

FACULTE DE SCIENCES



DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Djamila SELLAM

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Sujet :

CONVERSION DU METHANE SUR DES CATALYSEURS A BASE DE PEROVSKITE

Soutenue le 14 - 11 - 2012 devant le jury composé de :

Mme. CHERIFI. Ouiza	Professeur	U.M.B.Boumerdes	Présidente
Mr. TEZKRATT. Said	Maître de Conférences C.A	U.M.M. Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr. DUPREZ. Daniel	Directeur de Recherche	U. Poitiers, France	Co-Rapporteur
Mr. ROYER. Sébastien	Maître de Conférences	U. Poitiers, France	Examineur
Mr. BOUCENA. Ali	Professeur	U.M.B. Boumerdes	Examineur
Mme. DELLAH. Saliha	Maître de Conférences C.A	U.M.M. Tizi-Ouzou	Examinatrice

Remerciements

Après tant d'années de dur labeur, voici les résultats de mes recherches compilés dans ce manuscrit. Je vais essayer de remercier comme il se doit les personnes que j'ai eu l'honneur et le bonheur de croiser durant toutes ces années de thèse.

J'aimerais tout d'abord remercier mes responsables de thèse, Mr TEZKRATT Said, Directeur de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'université de Tizi-Ouzou et le Professeur Daniel Duprez Directeur de recherche CNRS Emérite à l'université de Poitiers.

Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leurs soutiens et pour m'avoir accordé leur confiance. Je remercie encore le Professeur Daniel Duprez pour m'avoir accueilli au sein de son équipe à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour effectuer mon travail réalisé dans le cadre d'une bourse Algéro-Française (BAF) pendant 18 mois.

Je tiens à remercier vivement Mr Royer Sébastien Maître de Conférences à l'université de Poitiers pour son accueil chaleureux au sein de l'équipe catalyse par les métaux à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, pour avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie surtout pour m'avoir aidé et soutenu et encouragé durant les moments délicats que j'ai rencontrés durant la préparation de cette thèse. Je suis reconnaissante pour ses discussions fructueuses dont j'ai pu bénéficier ainsi que pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je voudrais remercier Madame Cherifi Ouiza, Professeur à l'Université de Boumerdès (UMBB), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je souhaite également remercier Monsieur le Professeur Bousna Ali à l'Université de Boumerdès (UMBB) et Madame Dellah Saliha Maîtres de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tout le personnel du pôle Mesures Physiques de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) pour m'avoir aidé pour effectuer les différentes techniques de caractérisations.

J'adresse mes remerciements à Madame Batiot-Dupyrat Catherine et ses étudiants pour leur aide pour effectuer les tests catalytiques sur le reformage à sec du méthane au sien de son équipe catalyse par les oxydes à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

J'exprime ma reconnaissance et toute ma sympathie à l'ensemble de l'équipe de catalyse par les métaux : permanents, chercheurs, étudiants, techniciens et personnel administratif qui ont su créer et maintenir autour de moi une excellente ambiance de travail avec beaucoup d'amabilité que j'ai fortement appréciée durant mon long séjour.

Un grand merci à mes amis (es) et collègues de l'université de Tizi-Ouzou et de l'université de Poitiers pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Je tiens à remercier le comité mixte Algéro-Français (CMEP) et le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour son soutien financier pendant 18 mois de stage.

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

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

« 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)

La science ? Après tout, qu'est-elle, sinon une longue et systématique curiosité ?

André Maurois in La Terre Promise

A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

SOMMAIRE

GLOSSAIRE	1
INTRODUCTION GENERALE	3
 CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite	8
1.1.1. Généralités	8
1.2. Les modes de synthèses	10
1.2.1. Réaction à l'état solide	10
1.2.2. Réaction en solution	12
1.3. Propriétés redox des oxydes mixtes de type pérovskite	15
1.3.1. Réductibilité	15
1.3.2. Echange isotopique d'oxygène	17
1.4. Domaines d'applications des pérovskites	18
1.5. Activité Catalytique	19
1.5.1: Valorisation de gaz naturel	19
1.5.2: Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs supportés	23
1.5.3: Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de type pérovskite	26
1.5.4: Mécanisme réactionnel	29
Références bibliographiques	32

Sommaire

CHAPITRE II: PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1. Synthèse des systèmes étudiés	43
2.1.1. Les pérovskites Massiques	43
2.1.2. Les pérovskites supportées (nanocomposites)	44
2.1.3. Synthèse de support	44
2.2. Caractérisation texturale	50
2.2.1. Analyse élémentaire (ICP-OES)	50
2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.2.3. Adsorption – désorption d’azote (BET-BJH)	53
2.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	56
2.3. Propriétés redox	57
2.3.1. Réduction en température programmée par H ₂ (TPR)	57
2.3.2. Capacité de stockage d’oxygène (OSC)	58
2.3.3. Echange isotopique d’oxygène ¹⁸ O/ ¹⁶ O (EIO)	58
2.4. Tests catalytiques	62
Références bibliographiques	66

CHAPITRE III: ETUDE DE LA MOBILITE D'OXYGENE DANS LA STRUCTURE

PEROVSKITE : COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES TECHNIQUES

EXISTANTES

3.1. Contexte de l'étude sur la réductibilité	69
3.2. Préparation des solides LaBO ₃	70
3.3. Caractérisations physiques	70

Sommaire

3.4. Evaluation de la mobilité d'oxygène	70
3.5. Résultats et discussions	71
3.5.1. Surface spécifique (BET) et analyse chimique (ICP)	71
3.5.2. Analyse structurale des solides LaBO_3 par DRX	71
3.5.2. Etude de la réductibilité des solides LaBO_3 par TPR	72
3.5.4. Etude de la réductibilité des solides LaBO_3 par pulse de CO (réaction de capacité de stockage d'oxygène (OSC)	75
3.5.5. Test d'échange isotopique d'oxygène (EIO)	84
3.6: Conclusion	91
Références bibliographiques	92

CHAPITRE IV: CRISTALLISATION IN-SITU PAR LA PROCEDURE D'AUTO-COMBUSTION D'OXYDES MIXTES DE TYPE PEROVSKITE DANS LA POROSITE DES SUPPORTS MESOSTRUCTURES

4.1. Contexte de l'étude sur les modes de synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskites	96
4.2. Synthèse des solides	97
4.2.1. Synthèse des supports mésoporeux	97
4.2.2. Synthèse in situ des oxydes mixtes	97
4.3. Caractérisations	98
4.4. Réaction d'échange isotopique d'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	98
4.5. Résultats et discussions	99
4.5.1. Formation in situ de l'oxyde mixte (ATG-ATD)	99
4.5.2. Analyse de la structure des pores des nanocomposites par DRX	100
4.5.3. Analyse de la structure des particules d'oxyde mixte par DRX	102

Sommaire

4.5.4. Propriétés physiques obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote N ₂	103
4.5.5. Propriétés morphologiques des composites obtenues par analyse MET	106
4.5.6. Réactivité des nanoparticules d'oxyde mixte	109
4.6. Conclusion	112
Références bibliographiques	113

CHAPITRE V: ETUDE DE LA REACTIVITE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU NICKEL DANS LA REACTION DE REFORMAGE A SEC DU METHANE

5.I. Synthèse et caractérisations des nanocomposites à base du nickel	118
5.I.1. Synthèse des catalyseurs	118
5.I.1.1. Synthèse des supports	118
5.I.1.2. Synthèse des nanocomposites à base du nickel	118
5.I.2. Caractérisations des catalyseurs	119
5.I.3. Résultats et discussions	119
5.I.3.1. Analyse de la structure des nanocomposites par DRX	119
5.I.3.2. Etude de la morphologie des nanocomposites par microscopie électronique à transmission (MET).	122
5.I.3.3. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption - désorption de l'azote	127
5.I.3.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR	129
5.II. Activité catalytique	132
5.II.1. Conditions opératoires des tests de reformage à sec du méthane	133
5.II.2. Résultats et discussions	133
5.II.3. Energie d'activation apparente	137

Sommaire

5.II.4. Stabilité et activité de $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ C700°C pendant 48h de test	138
5.II.5. Caractérisations après test	141
5.II.5.1. Analyse de LaNiO_3 et $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ C700°C après test par MET	141
5.II.6. Conclusion	145
Références bibliographiques	146
 CONCLUSION GENERALE	 149

GLOSSAIRE

Liste des abréviations, qui sont utilisées dans le manuscrit de Thèse :

HMS : **H**exagonal **M**esoporous **S**ilica.

SBA : Silice mésoporeuse découverte par Stucky à l'université de Californie, Santa **B**arbara.

KIT-Y : **K**orea advanced **I**nstitute of science and **T**echnology (KAIST) n°Y.

M41S : Famille de matériaux mésoporeux qui regroupe les **MCMs**, acronyme pour **M**obil **C**omposition of **M**atter qui est composée de MCM-41 (structure hexagonale), MCM-48 (structure cubique) et MCM-50 (structure lamellaire).

MSU : Groupe de matériaux découverts à **M**ichigan **S**tate **U**niversity.

MTS : **M**atériaux aux **T**ensioactifs **S**tructurants.

TEOS : **T**etra**E**thyl **O**rho **S**ilicate.

P123 : Pluronic commercial P123. Code des Pluronics : la 1ère lettre correspond à la forme physique du polymère à température ambiante (L = Liquide, P = Pâte, F = Flake (solide)) et est suivie de 2 ou 3 chiffres. Ou les deux premiers x (300) = poids moléculaire approximatif de la partie centrale hydrophobe, le dernier chiffre x 10 = pourcentage de la partie hydrophile. Exemple: P123 = Pluronic sous forme de pâte, polyoxopropylène (hydrophobe) : PM = 3600 g/mol et 30% de polyoxyéthylène (hydrophile).

EISA : Evaporation Induced Self Assembly.

JCPDS : en anglais Joint Committee on Powder Diffraction Standards – organisation scientifique concernant l'analyse aux rayons X et la caractérisation des matériaux. Des bases de données concernant les matériaux sont ainsi créés.

NLDFT : Non Local Density Functional Theory .

.

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 à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et faible coût. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Depuis maintenant plus de trois décennies, les pérovskites de formule ABO_3 sont largement étudiées, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène.

Les propriétés catalytiques des oxydes de type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Pour les réactions d'oxydation, certaines formulations présentent des activités tout à fait comparables aux catalyseurs à base de métaux nobles supportés. En reformage à sec du méthane, les catalyseurs pérovskites à base du nickel restent les plus actifs. Cependant, les problèmes majeurs rencontrés pour ces catalyseurs sont le phénomène de frittage de l'espèce active et le dépôt de carbone à la surface de la phase active. Celui ci empoisonne la surface du catalyseur et entraîne une perte de l'activité.

L'un des inconvénients des solides de type pérovskite est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement $15 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface spécifique est principalement reliée à la température de calcination élevée, nécessaire à la cristallisation de la phase mixte, et donc à une taille de domaine cristallin élevée lorsque ces solides sont synthétisés par des méthodes conventionnelles (voie céramique ou coprécipitation, complexation...). Afin d'améliorer les propriétés catalytiques de ces solides, de nouveaux modes de synthèse ont été développés afin de limiter les tailles des cristallites, et donc augmenter les surfaces spécifiques. Néanmoins, ces tailles restent supérieures à 15 nm.

L'objectif de ce travail est la formation des nanoparticules de taille restreinte ($< 10 \text{ nm}$, et préférentiellement $< 5 \text{ nm}$) dispersées et accessibles dans une porosité bien définie, par l'utilisation de supports mesostructurés inertes comme «matrice solide» et l'étude de leur réactivité dans la réaction d'oxydation et de reformage à sec du méthane.

Plusieurs paramètres sont à contrôler. La limitation du diamètre de cristal permet une augmentation de la surface active de la pérovskite, ce qui devrait en toute logique permettre d'augmenter l'activité de ces solides en catalyse hétérogène. Ainsi que l'obtention d'une dispersion homogène de l'oxyde mixte dans les pores, ce qui devrait permettre un contrôle précis de la réductibilité du métal de transition et la mobilité de l'oxygène dans la structure, donc de l'activité catalytique notamment pour la réaction de reformage à sec du méthane.

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 redox et catalytiques notamment pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Le deuxième chapitre a fait l'objet des techniques expérimentales: méthode de préparation de nos solides, les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et la description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques.

Le troisième chapitre a porté sur la synthèse d'une série de pérovskite massique LaBO_3 (B: Co, Ni, Mn et Fe) par la méthode d'auto-combustion. Cette méthode permet une formation extrêmement rapide des oxydes mixtes à basse température. L'objectif était l'étude de la mobilité d'oxygène dans la structure pérovskite de ces solides, en utilisant différentes techniques telles que: La température programmée de réduction (TPR), la capacité de stockage d'oxygène (OSC) et l'échange isotopique d'oxygène (EIO).

