appareil Infrarouge



Réacteur en quartz

*Figure II.6* : Schéma du banc d'essais

Figure II.7 : Schéma simplifié du banc d'essais

Le montage comprend trois lignes parallèles correspondant aux trois gaz ( $C_3H_6$ ,  $O_2$  et  $N_2$ ). Les gaz sous pression provenant de bouteilles de stockage subissent deux détentés successives afin de ramener leur pression à 1 bar. La régulation des flux à la valeur désirée est assurée par des régulateurs de débit massique (1). Ces régulateurs ont subi un étalonnage au laboratoire. Une électrovanne (2) permet d'isoler chaque voie de ses voisines lorsque le gaz correspondant n'est pas utilisé. Toutes ces lignes sont ensuite raccordées les unes aux autres (3), permettant un mélange homogène des différents constituants.

Le réacteur (4) utilisé est en quartz et de forme tubulaire (5 mm de diamètre et 350mm de longueur). Le mélange SiC/catalyseur repose au milieu du réacteur sur de la laine en quartz afin de limiter la perte de charge. Le tube est placé dans un four tubulaire Eraly (5), de dimension  $\Phi_{int} = 55$ ,  $\Phi_{ext} = 200$  et longueur = 295mm, capable de fonctionner jusqu'à 1000°C de telle manière que le mélange SiC/catalyseur se trouve au milieu de la zone isotherme du four. La température du four est réglée par l'intermédiaire d'un régulateur PID de type Coreci Microcor III R relié à un thermocouple de type K (jonction chromel-Alumel) directement en contact avec la poudre.

L'analyse des produits de la réaction s'effectue en ligne. Le flux de gaz sortant du réacteur est analysé dans un premier temps par détection infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 1725X FTIR, utilisant une cellule multiple de transmission-réflexion) pour  $C_3H_6$ , CO et  $CO_2$  et dans un second temps par analyseur paramagnétique (Servomex 540 A). Toutes les 3 minutes les spectres d'évolution des espèces détectées ainsi que la température sont enregistrés dans un micro-ordinateur.

## Bibliographie

- [1] L.Smart et E.Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [2] A.Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France) , (1989)
- [3] C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [4] B.V.Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry »,  
Ed Plenum press New York (1982)
- [5] I.Nakagawa, A.Tsuchida, T.Shimanouchi, J.Chem.Phy, 47 ,982(1967)
- [6] H.M.Rietveld, Acta Cryst , 6(1967) 266
- [7] H.M.Rietveld, J.Appl Cryst, 2(1969) 65.
- [8] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938)
- [9] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, Journal of the American Chemical Society,  
73, 373-380, (1951).
- [10] J.H. de Boer, B.C. Lippens, Th . van der Plas, G.J. Zondervan, Journal of Catalysis,  
4, 649-653, (1965).
- [11] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Journal of Catalysis, 4, 319-323, (1965).
- [12] Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V., J. Colloid and Interface Int. Sci., 21, 378 (1966)
- [13] Gregg S.J., Sing K.S., Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd edition), Eds Acad Press,  
(1982)
- [14] Sing K.S.W., J. Por. Mat., 2, 5 (1995)
- [15] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and interface analysis, 11, 2(1979).
- [16] B. Ealet and E. Gillet, Surface science, 367, 221-230(1996).
- [17] C.D.Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, J.A.Taylor, R.H.Raymond, L.H.Gale, Surface and interface  
analysis , 3 (1981)211.
- [18] D. A. Shirley, Physical review B, 5, 4709 (1972).

## Chapitre III

Préparation, caractérisation et  
propriétés catalytiques de l'oxyde





## Chapitre III : Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques de l'oxyde $\text{LaCrO}_3$

### III-1. Introduction

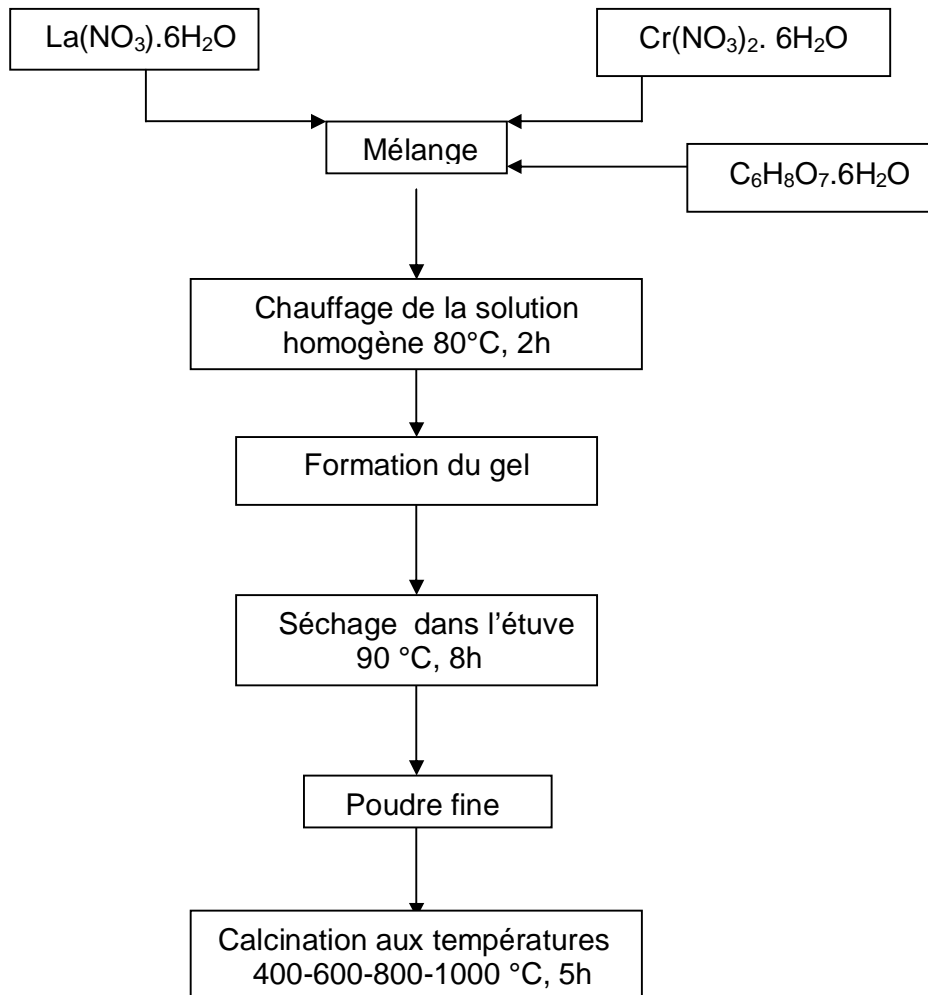
La méthode solide (céramique) montre des difficultés pour former à haute température le composé stœchiométrique  $\text{LaCrO}_3$ , qui a été attribué à la pression de vapeur relativement élevée du constituant de chrome. Afin d'améliorer sa stabilité, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse du  $\text{LaCrO}_3$  avec une bonne homogénéité et composition stœchiométrique [1] en utilisant une atmosphère réductrice ou par la substitution partielle d'une petite fraction de lanthane avec d'autres éléments [2-9]. D'autre part, l'oxyde de chromite de lanthane a attiré relativement peu d'attention comme catalyseur de combustion une fois comparé à d'autres oxydes pérovskites à base des éléments de transition comme Mn et Co, ceci est probablement dû à son activité d'oxydation inférieure [10,11]. Dans ce sens, l'activité catalytique de ce type de matériau peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé, qui peut mener à des défauts d'activation des espèces de l'oxygène et qui peut être modifié au moment du changement de la température de calcination pendant la préparation [10].

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  et de son activité catalytique pour la réaction d'oxydation du propène. À cet effet, les échantillons préparés par la méthode sol-gel (Pechini) et calcinés à cinq températures différentes, à savoir 200, 400, 600, 800, et 1000 °C, ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse de surface spécifique, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie photoélectron du rayon X (XPS) tandis que l'évolution thermique du précurseur initial a été suivie par ATD-ATG. Les résultats de l'activité catalytique sont discutés sur la lumière d'une telle caractérisation.

### III-2. Préparation de l'oxyde $\text{LaCrO}_3$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel (Pechini) a été utilisée pour préparer l'oxyde  $\text{LaCrO}_3$ , comme montré sur la figure III.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation, est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, pureté 99.99%) ,et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, pureté 99.0%) et  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, pureté 99.5%) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 8 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 5 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination :200 ,400, 600,800 et 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

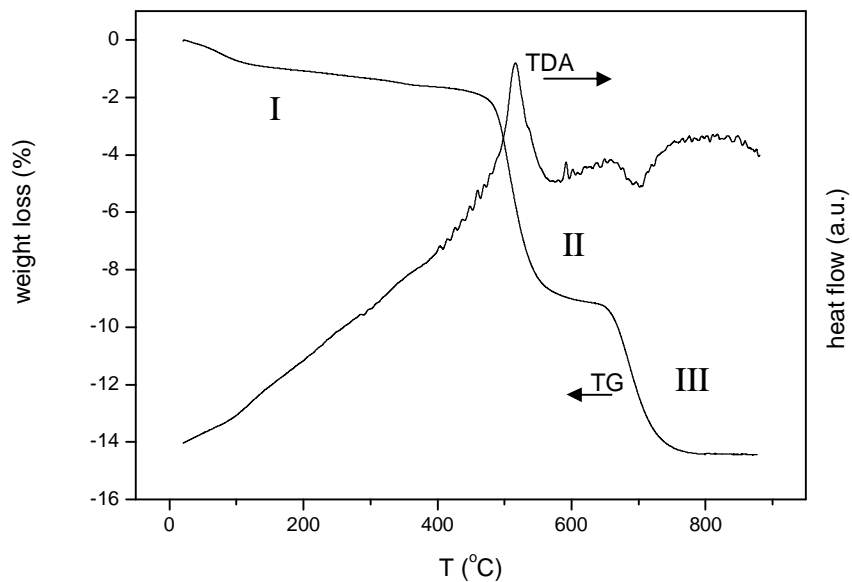


*Figure III.1* : Les différentes étapes de synthèse sol-gel.

### III-3. Caractérisation des poudres de $\text{LaCrO}_3$

#### III-3-1 Analyse thermique (A.T.G – A.T.G) du précurseur

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de  $\text{LaCrO}_3$  a été analysé par thermogravimétrie (ATG) et par analyse de température différentielle (ATD) respectivement, sur un appareil de type Perlin-Elmer (TGA7) et (DTA7), sous flux d'air de 60 ml/min et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 950°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.2.



*Figure III.2* : Courbe ATD-ATG du précurseur  $\text{LaCrO}_3$

La courbe (A.T.G) peut être partagée en trois parties :

- Une première partie ( I ) comprise entre 20 et 450°C, représente une perte de masse relativement petite de 2 % environ, avec une inflexion à la température de 110°C qui correspond à une large bande endothermique. Celle-ci peut être attribuée à la désorption d'eau chimisorbée qui est peut être restée dans le précurseur [12-14].

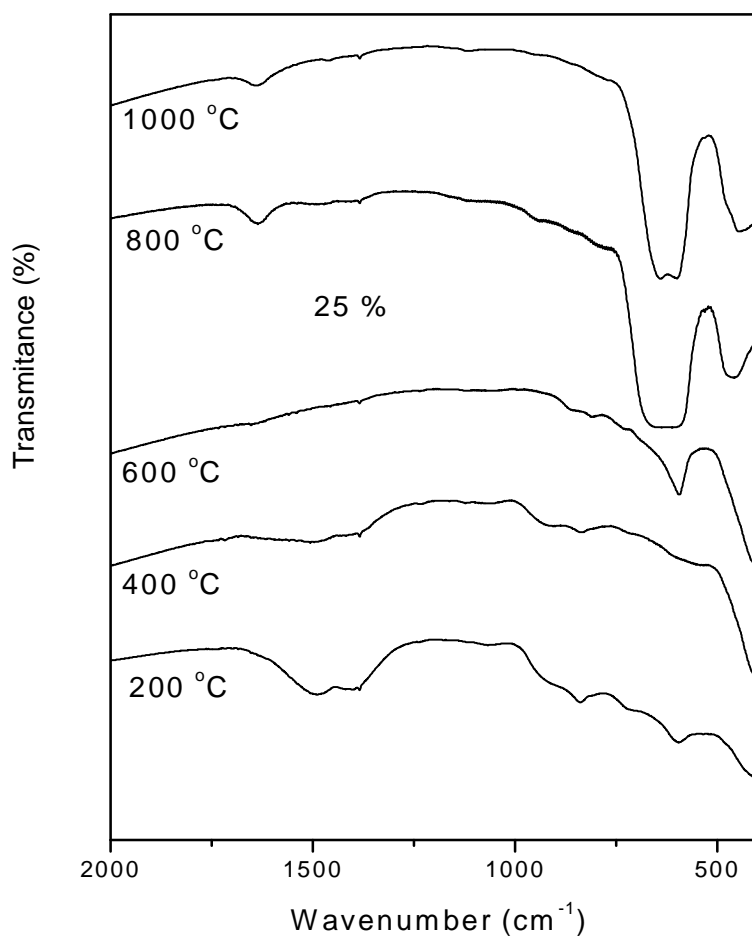
- Une deuxième partie ( II ) représente une perte assez importante ( 8 % ) est comprise entre 450 et 600 °C d'ou la coïncidence d'une bande exothermique observée a 515°C. Après la perte initiale de l'eau du précurseur, la décomposition du citrate après la décarboxylation est prévue. Cependant, la perte en poids expérimental (8%) semble plus faible en la comparant avec la valeur calculée si les métaux sont complexés par des espèces de citrate dans le précurseur initial ; une perte en poids supérieure à 50% serait prévue dans ce cas. En outre, la température de la bande exothermique (515 °C) est plus élevée que celle trouvée pour la décomposition des citrates purs en métal [15]. On peut conclure que cette deuxième étape de décomposition ne correspond pas au mécanisme de la décomposition de citrate. Une explication peut être avancée en analysant de près les processus qui peuvent avoir lieu pendant le séchage du précurseur de citrate à 80-90 °C. Quand des nitrates sont employés comme des précurseurs en métal, l'acide nitrique est formé dans la solution pendant la complexation des citrates (formation du gel). Après le chauffage jusqu'à avoir une poudre sèche, l'eau et la majeure partie de l'acide nitrique sont éliminées, mais une quantité substantielle de l'anion nitrique peut rester adsorbée sur le gel de citrate. Dans cette situation, pendant le séchage du précurseur à 80-90 °C et selon les conditions expérimentales et la nature des métaux, les espèces de nitrate peuvent agir en tant qu'oxydant fort et décomposent les citrates. Alternativement, un tel processus exothermique peut produire une élévation remarquable de la température du précurseur, qui favoriserait la décomposition du processus citrate. Par conséquent, le précurseur résultant à la fin d'un tel processus n'est pas un citrate mais plutôt un produit intermédiaire de sa décomposition, probablement carbonate ou oxyde de carbonate [12] ; une certaine quantité d'oxydes de métal peut même être formée pendant un tel processus (ces hypothèses sont soutenues par des résultats FTIR). Aussi, la deuxième perte en poids centrée à 515 °C (8%) peut être attribuée à la décomposition des carbonates et des oxydes de carbonates restants pour produire la phase d'oxyde.

- Une troisième partie (III) représente une perte de masse (5%) entre 630 et 800°C, est corrélée avec la bande endothermique située à 700°C. Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat le produit final de la pérovskite de chromite de lanthane [12,13,16]. En accord avec les résultats FTIR et DRX qui seront discutés après.

### III-3-2. Spectroscopie Infrarouge du précurseur et de l'oxyde $\text{LaCrO}_3$

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer 1730 FT-IR. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les températures de calcination à 200, 400, 600, 800 et  $1000^\circ\text{C}$  ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de la chromite. Le spectre infrarouge en transmission de ces échantillons est représenté sur la figure III.3.



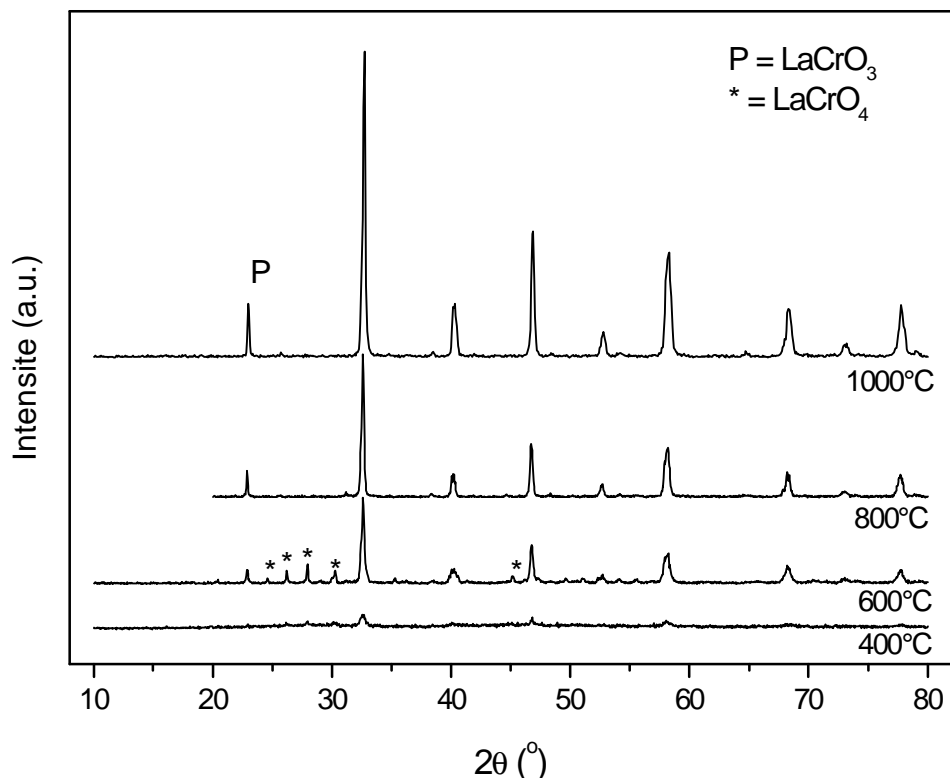
*Figure III.3* : Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde  $\text{LaCrO}_3$

- Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon calciné à 200°C présente plusieurs bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont à : 1500, 1400, 920, 835, 700 et 590  $\text{cm}^{-1}$ . En accord avec les données ATG, les bandes à 1500 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations asymétriques  $\nu_3$  du carbonate de métal [15], cependant leurs vibrations de déformation  $\nu_4$  peuvent être à 700 et 590  $\text{cm}^{-1}$ . Il faut noter qu'il n'y a aucune indication possible du complexe citrate- métal ou citrate-nitrate [17,18] ; leurs bandes apparentes sur le spectre peuvent être placées à 1550 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ .
- La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates pour les échantillons calcinés à 400 et 600°C est en accord avec la perte en poids détectée sur ATG-ATD entre 400 et 600°C qui sont attribuées à la décomposition des carbonates (fig. III.2). L'intensité des bandes à 920 et 835  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas été changée après le chauffage à 400°C, mais qui disparaît à des hautes températures. Ces bandes doivent être reliées aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé à basses températures comme  $\text{LaCrO}_3$  ( voir la partie DRX) et le contenu important d'oxygène (voir l'état final à 700°C sur les courbe ATD-ATG).
- Le spectre infrarouge des échantillons calcinés à 800 et 1000°C montre une augmentation significative des bandes d'absorption à 645 et 430  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations de Cr-O et à la déformation O-Cr-O dans la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  [19], et indique aussi la formation d'une quantité appréciable de ce composé. On note aussi une faible bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  typique de la présence de l'eau dans le KBr utilisée par la technique des pastilles, de plus la chimisorption due à l'atmosphère est aussi observée sur tous les spectres.

### III-3-3. Analyse radiocristallographique de l'oxyde préparé à différentes températures de calcination

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au précurseur et à l'oxyde  $\text{LaCrO}_3$  à 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 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10-80° (2 $\theta$ ). La position et le fitting du profil de pic sont déterminés par le programme WINPLOTR. L'affinement des paramètres de maille est obtenu par l'utilisation du logiciel CELREF. La taille des cristallites ( $D_{hkl}$ ) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer.

La figure III.4 représente l'analyse de la structure cristalline des échantillons calcinés entre 400 et 1000°C par XRD



*Figure III.4* : Diagramme de diffraction de rayons X des échantillons à différentes températures de calcination

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 400 et 600°C avec ceux des échantillons calcinés à 800 et 1000 °C. Tandis que les derniers indiquent la présence d'une seule phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  (système orthorhombique, groupe d'espace  $\text{Pnma}$ )[20,21], des pics supplémentaires indiquent la présence d'une deuxième phase, clairement évidente dans les diffractogrammes à 400 et 600°C. De telles diffractions supplémentaires peuvent être attribuées à la présence de la phase de chromate de lanthane type -monazite (système monoclinique, groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$ ) [16]. Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement faible pour l'échantillon calciné à 400 °C. D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction sont rassemblées dans le tableau III .1. Pratiquement aucun changement remarquable de volume n'est détecté lors des changements de la température de calcination, tandis que la dimension primaire des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination, d'où l'accord qualitatif avec la diminution de la surface spécifique.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimique

Température de calcination (°C)	Volume unitaire (Å <sup>3</sup> )	Taille de particule (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
400	-	-	7.3
600	233.453	115.5	6.4
800	233.621	179.4	3.5
1000	233.702	187.6	1.1

D'une façon générale, les résultats de la caractérisation confirment la transformation  $\text{LaCrO}_4 \rightarrow \text{LaCrO}_3$  à 700°C, le pic endothermique observé sur la courbe ATD à cette température correspondant à une perte de poids de 5% dans la courbe ATG (Figure III.2) est en accord avec les travaux de plusieurs auteurs [12,13,16]. Néanmoins, comme typiquement observé pour ce type de matériaux dérivés de la méthode sol-gel [12,13,17,18], les deux composés d'oxydes coexistent apparemment pour l'échantillon calciné à 600°C. Cette dernière situation est également trouvée pour l'échantillon calciné à 400°C, bien que la présence des espèces (certains nitrates) organiques résiduelles favorise apparemment la présence principale des phases amorphes pour ce cas.