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation de composites à base de pérovskites nanocristallines supportées sur deux types de silice mésostructurée (SBA-15 et HMS). Des nanocomposites à base de LaCoO_3 ont été préparés par la procédure d'auto-combustion de complexe glycine – nitrate dans les supports siliciques. Cette méthode permet l'obtention de nanoparticules cristallisées de faible taille, dispersées dans le réseau poreux du support. La réactivité de ces nanocomposites a été mesurée par l'échange isotopique d'oxygène (EIO).

Le cinquième et le dernier chapitre de ce travail de thèse a porté sur la généralisation de mode de synthèse cité précédemment aux oxydes mixtes à base du nickel.

L'objectif de cette partie, est l'étude de l'effet de la taille des pores, la symétrie des pores, la composition du support ainsi que le pourcentage de l'oxyde mixte sur la morphologie et la réactivité catalytiques des particules générées par réduction des précurseurs nano-oxydes. Ces catalyseurs sont utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Cette réaction reste cependant d'un grand intérêt fondamental et industriel, en raison de l'utilisation de gaz de synthèse, qui est un intermédiaire pour la production d'alcool et la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer- Tropsch.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite

1.1.1. Généralités

La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Ces composés mixtes présentent la structure idéale cubique de la pérovskite $CaTiO_3$. Dans cette structure, le rayon ionique du cation A est supérieur à celui du cation B. Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La figure (1a) présente la structure cubique idéale de la pérovskite où le cation A se trouve au centre d'un cube formé par les cations B. Ainsi chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre.

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-O est de $a/2$ alors que celle A-O est de $a/\sqrt{2}$ (a représentant le paramètre de maille). De ce fait, la relation suivante entre les rayons ioniques des cations A et B et de l'oxygène permet de décrire la structure: $(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$. Cependant plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique : déformations orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique... C'est pourquoi un facteur de tolérance, t , a été défini par Goldschmidt [1]:

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

où, r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène. La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

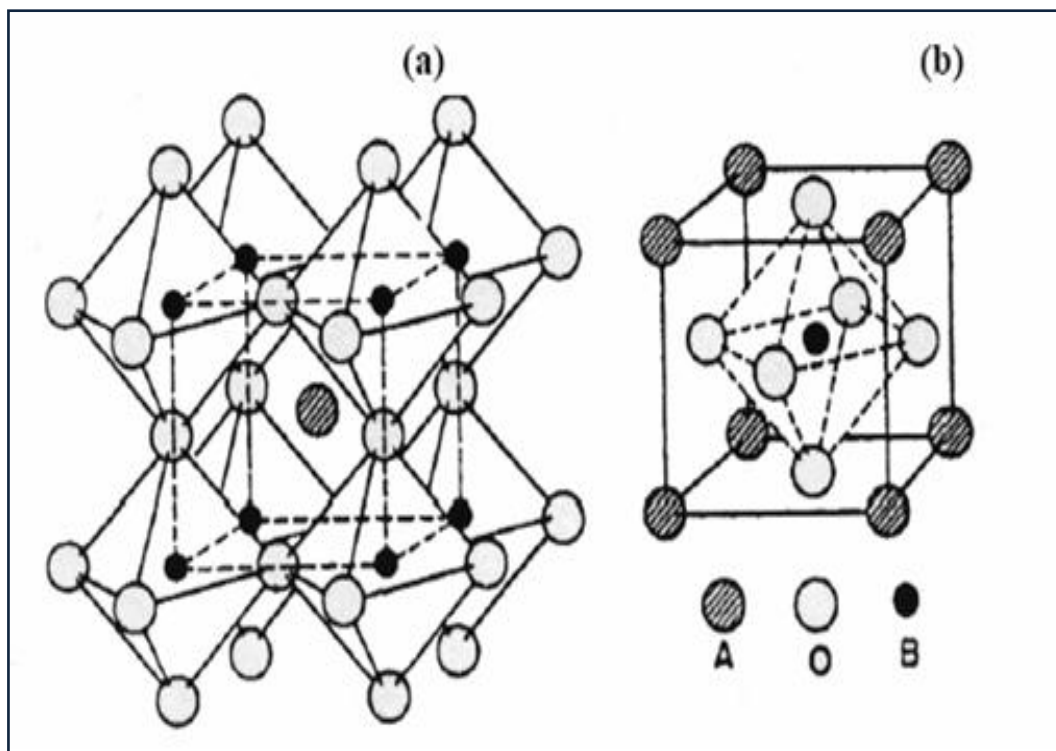


Figure.1. Structure pérovskite cubique idéale, avec A au centre de la maille (a) ou B au centre de la maille (b).

La structure cubique idéale correspond à un facteur de tolérance très proche de 1, mais celle-ci n'est obtenue que dans de très rares cas. La plupart du temps, la structure subit des distorsions et présente des déformations de type orthorhombique ou rhomboédrique (Khattak et Wang [2]). Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites LaCoO_3 , $\text{LaMnO}_{3.15}$ et LaNiO_3 présentent une déformation rhomboédrique (Forni et al [3] ; Alifanti et al [4]; Cimino et al [5]) alors que dans le cas de la structure LaFeO_3 , une distorsion orthorhombique est observée (Marezio et al [6]).

L'électroneutralité de la structure est également un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que: $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. En tenant compte de ces deux critères (l'électroneutralité et les considérations géométriques), de nombreux éléments peuvent former la structure, et il est ainsi possible d'obtenir une très large gamme de composition de structure. Les cations A appartiennent généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux, ou bien ce sont des éléments présentant des rayons ioniques élevés tels que Pb^{2+} ou Bi^{3+} .

Les cations B sont plus généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles [7]. De plus, la structure pérovskite supporte la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles. Ces oxydes peuvent toutefois présenter des formes non stœchiométriques. La formation de lacunes ioniques est à l'origine de ce phénomène (Rao et al [8]; Smyth et al [9]). Les brownmillerite de formules $A_2B_2O_5$ sont des structures présentant une déficience en oxygène [9]. Cette forme est considérée comme une pérovskite anioniquement déficiente, avec un sixième de ses anions oxygènes manquants. A l'inverse, les systèmes $LaMnO_{3+\lambda}$, $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}TiO_{3+\lambda}$ et $EuTiO_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charges. La formulation de la structure $LaMnO_{3+\lambda}$ a été largement étudiée, et de nombreux laboratoires s'accordent sur une valeur d'excès d'oxygène $\lambda=0.15$ (Tofield et Scott [10]. Voorhoeve et al [11]; Vogel et al [12]). Des études approfondies du composé $LaMnO_{3+\lambda}$ en diffraction de neutrons ont révélé que la structure présentait des lacunes cationiques sur les sites de lanthane et de manganèse. Ainsi une formulation plus appropriée de cette structure serait: $La_{0.94}\square_{0.06}Mn_{0.98}\square_{0.02}O_3$ ou $\square$ représente des lacunes cationiques (Taguchi et al [13]).

1.2. Les modes de synthèses

De nombreuses voies de synthèse existent pour la cristallisation de la structure pérovskite. Le choix de la voie de synthèse dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèques. En effet, dans le cas d'une utilisation en catalyse hétérogène, les propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur dépendent de sa morphologie et donc de son mode de synthèse [14]. Il est possible de classer les modes de synthèse selon les réactions observées lors de la préparation [15, 16]: réactions solide-solide ou réactions liquide-solide.

1.2.1. Réaction à l'état solide

a. Méthode céramique

Cette méthode est une méthode simple à mettre en œuvre, car elle permet d'obtenir des matériaux cristallisés après un mélange manuel des précurseurs et une calcination longue à haute température de la poudre obtenue. Les précurseurs utilisés sont variés (acétates, nitrates, oxydes ...), mais les températures de calcination permettant d'obtenir une phase pérovskite pure sont élevées (800- 1000°C), entraînant des tailles de domaine cristallin larges et une surface spécifique faible.

Ainsi, Teraoka et al [17] ont obtenu des pérovskites de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{FeO}_{3-\delta}$ présentant des surfaces spécifiques variant de 3 à 7 m^2/g , après calcination à 850°C. Des surfaces spécifiques comparables ont été rapportées par Wachowski et al [18] pour des solides préparés par calcination entre 900 et 1450°C.

b. Méthode par micro-ondes

Plus récemment, une nouvelle méthode par cristallisation micro-onde a été proposée par Panneerselvam et al [19]. Celle-ci fonctionne par irradiation (2.45 GHz) d'un mélange de précurseurs oxydes pendant 3 à 10 minutes. Une série de pérovskite LaMO_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) a ainsi été préparée par cet auteur. Même si les températures atteintes avoisinent 1000 – 1300°C, les cristaux obtenus sont purs et nanométriques. D'autres compositions de pérovskites, comme $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [20] ou encore AFeO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [21] ont été préparées par irradiation micro-onde. Les surfaces spécifiques restent néanmoins faibles (tailles de cristallites comprises entre 55 et 90 nm, et surfaces spécifiques moyennes de 2,5 m^2/g dans le cas de AFeO_3). Par ailleurs, des pérovskites de type LaMnO_3 ont été obtenues par cristallisation par micro-onde ou par méthode sol-gel. Les surfaces spécifiques obtenues après cristallisation par micro-onde (6,5 m^2/g) sont supérieures à celles obtenues par voie sol gel (4,4 m^2/g) [22]. Il est intéressant de noter que l'irradiation micro-onde peut être couplée aux méthodes de synthèse conventionnelles pour l'étape de cristallisation [23]. Ainsi, Barros et al. [24] ont utilisé une méthode d'autocombustion assistée par micro-onde afin d'obtenir des composés de type $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Après calcination à 1000°C, les structures cristallisées $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ obtenues présentent des tailles de cristallites comprises entre 30 et 60 nm, mais des surfaces spécifiques inférieures à 1 m^2/g . Les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à ceux obtenus par imprégnation classique, ces derniers présentant des tailles de cristallites supérieures, mais des surfaces spécifiques de l'ordre de 4 m^2/g .

c. Broyage réactif

Le principe de ce mode de synthèse consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique fournie lors de l'étape de broyage. La cristallisation est ainsi obtenue à une température proche de la température ambiante. Les précurseurs utilisés peuvent être des oxydes [25 – 27] ou un précurseur amorphe mixte homogène (un coprécipité par exemple [28]). La durée de broyage varie selon les conditions expérimentales (vitesse de rotation et type de broyeur, nature des précurseurs et de la phase à obtenir).

Szabo et al [29] ont ainsi synthétisé des pérovskites de type $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, et ont étudié en détail l'effet des paramètres de synthèse et des températures de calcination sur les propriétés physiques et redox des composés obtenus. Des surfaces de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ ont ainsi été obtenues après calcination à des températures modérées (300°C). D'une manière générale, les cristaux obtenus après broyage sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, mais ces solides présentent des surfaces spécifiques peu élevées ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces faibles surfaces spécifiques sont attribuées à la formation d'agglomérats denses de particules élémentaires nanométriques [25, 26]. Il est néanmoins possible d'augmenter cette surface spécifique par une seconde étape de broyage en présence d'un additif permettant la dislocation de ces agrégats (NaCl , $\text{ZnO}\dots$) [27]. Ceci permet, après élimination de l'additif, d'atteindre des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ sur certaines structures de type pérovskite comme $\text{LaMnO}_{3.15}$.

1.2.2. Réaction en solution

a. Evaporation à sec

Parmi les réactions en solution l'évaporation à sec reste la plus simple. Cette méthode est très proche de la méthode céramique, elle diffère uniquement par une étape de dissolution des précurseurs (nitrates ou acétates) dans un solvant tel que l'eau (Arai et al [30] Tabata et al [31]; Zhang et al [32]) ou l'acide acétique (Gysling et al [33]). La solution est ensuite évaporée puis la poudre obtenue est calcinée à des températures proches de celles employées pour la méthode céramique. Cependant même si les solides obtenus présentent une meilleure homogénéité qu'avec la méthode céramique, leur surface spécifique reste faible et n'excède pas $8 \text{ m}^2/\text{g}$ [30 – 32].

b. Méthode par coprécipitation

La coprécipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs généralement utilisés avec cette méthode sont des précurseurs minéraux (Gallagher et al [34]), des carbonates (Johnson et al [35]), ou des nitrates. Une fois séché, l'hydroxyde amorphe est calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite, les températures généralement utilisées étant comprises entre 700°C et 900°C . Les surfaces obtenues ne sont cependant pas très élevées, atteignant au maximum $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Une variante de cette méthode consiste à précipiter un complexe, ainsi le précipité obtenu est plus homogène que si les deux précurseurs n'interagissaient pas ensemble.

De cette manière, Gallagher et al [36, 37] ont précipité le complexe cyanure $\text{La}(\text{Co}(\text{CN})_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour former LaCoO_3 après calcination. Cependant, les propriétés physiques restent comparables à celles obtenues sur un précipité classique.

c. Méthode par complexation

Cette méthode est, avec la coprécipitation, l'une des plus utilisées jusqu'à présent pour la préparation de catalyseurs. La complexation vise à obtenir un composé amorphe aussi homogène que pourrait l'être un précurseur liquide. Dans ce mode de synthèse, les précurseurs nitrates sont complexés (généralement par un acide carboxylique), puis décomposés thermiquement pour l'obtention de la phase pérovskite. La complexation se fait par déplacement des groupements nitrates des précurseurs. Après calcination de la phase amorphe, le composé cristallisé souhaité est obtenu. Une phase pérovskite pure peut être obtenue après calcination à seulement 600°C, ce qui permet de maintenir des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues à partir des méthodes présentées précédemment. L'agent complexant le plus utilisé est l'acide citrique [14, 38, 39], mais les acides lactique, tartrique ou maléique peuvent aussi être utilisés [40 – 43]. Ainsi, Teraoka et al [44] ont étudié l'effet de la nature de l'acide ajouté sur la surface spécifique des pérovskites et ont montré que l'ajout d'acide maléique permet d'obtenir des surfaces spécifiques très importantes (pouvant atteindre jusqu'à 35 m²/g après calcination à 600°C, ce qui est largement supérieur à ce qui est couramment obtenu à partir de l'acide citrique).

d. Séchage à froid (Freeze Drying)

Le séchage à froid permet d'obtenir une homogénéité du précurseur mixte supérieure à celle obtenue avec les méthodes précédemment décrites. L'idée est de refroidir rapidement la solution dans laquelle les précurseurs ont été mis en solution, de manière à conserver son homogénéité initiale. Le solvant est ensuite évaporé à froid sous vide et les cristaux obtenus sont ensuite calcinés jusqu'à cristallisation de la phase pérovskite. La surface obtenue par Johnson et al [35], pour une série de composés $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, varie entre 20 m²/g et 30 m²/g. Gallagher et al [45] et Wachowski et al [18] ont présenté des surfaces similaires pour d'autres compositions.

e. Séchage par atomisation (Spray Drying)

Le séchage par atomisation permet d'accélérer la vitesse d'évaporation du solvant par pulvérisation - séchage de la solution contenant les précurseurs. Après calcination, des solides présentant des surfaces spécifiques comprises entre 10 et 20 m²/g [15, 46, 47] sont obtenus. Différentes variantes à ce mode de synthèse permettent d'augmenter considérablement la surface spécifique. Ainsi, l'ajout d'un additif (NH₄NO₃) permet une augmentation conséquente de la surface spécifique, qui peut atteindre presque 50 m²/g (Imai et al [48]).

f. Hydrolyse par flamme

Cette méthode est basée sur la nébulisation de la solution aqueuse des précurseurs (préférentiellement des nitrates ou des acétates) [49]. En modifiant certains paramètres comme la température de flamme au niveau du nébuliseur, le temps de séjour à haute température, la concentration et le débit de la solution, il est possible de moduler les propriétés des pérovskites [49 – 51]. Les domaines cristallins obtenus par cette méthode sont de tailles comprises entre 20 et 60 nm, et les particules élémentaires forment des agglomérats de taille comprise entre 100 nm et 500 nm. Les surfaces spécifiques sont relativement élevées, et peuvent atteindre 30 m²/g.

g. Explosion – Combustion

Cette méthode utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de la pérovskite [18], comme l'urée, le nitrate d'ammonium ou la glycine. Après séchage et calcination à 500°C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m²/g. Les propriétés physiques des composés ont été comparées à celles de solides de compositions similaires obtenus par d'autres méthodes (céramique, coprécipitation et séchage à froid). Seule la méthode de séchage à froid permet d'obtenir des surfaces spécifiques comparables. Selon le rapport combustible / précurseur, des surfaces spécifiques pouvant atteindre 20 m²/g [52 – 55] peuvent être obtenues. L'ajout d'un sel, NaCl, KCl... permet de diminuer aussi bien la taille des agglomérats formés lors de la combustion que la taille moyenne des cristallites obtenues [56]. Les cristaux obtenus présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm, et des surfaces spécifiques élevées.

1.3. Propriétés redox des oxydes mixtes de type pérovskite

1.3.1. Réductibilité

L'activité catalytique pour les réactions d'oxydation des pérovskites est directement liée aux propriétés de réduction et d'adsorption d'oxygène des pérovskites. Il a été observé sur une série LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaNiO_3 , LaCoO_3 et LaMnO_3 , sont également les plus actives pour les réactions d'oxydation, contrairement aux moins réductibles d'entre elles, tel que LaCrO_3 , présentent une très faible activité [57]. Seul le métal de transition en position B réduit à des températures modérées ($< 800^\circ\text{C}$), la réduction de la terre rare s'effectuant à une température supérieure à 1000°C . Le mécanisme de réduction de la pérovskite s'effectue en plusieurs étapes.

Des essais menés sur un solide de formule LaCoO_3 en réduction en température programmée (TPR) montre que le cobalt n'est pas immédiatement réduit à son état métallique (Crespin et Hall [58]), et que deux étapes de réduction sont observées. La première étape de réduction à une température avoisinant de 387°C , est attribuée à la réduction du cobalt trivalent en cobalt divalent, ce qui correspond à une réduction de $1\text{ e}^-/\text{mol}$ de la pérovskite. La deuxième étape de réduction, se déroulant à une température d'environ 527°C , correspond à la réduction complète du cobalt divalent en cobalt métallique. Ce mécanisme a été confirmé plus tard pour des cobaltites de différentes terres rares (Pr, Nd, Sm, Gd) même si les températures auxquelles les réductions se produisent varient légèrement (Crespin et Hall [58] ; Lago et al [59]). Ces étapes sont réversibles tant que le cobalt reste bien dispersé dans la structure (Fierro et al [60]; Lago et al [59]). D'autres paramètres comme la température de calcination ont un effet sur la réductibilité. Irusta et al [61] ont ainsi montré que les pics de réduction sont déplacés vers les hautes températures lorsque la température de calcination augmente, attribuant ce phénomène au grossissement des particules et à une augmentation de la résistance diffusionnelle. Cette même équipe a mesuré l'effet de la substitution partielle du lanthane (La^{3+}) par du strontium (Sr^{2+}). La différence de valence semble induire un déséquilibre de la distribution de charges au sein du réseau de la pérovskite en provoquant d'après les auteurs l'apparition de (Co^{4+}) et de lacunes cationiques permettant de compenser la diminution de charge du cation A lors de l'introduction de Sr^{2+} [61]. Cette diminution de la cristallinité a pour effet de faciliter la mobilité de l'oxygène dans le réseau, ce qui améliore la réductibilité. Futai et al [62] quant à eux observent une diminution des températures de réduction avec la diminution de l'énergie de la liaison métal – oxygène.

Un mécanisme de réduction similaire a été proposé pour LaNiO_3 (Fierro et al [63]; Ling et al [64]; Crespín et al [65]; Guo et al [66]). Kuras et al [67] ont cependant rapporté une réduction en deux étapes distinctes, à des températures inférieures à celles mesurées pour LaCoO_3 . La première étape s'effectue à des températures comprises entre 152°C et 402°C , et correspond à la réduction de $\text{Ni}(3+)$ en $\text{Ni}(2+)$ pour former La_2NiO_4 ou $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, qui sont des intermédiaires stables. La deuxième étape correspond à la réduction de $\text{Ni}(2+)$ en $\text{Ni}(0)$, et se déroule à une température d'environ 600°C .

D'après Fierro et al, les produits de la réduction peuvent être complètement réoxydés si l'échantillon n'est pas fritté, c'est-à-dire que les produits de la réduction restent divisés. La réoxydation peut être complète par l'augmentation de la température d'oxydation.

La substitution du cation A par un autre cation d'une valence inférieure peut influencer significativement la réductibilité de la pérovskite, Goldwasser et al [68] ont observé que la substitution de $\text{La}(3+)$ par $\text{Ca}(2+)$ diminue la stabilité de la structure pérovskite, et augmente la mobilité de l'oxygène de la structure, d'où une réduction plus facile du solide. Le même résultat a été obtenu par Falcon et al [69] sur l'effet de la substitution de $\text{La}(3+)$ par $\text{Sr}(2+)$ qui entraîne une augmentation de la concentration en $\text{Ni}(4+)$, et par conséquent une réduction plus aisée du solide.

Le cas de la pérovskite LaMnO_3 est totalement différent, même si le mécanisme de réduction présente également deux étapes. Cet oxyde présente une sur-stœchiométrie en oxygène originaire de la présence d'ion Mn^{4+} (Tofield et Scott [10]). Ces derniers ont obtenu une stœchiométrie en oxygène, mesurée par titrage redox de l'espèce Mn^{4+} , de 3.12. Van Roosmalen et al [70] et Porta et al [71] ont quant à eux rapportés des stœchiométries en oxygène de 3.15 et 3.17 respectivement. Plusieurs auteurs ont rapporté que le premier pic observé sur les profils TPR correspond à la réduction du Mn(IV) en Mn(III) permettant ainsi l'obtention d'un composé LaMnO_3 stœchiométrique (Vogel et al [12]). Le second pic observé au-delà de 400°C est quant à lui le résultat de la réduction du Mn(III) en Mn(II) . C'est à partir de cette température que les oxydes MnO et La_2O_3 apparaissent (Ponce et al [72]). Comme dans le cas des cobaltites, la substitution du lanthane par des ions de valences différentes entraîne une modification du degré de réduction. Ce phénomène est clairement observé avec le strontium (Nitadori et al [73]) et le cérium (Ponce et al [72]).

Dans le cas de LaFeO_3 , une réduction de l'oxyde de fer jusqu'au fer métallique peut être observée (Wachowski et al [74]; Tejuca et al [16]). La réduction mesurée par les auteurs correspond à plus de $3 e^-$ par atome de fer. La pérovskite présente donc un excès en oxygène, dû à la présence d'une partie de fer à la valence $4+$ dans la structure avant réduction.

Ces résultats diffèrent des résultats présentés par Ciambelli et al [75,76] sur AFeO_3 , $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ et $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, composés pour lesquels seule une réduction partielle du fer a été observée. D'après les auteurs, la réduction s'effectue de $\text{Fe}(4+)$ à $\text{Fe}(3+)$, puis seulement une partie de $\text{Fe}(3+)$ serait ensuite réduite en $\text{Fe}(2+)$. Des modifications importantes de la réductibilité du fer sont donc observées avec différentes terres rares et les substitutions partielles du fer. Tout comme Ciambelli et al [75, 76], Marti et al [77] ont également observé une réduction incomplète du fer dans AFeO_3 ($A = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) jusqu'à des températures de réduction de l'ordre de 1000°C . Ceci montre clairement une stabilité élevée du Fe dans la structure pérovskite.

1.3.2. Echange isotopique d'oxygène

La réaction d'échange isotopique consiste à suivre la vitesse d'activation d'une molécule d'oxygène $^{18}\text{O}_2$ à la surface d'un oxyde. Plusieurs mécanismes réactionnels sont à différencier [78 – 80]. Le premier, que l'on nomme habituellement échange homogène ou équilibrage, consiste en l'étude de la modification des concentrations en isotope d'oxygène dans la phase gaz, sans participation des atomes d'oxygène du solide. Ainsi, les fractions en ^{18}O et ^{16}O restent constantes en fonction du temps. Il y a donc adsorption lors de cette réaction, suivie d'un échange d'isotopes entre deux molécules adsorbées, puis désorption. L'activité pour cette réaction débute aux faibles températures et semble reliée à la concentration en lacunes à la surface des oxydes. Le deuxième mécanisme est l'hétéroéchange. Dans ce cas, l'oxygène du catalyseur participe à la réaction [79].

Une molécule adsorbée peut échanger un atome d'oxygène avec un atome du solide, c'est un échange simple. Dans ce cas, il y a formation d'un complexe triatomique qui se dissocie, entraînant la désorption d'une molécule d' O_2 échangée [80]. Une molécule adsorbée peut, sur certains oxydes, échanger deux atomes d'oxygène simultanément, on parle alors d'échange complexe ou multiple (cas de l'oxyde de cérium, [81]). Dans ce cas, un complexe à quatre atomes peut se former mais il semble plus probable qu'il y ait adsorption dissociative avec incorporation des atomes des molécules adsorbées dans le réseau par transfert d'électrons [80].