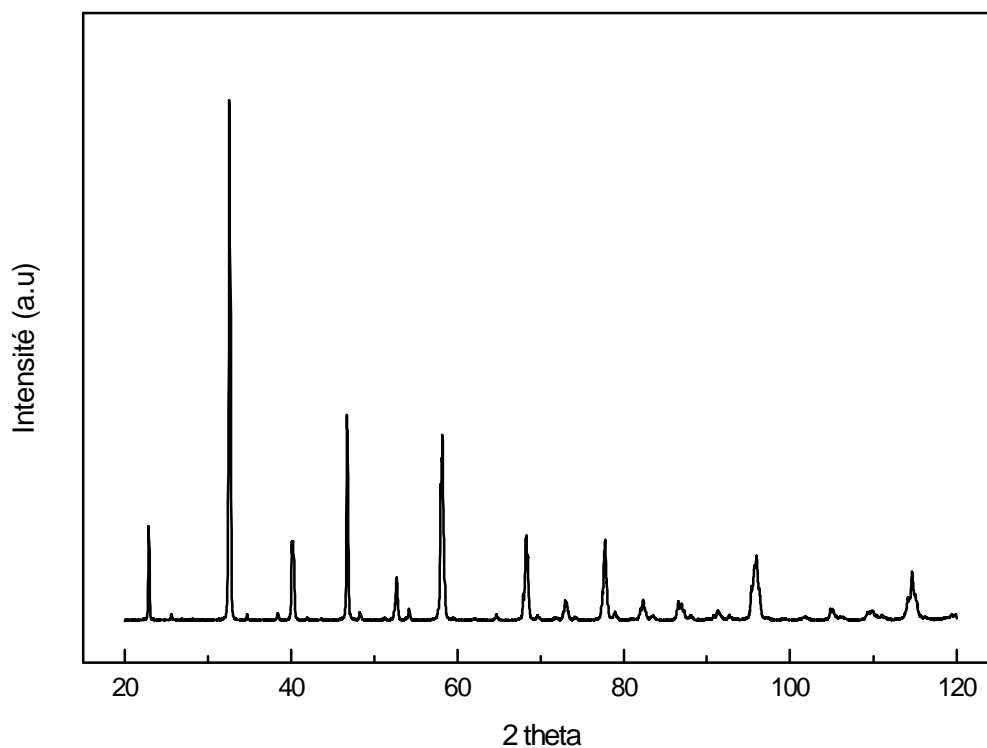
### III.3.3.1- Affinement par la méthode Rietveld

Dans cette partie on présente, à titre d'exemple, l'étude structurale de la phase  $\text{LaCrO}_3$  obtenue à 1000°C par la méthode Rietveld.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une bonne acquisition de données de très bonne qualité. Pour cela les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 20 s/pas sur un domaine angulaire compris entre 20 et 120° (2 $\theta$ ).

La figure III.5 présente le diagramme de diffraction de la phase  $\text{LaCrO}_3$  obtenue à 1000°C. Les valeurs observées de 2 $\theta$  sont comparées aux fiches ASTM de ce type de composé en tenant compte des éventuels décalages en 2 $\theta$  et/ou des intensités, ceci nécessite une très grande précaution surtout dans l'indexation de ces pics. Tous les pics observés dans le spectre caractérisent la phase  $\text{LaCrO}_3$  et montrent de petits décalages (~0.007°) que l'on attribue à la hauteur de l'échantillon (on ne peut pas le superposer précisément sur la surface de référence) et aussi aux contraintes internes.





*Figure III.5* : diagramme de diffraction de  $\text{LaCrO}_3$  à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30h

### A- Indexation du diagramme de diffraction

L'analyse de diagramme de diffraction de l'échantillon calciné à  $1000^\circ\text{C}$  a montré l'existence d'une seule phase  $\text{LaCrO}_3$ , que nous avons indexée dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  (tableau III.2).

### B- Affinement préliminaire des paramètres de maille

Afin d'utiliser les paramètres de maille les plus adaptés à notre spectre de diffraction dans l'affinement Rietveld ( pour éviter la divergence de logiciel ) ; un affinement préliminaire des paramètres de maille et de l'origine de spectre a été effectué par le programme CELREF version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS »

$$a = 5.4862 (6)\text{Å}^\circ$$

$$b = 7.7676 (6)\text{Å}^\circ$$

$$c = 5.5193 (5)\text{Å}^\circ$$

**Tableau III.2** : Indexation de la phase LaCrO<sub>3</sub>

2θ <sub>obs</sub> (°)	I (%)	2θ <sub>cal</sub> (°)	hkl	Δ(2θ)
22.899	18.41	22.897	020	0.029
25.622	1.30	25.605	111	0.017
32.45	31.19	32.442	002	0.008
32.60	100	32.574	121	0.026
34.73	1.20	34.680	210	0.050
38.40	1.72	38.401	031	-0.001
40.11	15.23	40.081	022	0.029
40.24	15.65	40.249	220	-0.009
46.73	38.86	46.688	202	0.042
48.24	1.76	48.220	212	0.020
52.47	3.62	52.457	103	0.013
52.68	8.66	52.677	141	0.003
54.15	2.36	54.135	311	0.015
57.98	26.28	57.957	123	0.023
58.13	31.41	58.080	042	0.050
58.21	35.75	58.207	240	0.003
67.93	5.42	67.931	004	-0.001
68.255	16.56	68.236	242	0.019
68.38	12.64	68.398	400	-0.018
72.918	4.12	72.893	143	0.025
73.11	3.88	73.093	060	0.017
77.43	5.61	77.422	204	0.008
77.67	13.85	77.606	323	0.064
77.75	15.77	77.742	161	0.008
82.01	2.63	82.012	224	-0.002
82.32	4.12	82.340	422	-0.002
86.52	3.97	86.529	044	-0.009
86.99	3.53	86.964	440	0.026
95.39	6.96	95.378	125	0.012
95.72	10.95	95.729	163	-0.009
95.96	12.69	95.947	361	0.013
104.86	2.39	104.84	404	0.020
114.19	4.73	114.18	325	0.010
114.65	9.56	114.64	082	0.010

### C- Affinement de la structure par la méthode Rietveld

Le programme Rietica fourni par le CDROM- NEXUS- est utilisé pour cet affinement.

Le protocole d'affinement est comme suit :

On choisit soigneusement le modèle initial de la phase LaCrO<sub>3</sub> disposé dans la base de données . On démarre l'affinement en libérant les paramètres qui affectent fortement le facteur de reliabilité :

- Bruit de fond
- Facteur d'échelle

- Décalage de zéro
- Paramètres de la fonction de profil de raies (UVW)
- Paramètres de maille ( obtenus par l'affinement préliminaire)

Puis on libère les paramètres restants progressivement

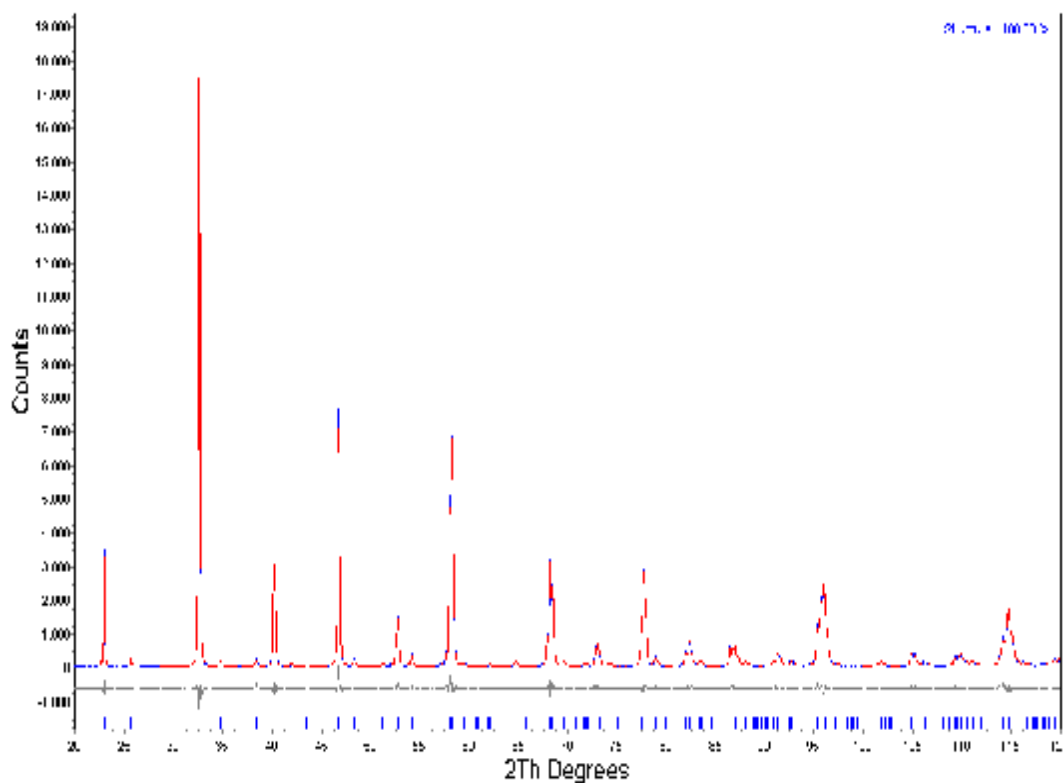
- Positions atomiques
- Paramètres d'agitation thermique isotrope B

L'affinement Rietveld de la phase  $\text{LaCrO}_3$  a été réalisé sous les conditions suivantes :

*Tableau III.4* : Conditions pour l'affinement Rietveld

Formule chimique	$\text{LaCrO}_3$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	$\text{Pnma}$ (N°62)
a (Å)	5.4813(1)
b (Å)	7.7611(1)
c (Å)	5.5181(1)
Domaine angulaire ( $2\theta$ )	$20^\circ$ - $120^\circ$
$\lambda_1$ (Å)	1.54056
$\lambda_2$ (Å)	1.5449
$\lambda_1/\lambda_2$	0.5
Pas angulaire ( $^\circ$ )	0.02
Temps de pas (s)	20
Fonction du profil	Pseudo-Voigt
Bruit de fond	Polynôme à 6 termes
Facteur de Lorentz-polarisation	26.4
Rayon goniomètre primaire	217.5
Rayon goniomètre secondaire	217.5

Le diagramme de Rietveld obtenu après affinement est représenté sur la figure III.6 . Les facteurs de reliabilité de profil  $R_p = 7.32\%$  ,  $R_{wp} = 9.50\%$  obtenus à l'issue de cet affinement , témoignent d'un bon ajustement entre le diagramme calculé et les données observées. Le diagramme de Rietveld de la figure III.6 confirme ce bon accord. Les détails de cet affinement sont résumés dans les tableaux III.5-6 .



*Figure III.6* : Diagramme de Rietveld de la phase  $\text{LaCrO}_3$

*Tableau III.5* : Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure  $\text{LaCrO}_3$

Formule chimique	$\text{LaCrO}_3$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	Pnma
Z	4
a(Å)	5.47907(9)
b(Å)	7.7603(1)
c(Å)	5.51539(8)
V(Å <sup>3</sup> )	234.511(6)
Rp	7.32
Rwp	9.50

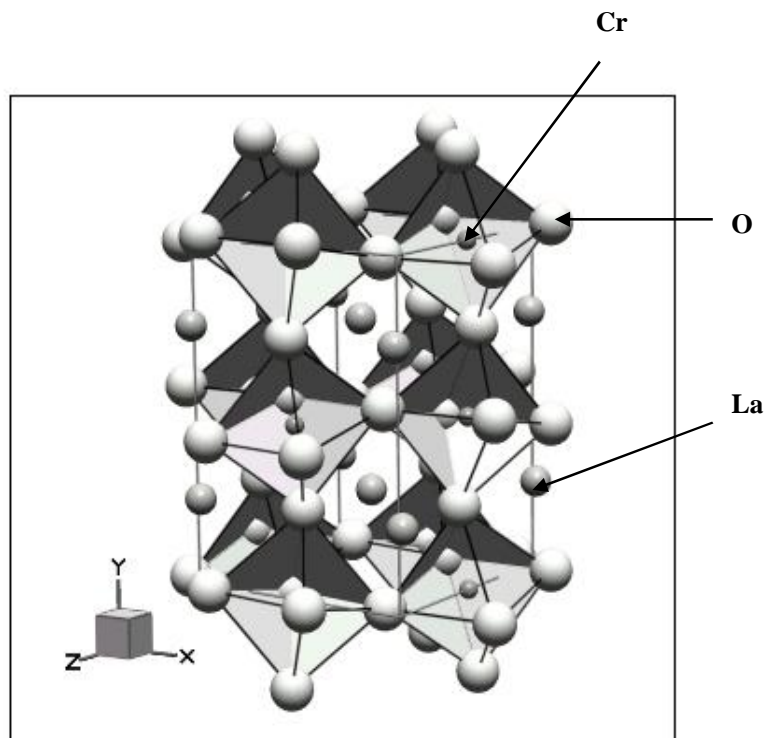
**Tableau III.6** : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropes équivalents de  $\text{LaCrO}_3$

Atome	x	y	z	Beq ( $\text{Å}^2$ )	Taux occup
La	0.01879(8)	0.25000	0.0047(1)	0.88(1)	0.970(3)
Cr	0.00000	0.00000	0.50000	0.80(2)	1
O1	0.493(1)	0.25000	0.9429(16)	2.10(2)	1
O2	0.271(1)	-0.0362(7)	0.729(1)	1.03(1)	1

### D- Description de la structure

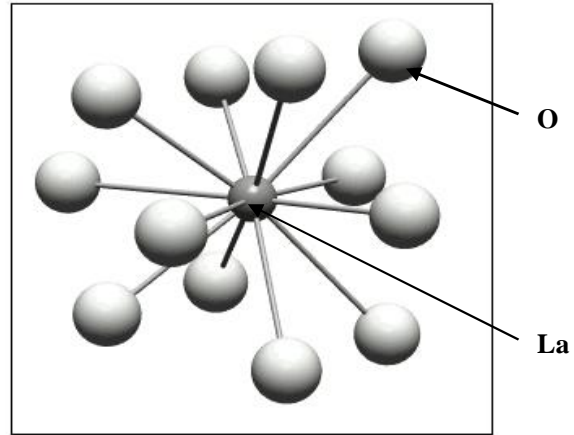
A l'aide du logiciel Balls et Sticks (BS) et l'introduction des positions atomiques obtenues par l'affinement Rietveld, on peut dessiner les structures des phases élaborées et calculer les distances et les angles interatomiques pour connaître la géométrie des octaèdres  $\text{CrO}_6$

La figure III.7 est une vue stéréoscopique de la structure montrant clairement son caractère tridimensionnel.



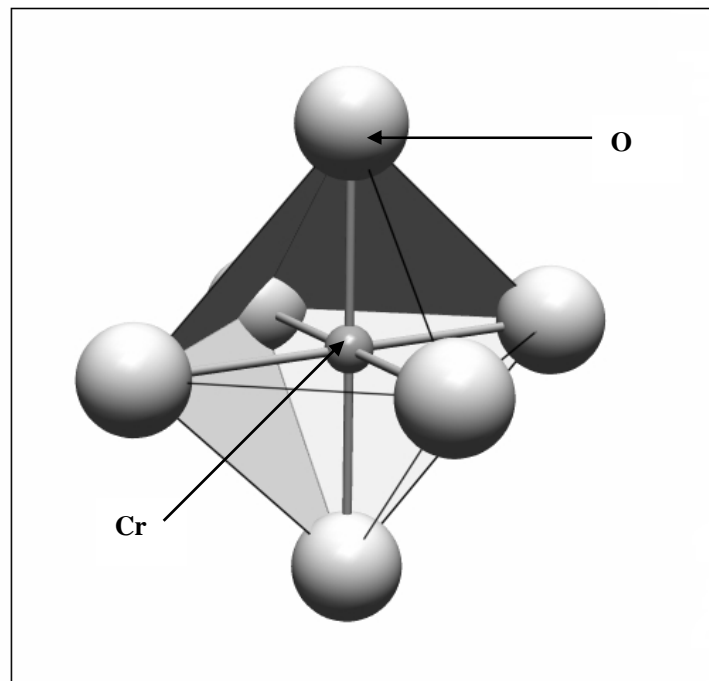
**Figure III.7** : Vue stéréoscopique de la structure de  $\text{LaCrO}_3$

## D.1- Environnement des atomes de Lanthane



*Figure III.8* : Environnement de lanthane dans la structure LaCrO<sub>3</sub>

## D.2- Environnement des atomes du chrome

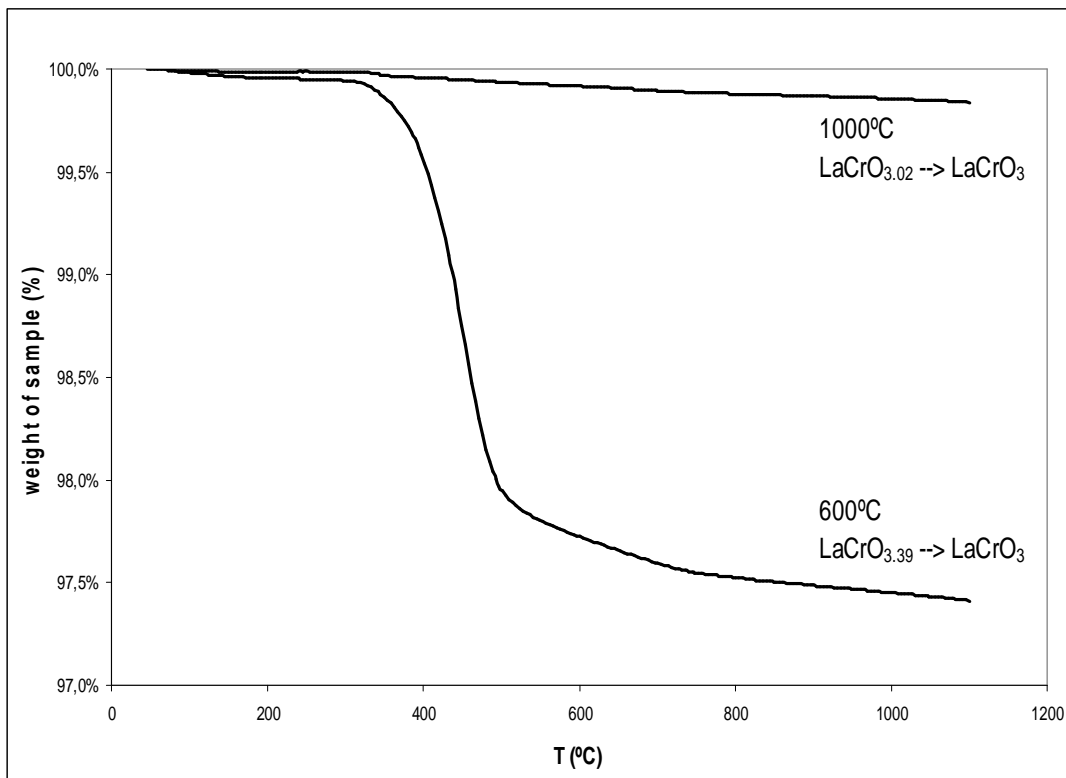


*Figure III.9* : Environnement du chrome dans la structure LaCrO<sub>3</sub>

### III.3.4 - Thermogravimétrie de Réduction par H<sub>2</sub>

L'analyse thermogravimétrique de la réduction des catalyseurs calcinés à deux températures différentes (600 et 1000 °C) a été effectuée en utilisant un Mettler Toledo TGA/type SDTA851. L'échantillon a été initialement chauffé sous air jusqu'à 550 °C à 10°C/mn et maintenu à cette température pendant 30 mn, pour éliminer les carbonates et l'eau de surface, puis refroidi jusqu'à la température de 30°C. Par la suite, la réduction a été réalisée sous 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> lors du chauffage de l'échantillon jusqu'à 1100 °C à une vitesse de 10°C/ mn.

Les diagrammes des réductions des catalyseurs calcinés à 600 et 1000°C sont montrés sur la figure III.10.



*Figure III.10* : Thermogravimétrie de réduction par H<sub>2</sub>

La pérovskite calcinée à 1000°C n'est pas sensiblement réduite, en accord avec la stabilité en atmosphère d'hydrogène trouvée par J.L.G.Fierro [22] pour les chromites de lanthane. Supposons que LaCrO<sub>3.00</sub> soit un oxyde stable dans H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, après la température de 1100°C une stœchiométrie initiale de LaCrO<sub>3.02</sub> peut être calculée pour cette pérovskite calcinée à 1000°C. En revanche, l'échantillon calciné à 600°C montre un degré plus élevé de

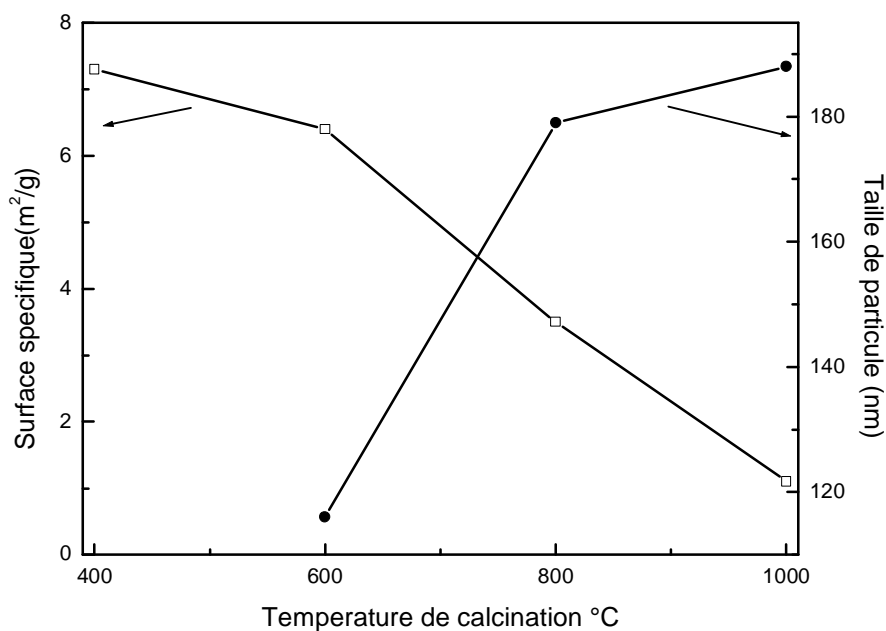
réduction. Sa stœchiométrie peut être calculée comme  $\text{LaCrO}_{3.39}$ . La non-stœchiométrie de la pérovskite peut être expliquée par la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  et/ou  $\text{Cr}^{5+}$ , en accord avec les résultats de DRX et XPS montrés ci-dessous. Dans ce sens, les données obtenues par ces calculs indiquent que le volume des espèces de  $\text{Cr}^{5+}$  ou de  $\text{Cr}^{6+}$  actuelles dans les échantillons correspond à 1-2% pour l'échantillon calciné à  $1000^\circ\text{C}$ , et 25-40% pour l'échantillon calciné à  $600^\circ\text{C}$  (les valeurs maximale et minimale dans la gamme indiquée correspondent aux situations dans lesquelles  $\text{Cr}^{6+}$  ou  $\text{Cr}^{5+}$  seraient respectivement présents).