Les vitesses d'équilibrage ou d'échange mesurées décrivent donc avec précision la mobilité des oxygènes de surface et du réseau des oxydes. Ainsi, d'excellentes corrélations entre ces vitesses et la réactivité en oxydation de certaines formulations ont été rapportées [82]. Ce n'est cependant pas toujours le cas, et dans certains cas les oxydes présentent des mobilités d'oxygène élevées mais des activités catalytiques faibles [83].

1.4. Domaines d'applications des pérovskites

Les pérovskites ont été largement étudiées durant ces dernières années, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Certains systèmes représentent une classe importante de matériaux céramiques du fait de leurs propriétés électroniques (di-, ferro-, piezo- ou pyro- électriques). Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [16, 84].

Par exemple, les poudres fines de pérovskite à base de nickel et / ou à base de cobalt ont un grand potentiel comme électrocatalyseur dans les piles alcalines [85], ou comme membranes perméables à l'oxygène [86]. Dans le domaine de catalyse hétérogène, qui est au centre de ce travail, les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation, notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [72, 87 – 89], ou bien le reformage à sec du méthane [66, 90], l'oxydation du méthanol [91], mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [92]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NO_x [93 – 95] ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COVs) [96]. Elles peuvent également être utilisées dans des réactions d'hydrogénation d'alcènes [97] ou d'hydrogénolyse d'alcanes [98]. Du fait de leurs propriétés en dépollution [99, 100], et plus généralement pour les réactions d'oxydation, certaines formulations ont été proposées comme remplaçant des catalyseurs à base de métaux nobles supportés [101].

L'étude des réactions d'oxydation sur ces solides a permis d'identifier différents mécanismes possibles, dépendamment de la molécule à oxyder. Ainsi, Voorhoeve et al [102] ont défini les termes de réaction suprafaciale et intrafaciale. Pour les réactions suprafaciales, cas par exemple la réaction d'oxydation de CO à basse température, le mécanisme d'oxydation procéderait entre la molécule à oxyder et de l'oxygène adsorbé en surface. Pour les réactions intrafaciales, comme dans la réaction de combustion du méthane à haute température, l'oxygène réactif serait de l'oxygène du réseau de la pérovskite.

Ainsi, la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin devient un paramètre déterminant l'activité catalytique du solide [73].

1.5. Activité Catalytique

1.5.1. Valorisation de gaz naturel

1.5.1.1. Généralités

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constantes progressions et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar. Quant à la production, elle est essentiellement réalisée par la Russie et les Etats-Unis qui totalisent 42% de la production mondiale. D'après l'agence internationale de l'énergie (AIE), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1%/an d'ici 2030. De plus, la part du gaz dans la production d'énergie devrait doubler en Europe d'ici 2020, compensant en partie la fermeture d'un certain nombre de centrales nucléaires. Il est intéressant de noter que c'est le secteur de l'électricité qui entraîne la progression de la demande, il est en effet possible de convertir l'énergie thermique provenant de la combustion du gaz naturel en énergie électrique. Le gaz est préféré à d'autres sources d'énergie pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ/m), il brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

La difficulté de transport du gaz naturel représente cependant un frein au développement de sa commercialisation internationale. Il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé ou par méthanier après liquéfaction. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Le transport par méthanier nécessite la liquéfaction du gaz naturel qui est transporté sous la forme liquide à la pression atmosphérique aux environs de -160°C. Cette solution est préférée pour de grandes distances.

Une autre solution, consiste à convertir le gaz naturel par voie chimique en un produit liquide dans les conditions ambiantes, tel que le méthanol ou l'essence [103].

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone CO_2 ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation. Notons que le procédé de désulfuration est une étape plus facile pour le gaz naturel que pour le pétrole, ce qui permet d'obtenir de manière efficace des teneurs résiduelles en soufre extrêmement faibles. On trouve également en proportions variables des hydrocarbures légers contenant entre 2 et 4 atomes de carbone. Ainsi, parler de « valorisation du gaz naturel » revient souvent à parler de « valorisation du méthane ».

Le méthane est difficilement converti d'une manière directe. Rappelons d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser (104 kcal/mol à 298 K). La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. C'est le cas du brevet de Benson relatif à la formation d'hydrocarbures saturés et insaturés à partir d'une flamme CH_4/Cl_2 [104] ou encore la pyrolyse du méthane à haute température en présence d'hydrogène pour la formation de composés C_2 , de benzène et d'hydrogène ainsi que du procédé Gaz de France pour la formation d'acétylène à partir de méthane dans une flamme H_2/O_2 [105, 106].

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) dont les différents procédés sont résumés dans le Tableau 1 [107]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane, ainsi que par décomposition du méthanol [108, 109]. Le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé à l'échelle industrielle, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse, est le vaporeformage du méthane [110].

Tableau 1. Différents procédés de valorisation du méthane en gaz de synthèse.

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}(\text{kJ/mol})$	Application industrielle
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	206	Production de gaz de synthèse
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (2)	247	Production de gaz de synthèse
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)	-36	Production de gaz de synthèse
Reformage autotherme	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	-520	Production de H_2O , CO de gaz de synthèse de H_2 et de CO_2
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (5)	206	
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (6)	-41	

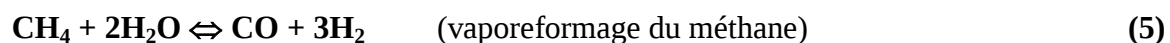
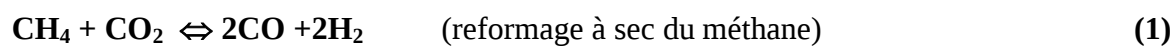
1.5.1.2. Les applications de gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$)

Le méthane est d'abord converti en gaz de synthèse (monoxyde de carbone et hydrogène) lequel est transformé en de nombreux produits: méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. La synthèse des hydrocarbures, à partir du gaz de synthèse, est connue depuis 1902 lorsque Sabatier et Senderens [111] obtiennent du méthane sur des catalyseurs à base de cobalt et de nickel.

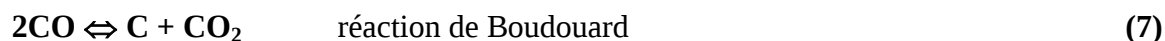
Cependant, ce sont les travaux de Franz Fischer et Hans Tropsch, à partir de 1923 [112, 113], qui ont donné une grande importance à cette réaction qui portera par la suite leurs noms. Cette réaction consiste à hydrogéner le monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, cobalt ou nickel, à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 180 et 250°C. Les produits formés sont un mélange complexe d'hydrocarbures linéaires et ramifiés dont les principaux sont des paraffines ou des oléfines. Les applications industrielles de cette réaction sont très nombreuses [113, 114], elles ont débuté en Allemagne en 1938.

1.5.1.3. Reformage à sec du méthane

Cette réaction (Tableau 1, équation (2)) est endothermique ($\Delta H^{25^\circ\text{C}} = +247 \text{ kJ/mol}$). Le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorisée, se situe au-dessus de 640°C ($\Delta G^{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$). Cette réaction présente, d'un point de vue écologique, un grand intérêt car elle consomme deux gaz (CH_4 et CO_2) à effet de serre. La composition du gaz de synthèse, obtenue via ce procédé, correspond à un rapport H_2/CO égal à 1. Cette composition est privilégiée dans des procédés tels que les réactions de carbonylation [115, 116]. Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour le développement de cette réaction [117, 118], mais jusqu'à présent, le développement industriel n'est toujours pas atteint. Cette réaction peut être accompagnée de certaines réactions secondaires:



Cependant, le problème majeur de la réaction de reformage à sec est la désactivation du catalyseur. Cette désactivation a pour origine : la formation de coke à la surface active et / ou la transformation structurelle des sites actifs (frittage, recombinaison des composés actifs à haute température ($>800^\circ\text{C}$)). Les principales réactions mises en jeu dans la formation de coke, lors du reformage du méthane sont: la décomposition du méthane, la réaction de Boudouard et la réaction de production de l'eau:



Actuellement, les catalyseurs les plus utilisés sont à base du nickel (Ni^0). Ce métal présente l'avantage d'être très actif pour cette réaction, et possède des propriétés redox intéressantes. Le nickel est largement disponible dans la nature et donc peu onéreux.

Cependant, le nickel présente comme inconvénient le frittage dès les températures intermédiaires, et favorise la formation de coke à haute température [119 – 121]. Parmi les catalyseurs efficaces, ceux contenant des métaux nobles tels que Ru, Rh, Pt et Ir. Ils tiennent une place particulièrement importante. Ces espèces actives sont plus résistantes à la formation de coke [122, 123]. L'inconvénient majeur de ces métaux est leur coût prohibitif et en constante augmentation. C'est pourquoi de nombreuses études s'intéressent au nickel qui présente une bonne activité catalytique et qui peut être jusqu'à 200 fois moins cher que certains métaux nobles. Il a été rapporté que l'incorporation d'un oxyde alcalin, alcalino-terreux et lanthanides, ainsi que l'utilisation de particules métalliques bien dispersées peut réduire le phénomène de désactivation. Par conséquent, ils permettent d'atteindre des stabilités catalytiques améliorées [124, 125].

1.5.2. Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs supportés

1.5.2.1. Nature des catalyseurs usuels

Les catalyseurs les plus utilisés pour la réaction de reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique, déposé sur un support réfractaire stable. Sous les conditions opératoires ils sont souvent résistants à des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000°C).

Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [126 – 128]. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis à vis de la réaction de reformage. De même pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé.

1.5.2.2. Nature du métal

Les catalyseurs utilisés en reformage du méthane sont à base de métaux nobles: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir [129 - 131] ou de métaux de transition: Ni, Fe, Co [110, 132 – 134]. Ces métaux sont actifs et sélectifs pour l'activation et la transformation du méthane. Par exemple, sur le catalyseur Ru/ γ -Al₂O₃ travaillant à la température de 777°C et à la pression atmosphérique, la réaction $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ($\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2$) conduit à une conversion du méthane de 94% et à des sélectivités en hydrogène et en monoxyde de carbone respectivement de 99 et 97%. De même, sur les catalyseurs supportés à base de métaux de transition, en particulier Ni, des résultats très satisfaisants en reformage du méthane ont été obtenus.

1.5.2.3. Influence du support

Pour les catalyseurs supportés, le choix du support est aussi important que celui du métal. Il présente de nombreux avantages. Il facilite la formation de faibles particules métalliques et il permet une meilleure dispersion de la phase active. Par conséquent, il offre une densité élevée des sites actifs. Le support doit satisfaire certain critère telle que la stabilité thermique. Cette dernière est indispensable pour supporter les conditions souvent sévères utilisées dans les procédés catalytiques. Il n'est pas nécessairement inerte, il existe des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [135].

Des travaux sur le platine ont permis de montrer la supériorité de la zircone ZrO_2 par rapport à TiO_2 et à Al_2O_3 dans le reformage du méthane par CO_2 (RMC) [136]. Pour le rhodium supporté, les classements suivants par ordre décroissant d'activité, ont été mesurés en reformage à sec :

$\text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$.

Par ailleurs, une étude d'une série de catalyseurs à base du nickel dans le reformage à sec du méthane [137] a donné l'ordre suivant des activités du nickel selon le support utilisé:

$\text{TiO}_2 > \text{C} > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$.

Dans le cas du nickel, sensible à la formation de carbone, il a été montré que le choix du support est important, ce dernier peut limiter la formation de coke et prolonger la durée de vie du catalyseur [138 – 140].

Une autre étude sur le reformage à sec du méthane sur les catalyseurs à base du nickel supporté a été menée par Swaan et al [132]. Ils obtiennent le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé:

$\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$.

Bradford et Vannice [141] ont rapporté que le catalyseur Ni/SiO_2 , qui présente une grande surface spécifique, présente également une activité spécifique en conversion du CH_4 (turnover frequency) largement supérieure à celle obtenue sur Ni/MgO .

Wang et al [142] ont étudié la réaction de reformage à sec du méthane sur une série de catalyseurs à base de Ni déposé sur différents supports, ils ont étudié l'effet de mode de synthèse (précipitation (p) et coprécipitation (c)), l'effet de la forme allotropique (alpha (α) et gamma (γ)) et de la porosité du support (gel (g) et poudre (p)). Ils ont établi un ordre décroissant de conversion du CH_4 et du CO_2 sur ces supports:

$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim \text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{g}) > \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim \text{Ni}/\text{MgO}(\text{c}) > \text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{p}) > \text{Ni}/\text{MgO}(\text{p})$.

Parmi ces catalyseurs, ceux à base de $\text{MgO}(\text{c})$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont les plus actifs et les plus stables.