### III.3.5 - Morphologie et surface spécifique

La surface spécifique des échantillons a été déterminée par l'application de la méthode de BET aux isothermes d'adsorption d'azote enregistré à  $-196^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un appareillage de Micrometrics modèle ASAP-2000. Avant l'adsorption, les échantillons ont été dégazés pendant 2 heures à  $180^\circ\text{C}$ .

La morphologie générale des échantillons mis sous forme de pastilles a été analysée par MEB à l'aide d'un appareillage Philips XL30.

Les valeurs des surfaces  $S_{\text{BET}}$  et la taille des particules obtenues sont portées sur la figure III.11 :

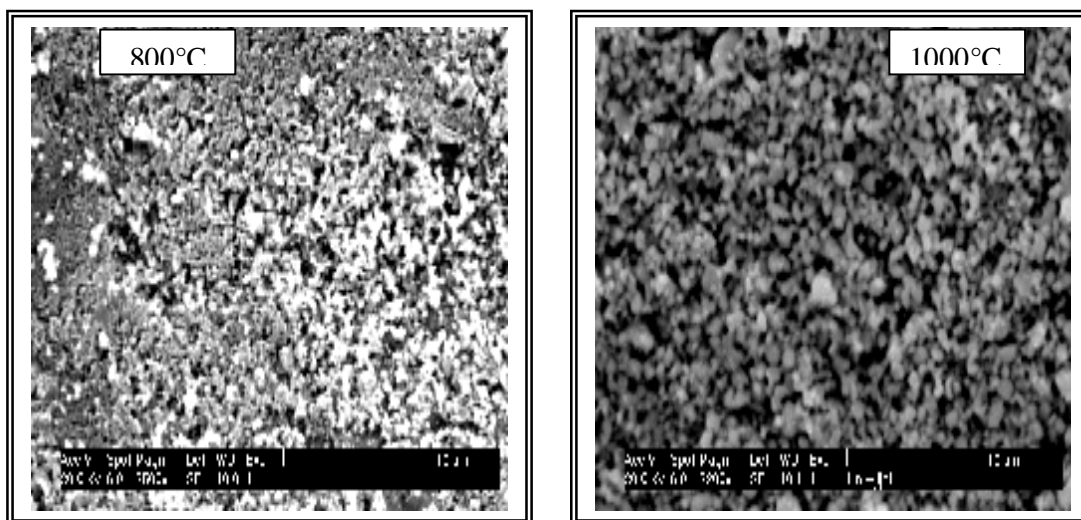


*Figure III.11* : Surface spécifique et taille des particules à différentes températures de calcination



Les valeurs de surface spécifique diminuent d'une manière monotone, en revanche la taille des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination. Cette évolution est en accord avec celles obtenues par Teraoka et col [23] et Lombardo et col [24] : une température de calcination plus élevée entraîne la formation de grains de plus grande taille et par conséquent une surface spécifique plus faible.

En particulier, l'accroissement de la taille de particule est relativement fort pour l'échantillon calciné à 1000°C ( de 300% en ce qui concerne l'échantillon calciné à 800°C, selon les données de  $S_{BET}$  dans le tableau III.1), qui est également en accord avec les images de MEB montrées sur la figure.III.12. Ces images montrent des particules de grande dimension ( $>1\mu\text{m}$ ) et d'autres plus faibles ( $\approx 0.3\mu\text{m}$ ), la taille moyenne estimée est respectivement de 0.588 et 1.686  $\mu\text{m}$  pour les échantillons calcinés à 800 et 1000 °C. De telles données sont également en accord avec celles de  $S_{BET}$  en fonction de la température de calcination (figure III.11). On doit noter que les surfaces spécifiques de nos oxydes sont relativement faibles, mais de même ordre que d'autres systèmes pérovskite [10,11].



*Figure III.12* : Morphologie par MEB à 800°C et 1000°C

### III.3.6 - Analyse de surface par spectroscopie XPS

La caractérisation de la surface des échantillons calcinés entre 400 et 1000 °C ont été examinées par spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS), réalisée avec le spectromètre VG Escalab 200R utilisant Mg source de rayon X de  $K_{\alpha}$  (1253.6 eV ). L'échantillon a été placé une première fois dans la chambre de pré-traitement du spectromètre où le traitement est fait à température ambiante pendant 1 h avant d'être transféré à la chambre

d'analyse. La région choisie du spectre XP était alors balayée pour un nombre de fois bien déterminé pour obtenir un bon rapport signal-bruit. Les énergies de liaison (BE) ont été mises en référence par rapport au pic de C1s (284.6 eV) utilisé comme norme interne pour tenir compte des effets de charge. Les surfaces des pics ont été calculées en adaptant un fitting des spectres expérimentaux de type gaussien/Lorentzien, après l'élimination du bruit de fond par un autre fitting type Shirley. Les rapports d'atome de la surface extérieure étaient calculés à partir des rapports de zone de pic normalisés par les facteurs atomiques de sensibilité correspondants [25].

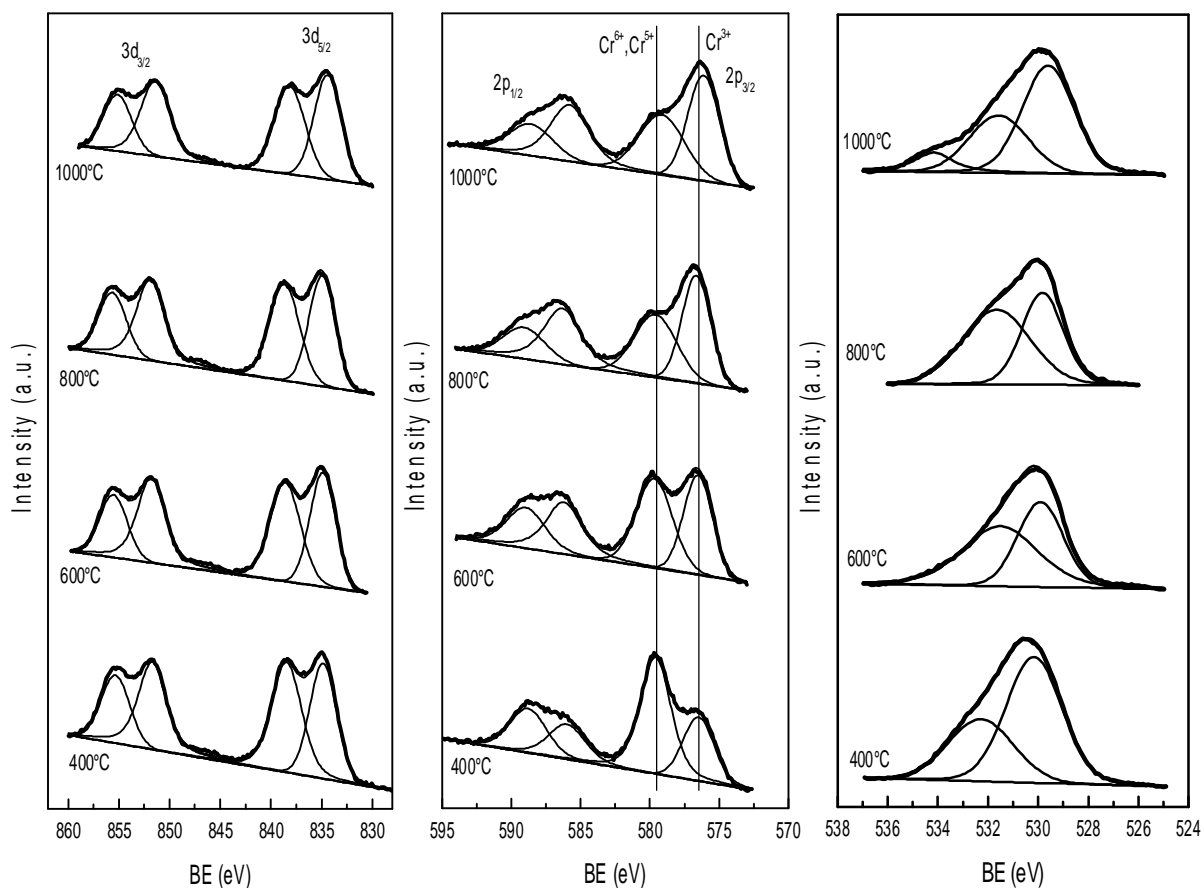
Les rapports atomiques et les énergies de liaison déterminées à partir des fitting des pics dans les zones de La 3d, Cr 2p et O1s sont rassemblés dans le tableau III.6. Les détails des spectres XPS des zones Cr 2p, O1s et de La 3d sont montrés sur la Figure III.13

*Tableau III.6* : Rapport atomique et énergie de liaison (eV)

température calcination (°C)	énergies de liaison (eV) ( pourcentage relative en parenthèse)			Pourcentage atomique (%)		
	La 3d <sub>5/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	La	Cr	O
400	834.84 (52)	576.48 (37)	530.17 (64)	14.30	15.88	69.81
	834.45(48)	579.58 (63)	532.28 (36)			
600	834.87 (54)	576.52 (51)	529.91 (44)	15.86	17.34	66.79
	838.59 (46)	579.67 (49)	531.51 (56)			
800	834.94 (55)	576.64 (59)	529.83 (43)	15.28	17.72	67.00
	838.67 (45)	579.59 (41)	531.65 (57)			
1000	834.40 (55)	576.11 (59)	529.60 (57)	15.57	19.62	64.80
	838.15 (45)	579.13 (41)	531.57 (33)			
			534.15 (10)			

Aucun changement crucial n'a été détecté entre les spectres de la zone La 3d pour les échantillons. Ceux-ci ont montré deux pics typiques de La 3d<sub>3/2</sub> situés à 854.7 et 851.1 eV et ceux de La 3d<sub>5/2</sub> à 837.8 et 834.2 eV, ces pics sont proches de ceux prévus pour des ions de La<sup>3+</sup> dans un environnement oxyde [26].

Aucune différence importante entre les échantillons n'est notée dans la zone O1s. Deux ou trois pics ont pu être distingués dans cette zone : le premier à basse énergie de liaison à 529.0 eV, qui est généralement attribuée aux espèces d'oxygène du réseau, le deuxième pic plus large à 531.2 eV peut être assigné aux espèces adsorbées de l'oxygène sous forme de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou OH<sup>-</sup> [4] ; ensuite, un troisième pic à une énergie de liaison plus élevée, pourrait être résolu dans l'échantillon calciné à 1000 °C, qui résulte le plus souvent de la présence d'eau chimisorbée, typiquement présente dans ce type de systèmes [27].



**Figure III.13** : Spectre XPS à différentes températures de calcination de La3d, Cr2p et O1s

Des différences principales entre les échantillons sont notées dans la zone Cr 2p. Ceci montre des pics caractéristiques de la présence de moins de deux états de valence distincts de chrome à 576.5 et à 579.6 dans la zone du Cr  $2p_{3/2}$  (tableau III .6). Ces deux pics peuvent être liés respectivement à  $Cr^{3+}$  et à  $Cr^{5+}$ - $Cr^{6+}$  [8,28,29]; on doit noter que l'énergie de liaison de  $Cr^{5+}$  et  $Cr^{6+}$  apparaît typiquement semblable et donc difficile à être distinguée [30]. L'intensité relativement plus élevée de  $Cr^{5+}$  et  $Cr^{6+}$  dans les échantillons calcinés à 400 et 600 °C est conforme aux résultats de DRX montrant la présence de  $LaCrO_4$  pour ces échantillons (figure III.4) et suggère en outre qu'une telle phase puisse ségréguer à certaines régions de la surface des échantillons. Néanmoins, on doit noter que la présence d'une quantité appréciable du chrome oxydé ( $Cr^{6+}$ ) sur la surface des échantillons apparaît un facteur habituel dans ce type de systèmes sur la base des observations XPS [31]. Ceci a même été observé dans le cas d'une bonne cristallisation (pérovskite  $LaCrO_3$  préparée par la réaction à l'état solide à 1473

K) [8]. Ceci suggère une tendance importante pour la stabilisation de l'état entièrement oxydé de chrome sur la surface des échantillons, indépendamment de leurs caractéristiques en volume. On peut noter que le pourcentage de  $\text{Cr}^{6+}$  ou de  $\text{Cr}^{5+}$  présents sur la surface des échantillons (selon les données de XPS) est sensiblement plus élevé que celui calculé pour le volume par réduction thermogravimétrique (figure III.10). Par exemple, la pérovskite calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  montre une concentration du chrome  $\text{Cr}^{6+} - \text{Cr}^{5+}$  de 1-2% en volume et de 45% en surface (tableau III.6), témoin de ségrégation importante des espèces de chrome oxydé en surface.

### III.4 - Etude des propriétés catalytiques

#### III.4.1- Test catalytique sur la réaction d'oxydation de $\text{C}_3\text{H}_6$

Les échantillons calcinés à différentes températures ont été testés sur la réaction d'oxydation du propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) à la pression atmosphérique. Les particules en poudre ( $m=750\text{mg}$  avec  $d = 0.125\text{-}0.250\text{ mm}$ ) ont été mélangés avec du carbonate de silicium  $\text{SiC}$  pour obtenir un volume total de 2 ml. Le mélange est chargé dans un réacteur en Pyrex (tube cylindrique : diamètre = 5 mm et la hauteur du lit catalytique = 10 mm). Le débit d'alimentation utilisé était de 40000 ml/h.g avec une composition de 0.3%  $\text{C}_3\text{H}_6$  et 5.4%  $\text{O}_2$  (des contrôleurs de débits sont employés pour cela) et les pourcentages de volume sont équilibrés avec du  $\text{N}_2$  utilisé comme gaz porteur.

Les produits de la réaction ont été analysés par spectroscopie infrarouge en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer 1725X FTIR. Les bandes de propène apparaissant dans la gamme de  $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  et les bandes d'anhydride carbonique dans la gamme de  $2400\text{-}2200$  ou  $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (selon le degré de saturation des intensités) ont été utilisées pour déterminer le taux de conversion. Dans tous les cas, les échantillons ont été calcinés jusqu'à la température de mesure sous les conditions atmosphériques de la réaction avec une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et stabilisés pendant 45 minutes avant l'analyse, afin d'assurer des conditions stationnaires.

#### III.4.2 - Résultats et discussion

La figure III.14 montre les résultats d'activités catalytiques obtenus pour l'oxydation de  $\text{C}_3\text{H}_6$  sur les échantillons calcinés entre  $400$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Aucun produit d'oxydation partielle ( $\text{CO}$  ou des hydrocarbures oxygénés) n'a été observé dans le détecteur d'infrarouge de gaz pendant les tests, ce fait indique que la combustion est complète. Les données d'activités catalytiques ont, en général, un maximum pour l'échantillon calciné à  $800^\circ\text{C}$ . L'analyse de ces

résultats sur la lumière de la caractérisation des échantillons et en particulier les valeurs de surface spécifique et DRX (tableau III.1) indique clairement que l'activité maximale dans la série examinée est obtenue quand la seule phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  est présente dans le système (échantillon calciné à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

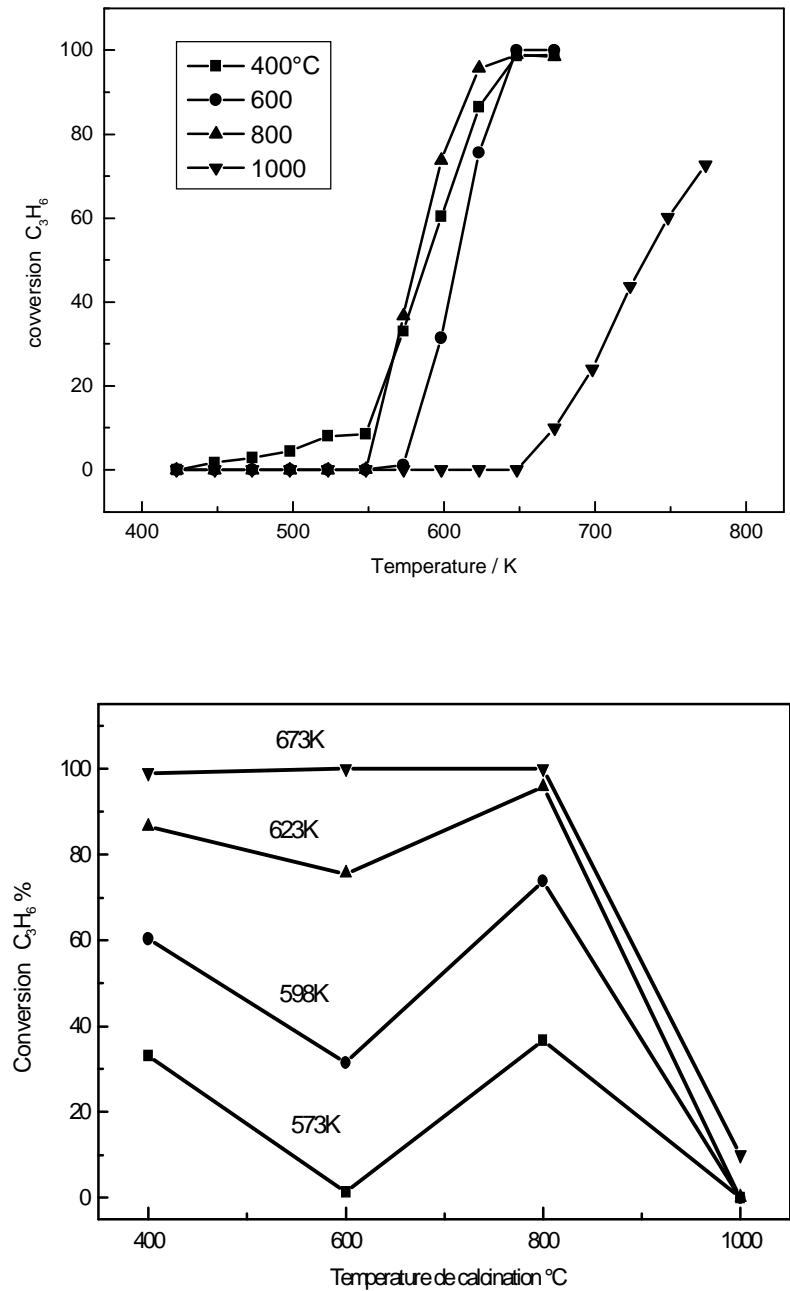


Figure III.14 : Conversion du  $\text{C}_3\text{H}_6$  en fonction de la température de calcination

En revanche, la coexistence de  $\text{LaCrO}_3$  et  $\text{LaCrO}_4$  (la ségrégation de la surface extérieure est possible suivant les résultats de XPS) est apparemment nuisible à l'activité de combustion de propène (échantillon calciné à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il faut noter de toute façon que la présence de quantités appréciables de chrome oxydé sur la surface des échantillons (selon la figure III.13 et tableau III.7) ne laisse pas à donner un caractère général à cette conclusion, qui exigera certainement plus de détails sur la configuration des surfaces dans chacun des cas. Néanmoins, l'activité la plus élevée se trouve avec l'échantillon qui présente la seule phase  $\text{LaCrO}_3$ , ressemble beaucoup au comportement des catalyseurs pérovskite de ferrate et de cobaltate de lanthane partiellement substitué en position du lanthane ( $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ) et dans lequel l'activité maximale d'oxydation de propane est obtenue en présence des structures simples de pérovskite, tandis que les systèmes multiphasiques obtenus au moment de l'augmentation du degré de substitution sont nuisibles en activité catalytique [32]. On peut noter à cet égard que l'augmentation des effets de l'incorporation de phase dans des catalyseurs multiphasés ont été également étudiés par Kirchnerova et coll [33], qui suggère que l'interaction spécifique entre les diverses phases présentes dans le système peut jouer un rôle important sur l'activité catalytique. D'autre part, une étude comparative effectuée par Trikalitis et coll [34] sur la pérovskite  $\text{LaVO}_{3+\delta}$  pour la réaction de décomposition d'isopropanol, qui peut être un cas très semblable à celui analysé ici, ne montre pratiquement aucune différence d'activité spécifique entre les états oxydes et réduits du catalyseur. Dans d'autres cas, on doit considérer (prenons en considération les températures auxquelles le propène devient combustible) que les différences catalytiques doivent être reliées aux différences dans l'oxygène manipulant les propriétés (adsorption, transport) pour un mécanisme catalytique surfaciel et qui, selon les résultats obtenus, peut être le plus favorable en présence de la structure pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  sur la surface [10,11,35]. On doit également considérer que d'autres facteurs, comme la présence d'un petit enrichissement en chrome sur la surface (selon des données de XPS, tableau III.6), peut jouer également un certain rôle pour augmenter l'activité catalytique de ce type de système [8,10,35]. En conclusion, la comparaison de l'activité des échantillons calcinés entre  $400$  et  $600\text{ }^\circ\text{C}$  suggère que la présence des phases amorphes et/ou fragments incomplètement décomposés, organiques ou de nitrate, dans la structure a pu légèrement favoriser l'activité catalytique dans cet échantillon, on remarque même un certain niveau de combustion de propène aux températures relativement basses (en-dessous de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ). Néanmoins, on doit considérer que l'échantillon calciné à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  peut simultanément se décomposer sous l'atmosphère de réactifs

pendant l'activité examinée, qui peut expliquer la forme irrégulière observée dans le profil de conversion [10].

### III.5 - Conclusion

Par la méthode Sol-gel la chromite de lanthane type pérovskite monophasée a été formée à partir de la température de calcination  $T > 700^{\circ}\text{C}$ . Une telle phase coexiste avec la phase de chromate de lanthane type-monazite quand l'échantillon est calciné à  $600^{\circ}\text{C}$  tandis que des quantités faibles des deux phases peuvent être observées pour l'échantillon calciné à  $400^{\circ}\text{C}$ , dans lesquels les complexes amorphes de La ou Cr de type-carbonate prédominent. L'activité catalytique maximale de la combustion de propène est atteinte en présence de la phase de pérovskite du chromite de lanthane simple. En revanche, la présence de chromate de lanthane type-monazite en surface est nuisible à l'activité catalytique de la combustion du propène.

## Bibliographie

- [1] H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, *J. Mater. Sci. Lett* 17 (1998) 785.
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, *J. Mater. Sci. Lett* 7 (1988) 457.
- [3] J.Wang, C.B.Ponton, P.M.Marquis, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 658.
- [4] J.G. McCarty, H. Wise. *Catal. Today* 8 (1990) 231
- [5] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 319.
- [6] M. Alifanti; R. Auer, J. Kirchnerova, F.Thyriou, P.Grange, B. Delmon. *Appl.Catal.B.*41(2003)71.
- [7] Q. Zhang , J. Lu , F. Saito, *Powder Technol.* 122 (2002) 145.
- [8] V.C. Belessi, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 183.
- [9] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A.Peña, A.Martínez-Arias, *Catal. Commun.*7(2006) 963.
- [10] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [11] N.Yamazoe, Y.Teraoka, *Catal.Today* 8 (1990) 175.
- [12] P. Durán, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2619.
- [13] S. Bilger, G. Blab, R. Förthman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1027.
- [14] P.S.Devi, M.S. Rao, *J Anal. Appl. Pyrolysis* 22 (1992) 187.
- [15] G.Busca, V.Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7(1982) 89.
- [16] J.D. Carter, H.U. Anderson, M.G. Shumsky, *J. Mater. Chem.* 31 (1996) 551.
- [17] H. Taguchi, S. Matsuura, M. Nagao, *J. Sol. State Chem.* 129 (1997) 60.
- [18] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 69.
- [19] P.S. Devi, M.S. Rao, *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) 1075.
- [20] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 463.
- [21] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo, *J. Sol. State Chem.*141 (1998) 404.
- [22] J.L.G.Fierro, L.G.Tejuca, *J.Catal.*87 (1984) 126.
- [23] Y.Teraoka, H.Kakebayashi, I.Moiguchi, S.Kagawa, *Chem.Lett.* (1991) 673.
- [24] E.A.Lombardo, K.Tanaka, I.Toyoshima, *J.Catal.* 80 (1983) 340.
- [25] C.D.Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, J.A.Taylor, R.H. Raymond, *Surf. Interf. Anal.* 3 (1981) 211.
- [26] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.* 34 (1984) 67.
- [27] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [28] R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, *J. Catal.* 77 (1982) 348.
- [29] B. Wichterlova, L. Krajcikova, Z. Tvaruskova, S.Beran, *J. Chem. Soc.* 80 (1984) 2639.
- [30] D.L.Hoang, A.Dittmar, M.Schneider, A.Trunschke, H.Lieske, *Themochim.Acta* 400 (2003) 153.
- [31] A-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources* 101 (2001) 259.
- [32] T.Nitadori, M.Misono, *J.Catal.*93 (1985) 459.
- [33] J.Kirchnerova, M.Alifanti, B.Delmon, *Appl.Catal.* 231 (2002) 65.
- [34] P.N. Trikalitis, T.V.Bakas, A.C.Mourarika, A.T.Skoudos, T.Angelidis, *Appl.Catal.* 167(1998)295.
- [35] J.L.G.Fierro, *Catal.Today* 8(1990) 153.



## Chapitre IV

Préparation, caractérisation et  
propriétés catalytiques des oxydes  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  obtenus par voie solide

## Chapitre IV : Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ obtenus par voie solide

### IV.1-Introduction

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, de la formule générale  $\text{ABO}_3$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leurs états de valence [1-7]. Généralement les ions du site A, contrairement à ceux du site B, sont catalytiquement inactifs bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la création des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. Parfois, la substitution partielle de Lanthane par des ions bivalents, (par exemple  $\text{Sr}^{2+}$ ), peut augmenter l'état d'oxydation moyen du cation B. Ces effets augmentent l'activité catalytique de l'oxydation de ce type de système, d'une part en facilitant la mobilité de l'oxygène et d'autre part l'augmentation de l'activité redox du cation  $\text{B}^{n+}$  [1-3,6,8,9].

Dans ce chapitre, le but est d'examiner les propriétés catalytiques des oxydes pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  pour les réactions de combustion de CO et du  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Une tentative d'établir des relations structure-activité dans ce système est faite sur la base de l'analyse parallèle de ces catalyseurs par diffraction de rayon X (DRX), du calcul de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et par spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS).

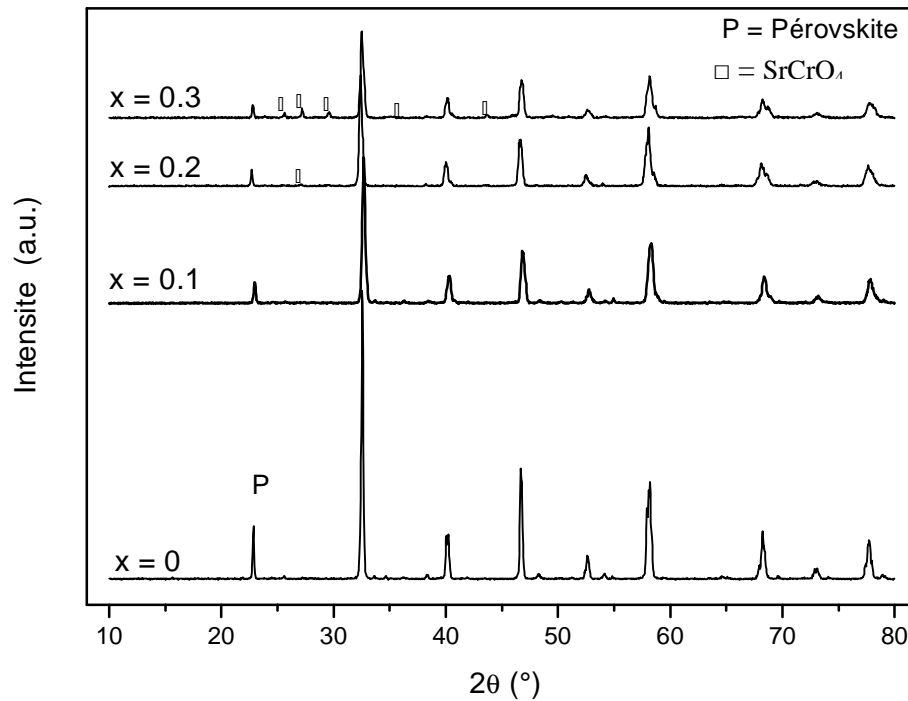
### IV.2- Préparation des Catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

Les catalyseurs de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$ ) ont été synthétisés par réaction à l'état solide des nitrates correspondants :  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,99%),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,0%) ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich, 99,86). Les compositions désirées sont obtenues en dissolvant les quantités de nitrates choisies (en respectant les rapports stœchiométriques) dans l'eau, la solution homogène obtenue est chauffée jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche. La poudre est ensuite broyée dans un mortier en agate jusqu'à ce qu'elle devienne très fine et homogène. Le premier traitement thermique a été fait à 473 K dans un four sous air pendant 24h, le deuxième à 1073 K pendant 2h dans le but d'assurer le dégagement total du  $\text{CO}_2$  suivis d'un rebroyage et une calcination finale à 1473 K pendant 10h.

## IV.3- Caractérisation physico-chimique des Catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

### IV.3.1- Analyse radiocristallographique

La structure cristalline des catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x = 0.0-0.30$ ) calcinés à 1473 K a été analysée par DRX (figure IV.1). L'enregistrement a été effectué dans le domaine de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  utilisant un pas  $0.02^\circ$  pour un temps de comptage de 3 secondes.



*Figure IV.1:* Diffractogrammes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

L'identification des phases pour les échantillons correspond principalement à la structure pérovskite de chromite de lanthane (système: orthorhombique, groupe d'espace Pnma) [10,11]. Les paramètres de la maille unitaire de l'échantillon  $\text{LaCrO}_3$  non-substitué ( $a = 5.484^\circ\text{A}$ ,  $b = 5.513^\circ\text{A}$  et  $c = 7.748^\circ\text{A}$ ) sont en accord avec cette attribution [10,11]. Le tableau IV.1 montre une certaine diminution de volume due à la substitution de La par Sr et la formation de solution solide. L'analyse soignée des diffractogrammes indique que la diminution du volume pour l'échantillon  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$  est confirmée par l'oxydation de chrome en  $\text{Cr}^{4+}$  lors de l'introduction du strontium dans la solution solide [10].

Pour le degré de substitution  $x > 0.1$ , une deuxième phase est apparemment formée (particulièrement évidente pour  $x = 0.3$ ). Les raies supplémentaires (figure IV.1) ont été

typiquement attribuées à la formation de SrCrO<sub>4</sub> (groupe d'espace P21/n) [12,13]. On note que la présence de cette deuxième phase, lors de l'augmentation de x, est thermodynamiquement possible et favorisée par l'oxydation de Cr<sup>4+</sup> à Cr<sup>6+</sup> [14]. En effet, la formation maximale de la solution solide pour x = 0.1 (sur la base de la diminution du volume apparent du réseau) est en accord étroit avec le domaine de solubilité de Sr<sup>2+</sup> dans la structure pérovskite de la chromite de lanthane [14]. Il est remarquable que le volume du réseau de l'échantillon x = 0.3 apparaît plus faible que celui de x = 0.2; ceci peut être lié à la présence de différents degrés de ségrégation du strontium comme sera analysé par XPS.

*Tableau IV.1* : paramètres cristallographiques des oxydes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>

Composé	a/ Å	b/Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>
LaCrO <sub>3</sub>	5.4848	5.5133	7.7481	234.72
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>3</sub>	5.4752	5.5271	7.7506	234.55
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	5.4704	5.5201	7.7608	234.35
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub>	5.4792	5.5022	7.7719	234.31

#### IV.3.2- Morphologie et surface spécifique des oxydes

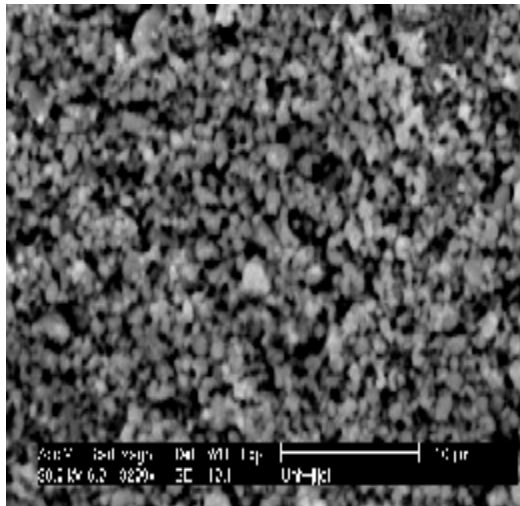
Les surfaces spécifiques ont été estimées par la méthode BET des isothermes d'adsorption de l'azote obtenus à la température de l'azote liquide sur un appareillage de Micromeritics modèle ASAP-2000; comme décrit au paragraphe III.2.4. L'ensemble des valeurs obtenues est rassemblé dans le tableau IV.2 suivant.

*Tableau IV.2* : Surface spécifique des oxydes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>

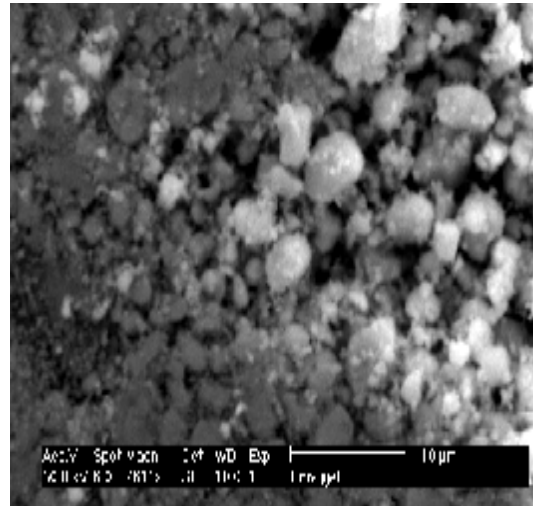
Composé ( x )	0.0	0.1	0.2	0.3
S <sub>BET</sub> ( m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1.32	0.87	1.0	0.84

Les surfaces spécifiques de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> (x = 0.0-0.3) montrent une légère diminution lors de l'augmentation du degré de substitution de La<sup>3+</sup> par Sr<sup>2+</sup> (tableau IV.2). Elles correspondent aux valeurs généralement observées pour les échantillons préparés par réaction à l'état solide à haute température. L'augmentation du degré de substitution peut favoriser la croissance de la cristallite de chromite de lanthane et par conséquent la diminution de la surface spécifique [15].

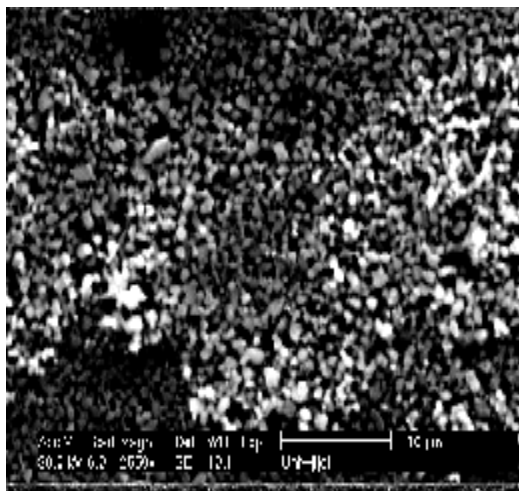
Les échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage ( MEB ). Les micrographies de la figureIV.2 montrent en général des poudres présentant une grande porosité avec des grains de géométries aléatoires.



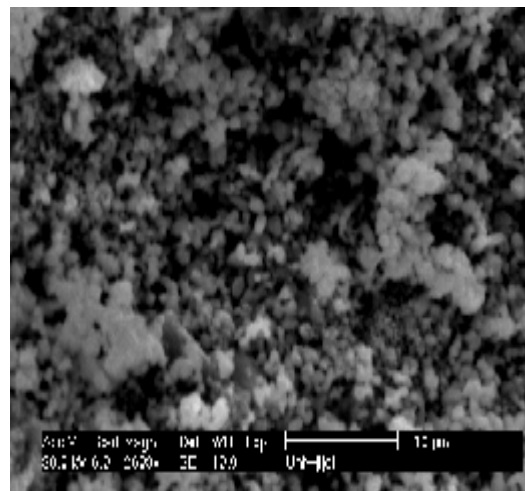
$\text{LaCrO}_3$



$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$



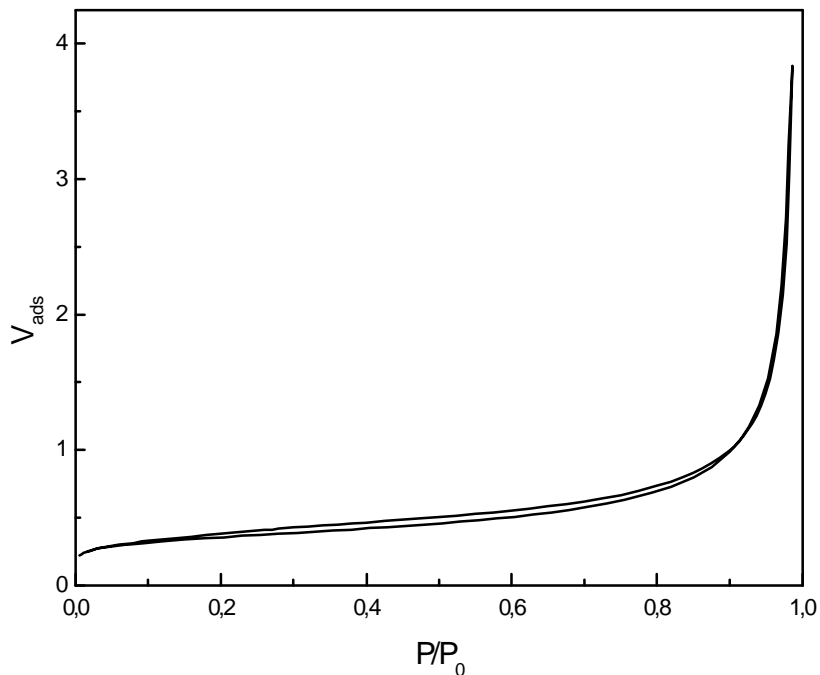
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$



$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$

*Figure IV.2* : Morphologie par MEB des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

De plus, le tracé du volume adsorbé en fonction de la pression réduite, nous a permis de déterminer le type d'isotherme d'adsorption. Tous les échantillons représentent des isothermes de Type II comme le montre la figure IV.3 pour le cas de l'oxyde  $\text{LaCrO}_3$



*Figure IV.3* : Isotherme d'adsorption de l'oxyde  $\text{LaCrO}_3$

### IV.3.3 – Analyse par spectroscopie XPS

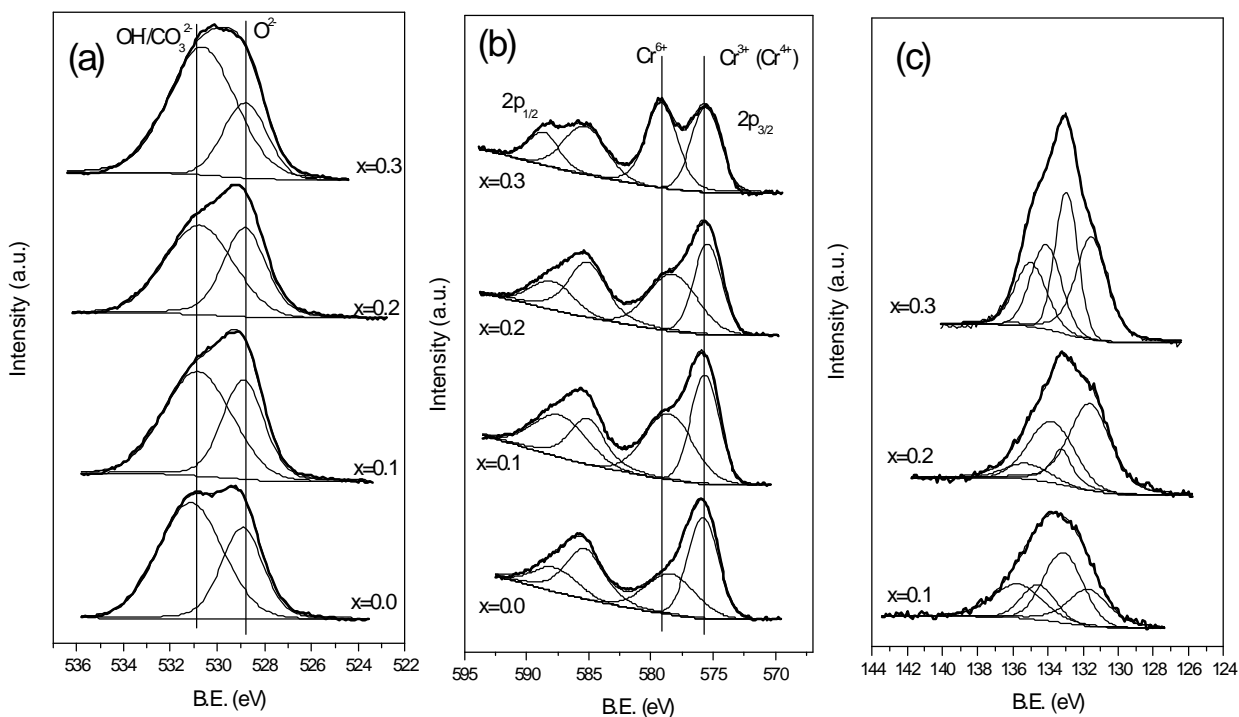
La composition de la surface de la série des pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  a été étudiée par XPS sur un spectromètre VG Escalab 200R comme décrit au paragraphe III.2.5. Les spectres obtenus sont étalonnés par rapport au pic de référence du carbone C1s à 284.6eV. Une correction d'effet de charge a été opérée sur nos échantillons compte tenu de leur caractère isolant.

Les rapports atomiques et l'énergie de liaison déterminés à partir des fitting de la forme des pics : La 3d, Cr 2p, Sr 3d et de O 1s sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Les spectres détaillés de XPS des zones du Cr 2p, O 1s et Sr 3d sont montrés dans la figure IV.4.

**Tableau IV.3:** Données de XPS des catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

x	Pourcentage atomique (XPS)				Energie de liaison (eV)			
	La	Sr	Cr	O	La 3d <sub>5/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s
0.0	14.4		16.5	69.0	834.2	575.8 (60)	-	528.9 (35)
					837.8	578.4 (40)		531.1 (65)
0.1	14.4	3.8	19.1	62.7	834.1	575.8 (55)	131.7 (39)	528.9 (35)
					837.8	578.8 (45)	133.1 (69)	530.8 (65)
0.2	13.7	6.1	18.0	62.2	833.9	575.5 (50)	131.6 (80)	528.8 (40)
					837.6	578.4 (50)	133.2 (20)	530.7 (60)
0.3	14.0	6.5	15.8	63.7	834.1	575.6 (46)	131.5 (55)	528.8 (26)
					837.7	579.2 (54)	133.0 (45)	530.7 (74)



**Figure IV.4 :** Spectres XPS de : (a) O1s, (b) Cr 2p et (c) Sr 3d

Aucun changement n'a été observé sur les spectres de la zone La 3d des différents échantillons (identiques à ceux de la figure III.13), ceci montre un doublet typique du pic de La 3d<sub>3/2</sub> à 854.7 et 851.1 eV et celui de La 3d<sub>5/2</sub> à 837.8 et 834.2 eV, comme prévu pour les ions de La<sup>3+</sup> dans un environnement oxyde [16].