Tsipouriari et al [119] ont également suivi la cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane sur $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Ils ont constaté que ce catalyseur présente une énergie d'activation apparente de 13,2 kcal/mol. Cette valeur est largement inférieure à celles obtenues sur les catalyseurs à base de métaux nobles pour lesquels les énergies d'activations varient entre 20 et 30 kcal/mol.

De nombreuses études ont été effectuées sur les catalyseurs à base du nickel supporté pour la réaction de reformage à sec du méthane. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible de citer la totalité des travaux, et nous nous contenterons dans ce travail de citer certains travaux de référence. Pour terminer sur ce point, il est important de noter que le support peut avoir un double rôle : celui d'agent dispersant, mais également celui de promoteur dans le cas où les interactions avec le métal améliorent l'activité du catalyseur.

Ainsi, l'effet promoteur de La_2O_3 , CeO_2 , MgO et CaO sur le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été démontré en RMC [143].

Cependant, les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés, et en particulier à base de Ni, sont la formation de coke à la surface active et / ou la transformation structurelle des sites actifs (le frittage). Ce qui empoisonne la surface du catalyseur et entraîne une perte de l'activité. Néanmoins, il a été montré [129] qu'une bonne dispersion de la phase métallique (faible taille de particule) sur un support peut réduire la formation de coke, mais la difficulté se trouve dans la synthèse de chaque catalyseur. La méthode classique de préparation de catalyseurs supportés qui consiste en l'imprégnation d'un support par une solution aqueuse d'un précurseur du nickel ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion de la phase active comme étant des nanoparticules métalliques.

Dans ce contexte, plusieurs études ont été effectuées afin de synthétiser des catalyseurs dont l'oxyde métallique est bien inséré dans une structure bien définie. Par conséquent, une dispersion élevée de la phase active et une faible taille de particule métallique sont obtenues (Shiozaki et al [144]). Ikkour et al [145] ont utilisé des catalyseurs type hexaaluminates $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\sigma}$ dans le reformage à sec du méthane pour former le gaz de synthèse, une bonne dispersion du nickel métallique est obtenue durant la réaction ce qui permet d'obtenir des activités et stabilités élevées notamment sur le catalyseur $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\sigma}$.

1.5.3. Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de type pérovskite

L'utilisation des précurseurs oxydes mixtes de types pérovskite, ABO_3 , dans la réaction de reformage à sec du méthane, peut résoudre les problèmes de cokage cités précédemment. Ces pérovskites sont non seulement stables, mais les propriétés réductibles du cation B, permettent d'obtenir, après réduction des particules métalliques bien dispersées et stables thermiquement [7, 146, 147]. Des études antérieures sur les pérovskites CaRuO_3 [148], LaCoO_3 [58] et LaNiO_3 [149] montrent que par un traitement réducteur, les métaux réduits (Ru, Co, Ni) restent dispersés sur une matrice composée de l'oxyde en position A. De même, il a été établi qu'une combinaison adéquate métal-support affecte fortement non seulement la résistance au cokage, mais aussi l'activité catalytique de ces systèmes. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Zhang et Verykios [121] et Eldöhelyi et al [150] sur les catalyseurs à base de métaux nobles Rh et Pd déposés sur différents supports.

Wu et al [151] ont testé une série de pérovskite LaBO_3 (B = Co, Ni, Fe et Cr) pour la réaction de reformage à sec du méthane à 1073 K. Ils ont établi l'ordre d'activité suivant : **$\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$** . Des sélectivités élevées sont obtenues sur LaCoO_3 . Ce résultat est interprété par les propriétés réductrices du cobalt et du nickel initialement à la valence 3+ dans la structure de LaCoO_3 et LaNiO_3 . Après réduction, de faibles particules métalliques, Co^0 et Ni^0 déposées sur La_2O_3 sont obtenues. Par conséquent, la phase métallique est considérée comme étant le site actif.

Batiot-Dupeyrat et al [152] ont également contribué au développement de l'utilisation de catalyseur pérovskite LaNiO_3 pour la réaction de reformage à sec du méthane. Ce dernier présente de bonnes performances catalytiques. Les meilleures performances sont cependant obtenues sans le prétraitement réducteur avant test, et quand le mélange réactionnel est introduit à la température ambiante sur le catalyseur.

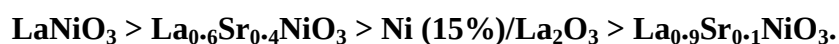
Des conversions en CH_4 et en CO_2 sont de 90 et 87% respectivement avec un rapport H_2/CO égal à 1. L'activité catalytique reste stable pendant plus de 100 h. Ces performances peuvent être attribuées à la bonne dispersion des particules du nickel obtenue lors de la réduction par les réactifs. Sous ces conditions la pérovskite est complètement détruite en Ni° et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Des particules du nickel de tailles moyennes de 20 nm sont obtenues. Il est observé que l'étape de réduction avant réaction entraîne la formation de particules du nickel de taille plus élevée, de l'ordre de (27 - 35 nm). Ce frittage des particules, non observé sans étape préliminaire de réduction, favorise la réaction de gaz inverse à l'eau (WGSR), ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique pour la réaction de reformage. La même équipe [153] a également montré que d'autres structures comme La_2NiO_4 sont très actifs en reformage à sec du méthane. Une activité supérieure à celle obtenue sur la pérovskite est mesurée sur La_2NiO_4 après réduction sous hydrogène à 700°C . Des conversions en CH_4 et en CO_2 de 80 et 90%, respectivement, sont enregistrées. Aucune formation de carbone n'est observée sur ces catalyseurs. Par conséquent, ces catalyseurs sont stables en réaction. La réduction de La_2NiO_4 permet la formation de particules du nickel de l'ordre (7 nm), plus petites que celles obtenues par réduction de LaNiO_3 (15 nm). La présence de particules de faibles tailles est à l'origine de l'activité élevée de ce catalyseur. Par contre, l'utilisation de la pérovskite La_2NiO_4 sans le prétraitement réducteur avant réaction entraîne la formation d'un dépôt de carbone très important lors de la décomposition du méthane.

Le catalyseur pérovskite LaNiO_3 est donc très actif en reformage à sec du méthane, mais il subit une légère désactivation avec le temps sous flux du mélange réactionnel. Néanmoins, la substitution partielle de cation A et/ou B par un cation de valence différente, provoque des modifications de l'activité catalytique due à l'état d'oxydation inusuel du cation B et la formation des défauts de structure, qui sont responsable non seulement de l'activité catalytique, mais aussi de la mobilité de l'oxygène du réseau [154]. Parmi les pérovskites substituées par Sr^{2+} , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ présentent une activité élevée, par contre une formation de coke à la surface est observée. Initialement, l'activité catalytique augmente en fonction de temps puis atteint un régime stationnaire. L'augmentation de l'activité est attribuée à la transformation de la pérovskite en $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et SrCO_3 avec une bonne dispersion des particules métalliques du nickel lors de la réduction par H_2 durant la réaction. L'activité catalytique des catalyseurs pérovskites substituées par Sr probablement dû à la présence de doubles sites: l'adsorption de CO_2 sur La_2O_3 et l'activation de CH_4 sur Ni° [155].

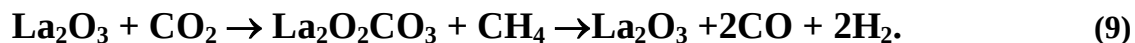
Dans ce contexte, Lima et al [156] se sont intéressés à tester une série d'oxydes mixtes $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.4$ et 0.7) dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ils ont montré que la substitution partielle de La par Ce conduit à une augmentation de l'activité catalytique et une diminution de la formation de coke à la surface du catalyseur. A des teneurs élevées en Ce^{4+} ($x = 0.70$), la phase majoritaire à base du nickel observée est NiO , celle ci développe de large particule de Ni^0 après son activation sous H_2 et donc une faible activité est obtenue sur ce système contrairement au catalyseur qui contient une faible teneur en cérium ($x = 0.05$). Le catalyseur $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ est le plus actif, et cette activité peut être expliquée par la formation d'une structure pérovskite majoritaire, offrant une bonne dispersion du nickel métallique. Seulement de faibles teneurs de cérium peuvent s'insérer dans la structure pérovskite à cause de sa faible solubilité. L'augmentation de l'activité catalytique et le faible dépôt de carbone sont observés tant que le cérium incorpore la structure.

Goldwasser et al [68] ont également suivi l'effet de la substitution partielle et/ou totale de $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ par le calcium, le samarium et le neodymium $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ca}, \text{Sm}, \text{Nd}$) afin d'avoir des nanoparticules bimétalliques de $\text{Ru}(\text{Ni})$ bien dispersées sur un support stable. La substitution de La^{3+} par des cations de faibles rayons ioniques ($\text{Ca}, \text{Nd}, \text{Sm}$) diminue la stabilité des pérovskites. Cependant sous les conditions optimales de réaction ($T_r = 800^\circ\text{C}$, $T_{\text{red}} = 700^\circ\text{C}/8\text{h}$), tous les catalyseurs présentent une conversion élevée et une bonne sélectivité en CO . Parmi cette série Ca-La, les catalyseurs $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ sont les plus actifs et les plus sélectifs en CO . Il est intéressant de noter que ces deux catalyseurs présentent des surfaces spécifiques élevées. La substitution du lanthane par le calcium et le samarium entraîne une augmentation de la surface spécifique des pérovskites de 3 à $9 \text{ m}^2/\text{g}$. Aucun changement n'est cependant observé pour les pérovskites à base de neodymium.

L'effet de la substitution du lanthane par strontium dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ a été étudié par Valderrama [157]. Dans le but de comprendre le comportement catalytique de ces systèmes, la réaction a été effectuée par la technique de pulse. Ils ont observé que LaNiO_3 réduit à 700°C présente des conversions en CH_4 et en CO_2 de 95 et 75% respectivement. Ce catalyseur reste stable pendant 10 h. L'activité catalytique dépend de la quantité de strontium, et l'ordre d'activité suivant est proposé:



Le catalyseur $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ présente des conversions en CH_4 et en CO_2 de 85 et 71% respectivement pendant 20 h. Les espèces responsables de cette activité sont : SrCO_3 , La_2O_3 et Ni, ainsi que la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, qui est un intermédiaire important dans la réaction de reformage. Elle permet l'oxydation du méthane et la régénération de La_2O_3 suivant cette réaction:



L'activité est due à l'absence de formation de carbone. Supposant que le cation Ni^{3+} est initialement bien dispersé dans le réseau cristallin de la pérovskite, et qu'après réduction, une bonne dispersion de la phase métallique est obtenue sur une matrice $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$, le dépôt de coke sur le site actif est défavorisée.

1.5.3.1. Mécanisme réactionnel

La première étude de la cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane a été publiée par Bodrov et Appel'baum en 1967 [158], en utilisant le nickel comme catalyseur. Ils ont supposé que le méthane ne réagit pas directement avec le dioxyde de carbone. Depuis, plusieurs auteurs ont proposé différents mécanismes [122, 159, 160], mais peu de travaux ont rapporté les réactions cinétiques. Pour établir le mécanisme réactionnel de reformage à sec du méthane, plusieurs techniques ont été mises en œuvre.

Les principales observations sont :

Une forte interaction entre CO_2 et La_2O_3 entraîne la formation de l'espèce stable $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Cette espèce carbonée a été observée par DRX pendant et après réaction. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ joue un rôle central dans le reformage à sec du méthane sur $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ [152, 161, 162].

Une certaine fraction de Ni^0 est visible par XPS après réaction. Cela implique que cette fraction n'est pas couverte de carbone après réaction. L'analyse par ATG n'a détecté aucun dépôt de carbone. Une stabilité du catalyseur est observée pendant 100 h, cependant aucune formation de carbone graphite n'a été enregistrée à la surface de Ni.

Il a été montré que la vitesse de dissociation de CO_2 sur Ni n'est pas significative par rapport à celle de CH_4 [108]. Par conséquent, le carbone déposé sur le Ni provient principalement du CH_4 .

L'espèce active carbonée présente à la surface du catalyseur est constituée exclusivement de carbone et non pas des espèces de type CH_x ($x > 0$). Récemment, certaines études ont proposé une décomposition irréversible de CH_4 dans une succession d'étapes élémentaires pour former les atomes de carbone et d'hydrogène chimisorbés. Cette étape est considérée comme une étape lente de la réaction [109, 163].

A partir de ces observations et les résultats rapportés dans la littérature [164] un mécanisme a été proposé pour le reformage à sec du méthane:



Dont S_1 est le site actif qui est constitué du nickel métallique et S_2 est le site actif qui est le support La_2O_3 .

La réaction (10) correspond à l'adsorption du méthane sur les sites métalliques Ni° (S_1) qui conduit au craquage du méthane pour produire le carbone déposé et l'hydrogène.

La réaction (11) de craquage du méthane est une réaction lente, l'étape d'adsorption du méthane est à l'équilibre. Simultanément, le CO_2 réagit avec La_2O_3 (S_2) pour former l'espèce oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ représentée comme $\text{S}_2\text{-CO}_2$ dans la réaction (12). Cette étape est une étape rapide. Finalement, l'espèce $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ réagit avec le carbone formé par la décomposition du méthane sur les cristallites du nickel à l'interface métal-support pour libérer le CO et au même temps régénérer la surface métallique active, réaction (13).

En conclusion, les pérovskites présentent des propriétés catalytiques intéressantes dans les réactions d'oxydations notamment pour le reformage à sec du méthane. Elles ont été proposées comme remplaçants des catalyseurs métalliques. Un des inconvénients de ces solides est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement 15 - 20 m^2/g . Cette faible surface spécifique est principalement liée à la température de calcination élevée, nécessaire à la cristallisation de la phase mixte, et donc à une taille de domaine cristallin élevée lorsque ces solides sont synthétisés par des méthodes conventionnelles (voie céramique ou coprécipitation, complexation...).

Afin d'améliorer les propriétés catalytiques de ces solides, de nouveaux modes de synthèse ont été développés dans l'objectif de réduire les tailles de cristallite, et donc d'augmenter les surfaces spécifiques. Néanmoins, ces tailles restent supérieures à 15 nm.

L'approche proposée dans notre travail consiste à stabiliser des nanoparticules de taille restreinte (< 10 nm, et préférentiellement < 5 nm) sur une surface inerte. En réduisant la taille de particule, une augmentation de la surface active de la pérovskite est attendue, ce qui devrait en toute logique permettre d'augmenter l'activité de ces solides en réaction d'oxydation du méthane. De plus, la réductibilité du métal de transition dans la pérovskite influence l'activité catalytique de celle-ci. Il a été montré que la mobilité de l'oxygène est fortement influencée par la morphologie du solide et en particulier par la taille du domaine cristallin. L'une des voies les plus appropriées pour résoudre ce problème est la synthèse des pérovskites à partir d'une méthode originale d'autocombustion, par cristallisation in situ dans un support mésoporeux d'une porosité contrôlée comme la silice type SBA-15. Cette étude sera détaillée dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] V.M. Goldschmidt, Akad. Oslo J. Mat. Nat, 2 (1926) 7.
- [2] C.P. Khattak, F.F.Y. Wang in Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth, (K.A.Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ, Amsterdam, (1979) 525.
- [3] L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, Appl Catal. B, 7 (1996) 269.
- [4] M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A, 245 (2003) 231.
- [5] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, Appl. Catal. B, 43 (2003) 397.
- [6] M. Marezio, P.D. Dernier, Mat. Res. Bull, 6 (1971) 23.
- [7] J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds), Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York, (1992).
- [8] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, Indian J. Chem. Sect, 23 (1984) 265.
- [9] D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci, 15 (1985) 329.
- [10]: B.C. Tofield, W.R. Scott, J. Solid State Chem, 10 (1974) 183.
- [11]: R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, P.K. Gallagher, J. Solid State Chem, 14 (1975) 395.
- [12] E.M. Vogel, D.W.Jr. Johnson, P.K. Gallagher, J. Am. Ceram Soc, 60 (1977) 31.
- [13] H. Taguchi, A. Sugita, M. Nagao, K. Tabata, J. Solid State Chem, 119 (1995) 164.
- [14] R. J Bell, G. J. Millar, J. Drenman, Sol. St. Ion, 131 (2000) 211.
- [15] T. Twu, P.K. Gallagher, L.G. Tejuca, J. L. G. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York, (1993).

- [16] L. G. Tejuca, J.L.G. Fierro, *Adv. Catal*, 36 (1989) 237.
- [17] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazo, *Chem. Lett*, (1985) 1743.
- [18] L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol*, 29 (1986) 303.
- [19] M. Panneerselvam, K. J. Rao, *J. Mater. Chem*, 13 (2003) 596.
- [20] N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, *Mater. Lett*, 62 (2008) 4446.
- [21] Ding, J.; Lü, X.; Shu, H.; Xie, J.; Zhang, H. *Mater. Sci. Eng. B*, 171 (2010) 31
- [22] Y. Zhu, Y. Sun, X. Niu, F. Yuan, H. Fu, *Catal. Lett*, 135 (2010) 152.
- [23] C. Fu, W. Cai, L. Zhou, H. Chen, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci*, 255 (2009) 9444.
- [24] B. S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A*, 378 (2010) 69.
- [25] J. Wang, X. Junmin, W. Dongmei, N. Weibeng. *Sol. St. Ion*, 124 (1999) 271.
- [26] Q. Zhang, F. Saito, *J. All. Comp*, 297 (2000) 99.
- [27] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Appl. Catal.A*, 209 (2001) 345.
- [28] X. Junmin, J. Wang, T. Weisang, *J. All. Comp*, 308 (2000) 139.
- [29] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B*, 37 (2002) 175.
- [30] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal*, 26 (1986) 265.
- [31] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, *J. Mater. Sci*, 22 (1987) 1882.
- [32] H. -M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Catal.*, 121 (1990) 432.
- [33] H. J. Gysling, J. R. Monnier, G. Apai, *J. Catal*, 103 (1987) 407.
- [34] P. K. Gallagher, D. W. Jr. Johnson, F. Schrey, *Mater. Res. Bull*, 9 (1974) 1345.
- [35] D. W. Jr. Johnson, P. K. Gallagher, F. Schrey, W. W. Rhodes, *Ceramic Bull*, 55 (1976) 520.

- [36] P. K. Gallagher, Mater. Res. Bull, 3 (1968) 225.
- [37] P. K. Gallagher, F. Schrey, R. F. Schwenker, P. D. Garn, Academic Press, New York, (1969) 929.
- [38] M.S.G. Baythoun, F.R. Sale, J. Mater. Sci, 17 (1982) 2757.
- [39] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhöfer, Sol. St. Ion, 101 (1997) 1015.
- [40] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, Mater .Res. Bull, 37 (2002) 69.
- [41] H. Taguchi, S. Yamasaki, A. Itadani, M. Yosinaga, K. Hirota, Catal. Comm, 9 (2008) 1913.
- [42] H. Taguchi, S. Matsuoka, M. Kato, K. Hirota, J. Mater. Sci, 44 (2009) 5732.
- [43] Ph. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, B. Delmon, Powder Technol, 7 (1973) 21.
- [44] Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, J. All. Comp, 193 (1993) 70.
- [45] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, J. Am. Chem. Soc., 60 (1976) 28.
- [46] R. J. H Voorhoeve, D.W. Johnson, J.P. Remeika, P.K. Gallagher, Science, 195 (1977) 827.
- [47] J. Kirchnerova, D. Klvana, Sol. St. Ion, 123 (1999) 307.
- [48] H. Imai, K. Takami, M. Naito, Mater. Res. Bull, 19 (1984) 1293.
- [49] R.A.M. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Formi, Stud. Surf. Sci. Catal, 130 (2000) 197.
- [50] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. Catal. B, 28 (2000) 55.
- [51] I. Rossetti, L. Forni, Appl. Catal. B, 33 (2001) 345.

- [52] D. A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, Mater. Res. Bull, 31 (1996) 1243.
- [53] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today, 83 (2003) 199.
- [54] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal, 217 (2003) 367.
- [55] Z.-X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu. J. Hazard. Mater, 177 (2010) 554.
- [56] W. Chen, J. Hong, Y. Li, J. All. Comp, 484 (2009) 846.
- [57] T. Seiyama, L.G Tejuca, J.L.G. Fierro, Marcel Dekker: New York, (1993) 215.
- [58] M. Crespin, W. K. Hall, J. Catal, 69 (1981) 359.
- [59] R. Lago, G. Bini, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, J. Catal., 167 (1997) 198.
- [60] J. L. G. Fierro, M. A. Pena, L. G. Tejuca, J. Mater. Sci., 23 (1988) 1018.
- [61] S. Irusta, M. P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, J. Catal., 179 (1998) 400.
- [62] M. Futai, C. Yonghua, Louhui, React. Kinet. Catal. Lett., 31 (1986) 47.
- [63] J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, L. G. Tejuca, J. Catal, 93 (1985) 83.
- [64] T. R. Ling, Z. B. Chen, M. D. Lee, Catal. Today, 26 (1995) 79.
- [65] M. Crespin, P. Levitz, L. Gatineau, J. C. S. Faraday II, 79 (1983) 1181.
- [66] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, Mater. Letters, 57 (2003) 4450.
- [67] M. Kuras, R. Roucou, C. Petit, J. Molec. Catal A: Chem, 265 (2007) 209.
- [68] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, Appl. Catal A, 255 (2003) 45.
- [69] H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, Solid State Ionics, 131 (2000) 237.
- [70] J. M. A. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz, H. W. Zandbergen, J. Solid State Chem, 110 (1994) 320.

- [71] P. Porta, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco, J. Solid State Chem., 146 (1999) 291.
- [72] S. Ponce, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. B, 24 (2000) 193.
- [73] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, J. Catal., 98 (1986) 221.
- [74] L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106 (1981) 217.
- [75] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B, 29 (2001) 239.
- [76] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B, 37 (2002) 231.
- [77] P. E. Marti, A. Baiker, Catal. Letters, 26 (1994) 71.
- [78] K. Klier, J. Nováková, P. Jiru, J. Catal., 2 (1963) 479.
- [79] V.S. Muzykantov, G.K. Boreskov, G.I. Panov, React. Kinet. Catal. Lett., 1 (1974) 315.
- [80] V.S. Muzykantov, V.V. Popovskii, G.K. Boreskov, G.I. Panov, R.A. Shkrabina, Inter. Appl. Mech., 5 (1969) 344.
- [81] T. Nitadori, M. Misono, J. Catal., 93 (1985) 459.
- [82] N. Mizuno, H. Fujii, M. Misono, Chem. Letters, (1986) 1333.
- [83] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal., 234 (2005) 364.
- [84] R.J.H. Voorhoeve, Perovskite Oxidation–Reduction Catalysts, in: J.J. Burton, R.L. Garten (Eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, (1977) 129.
- [85] S. Muller, K. Striebel, O. Haas, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1661.

- [86] U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Miaya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, A.C. Bose, Am. Ceram. Soc. Bull, 74 (1995) 71.
- [87] D. Ferri, L. Forni, Appl. Catal, B: Env 16 (1998) 119.
- [88] C. Petit, A. Kiennemann, P. Chaumette, O. Clause, French Patent, 92 (1992) 11638.
- [89] A. Slagtern, U. Olsbye, Appl. Catal. A: Gen, 110 (1994) 99.
- [90] H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, A. Kiennemann, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 741.
- [91] J. Choynet, N. Adadzhieva, P. Stefanov, D. Kłisurski; J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90 (1994) 1987.
- [92] S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, D. Duprez, Catal. Today, 117 (2006) 543.
- [93] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, Appl. Catal. Env B, 49 (2004) 147.
- [94] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, Appl. Catal . A: Gen, 263 (2004) 227.
- [95] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B: Env, 91 (2009) 596
- [96] H.G. Lintz, K. Wittstock, Catal. Today, 29 (1996) 457.
- [97] J.O. Pentuchi, M.A. Ulla, J.A. Marcos, E.A. Lombardo, J. Catal, 70 (1981) 536.
- [98] K. Ichimura, Y. Inoue, I. Yasumori, Bull. Chem. Soc. Jpn, 54 (1981) 1787.
- [99] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Kaliaguine , Appl. Catal. B: Env, 80 (2008) 5.

- [100] J. Faye, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, *Top Catal*, 52 (2009)1211.
- [101] W. F. Libby, *Science*, 171 (1971) 499.
- [102] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Jr. Remeika, L. E. Trimble, *Ann. N. Y. Acad. Sei.*, 272 (1976) 3.
- [103] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian, M. Valais, *Publications de l'institut Français du Pétrole, Editions Technip*, (1994).
- [104] S.W. Benson, *U.S. Patent* 4, 199 (1980) 533.
- [105] G.M. Côme, *Brevet Français n°2624115*, (1987).
- [106] I. Vedrenne, J. Saint-Just, A. Ben Hadid, G.M. Côme, *Catal. Today*, 6 (1990) 381.
- [107] A.P.E. York, T. Xiao, M.L.H. Green, *Top. Cata*, 22 (2003) 345.
- [108] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, *Appl. Catal. A*, 210 (2001) 301.
- [109] S. Murcia-Mascaros, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J. L. G. Fierro, *J. Catal*, 198 (2001) 338.
- [110] J.R. Rostrup-Nielsen, J. R. Andersen, M. Boudart, *Catal. Sci Tech*, (Springer, Berlin, 5 (1984)1.
- [111] P. Sabatier, J. B. Senderens, *C.R. Acad. Sci*, 134 (1902) 514.
- [112] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem*, 7 (1926) 97.
- [113] R.B. Anderson, «The Fischer-Tropsch synthesis», *Academic press*, New York, (1984).
- [114] R. B. Anderson, «Catalysis» vol IV, *Rheinhold*, New York, (1956).
- [115] Ph. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress*, 7(1987)23.
- [116] R. Sheldon, *Chemicals from Synthesis Gas*, *D. Reidel Publishing Company*, Dordrecht (1983).