Les spectres du Cr 2p affichent des pics caractéristiques de la présence d'au moins deux états distincts de valence de chrome, avec deux composants du Cr 2p<sub>3/2</sub> à 575.8 et à 578.6 (tableau IV.3, figureIV.4b). Selon les résultats de la littérature pour ces oxydes purs, il est tout à fait difficile de distinguer dans les spectres de XPS les états d'oxydation de Cr<sup>3+</sup> et de Cr<sup>4+</sup> [17,18]. Les deux pics mentionnés peuvent très probablement être respectivement liés à la présence de Cr<sup>3+</sup> (ou de Cr<sup>4+</sup>) et de Cr<sup>6+</sup> [17-19]. L'augmentation de la contribution de Cr<sup>6+</sup> avec l'élévation du degré de substitution (x) est en accord avec des études précédentes de XPS pour ce type de systèmes[20]. On note également que la présence d'une certaine quantité de Cr<sup>6+</sup> sur la surface de l'échantillon LaCrO<sub>3</sub> est un phénomène habituel dans ce type de pérovskite à base de chrome [21]. L'augmentation observée dans l'évolution de Cr<sup>6+</sup> confirme les résultats de DRX montrant la formation de la phase de chromate de strontium (riche en Cr<sup>6+</sup>), en particulier pour x = 0,3.

Dans ce sens, quoique les spectres de XPS observés dans la zone du Sr 3d confirment la présence de deux environnements chimiques distincts pour les cations de Sr<sup>2+</sup> (figureIV.4c), aucune différence importante n'est prévue dans la zone du Sr 3d pour les deux phases : SrCrO<sub>4</sub> et La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>. Il est probable que l'attribution des pics Sr 3d<sub>5/2</sub> à 133.0 et à Sr 3d<sub>3/2</sub> à 135.0 eV appartient au carbonate de strontium. Il faut noter que l'environnement du carbonate de strontium est différent de Sr<sup>2+</sup> dans un environnement oxyde [34],. Ceci va avec l'augmentation observée dans la zone de C1s à 289 eV pour x = 0.3, aussi bien que l'évolution observée au niveau d'O 1s (comme décrit ci-dessous). Néanmoins, l'analyse des pourcentages atomiques du strontium détecté par XPS indique une certaine ségrégation du strontium à la surface pour tous les échantillons. Une telle ségrégation semble relativement plus forte pour l'échantillon La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>, selon l'analyse montrée dans (tableauIV.3 et figureIV.4) .

En ce qui concerne le spectre de O1s (figureIV.4a), deux types de pics sont distingués : un à faible énergie de liaison à 529.0eV, qui est généralement attribué aux espèces d'oxygène du réseau, et l'autre ,plus large, à 531.2eV qui peut être assigné aux espèces d'oxygène adsorbé par la surface sous forme du CO<sup>2-</sup><sub>3</sub> ou de l'OH<sup>-</sup> [23]. Il faut noter que le plus petit pic à 532 eV, dû à l'eau chimisorbée, est généralement présent dans ce type de systèmes[23] (même dans des conditions en dessous de vide). L'augmentation de l'intensité du pic à 531.2 eV pour l'échantillon x = 0.3 (tableauV.3 et figureIV.4a) corrèle bien avec la



présence élevés des espèces de carbonate de strontium (en accord avec l'analyse des spectres du Sr 3d).

## IV.4 – Etude des propriétés Catalytiques

### IV.4.1- Test catalytique sur la réaction d'oxydation du CO et du C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

L'oxydation catalytique de CO et/ou du propène a été portée dans un réacteur en Pyrex à lit fixe (d= 2 cm) à pression atmosphérique. La masse du catalyseur 1,5g a été tamisé à la dimension particulière désirée (0.125-0.250 mm), et mélangé avec le carbonate de silicium SiC (SiC/catalyseur = 4 v/v) pour réduire la chaleur volumétrique libérée. Ce mélange est placé entre la laine de quartz au milieu du réacteur. La température du lit catalytique est contrôlée avec un thermocouple en chromel-alumel placé au centre du lit catalytique.

Avant chaque test, les catalyseurs ont été traités sous un flux d'air à 823 K pendant 2h. La composition des réactifs a été ajustée comme suit : 1% CO et 2% O<sub>2</sub> (équilibré par N<sub>2</sub>) pour la réaction d'oxydation du CO ; 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et 1.8% O<sub>2</sub> (équilibre par N<sub>2</sub>) pour la réaction d'oxydation de propène. Les tests ont été réalisés dans tous les cas en chauffant les catalyseurs sous une rampe de 5 K par minute. Le temps de séjour (W/F) utilisé dans tous les cas est de  $9 \cdot 10^{-2} \text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Le flux d'alimentation et le flux de sortie ont été analysés par la spectroscopie infrarouge de gaz (spectromètre Perkin-Elmer FTIR 1725X), tandis qu'un analyseur paramagnétique (Servomex 540 A) a été employé pour analyser la concentration O<sub>2</sub>.

### IV.4.2- Résultats et discussion

Les Figures IV.5 et IV.6 montrent les résultats d'activités catalytiques obtenus pour l'oxydation de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et de CO.

Aucun produit d'oxydation partielle (de CO ou des hydrocarbures oxygénés) n'a été détecté en infrarouge pendant le test d'oxydation du C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, ceci indique que la combustion d'hydrocarbure est complète.

Comme indiqué sur la figure IV.5, l'activité catalytique augmente dans l'ordre suivant : La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub> > LaCrO<sub>3</sub> > La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> > La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>. Accordant l'activité maximale pour une substitution intermédiaire, ceci peut être généralement lié aux modifications des propriétés électroniques et de la mobilité de l'oxygène dans le catalyseur induit lors de l'introduction d'autres cations dans la structure de chromite. Une telle substitution qui maximise l'activité des espèces de l'oxygène du catalyseur fonctionne sous mécanisme type-redox [1-3,6,24].

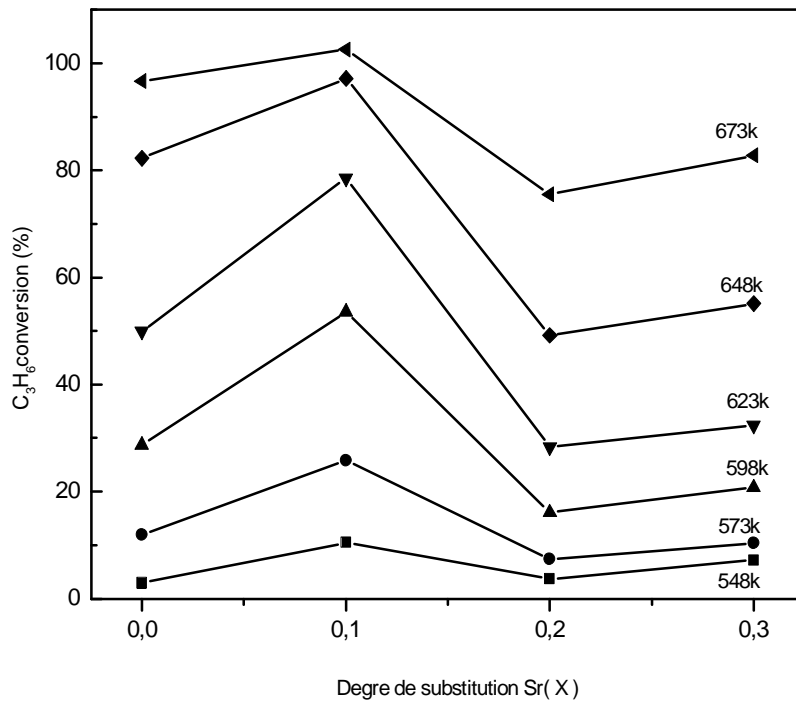
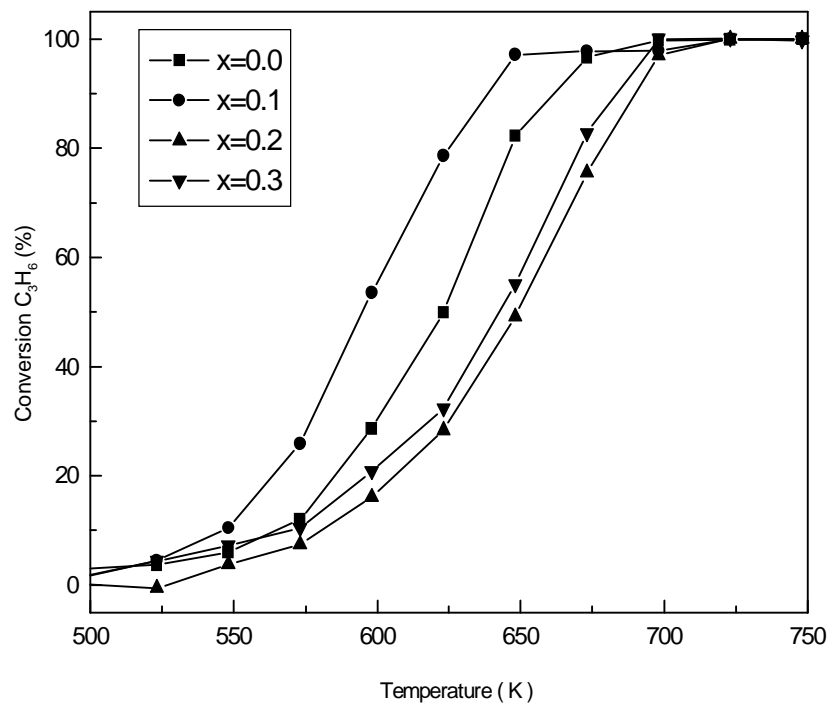
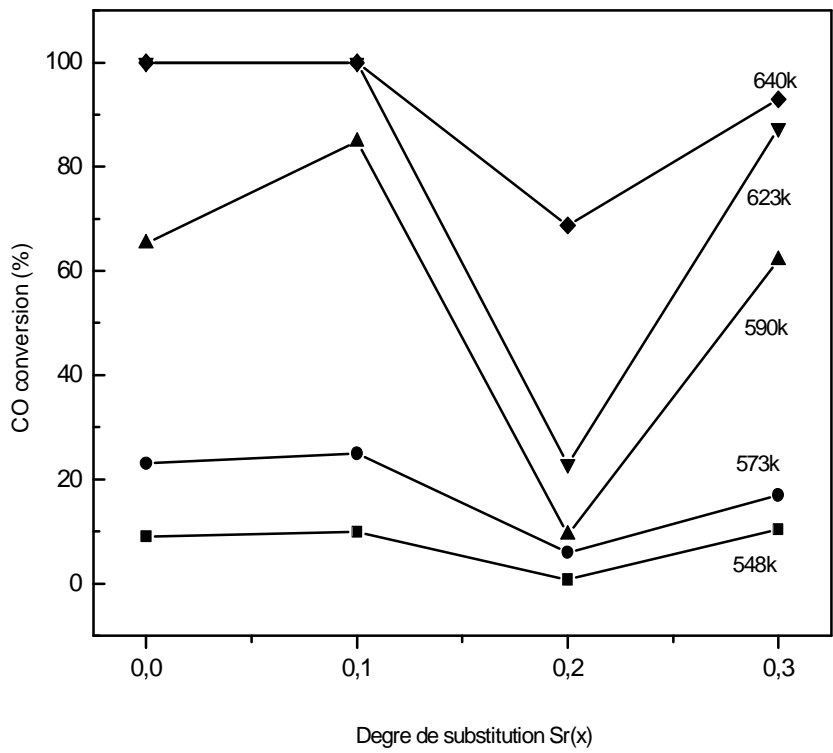
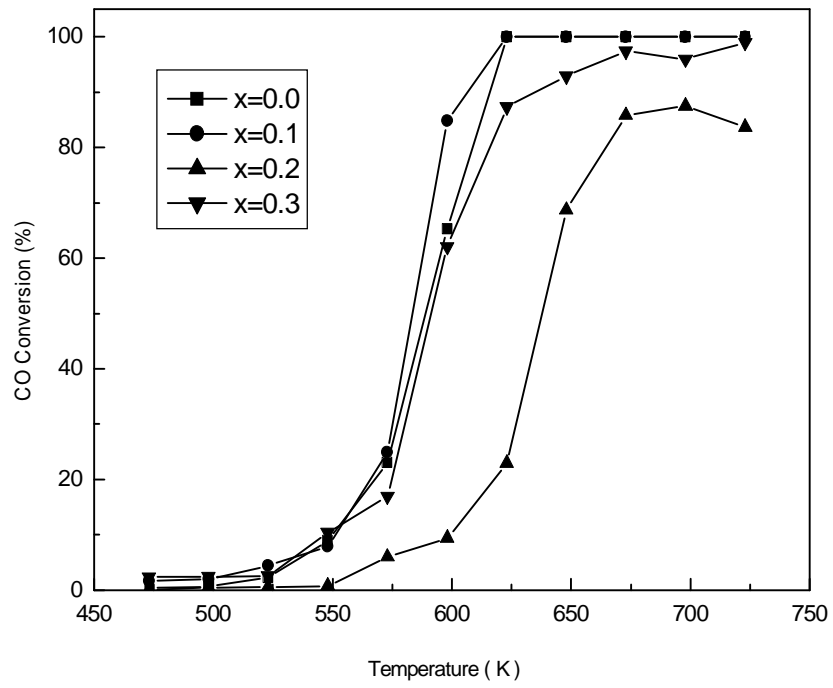
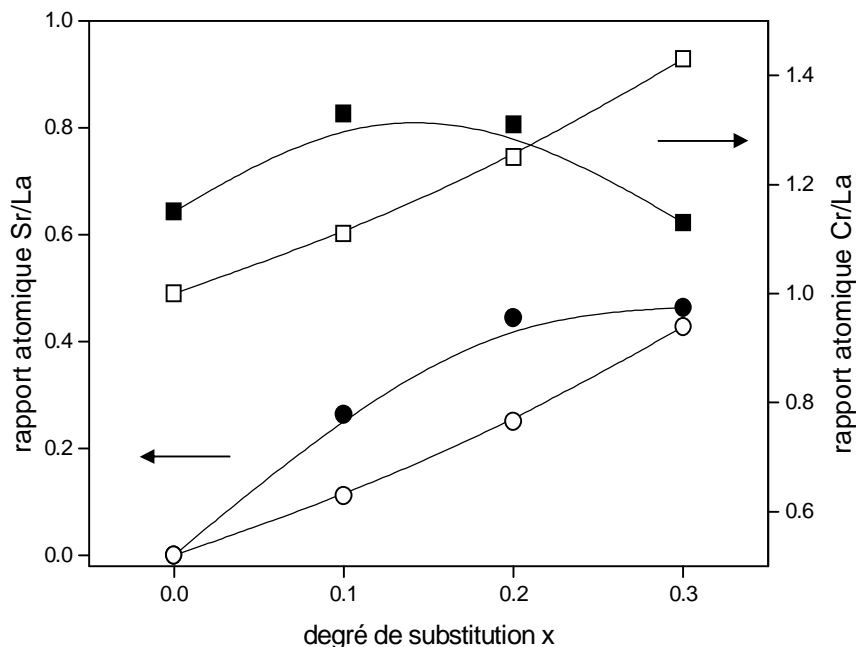


Figure IV.5 : Conversion du  $C_3H_6$  des catalyseurs  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$



*Figure IV.6* : Conversion du CO des catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

La comparaison entre les résultats de l'activité catalytique et d'analyse XPS montrée sur la figure IV.7 suggère un enrichissement du chrome sur la surface extérieure, pour l'échantillon  $x = 0.1$ , ceci peut être la cause de l'activité d'oxydation de ces systèmes, en accord avec les propositions précédentes [2].



*Figure IV.7* : Rapports atomiques Sr/La et Cr/La en fonction du degré de substitution  
( $\square$ ,  $\circ$  = théorique) ; ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$  = expérimentale)

Il apparaît cependant, sur la base des résultats de caractérisation, que le facteur principal responsable de l'activité d'oxydation de ces systèmes peut être relié au remplacement réel de La par Sr dans la structure de la pérovskite de chromite de lanthane. Une telle substitution doit être accompagnée d'oxydation partielle de chrome à  $\text{Cr}^{4+}$  ; et l'activité redox de ce dernier semble alors la force responsable de l'activité catalytique d'oxydation. Cette situation est observée pour l'échantillon  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$  dans lequel la diminution du réseau de la pérovskite est évidente. On note que si le défaut résultant de l'introduction  $\text{Sr}^{2+}$  dans le réseau de la chromite serait les sites vacants d'oxygène plutôt que la formation des cations de  $\text{Cr}^{4+}$ , une telle diminution du réseau ne s'est probablement pas produite [10].

Alternativement, l'augmentation du strontium sur la surface et/ou l'oxydation significative du chrome produit pour les échantillons à  $x > 0.1$  (figure IV.4 et tableau IV.3) apparaissent nuisibles à l'activité catalytique d'oxydation (figures IV.5, IV.6). Néanmoins, il est

remarquable que l'activité de l'échantillon  $x = 0.3$  est plus élevée que celle de l'échantillon  $x = 0.2$ , ceci concorde avec la diminution du réseau observé pour chacun de ces échantillons (plus grands pour l'échantillon  $x = 0.3$ , et reflète de ce fait un plus haut degré de substitution de Sr dans le réseau de la chromite). L'activité catalytique faible obtenue sur l'échantillon  $x = 0.2$  peut être traduite par la grande ségrégation de Sr sur la surface (figure IV.4).

Les petites différences entre l'activité catalytique pour les deux réactions d'oxydation (CO et  $C_3H_6$ ) sont probablement liées d'une part à la participation relative de l'oxygène de surface et du réseau dans chaque cas, et d'autre part aux différences dans les propriétés d'adsorption de chacun des réactifs, qui peuvent être affectées par des changements de l'état de valence de chrome sur la surface [2,5].

#### IV.5- Conclusion

L'activité maximale de la série pérovskite  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$  ( $x = 0,0-0,3$ ), pour les réactions de combustion du CO et de  $C_3H_6$ , a été observée sur les échantillons à degré de substitution intermédiaire ( $x = 0,1$ ). Un degré de substitution plus élevé produit généralement une diminution de l'activité catalytique d'oxydation bien qu'on observe un certain rétablissement pour l'échantillon avec le niveau de substitution ( $x = 0,3$ ). Le facteur responsable de l'activité catalytique est relié à la formation d'un mélange réel d'oxyde du a la substitution du lanthane par le strontium induisant du  $Cr^{4+}$  dans la structure pérovskite. Une telle situation semble maximisée pour  $x = 0,1$ , en accord avec la solubilité prévue du strontium dans le réseau de la chromite. De plus, les niveaux variables de la ségrégation du strontium sur la surface pour les échantillons  $x > 0,1$  (comme détecté par XPS) peut également jouer un rôle important sur l'activité d'oxydation.

## Bibliographie

- [1] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.Sci. Eng.* 35 (1993) 319.
- [2] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [3] G. Kremenec, J.M. Lo´pez Nieto, J.M.D. Tasco´n, L.G. Tejuca, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 81 (1985) 939.
- [4] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3.
- [5] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992) 281.
- [6] B. Viswanathan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992) 337.
- [7] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, M.L.Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 255(2003) 45.
- [8] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, *Chem. Eng. J* 89 (2002) 213.
- [9] A.A.Leontiou, A.K.Ladavos, T.V Bakas, T.C Vaimakis, P.J.Pomonis, *Appl.Catal. A* 241 (2003) 143.
- [10] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 463.
- [11] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo, Y.Morii, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 404.
- [12] M. Mori, N.M. Sammes, *Solid State Ionics* 146 (2002) 301.
- [13] P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(2004) 2619.
- [14] S. Miyoshi, S.Onuma, A.Kaimai, H.Matsumoto, K.Yashiro, *J. Solid State Chem.* 177 (2004)4112.
- [15] L.P.Rivas-Vazquez, J.C.Rendo-Angeles, J.L.Rodri´guez-Galicia, *Solid State Ionics* 172 (2004)389.
- [16] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Electron Spectrosc. Rel.Phenom.* 34 (1984) 67.
- [17] R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, *J. Catal.* 77 (1982)348.
- [18] I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, M.A.A. Franco, *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 425.
- [19] B. Wichterlova, L. Krajcikova, Z. Tvaruskova, S. Beran, *J. Chem.Soc.* 80 (1984) 2639.
- [20] X. Liu, W. Su, Z. Lu, J. Liu, L. Pei, W. Liu, L. He, *J. All. Comp.* 305(2000) 21.
- [21] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 229 (2005)459.
- [22] M.I. Sosulnikov, Y.A. Teterin, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 59 (1992) 111.
- [23] S. Ponce, M.A. Pen˜a, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [24] D. Ferri, L. Forni, *Appl. Catal. B* 38 (1998) 119.

## Chapitre V

Préparation, caractérisation et  
propriétés catalytiques des oxydes  
 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( M = Sr et Ce )  
obtenus par voie sol-gel

## Chapitre V : Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ( M = Sr et Ce ) obtenus par voie sol-gel

### V.1 - Introduction

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, la méthode cryochimique (freeze-drying) et la méthode sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate)[1,2]. Dans le but d'avoir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique pour nos oxydes, la méthode sol-gel a été choisie.

Dans ce chapitre, les objectifs sont d'analyser les propriétés catalytiques pour la réaction de combustion du propène sur deux séries de matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  préparés par la méthode sol-gel et pour lesquels les résultats sur leurs propriétés catalytiques sont relativement rares malgré leur potentiel technologique significatif. À cette fin, l'évolution du précurseur de catalyseur dérivé par sol-gel a été étudiée par TG-ATD afin de choisir les paramètres optimaux de préparation pour les divers catalyseurs. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX,  $S_{\text{BET}}$ , EPR et XPS afin de rationaliser le comportement catalytique des matériaux vers les processus catalytiques mentionnés.

### V.2- Préparation des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$

Les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M = Sr, Ce), avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$ , ont été préparés par la méthode sol-gel (Pechini) utilisant l'acide citrique comme agent complexant. Les quantités des précurseurs ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) avec l'acide citrique ont été dissous dans l'eau à une molarité équivalente de 1:1 (cations en métal : acide citrique). Les solutions résultantes ont été chauffées à  $80^\circ\text{C}$  pour former un gel visqueux pendant plusieurs heures ; ceci a été alors séché à  $400^\circ\text{C}$  pour 1 h et après un broyage de la poudre résultante dans un mortier, il a été finalement calciné dans un four sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5h (en accord avec l'analyse ATD/ATG, FTIR). Un catalyseur de référence  $\text{CeO}_2$  a été préparé en calcinant sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 24 h l'oxyde de cérium commercial fourni par Rhodia avec  $S_{\text{BET}} = 87 \text{ m}^2/\text{g}$ .



## V.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$

### V.3.1 – Analyse des conditions de synthèses par ATD-ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) de la décomposition du précurseur solide obtenu après évaporation du solvant à 80°C ont été effectuées respectivement sur un Perkin-Elmer TGA7 et DTA7, de 25 à 900°C avec un taux de chauffage 10°C.min<sup>-1</sup>, sous un flux d'air ~ 60 ml.min<sup>-1</sup>.

Dans le but d'analyser l'évolution des échantillons dérivés par sol-gel pendant le traitement de calcination et afin de choisir les conditions de synthèse dans lesquelles la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  est formée, tout en essayant de maintenir la surface spécifique la plus élevée possible, les poudres de précurseur obtenues à 80°C des échantillons représentatifs de chaque série ont été examinées par ATD/ATG (figure V.1).

La discussion des résultats ATD-ATG du précurseur  $\text{LaCrO}_3$  a été faite en détail dans le chapitre III.

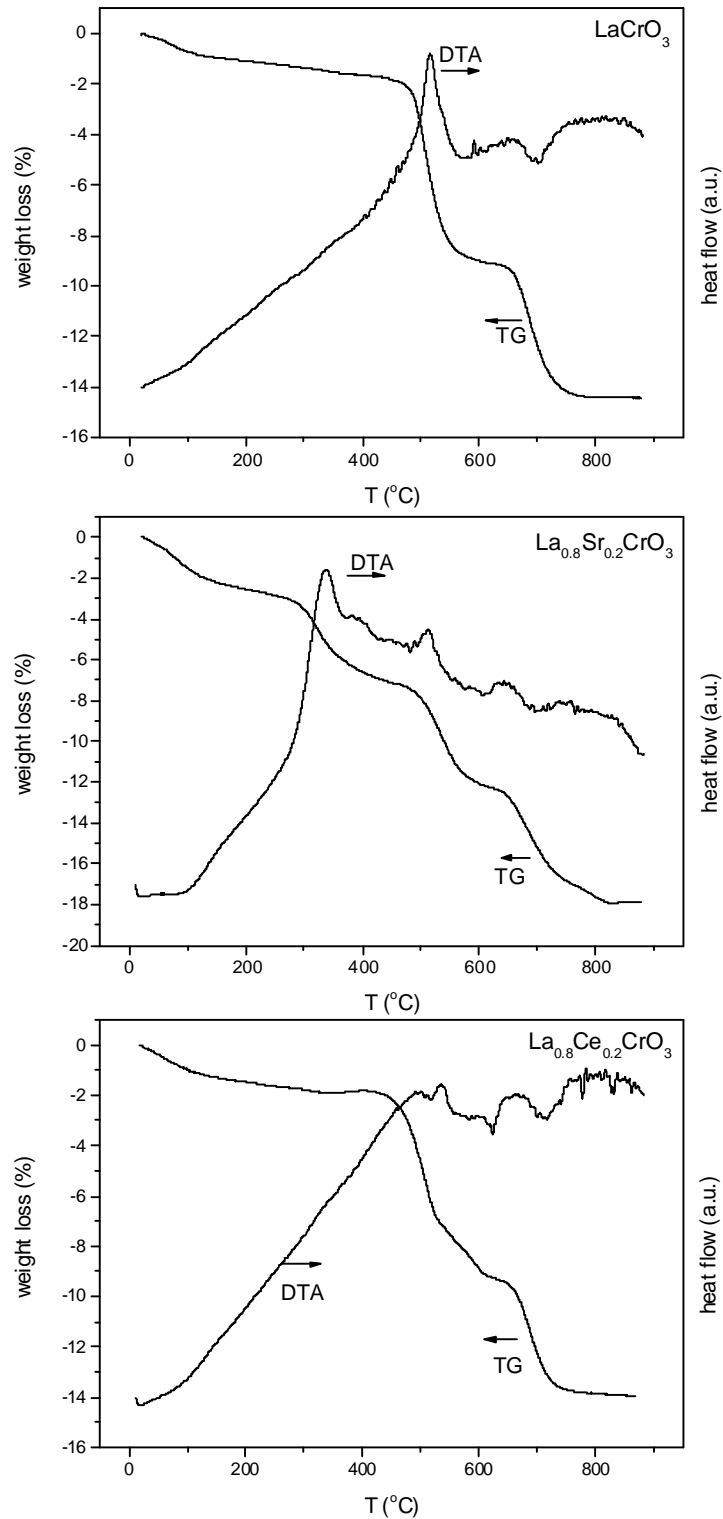
Dans le cas des échantillons substitués, quoique de fortes similitudes se sont produites en comparaison des profils de ATD-ATG de  $\text{LaCrO}_3$ , quelques différences supplémentaires sont évidentes.

Pour l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ , une première bande exothermique relativement grande accompagnée d'une perte de poids de 4 % apparaît à 300°C. En accord avec les résultats de Duran et coll [3] obtenus sur des échantillons de ce type, ceci suggère que la présence du strontium puisse faciliter la combustion des carbonates ou des oxydes de carbonates résultant de la décomposition de citrate dans cet échantillon.

Pour l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ , une bande endothermique supplémentaire, relativement petite, apparaît à 630°C tandis que le profil de perte de poids dans la zone de 500-600°C (apparemment associée aux contributions exothermiques) semble légèrement plus complexe que celle observée pour l'échantillon  $\text{LaCrO}_3$ . Celles-ci suggèrent que la présence du cérium puisse légèrement retarder la décomposition des carbonates ou des oxyde-carbonates restants de la décomposition de citrate (liée à la perte exothermique de poids), qui est en accord avec le caractère de base du cérium [4], alors que la préférence également des transformations cristallines non associées au poids change (bande à 630°C), ceci est connu pour avoir lieu dans ce type de matériaux complexes dopés de chromate ou chromite [3].

Sur la base des analyses ATD/ATG, et également avec les travaux de Rida et coll[5], la température de 800°C a été choisie comme la température de calcination la plus proportionnée pour obtenir un bon équilibre entre la formation de la structure pérovskite de

chromite (en accord également avec les résultats DRX discutés après) et l'obtention de la plus grande surface spécifique possible. On doit noter que ceci peut sensiblement diminuer par suite de traitement thermique à haute température de calcination [5]



*Figure V.1:* Courbes ATD-ATG des précurseurs: LaCrO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>

### V.3.2 – Analyse structurale des catalyseurs

Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons substitués par Ce et Sr sont respectivement montrés sur les figures V.2 et V.3.

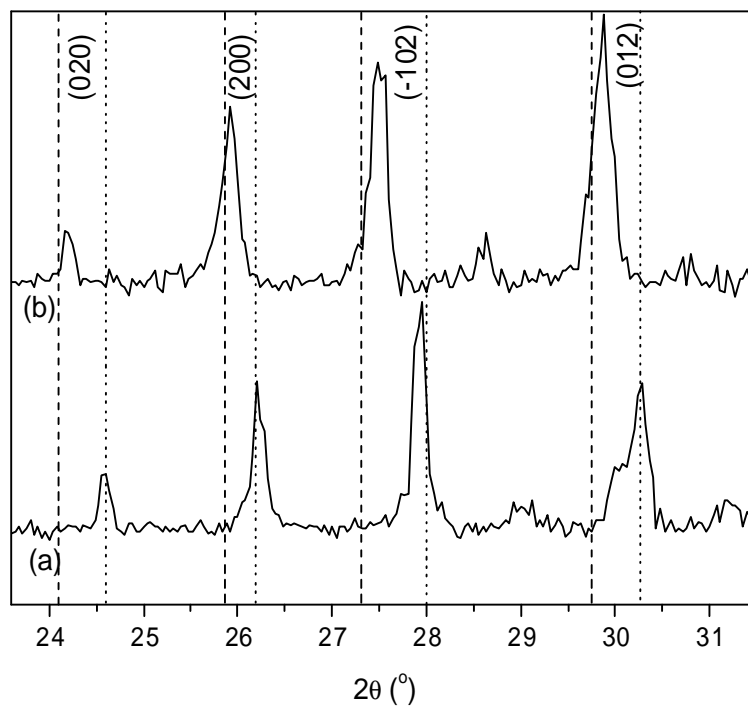
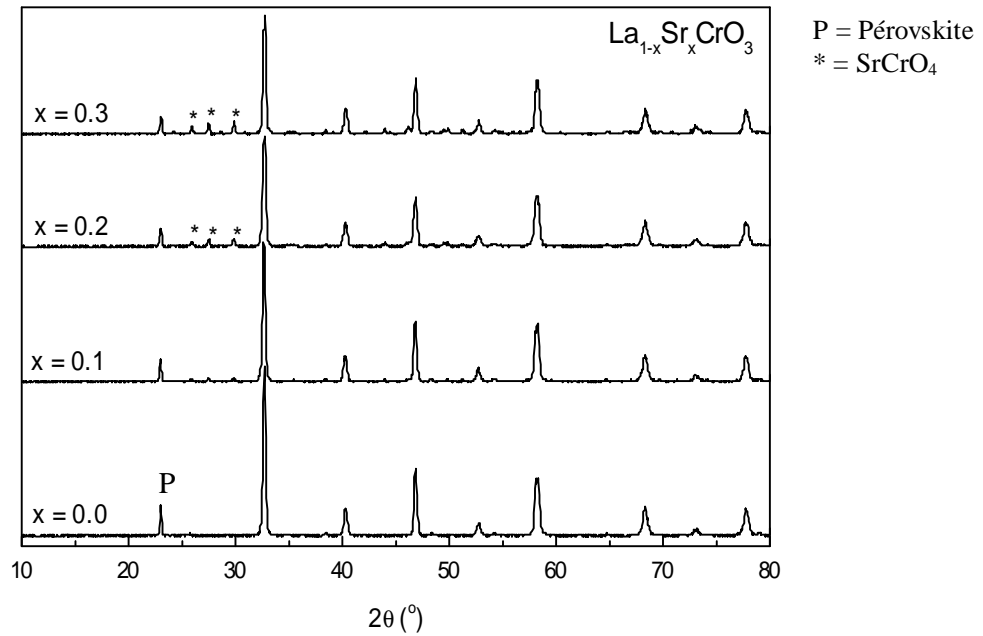
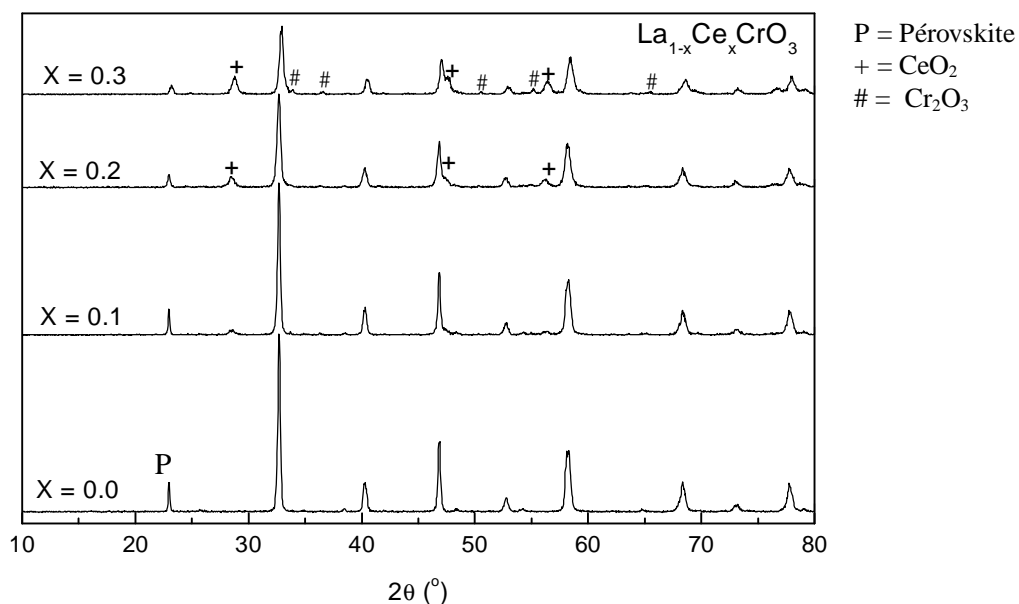


Figure V.2 : Diffractogrammes des oxydes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>



*Figure V.3:* Diffractogrammes des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$

Les principaux pics et les paramètres de maille (tableau V.1) extraits à partir du diffractogramme de l'échantillon non substitué ( $x = 0.0$ ) sont bien conformes à ceux de la structure pérovskite type orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pnma}$ ) de la chromite de lanthane [6,7] ; la présence de cette structure comme monophasée pour l'échantillon non substitué calciné à  $800^\circ\text{C}$  est en accord avec l'analyse ATD-ATG (figure IV.1).

*Tableau V.1 :*

Paramètres structuraux et texturaux des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}$ ).

Echantillon	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ ) <sup>a</sup>			volume ( $\text{\AA}^3$ ) <sup>a</sup>	Taille Cristallite (nm) <sup>a</sup>	Micro contrainte (Dd/d) <sup>a</sup>	Taille particule (nm) <sup>b</sup>	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
	a	B	c					
$\text{LaCrO}_3$	5.481	5.493	7.756	233.50	125	0.0013	0.588	3.5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	5.481	5.496	7.752	233.54	83	0.0015	0.613	3.2
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	5.485	5.486	7.756	233.36	58	0.0023	0.725	2.5
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$	5.483	5.489	7.749	233.21	84	0.0015	0.732	1.1
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CrO}_3$	5.482	5.488	7.755	233.35	106	0.0013	0.471	4.0
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$	5.488	5.486	7.754	233.44	54	0.0022	0.176	6.5
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CrO}_3$	5.469	5.485	7.718	231.51	22	0.0033	0.118	7.7

(a): analyse par DRX , (b) : analyse par MEB

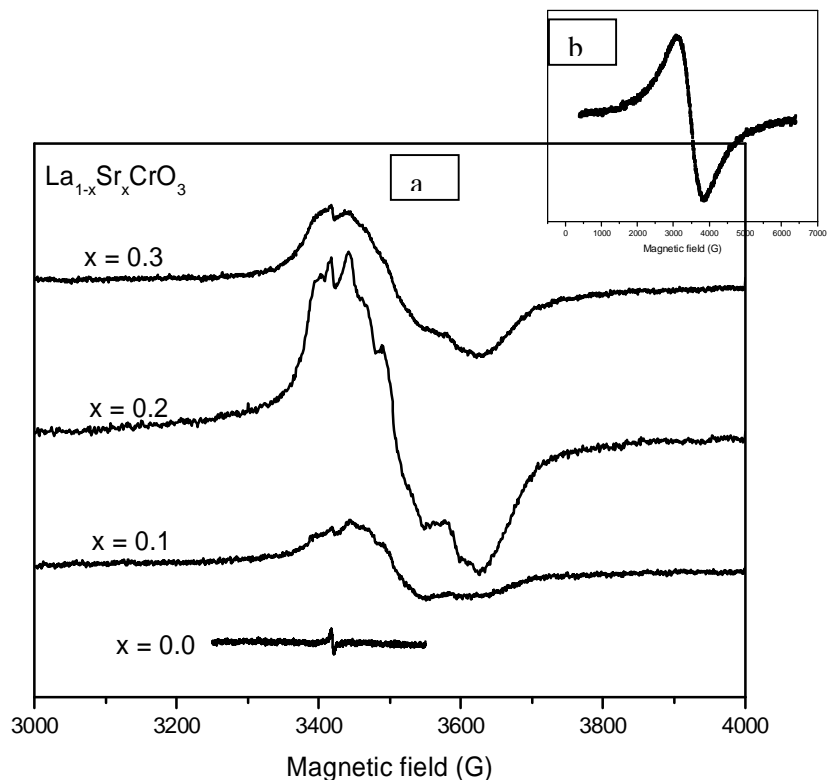
Comme observé dans les diffractogrammes (figures IV.2 et IV.3), une telle phase est la principale, pour les deux séries d'échantillons. L'analyse des paramètres de maille pour cette phase en fonction du degré de substitution ne montre aucune différence importante, seule une légère diminution du volume unitaire avec l'augmentation du contenu du Sr est notée. Ceci diffère des résultats récents obtenus pour les échantillons semblables préparés par la réaction à l'état solide à 1473 K pour lesquels une diminution apparente (0,5% en volume) est détectée à  $x = 0.1$ , en accord avec l'introduction d'une quantité appréciable de Sr dans le site A de la structure pérovskite et formation de la solution solide correspondant à ce degré de substitution [6,7], aussi conforme à la solubilité maximale de Sr prévue par des calculs thermodynamiques de Miyoshi et coll[8].

Par conséquent, les résultats suggèrent que l'introduction du strontium dans la maille orthorhombique de la chromite de lanthane puisse être plus limitée par l'application de la méthode sol-gel calciné à 800°C que pour les échantillons préparés par la réaction à l'état solide. À cet égard, l'analyse de l'évolution des micro-contraintes, calculées par l'équation de Williamson-Hall, en fonction du degré de substitution suggère que cette évolution ne reflète pas de changements des défauts dans la structure pérovskite qui pourraient être produits par la substitution[9,10].

Néanmoins, l'analyse des échantillons de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  par la technique de résonance paramagnétique (RPE), effectuée avec le spectromètre Bruker ER200D, à la température de 77 K (figure IV.4-a) montre la présence d'un signal, chevauché par des fluctuations, centré à  $g = 1,95$  avec une largeur de 180G pour les échantillons substitués. Mais, le spectre enregistré à 77K pour l'échantillon  $\text{LaCrO}_3$  montre un très faible signal à  $g = 2,00$ . Le signal détecté à  $g = 1,95$  pour les échantillons substitués peuvent être attribués aux cations  $\text{Cr}^{3+}$  des octaèdres «  $\text{CrO}_6$  », tandis que les signaux de fluctuations pourraient être des cations isolés  $\text{Cr}^{3+}$ , situés à la surface de l'échantillon [9,11].

L'absence du signal de  $\text{Cr}^{3+}$  dans le spectre de l'échantillon  $\text{LaCrO}_3$  à la température de 77K est compatible avec le couplage antiferromagnétique des cations  $\text{Cr}^{3+}$ . Dans ce sens, le spectre enregistré pour cet échantillon à la température de 298K (figure IV.4-b) montre en réalité un signal large, en accord avec la transition antiferromagnétique à paramagnétique entre 77 K et 298K pour  $\text{LaCrO}_3$  proposé par Debi et coll [9].

L'observation des signaux du  $\text{Cr}^{3+}$  pour les échantillons substitués, suggère l'introduction d'une quantité du Sr dans la structure pérovskite de la chromite, plus élevée pour l'échantillon à  $x = 0,2$  avec l'intensité RPE la plus élevée (figureIV.4), considérant que la présence du strontium a abaissé de manière significative la transition magnétique-température.



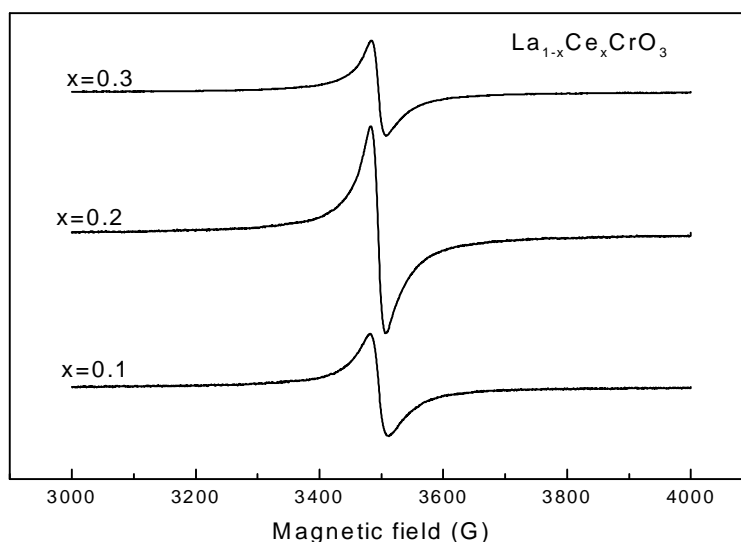
*Figure IV.4* : Spectres RPE des oxydes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> à 77K (a)  
LaCrO<sub>3</sub> à 298K (b)

Dans tous les cas une participation relativement faible de la solubilité du Sr dans la structure de chromite des échantillons préparés par la méthode sol-gel, contrairement à ceux obtenus par la réaction à l'état solide[12], est confirmée par la présence des pics supplémentaires dans les diffractogrammes des échantillons substitués(marqués d'astérisque \* dans la figure IV.3) dont les intensités augmentent avec le degré de substitution. L'analyse minutieuse de la zone où les pics spécifiques pour cette phase sont comparés à ceux de la phase monazite LaCrO<sub>4</sub> pure [13], et ceux prévus pour la monazite SrCrO<sub>4</sub> pure [14] indique que ce dernier doit être la phase qui est formée par la substitution du Sr (système monoclinique ; groupe d'espace P21/n).

Dans le cas des échantillons substitués par le cérium (figureV.5), les valeurs de paramètres de maille pour la phase de pérovskite de chromite de lanthane jusqu'à x = 0.2 restent presque constantes, c-à-d aucune incorporation significative du cérium dans la maille. Ce résultat est en accord avec les difficultés observées pour une telle incorporation de ce type de matériaux [15,16]. Conformément à cela, la ségrégation de la phase CeO<sub>2</sub> sur la surface ainsi que la présence de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectée par DRX au niveau de toutes les substitutions (figure V.5). Ce qui révèle, comme dans le cas des échantillons substitués par Sr, que la

ségrégation du cérium est pratiquement accompagnée par un volume constant. Une exception à ce type de comportement est détectée pour l'échantillon substitué par le cérium en  $x = 0.3$ , pour lequel malgré l'augmentation à la fois des phases séparées de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un changement appréciable dans les paramètres de maille de la phase orthorhombique de la chromite est observé (figureV.3 et tableauV.1). Ces résultats suggèrent que l'incorporation du cérium dans la maille et la création des défauts (vacants ou cationiques) dans la chromite de lanthane a eu lieu alors que d'autres techniques d'analyses seront nécessaires pour confirmer ces résultats.

Dans ce sens, les spectres RPE des échantillons de cette série (figureV.5) affichent un signal symétrique centré à  $g = 1,96$  avec une largeur de 30G, probablement habituellement attribués aux espèces de  $\text{Cr}^{5+}$  dans la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [17].