- [117] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 385.
- [118] M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13 (1992) 417.
- [119] V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, *Catal. Today*, 64 (2001) 83.
- [120] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *J. Catal*, 173 (1998) 157.
- [121] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A*, 138 (1996) 109–133.
- [122] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal*, 176 (1998) 93.
- [123] M. Bradford, M.A. Vannice, *J. Catal*, 183 (1999) 69.
- [124] S. Tang, L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng, K.L. Tan, K. Li, *J. Catal*, 194 (2000) 424.
- [125] V.R. Choudary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, *Catal. Lett*, 32 (1995) 387.
- [126] K. Huszár, G. Rácz, G. Székely, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar*, 70 (1971) 287.
- [127] T. Hayakawa, A.C. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 307
- [128] V.R. Choudhary, V.H. Rane, A. M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [129] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.
- [130] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetman, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225.
- [131] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Catal. Lett*, 89 (2003) 63.
- [132] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 571.
- [133] Z. Zhang, X. E. Verykios, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1995) 71.
- [134] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takehira, *Appl. Catal. A*, 183 (1999) 273.

- [135] C. K. Vanice, C. H. Bartholomew, Appl. Catal, 7 (1983) 169.
- [136] J. H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J. G. Van Ommen, J. A. Lercher, Catal. Today, 29 (1996) 349.
- [137] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Appl. Catal. A, 142 (1996) 97.
- [138] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, J. Catal, 171 (1997) 279.
- [139] A. A. Lemonidou, M. A. Goula, I. A. Vasalos, Catal. Today, 46 (1998) 175.
- [140] Y. H. Hu , E. Ruckenstein, Catal. Lett, 36 (1996) 145.
- [141] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Appl. Catal, 142 (1996) 73.
- [142] S. Wang, G.Q.M. Lu, Appl. Catal, B: Env, 16 (1998) 269.
- [143] Z. Cheng, Q. Wu, J. Li et Q. Zhu, Catal. Today, 30 (1996)147.
- [144] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, Stud. Surf. Sci. Catal, 110 (1997) 701.
- [145] K. Ikkour, D. Sellam, A. Kiennemann, S. Tezkratt, O. Cherifi, Catal. Lett, 132 (2009) 213.
- [146] E. Pietri, A. Barrios, M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq, L. Gingembre, Stud. Surf. Sci. Catal, 30 (2000) 3657.
- [147] E. Pietri, A. Barrios, O. Gonzalez, M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq, L. Gingembre, Stud. Surf. Sci. Catal, 136 (2001) 381.
- [148] A. Reller, G. Davoodabady, A. Portmann, H.R. Oswald, Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy, Budapest, (1984).
- [149] V.R. Choudary, B.S. Uphade, A.A. Belhekar, J. Catal, 163 (1996) 312.

- [150] A. Eldöhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal. A: Gen*, 108 (1994) 205.
- [151] Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 71 (1998) 563.
- [152] C. Batiot-Dupeyrat, G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.-M. Tatibouet.
Catal. Today 107–108 (2005) 474.
- [153] G. Sierra Gallego, F. Mondrago, J. Barrault, J.-M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat. *Appl Catal. A*, 311 (2006) 164.
- [154] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev*, 101 (2001) 1981.
- [155] Katsura, T.; Kitayama, K.; Sekine, T.; Sugihara, T.; Kimizuka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 48 (1975) 1809.
- [156] S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A. Gen*, 311 (2006) 94.
- [157] G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. Urbina de Navarro, J.-M. Tatibouet, J. Barrault
C. Batiot-Dupeyrat, F. Martinez, *Catal. Today*, 107–108 (2005) 785.
- [158] I.M. Bodrov, L.O. Apel'baum, *Kinet. Catal*, 8 (1967) 326.
- [159] J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal*, 61 (1990) 293.
- [160] J. R. Rostrup- Nielsen, J.H. Bak Hansen, *J. Catal*, 38 (1993) 144.
- [161] G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat,
Appl. Catal. A: Gen, 311 (2006) 164.
- [162] X.E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1045.
- [163] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal*,
179 (1999) 247.
- [164] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47 (2008) 9272.

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous présentons, dans une première partie, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos matériaux et dans une seconde partie, nous exposons les différentes techniques de caractérisations texturales, structurales et physico-chimiques ainsi qu'une description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques.

2.1. Synthèse des systèmes étudiés

Dans chaque partie de notre travail nous avons adopté des modes de synthèse correspondant à chaque étude et qui sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Récapitulatif des modes de synthèse utilisés

Chapitre	Matériaux	Mode de synthèse
Pérovskites Massiques	Pérovskites de type LaBO_3 , B = Ni, Co, Mn et Fe	Auto-combustion
Pérovskites Supportés (nanocomposites)	Supports de type HMS, SBA-15, KIT-6	Structuration
	Al_2O_3	Voie sol-gel
	Nanocomposites à base de Co et Ni.	Auto-combustion

2.1.1. Pérovskites Massiques

2.1.1.1. Auto-combustion

Cette méthode consiste à dissoudre des masses de précurseur (nitrates de métaux de transition et nitrate de lanthane) correspondantes aux pourcentages voulus du solide dans une quantité connue d'eau distillée. Après dissolution des précurseurs nitrates, la glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), agent combustible, est ajoutée comme agent de complexation (dans notre cas, le ratio $(\text{NO}_3)^-/\text{glycine} = 1$) [1]. En maintenant l'agitation, l'eau est évaporée par augmentation de la température à 100°C . Après l'évaporation d'eau un gel sec est obtenu. Par la suite la température est alors augmentée à 280°C pour permettre l'auto-combustion de la glycine. Tous les échantillons sont ensuite calcinés à 600°C (rampe de température = $1^\circ\text{C}/\text{min}$) afin d'éliminer le carbone résiduel issu de la combustion incomplète de la glycine.

2.1.2. Pérovskites supportées (nanocomposites)

Ces oxydes ont été préparés par la même méthode que les pérovskites massiques (auto-combustion). Cependant pour ces systèmes, un support mésoporeux (HMS, SBA-15, KIT-6, Al_2O_3) est utilisé comme hôte pour la dispersion des nanoparticules de pérovskites [2]. Avant l'étape d'évaporation de l'eau, et après l'ajout de la glycine dans la solution nitrate, le mélange est ajouté à une quantité connue du support. En maintenant l'agitation, l'eau est évaporée à 100°C. Après l'évaporation de l'eau, un solide sec s'est formé. La température est augmentée à 280°C pour l'étape d'auto-combustion de la glycine. Les poudres obtenues sont ensuite calcinées à 620°C avant caractérisation.

2.1.3. Synthèse des supports

Le développement des matériaux mésoporeux à surface spécifique élevée est un domaine de recherche très actif au regard des applications potentielles de ceux-ci. Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre des pores (d_p) est inférieur à 2 nm. Les matériaux macroporeux présentent une porosité large, avec des diamètres de pore, d_p , supérieurs à 50 nm. Le solide est alors mésoporeux si le diamètre de pore est compris entre 2 nm et 50 nm [3]. De nouvelles structures «moléculaires» mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau structuré connaissent un essor considérable depuis près de 20 ans [4, 5]. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très utilisé dans le domaine de la catalyse [6] et de la chromatographie [7].

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles ont été publiés ces dernières années [8 - 13]. En 1992, la firme Mobil Oil Company a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices périodiques mésostructurées dénommée M41S, premier exemple de solides mésoporeux à porosité organisée. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, HMS et SBA-15, présentent une structure hexagonale 2D ($p6mm$). Par contre, les matériaux de type MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure cubique 3D ($Ia3d$) et lamellaire ($p2$).

La préparation des solides mésoporeux organisés repose sur l'utilisation d'agents tensioactifs capables de former en solution aqueuse des assemblages supramoléculaires de type micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques).

Après condensation de l'espèce inorganique autour des micelles, la porosité est obtenue par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination. Cela fait une dizaine d'années que les chercheurs se sont efforcés de comprendre le (ou les) mécanisme(s) de formation des MTS. Cela reste à ce jour un sujet de débat même si plusieurs techniques ont été mises en œuvre, permettent aujourd'hui une meilleure compréhension des phénomènes. Dans ce paragraphe, sera présenté quelques MTS siliciques publiés dans la littérature ainsi que leur mécanisme de formation schématisé ci dessous.

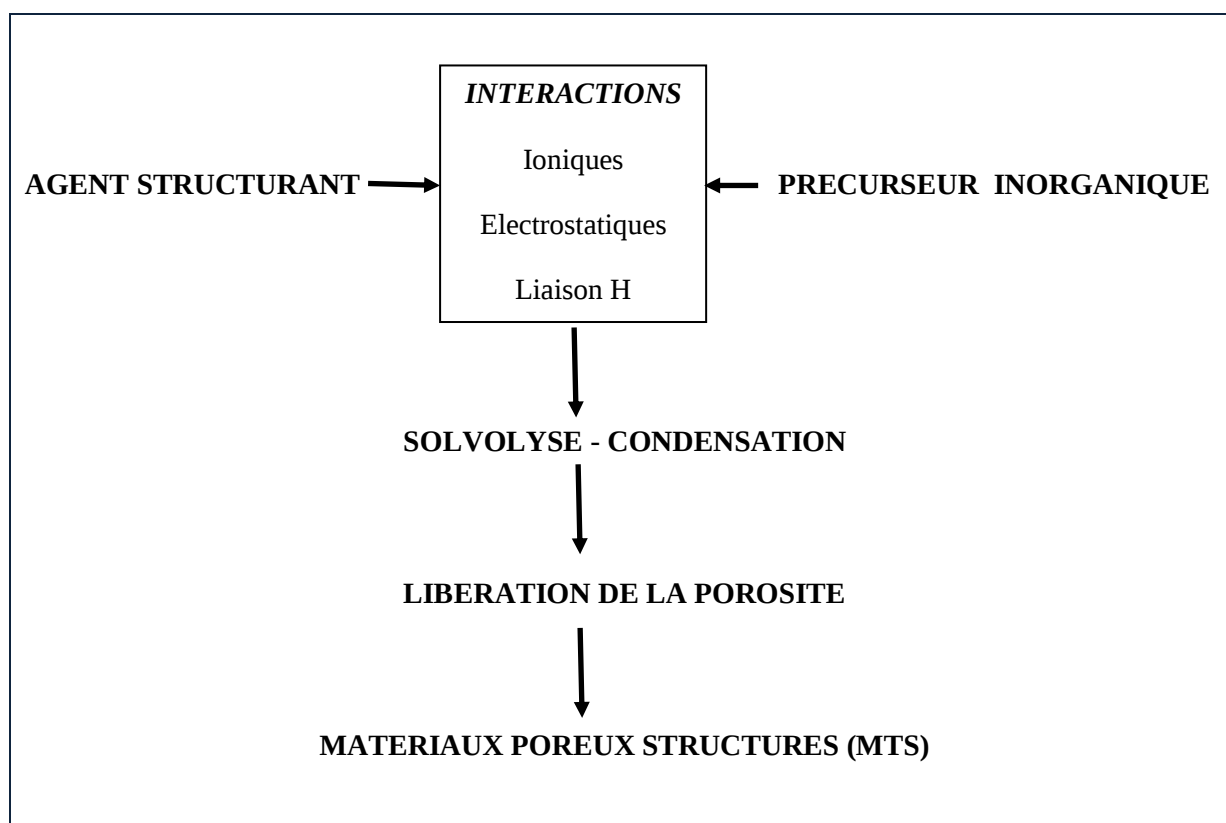


Figure.1. Mode de synthèse des MTS.

Les différentes étapes de ce schéma réactionnel (figure 1) montrent que les différents matériaux que l'on peut obtenir dépendent :

- du type de précurseur inorganique.
- du type d'agent structurant et donc des différentes interactions entre les 2 précurseurs.
- du mode de libération de la porosité.

D'après la figure 1, on constate également qu'il est intéressant de comprendre la chimie d'agrégation des tensioactifs ainsi que les différentes interactions en résultant. En effet ce sont ces interactions qui détermineront les propriétés texturales du futur oxyde.