*Figure IV.6* : Spectres RPE des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  à la température de 77K

Donc, pour récapituler les propriétés structurales, les résultats obtenus pour les échantillons substitués par Sr montrent la formation d'une phase isolée de chromate de strontium qui augmente de plus en plus avec le degré de substitution. Néanmoins, l'introduction d'une petite quantité de strontium dans la structure pérovskite de chromite, en particulier pour l'échantillon à  $x = 0.2$ , est déduite par l'analyse RPE.

Dans le cas des échantillons substitués par le cérium, les résultats semblent essentiellement distincts entre la phase pérovskite ( $\text{LaCrO}_3$ ) et les phases d'oxydes séparées ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

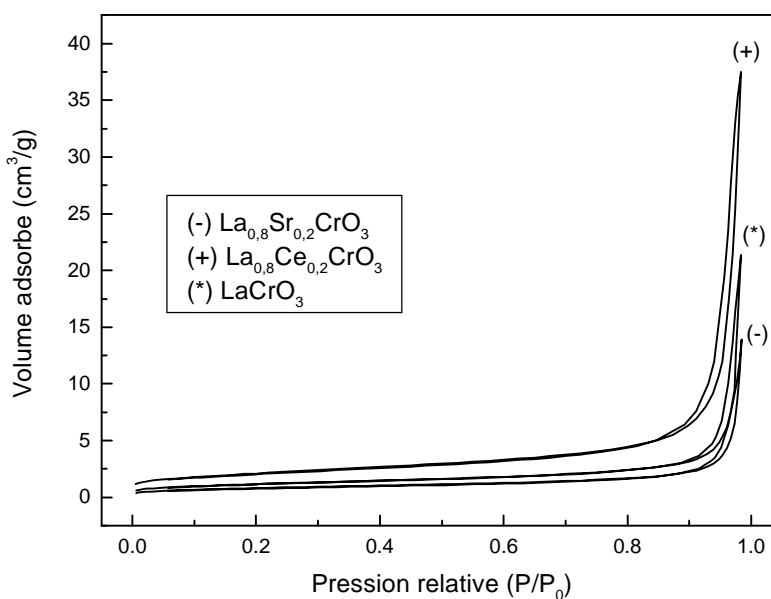
### V.3.3- Morphologie et surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) montre deux types de variations : une diminution avec la substitution du Sr et une augmentations avec la substitution du Ce (tableau V.1). Ces résultats sont en accord avec des investigations précédentes sur des matériaux de ce système [18-21].

Les isothermes d'adsorption pour trois échantillons ( pris comme référence de chaque série) sont de type II (figureV.5), et l'estimation du diamètre moyen des pores, par trois méthodes différentes, montre une gamme entre 22-34nm (tableauV.2)

*Tableau V.2* : Estimation du diamètre moyen des pores (nm)

Echantillon	BET	BJH adsorption	BJH désorption
LaCrO <sub>3</sub>	25,005	24,870	31,260
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CrO <sub>3</sub>	23,206	21,736	29,196
La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> CrO <sub>3</sub>	27,129	25,930	33,414

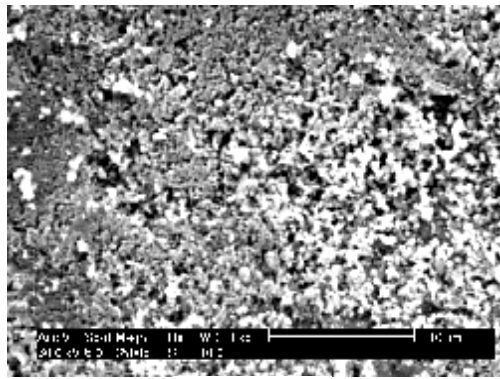


*Figure V.6* : Isothermes d'adsorption des oxydes  
(\*) LaCrO<sub>3</sub>, (+) La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>CrO<sub>3</sub>, (-)La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CrO<sub>3</sub>

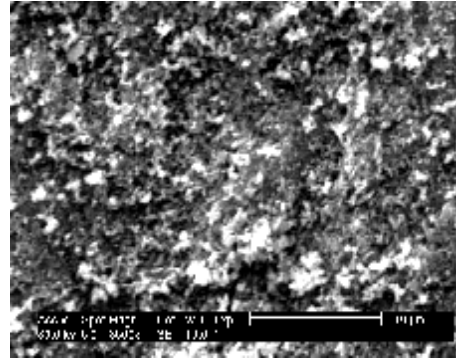
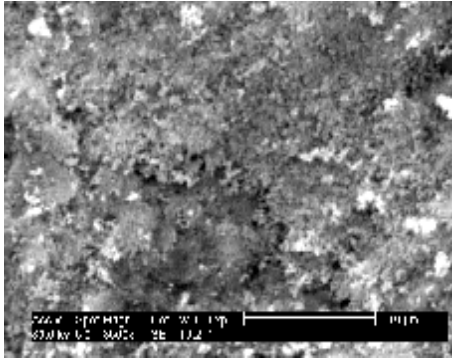
Les micrographes MEB des échantillons sont montrés sur la figureV.7. De grandes particules (>5µm), qui sont prédominantes, et des petites (< 1 µm) ont été observées sur ces images. Les dimensions moyennes des particules sont rapportées dans le tableau V.1 et apparaissent en accord qualitatif avec les évolutions observées pour les valeurs de  $S_{BET}$ .



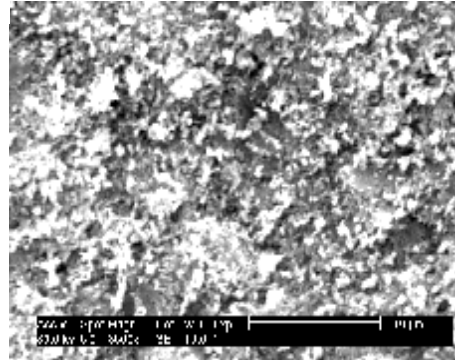
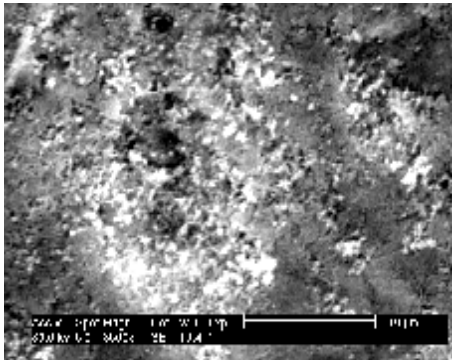
$x = 0.0$



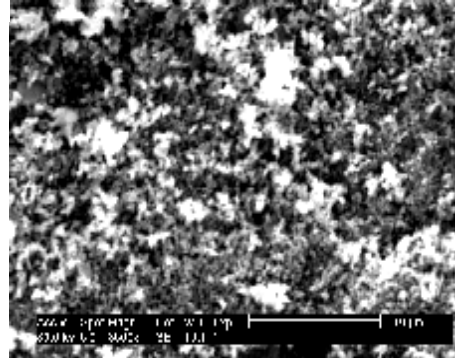
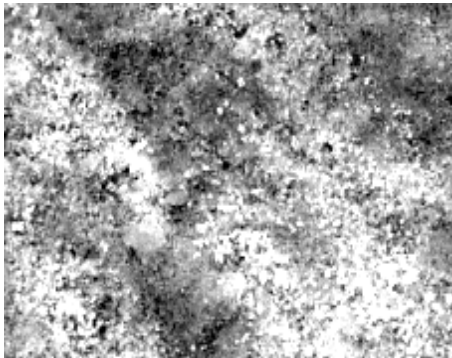
$x = 0.1$



$x = 0.2$



$x = 0.3$



$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$

*Figure V.7* : Morphologie par MEB des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  calcinés à 800°C

### V.3.4- Analyse par spectroscopie XPS

Les caractéristiques de surface des oxydes pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  calcinés à 1073 K ont été étudiées par la spectroscopie XPS.

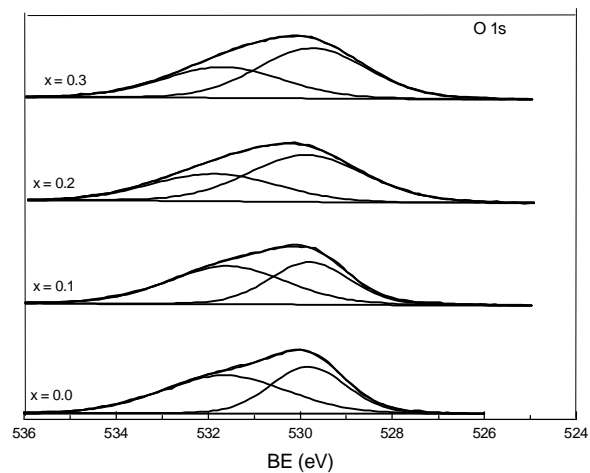
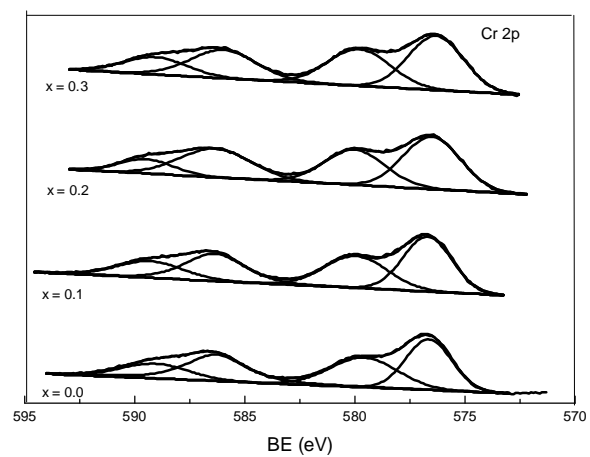
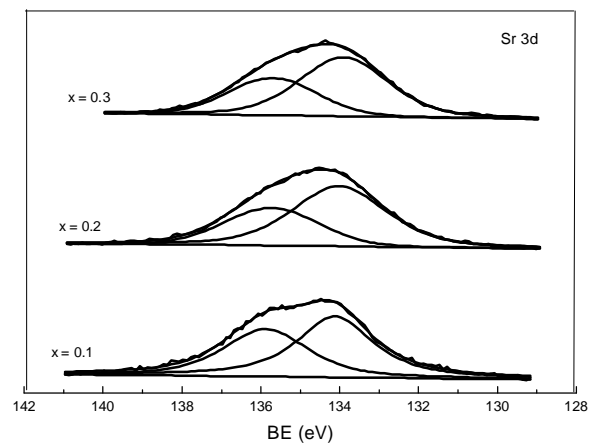
Le tableau V.3 énumère les énergies de liaison de la plupart des pics représentatifs des zones: La3d, Sr3d, Ce3d, Cr2p et O1s, ainsi que les pourcentages atomiques de ces éléments déterminés à partir de l'aire des spectres et corrigée par des facteurs de sensibilité [22].

Les spectres XPS de la plupart des régions appropriées des deux séries d'échantillons sont montrés sur les figures V.8 et V.9.

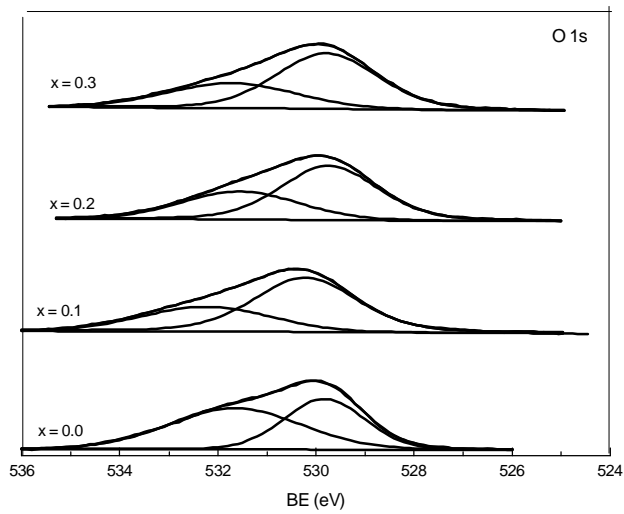
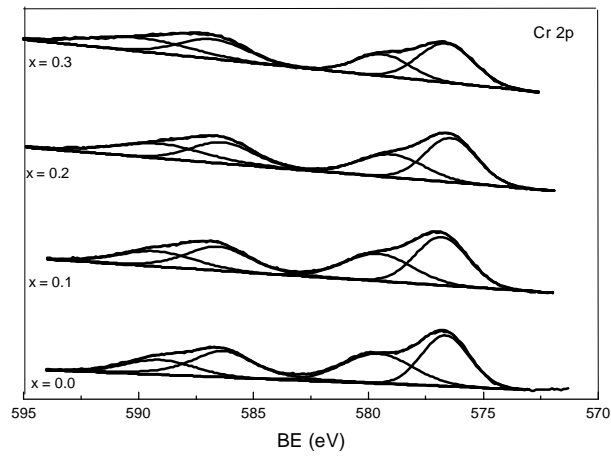
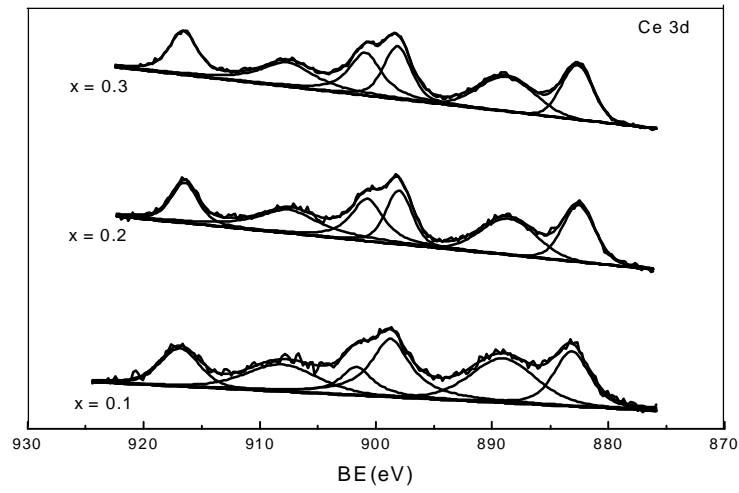
**Tableau V.3** : Energies de liaison (eV) et pourcentages atomiques des éléments des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  à partir des spectres XPS.

Echantillon	Energies de liaison (eV)				Pourcentage atomique (%)			
	La 3d <sub>5/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	Sr 3d <sub>5/2</sub> or Ce 3d <sub>5/2</sub>	La	Cr	O	Sr or Ce
LaCrO <sub>3</sub>	834.9 838.7	576.6 (54) 579.6 (46)	529.8 (43) 531.6 (57)		15.28	17.72	67.00	
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>3</sub>	834.9 838.6	576.7 (57) 578.0 (43)	529.8 (43) 531.6 (57)	134.1	13.78	18.15	64.90	3.18
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	834.8 838.5	576.5 (58) 580.0 (42)	529.9 (63) 531.9 (37)	134.0	12.39	17.20	65.72	4.69
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub>	834.5 838.2	576.3 (56) 579.8 (44)	529.7 (60) 531.7 (40)	133.9	12.59	17.98	63.91	5.52
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> CrO <sub>3</sub>	835.0 838.4	576.8 (58) 579.6 (42)	530.2 (66) 532.2 (34)	883.1	13.77	16.01	66.78	3.44
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	834.6 838.4	576.4 (61) 579.0 (39)	529.7 (63) 531.6 (36)	882.5	12.53	15.72	66.60	5.17
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub>	834.7 838.5	576.6 (64) 579.4 (36)	529.8 (65) 531.7 (35)	882.6	11.98	13.74	67.11	7.16

Aucune différence significative n'a été détectée dans la zone de La 3d pour les échantillons (identiques à ceux de la figure III.13) ceci montre que le double profil maximal typique des composants de La 3d<sub>3/2</sub> situés à 855.3 et 851.2 eV et les deux pics typiques des composants de La 3d<sub>5/2</sub> apparaissaient respectivement à 838.5 et 834.7 eV, (tableau V.3). Ceux-ci sont proches des valeurs enregistrées pour le lanthane dans l'environnement oxyde [23].

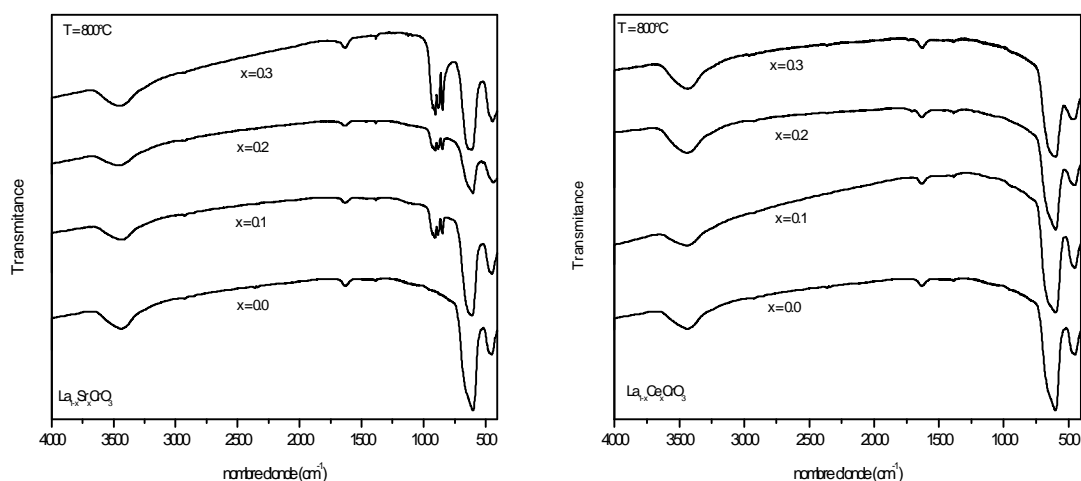


*Figure V.8* : Spectres XPS de : Sr 3d, Cr 2p et O1s des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$



*Figure V.9* : Spectres XPS de : Ce 3d, Cr 2p et O 1s des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$

Pour la zone O 1s, les spectres montrent dans tous les cas la présence de deux pics (tableau V.3) : un à basse énergie de liaison 529.9 eV, typiquement attribuée aux espèces d'oxyde du réseau. L'autre pic à 531.7 eV, est assigné aux espèces d'oxygènes, de la surface adsorbante, sous forme de  $\text{CO}_3^{2-}$  ou de  $\text{OH}^-$  [24]. De plus, la taille du pic a légèrement changé avec la composition, suggérant l'existence de plusieurs types d'espèces oxygénées à la surface. De même, une analyse FTIR des échantillons (figure V.10) montre deux bandes à 600 et 900  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations de déformation des carbonates de métal, et une bande à 1600  $\text{cm}^{-1}$  due à la présence de l'eau.

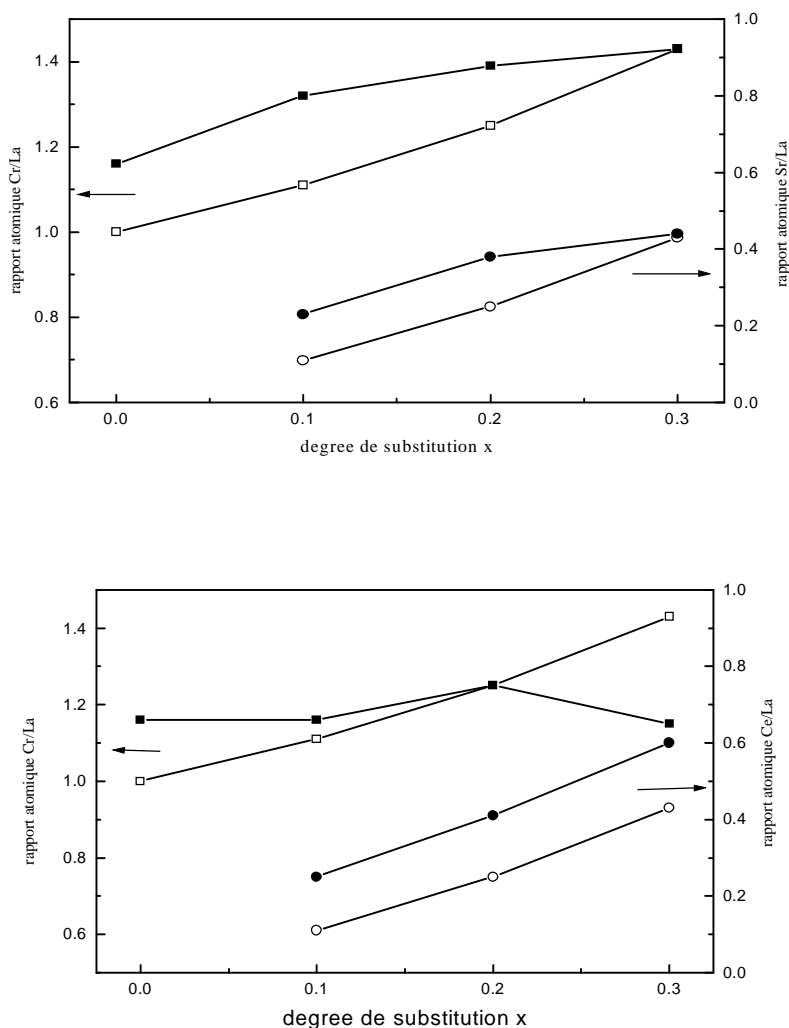


**Figure V.10 :** Spectres Infrarouge des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M}=\text{Sr}/\text{Ce}$ ) calcinée à 800°C pendant 5h

Les pics caractéristiques de la zone Cr 2p montrent la présence d'au moins deux états de valence distincts de chrome, avec deux composants du Cr 2p<sub>3/2</sub> à 576.5 et à 579.5 eV (figures V.8 et V.9). Selon les résultats de la littérature [12,25,26], les deux pics peuvent être respectivement liés à la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{4+}$  (difficiles à séparer) et de  $\text{Cr}^{6+}$ . Aucune différence significative n'est détectée dans le rapport d'intensité entre les deux composants en fonction du degré de substitution. Mais ce rapport d'intensité diminue, comme observé dans le cas des échantillons préparés par la réaction à l'état solide pour lequel une contribution plus élevée du composant  $\text{Cr}^{6+}$  a été détectée  $x = 0.3$  [12]. Ceci peut être masqué par la présence d'une certaine quantité de  $\text{Cr}^{6+}$  même pour l'échantillon  $\text{LaCrO}_3$ , qui est un phénomène habituel dans ce genre de pérovskite de chrome [27], et peut également être associé aux composants relativement grands liés aux espèces adsorbées dans la zone O 1s [5].

Les résultats XPS de la zone Ce 3d des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  (figure V.9) sont semblables à ceux détectés pour l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) [28,29], de ce fait le cérium dans un état chimique  $\text{Ce}^{4+}$  apparaît plus que celui à l'état  $\text{Ce}^{3+}$ . De plus, l'intensité détectée entre le pic de Ce  $3d_{3/2}$  autour de 916.3eV et celui du Ce  $3d_{5/2}$  du signal centré à 882.1-882.3eV, et dont le rapport de 1,5 est conforme à une prédominance de  $\text{Ce}^{4+}$  dans tous les échantillons.

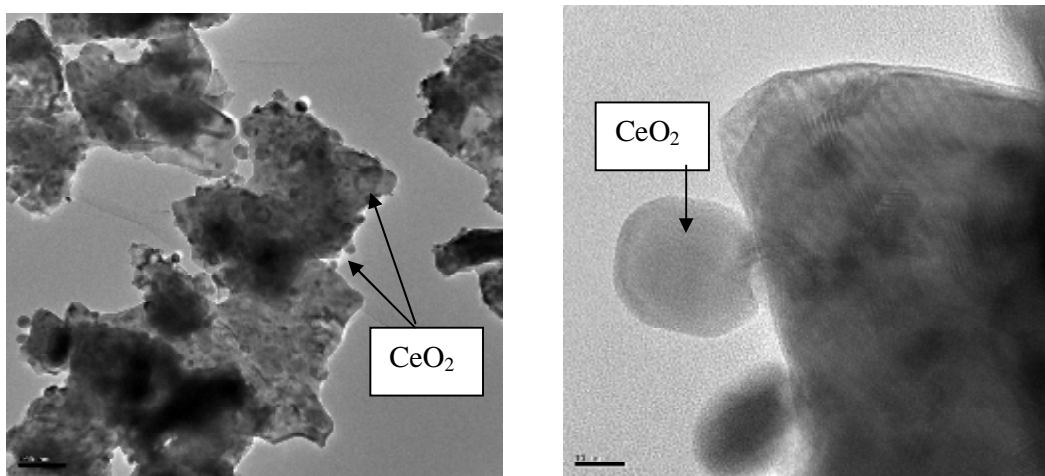
Pour ce qui concerne la zone du Sr 3d, les résultats montrent la présence d'un signal simple (séparé pour Sr  $3d_{5/2}$  et  $2d_{3/2}$ ) à une énergie de liaison typique pour  $\text{Sr}^{2+}$  dans les environnements oxydes [30]. On doit noter qu'aucune différence importante ne serait prévue pour les spectres du Sr 3d des deux différentes phases oxydes  $\text{SrCrO}_4$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  [12].



**Figure V.11** : Rapports atomiques en fonction du degré de substitution (■,●) expérimental, (□,○) théorique

Une attention particulière est centrée à l'évolution des contributions de chaque élément en fonction du degré de substitution  $x$ , et, en particulier, au Cr qui peut être le plus approprié aux propriétés catalytiques de ce type de systèmes [1,12]. Comme montré sur la figure V.11, les rapports atomiques de Cr/La et de Sr/La détectés par XPS pour les oxydes de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  semblent légèrement plus hauts que les valeurs théoriques à l'exception pour l'échantillon  $x = 0.3$ , qui présente une valeur identique.

Les rapports atomiques Cr/La des oxydes de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  détectés par XPS sont sensiblement inférieurs à ceux de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  (figure V.11 et tableau V.3), en particulier pour la substitution des niveaux  $x > 0,1$  pour lesquels elle se trouve en-dessous même des niveaux théoriques prévus. En revanche, le rapport atomique Ce/La détecté par XPS indique un enrichissement en cérium dans tous les cas qui suggère que les quantités d'oxyde de cérium détectées par DRX doivent fondamentalement se placer sur la surface des échantillons. Cela a été aussi confirmé par microscope électronique à transmission TEM, comme montré sur la figure V.12 concernant l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ .



*Figure V.12* : Image TEM de l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$

## V.4 – Etude des propriétés Catalytiques

### V.4.1- Test catalytique sur la réaction d'oxydation du $\text{C}_3\text{H}_6$

Les échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M}=\text{Sr}/\text{Ce}$ ) ont été testés sur la réaction d'oxydation du propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) à la pression atmosphérique. Les particules en poudre ( $m=750\text{mg}$  avec  $d = 0.125\text{-}0.250 \text{ mm}$ ) ont été mélangés avec du carbonate de silicium SiC pour obtenir un volume total de 2 ml. Le mélange est chargé dans un réacteur en Pyrex (tube cylindrique : diamètre = 5 mm et la hauteur du lit catalytique = 10 mm). Le débit d'alimentation utilisé était de 40000

ml/h.g avec une composition de 0.3% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et 5.4% O<sub>2</sub> (des contrôleurs de débits sont employés pour cela) et les pourcentages de volume sont équilibrés avec du N<sub>2</sub> utilisé comme gaz porteur.

Les produits de la réaction ont été analysés par spectroscopie infrarouge en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer 1725X FTIR (utilisant une cellule multiple de transmission - réflexion). Les bandes de propène apparaissant dans la gamme de 3200-2700 cm<sup>-1</sup> et les bandes d'anhydride carbonique dans la gamme de 2400-2200 ou 750-600 cm<sup>-1</sup> (selon le degré de saturation des intensités) ont été utilisées pour déterminer le taux de conversion. Dans tous les cas, les échantillons ont été calcinés jusqu'à la température de mesure sous les conditions atmosphériques de la réaction avec une rampe de 5°C/min et stabilisés pendant 45 minutes avant l'analyse, afin d'assurer des conditions stationnaires.

#### V.4.2 - Résultats et discussion

Les spectres Infrarouge enregistrés pendant le déroulement de la réaction ne montrent pas d'autre produit secondaire que celui de l'oxydation complète du propène.

Les activités catalytiques de la combustion du C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ont été apparemment modifiées en substituant la chromite de lanthane par du Sr et du Ce. Des différences importantes ont été détectées en fonction de la nature du dopant et de sa quantité, comme rassemblé sur les figures V.13 et V.14.

Dans le cas des échantillons substitués par Sr (figure V.13), l'activité catalytique varie dans l'ordre suivant La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> > La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub> > LaCrO<sub>3</sub> > La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> dans le domaine de température entre 150-400°C. Accordant une activité maximale pour une substitution intermédiaire (x = 0,2) similaire à la même série d'échantillons préparés par la réaction à l'état solide[12].

Dans le cas des échantillons substitués par Ce (figure V.14), on observe une petite augmentation progressive avec l'élévation de la teneur en cérium. Néanmoins, l'analyse des activités spécifiques (normalisées par rapport à la surface spécifique) indique seulement une légère élévation d'activité pour x = 0.1, tandis qu'on observe la diminution d'activité pour un niveau substitué plus élevé. Ceci suggère un effet néfaste de la présence de l'oxyde de cérium et de sa ségrégation à la surface (comme montré par DRX et TEM) et montre aussi la diminution du chrome à la surface en accord avec les résultats XPS. En effet, le test catalytique sur le catalyseur CeO<sub>2</sub> pur ont montré une conversion du C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sensiblement inférieure.



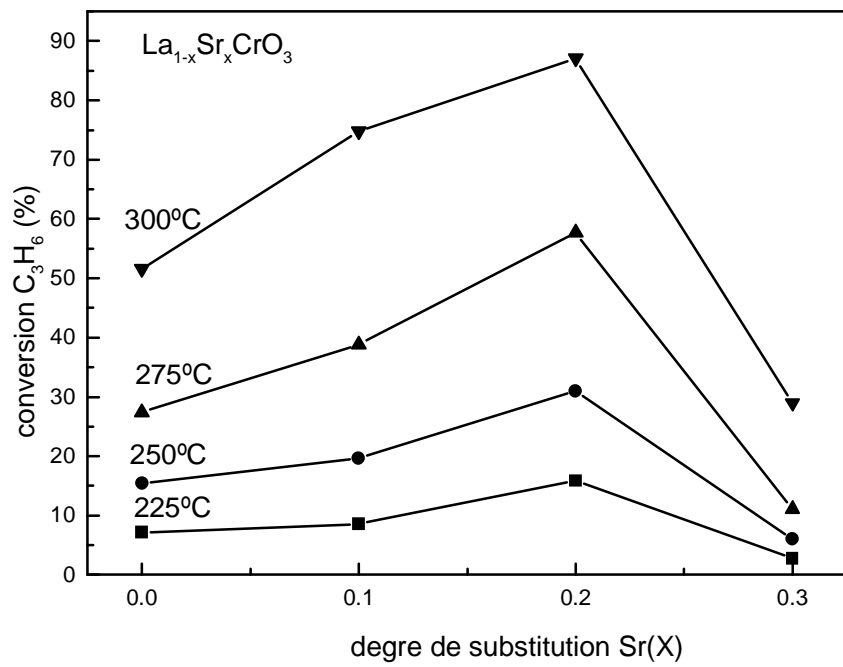
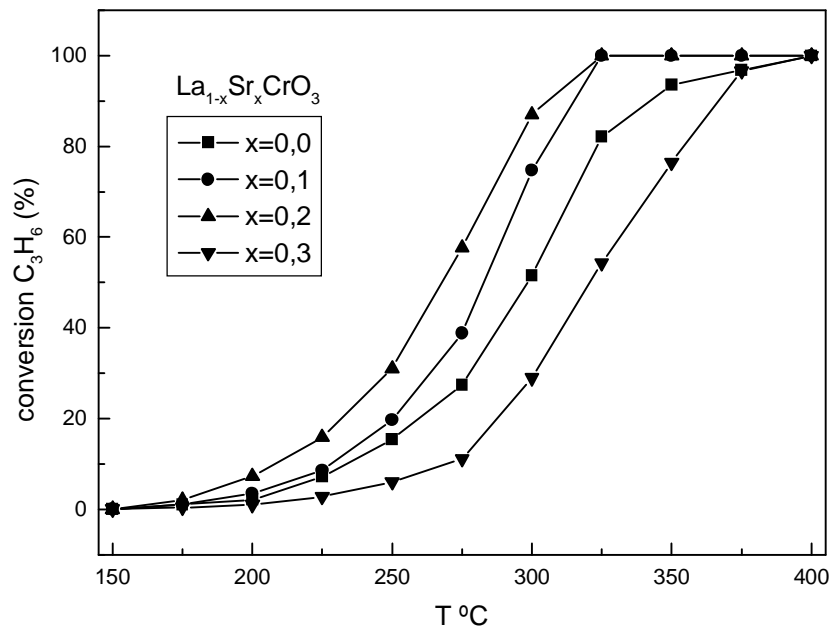


Figure V.13 : Conversion  $C_3H_6$  sur les oxydes  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$

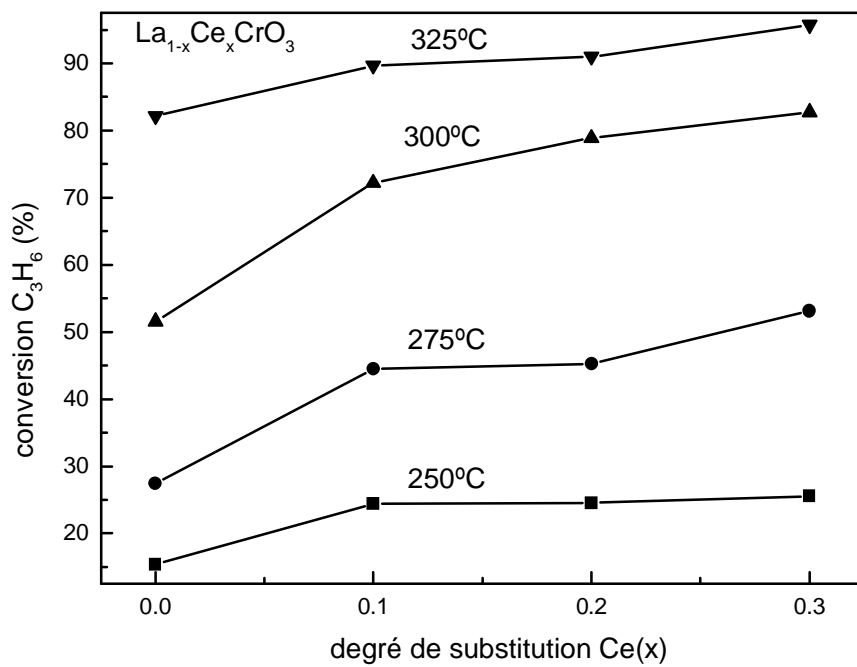
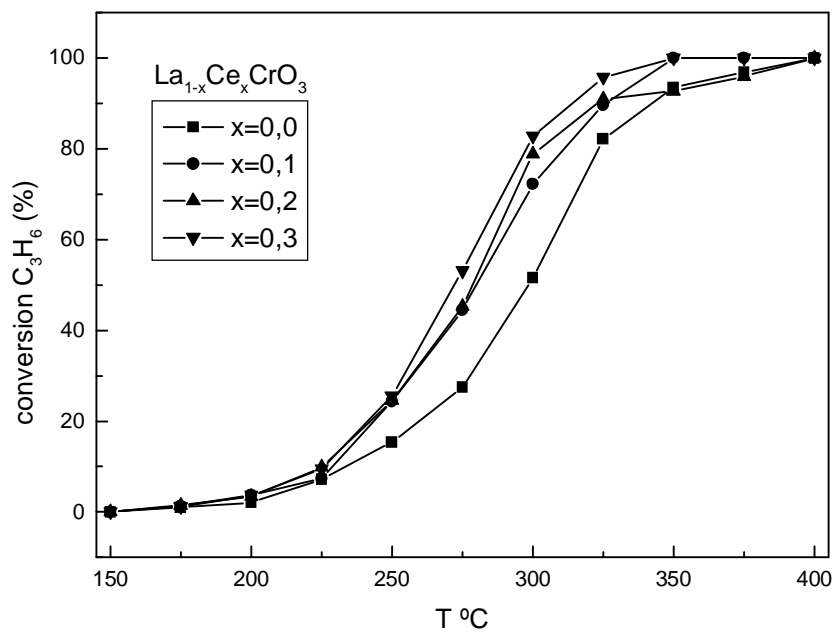
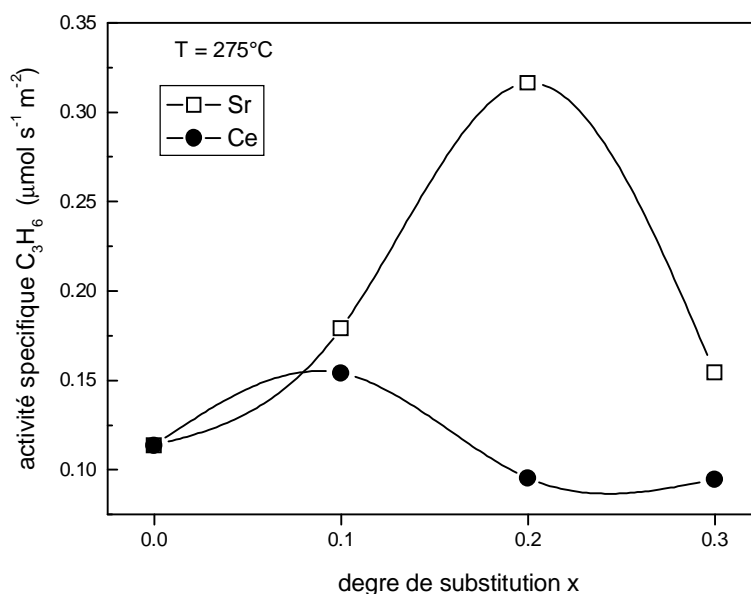


Figure V.14 : Conversion  $C_3H_6$  sur les oxydes  $La_{1-x}M_xCeO_3$

Un aspect général concernant la comparaison de l'activité catalytique entre les deux séries (figure V.15) montre une activité plus élevée des échantillons substitués par Sr que ceux substitués par Ce pour la réaction d'oxydation à la température de 275°C. De plus, et d'une façon générale on peut dire que la substitution soit par le strontium ou le cérium a pu améliorer l'activité de cette réaction. Ce résultat a été constaté par Nitadori et coll [31] dans le cas de la substitution du lanthane par Sr, Ce et Hf pour la pérovskite  $\text{LaMnO}_3$  pour l'oxydation de propane. Ils ont expliqué que l'activité catalytique des oxydes pérovskites change avec les propriétés non stœchiométriques et les propriétés de surface après substitution du site A dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$ .



*Figure V.15* : Activités spécifiques  $\text{C}_3\text{H}_6$  en fonction du degré de substitution

## V.5 – Conclusion

Les activités catalytiques de la combustion du  $\text{C}_3\text{H}_6$  ont été améliorées par la substitution du lanthane de la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  par le strontium et le cérium. L'activité maximale a été observée sur l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ , tandis que la substitution par le cérium a plus favorisé la formation du  $\text{CeO}_2$  qui se situe à la surface et donne une activité plus faible.

## Bibliographie

- [1] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [2] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [3] P. Durán, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2619.
- [4] "Catalysis by Ceria and Related Materials". A. Trovarelli (ed). Imperial College Press (2002).
- [5] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Peña, E. Sastre, A. Martinez-Arias. *Appl. Catal. A* 327 (2007)173.
- [6] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 463.
- [7] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Morii, *J. Sol. St. Chem.* 141 (1998) 404.
- [8] S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yokokawa, *J. Sol. St. Chem.* 177 (2004) 4112.
- [9] P.S. Debi, M.S. Rao, *J. Sol. St. Chem.* 98 (1992) 237.
- [10] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.
- [11] D. Cordischi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3085.
- [12] K.Rida, A.Benabbas, F.Bouremmad, M.A.Peña, A.Martinez-Arias, *Catal. Commun.*7 (2006) 963.
- [13] J.D. Carter, H.U. Anderson, M.G. Shumsky, *J. Mater. Chem.* 31 (1996) 551.
- [14] H. Effenberger, F. Pertlik, *Z. Kristall.* 176 (1986) 75.
- [15] R. Ganguly, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) L719.
- [16] S.A. French, C.R.A. Catlow, R.J. Oldman, S.C. Rogers, *Chem. Commun.* (2002) 2706.
- [17] M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I.E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 211 (2002) 482.
- [18] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
- [19] K.S. Chan, J. Ma, 3. Jaenicke, G.K. Chuah, J.Y. Lee, *Appl. Catal. A* 107 (1994) 201.
- [20] Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, A. Blik, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 79.
- [21] T. Kuznetsova, V. Sadykov, L. Batuev, E. Moroz, E. Burgina, V. Rogov, L. Kurina, S.Neophytides, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 249.
- [22] C.D. Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, R.H.Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interf. Anal.* 3 (1981) 211.
- [23] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.* 34 (1984) 67.
- [24] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [25] R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, *J.Catal.* 77 (1982) 348.
- [26] B. Wichterlova, L. Krajcikova, Z. Tvaruskova, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80 (1984) 2639.
- [27] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 229 (2005) 459.
- [28] J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301.
- [29] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A.B. Hungría, J.C. Conesa, G. Munuera, *J. Phys. Chem B* 107 (2003) 2667.
- [30] M.I. Sosulnikov, Y.A. Teterin, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 59 (1992) 111.
- [31] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J.Catal.* 98 (1986) 22

## CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation et les propriétés catalytiques des oxydes pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr} / \text{Ce}$ ,  $0 \leq x \leq 0,3$ ).

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  ainsi que son activité catalytique pour la réaction d'oxydation du propène. A cet effet, les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX, MEB, BET, XPS).

L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que la chromite de lanthane monphasée a été formée à partir de la température de calcination  $T > 700^\circ\text{C}$ . Une telle phase coexiste avec la formation d'autres phases secondaires à des températures inférieures. L'activité catalytique maximale de la combustion du propène est atteinte en présence de la seule phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$ . La température optimale de  $800^\circ\text{C}$  a été choisie comme un équilibre entre la formation de la structure perovskite de chromite de lanthane et l'obtention de l'activité catalytique élevée.

Nous avons étudié, dans la seconde partie, l'effet de la substitution du lanthane par le strontium et le cérium dans les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$ ) obtenus par la voie solide et dans les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr} / \text{Ce}$ ,  $0 \leq x \leq 0,3$ ) préparés par la méthode sol-gel. les principaux résultats obtenus sont :

- La substitution du lanthane par le strontium entraîne des variations relativement faibles sur la surface spécifique quelle que soit la méthode utilisée, cependant avec la méthode sol-gel elles sont plus importantes que celles de la réaction à l'état solide. Ces différences en surface et l'évolution de celles-ci avec le taux de substitution  $x$  sont en bon accord avec la taille des grains, révélée par microscopie électronique à balayage.

- L'activité maximale pour les réactions de combustion  $\text{CO}$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  de la série de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ , préparée par voie solide, a été observée sur les échantillons à degré de substitution intermédiaire ( $x = 0.1$ ). Le facteur responsable de l'activité catalytique est relié à la présence d'un mélange d'oxydes du à la substitution du lanthane par le strontium induisant du  $\text{Cr}^{4+}$  dans la structure perovskite. Une telle variation est maximale pour  $x = 0.1$ , en accord avec la solubilité du strontium dans le réseau de la chromite. De plus, la ségrégation du strontium sur la surface pour les échantillons  $x > 0.1$  (comme indique par XPS) peut également jouer un rôle important sur l'activité catalytique.

- Les activités catalytiques de la réaction de combustion du propène des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (  $\text{M} = \text{Sr} / \text{Ce}$  ,  $0 \leq x \leq 0,3$  ), préparés par voie sol-gel, ont été influencées par la nature du substituant et de sa quantité. Une activité maximale été observée sur l'échantillon  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ , tandis qu'une faible augmentation a été soulignée avec l'augmentation de la teneur en cérium. Ceci suggère un effet néfaste de la présence de l'oxyde du cérium  $\text{CeO}_2$  et de sa ségrégation à la surface ainsi que la diminution de la quantité du chrome comme montré par l'analyse XPS.

En perspectives, la suite de ce travail sera une étude cinétique détaillée de trois catalyseurs :  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$  et  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CrO}_3$  sur les réactions d'oxydation du CO et  $\text{C}_3\text{H}_6$ .