La synthèse des MTS (Matériaux aux Tensioactifs Structurants) est réalisée grâce aux interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif (S) et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être présente sous diverses formes : dans le cas de la silice, la phase inorganique peut être chargée négativement (I^-) ou positivement (I^+) selon les conditions de synthèse (pH, température, concentration et nature de l'agent tensioactif.....) ou peut se présenter sous forme d'alcoolates partiellement hydrolysés (I^0).

Ces différents types d'interactions sont schématisés dans le Tableau 2, où les sigles des différents MTS obtenus par ces interactions sont indiqués.

Tableau 2. Les différents types de MTS en fonction des interactions entre agent structurant et précurseur inorganique

Interactions	Tensioactifs	Phase inorganique	Nomenclature des MTS
S^+I^-	S^+	I^-	MCM-41, MCM-48
S^-I^+	S^-	I^+	
$S^+X^-I^+$ (avec X : Cl, Br,..)	S^+	I^-	SBA-1, SBA-3
$S^-M^+I^-$ (Avec M : Na, K,...)	S^-	I^+	
$(S^0H^+)(X^-I^+)$	S^0	I^+	SBA-15, SBA-16
N^0I^0	N^0 (R-NH ₂)	I^0	HMS
S^0I^0	S^0	I^0	MSU
S-I	S	I	TMS-1

Remarque

L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne permet un ajustement de la taille des pores [14].

- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, dans certains cas, un agent organique auxiliaire ou agent de gonflement, généralement un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, qui se loge au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et entraîne une augmentation sensible de la taille des micelles [5, 15] peut être utilisé.
- Des traitements post-synthèses, comme un traitement hydrothermal à haute température, peuvent conduire à une augmentation de la taille des mésopores [16, 17].

Le schéma ci-dessous, figure 2, montre les différentes combinaisons possibles pour des tensioactifs anioniques et cationiques.

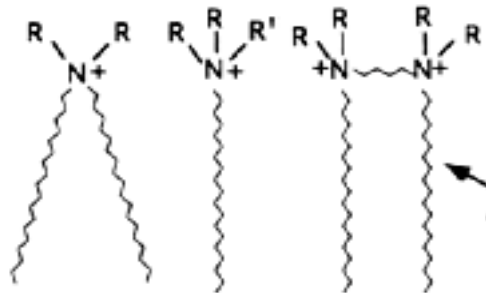
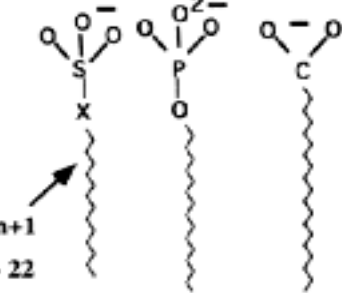
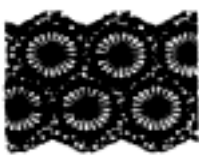
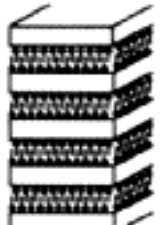
	Cationique		Anionique	
Surfactant 				
Espèces inorganiques solubles 	a. $R'=R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ b. $R=CH_3, R'=H, (CH_2)_3SO_3^+, OH$ C_2H_5, C_2H_4OH, CH_2  c. $(NR,R')=$  ,  , C_2H_5N 		$X = O, $  , CH_2	
Cationique	$S^+X^-T^+$ Oxyde de silicium (hexagonal, cubique Pm3n, lamellaire) Phosphate de zinc (lamellaire)		ST^+ Oxyde de plomb (hexagonal, lamellaire) Oxydes de Mg, Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni et Zn (lamellaire)	
Anionique	S^-T^- Oxyde d'antimoine (V) (hexagonal, cubique Ia3d) Oxyde de tungstène (VI) (hexagonal) MCM-41 (hexagonal) MCM-48 (cubique Ia3d), silicate (lamellaire)		$S^-M^+T^-$ Oxyde de zinc (lamellaire) Oxyde d'aluminium (lamellaire)	
Phases observées	   			
	Hexagonal	Cubique (Ia3d)	Cubique (Pm3n)	Lamellaire

Figure.2. Modes de synthèses utilisant différents tensioactifs et espèces inorganiques solubles. Schéma issu des références [8- 14].

2.1.3.1. Synthèses de silices de type HMS

Les silices de la famille HMS (en anglais, Hexagonal Mesoporous Silica) sont préparées en présence d'une amine primaire comme agent tensioactif. Ainsi le mécanisme de formation proposé est de type neutre, soit S^0T^0 . La formation des murs inorganiques repose sur l'interaction, par liaisons hydrogène, de l'espèce inorganique avec les micelles de tensioactif, générant ainsi des solides mésoporeux. Ces solides présentent un arrangement désordonné de canaux en forme de « trous de vers » et des parois minérales relativement épaisses. La silice HMS est synthétisée à partir du protocole décrit dans cette référence [18]. Pour une synthèse type, 76 mL d'eau est ajouté à une solution contenant 7.21g de dodécylamine (DDA) dissous dans 66 mL d'éthanol absolu sous agitation. Après 90 min de dissolution, 26.8 g de Tetra Ethyl Ortho Silicate (TEOS) est ajoutée à la solution. Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration et lavage. Le solide est séché à 75°C pendant 2 jours avant d'être calciné à 600°C pendant 6 h (HMS-c600) (rampe de température = 1°C/min).

2.1.3.2. Synthèses des silices de type SBA15

Les silices SBA-15 sont préparées en utilisant un polymère à base de glycols (tensioactif non ionique), plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol – polypropylène glycol – polyéthylène glycol tels que les Pluronic® commerciaux (P123). Le mécanisme de formation est donc comme précédemment présenté de type $(S^0H^+)(X^-I^+)$. Ces solides présentent un arrangement des pores hexagonal ordonné et qui possèdent des murs inorganiques, ou parois, épais (entre 3 et 7 nm). La taille de pore est ajustable, de 4 à 15 nm environ (Figure 2). Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale, mais entraîne des surfaces spécifiques inférieures à celles obtenues sur des solides de type HMS ou MCM-41. La taille des pores dépend des conditions de synthèse. Elle est facilement contrôlée par la durée et la température de vieillissement du gel de synthèse [19, 20]. Les échantillons de type SBA-15 utilisés dans ce travail ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuck et al. [21]. 12 g de P123 est mise en solution dans 360 g d'eau distillée et 43 g de HCl (32%) pds. La solution est agitée à 35°C pour permettre la dissolution totale du structurant. 24 g de TEOS est ensuite ajoutée sous agitation soutenue. La composition molaire de gel obtenue est 1, TEOS : 0,018 P123 : 3,3 HCl : 187 H₂O. La solution est agitée 24 h à 35°C, puis transférée en autoclave pour un vieillissement de 24 h à 50°C, 100°C ou 140°C pour obtenir des diamètres de pores respectifs de l'ordre de 6 nm, 8 nm et 10 nm.

Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration, lavage et séchage à 80°C pendant 12 h. Le solide est finalement calciné à 550°C sous flux d'air pendant 3 h (rampe de température = 1°C/min).

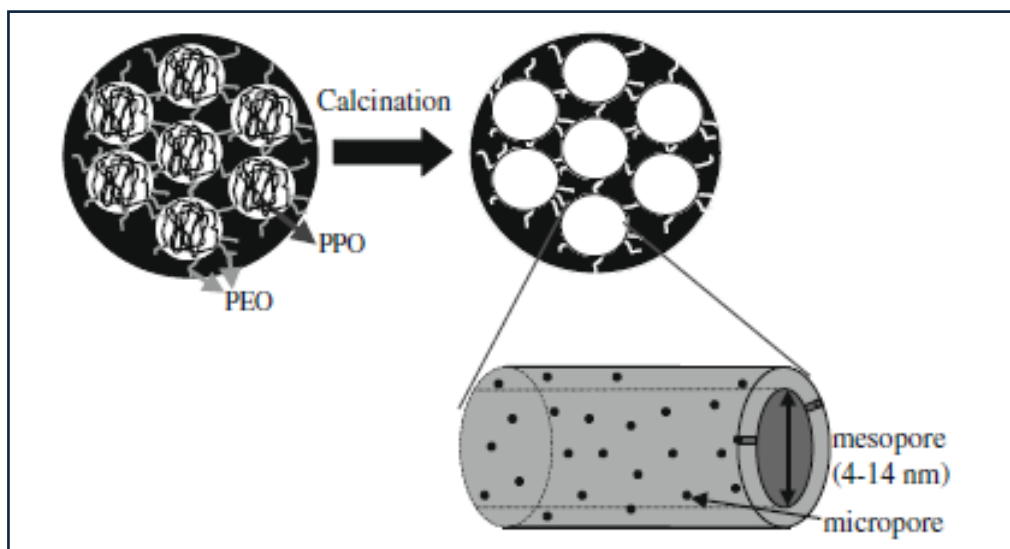


Figure.3. Schéma représentatif de SBA-15 avant et après calcination [22].

2.1.3.3. Synthèses de silice de type KIT-6

La silice de type KIT-6 appartient à la même famille des solides de la SBA-15, mais présente une symétrie poreuse cubique. Le matériau KIT-6 a été préparé suivant le procédé décrit par Kleitz et al [17]. Le triblocs copolymère P123 est utilisé comme agent de structuration. Pour une synthèse type, 9 g P123 est mis en solution dans 325,2 g d'eau distillée et 17.43 g de HCl (37% pds). La solution est agitée à la température ambiante jusqu'à dissolution totale de P123. 9 g de butanol est ajoutée sous agitation soutenue à 35°C. Après une heure d'agitation, 19.35 g de TEOS est ensuite ajoutée à 35°C. Le mélange est finalement maintenu sous agitation pendant 24 h à 35°C, puis transféré en autoclave pour vieillissement hydrothermal pendant 24 h à 140°C. Le solide est récupéré par filtration puis séché à 100°C. Avant utilisation, le solide est calciné à 550°C sous flux d'air pendant 3 h (rampe de température est de 1°C/mn).

2.1.3.4. Synthèse de l'alumine

La synthèse de l'alumine est obtenue par auto assemblage induit par évaporation (EISA, Evaporation Induced Self Assembly), en utilisant un triblocs copolymère non ionique en solution dans l'éthanol (Yuan et al [23]). Dans une synthèse type, 0.8-1.0 g de P123 est dispersée dans 20 mL d'éthanol anhydre à température ambiante. Après ajout de 1.4-1.6 mL d'acide nitrique HNO_3 (67% pds), 2.04 g (10 mmol) d'isopropoxide d'aluminium est ajoutée au mélange. La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 5 h, puis transférée à l'étuve à 60°C pour évaporation du solvant. Un solide est obtenu après 2 à 5 jours d'évaporation. Le solide est finalement calciné à 400°C sous flux d'air pendant 4 h puis à 600°C pendant 5 h, (rampe de température = 1°C/min).

2.2. Caractérisations texturales

Les solides synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire ICP-OES pour déterminer leur formulation exacte, par diffraction des rayons X (DRX) pour connaître leur structure cristallographique et par volumétrie d'azote à -196°C (BET-BJH) de manière à mesurer la surface spécifique, diamètre et le volume de pore de ces solides.

2.2.1. Analyse élémentaire (ICP-OES)

2.2.1.1. Principe

La solution est excitée thermiquement par plasma et les atomes présents dans la solution émettent des photons. La fréquence des photons étant caractéristique de l'atome excité, et la quantité de photons proportionnelle au nombre d'atomes, un spectre quantitatif contenant les raies des atomes constituant l'échantillon est obtenu.

2.2.1.2. Conditions d'analyses

Une masse d'échantillon (environ 20 mg) est dissoute dans 50 mL d'HCl (ou HCl + HF) dilué. Le mélange est agité à 60°C pendant une nuit pour assurer une dissolution complète du solide.

2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des composés synthétisés est déterminée par diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS.

2.2.2.1. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation 1) :

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

avec:

d_{hkl} , distance inter-réticulaire

θ , angle de Bragg (rad)

λ , longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$

n , ordre des raies

2.2.2.2. Conditions d'analyses

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ Å}$) comme source de rayons X. Les spectres ont été enregistrés pour 2θ compris entre $0,65^\circ$ et 5° par pas de $0,01^\circ$ (un pas toutes les 10 s) et entre 10° et 80° par pas de $0,05^\circ$ (un pas toutes les 2 s).

Les diffractogrammes aux bas angles permettent de déterminer l'arrangement poreux des composés analysés. Les diffractogrammes aux larges angles permettent de déterminer la structure cristalline de l'échantillon analysé par comparaison avec la base de données JCPDS.

La particularité des MTS est qu'ils présentent une mésostructure. Cette dernière peut être caractérisée par diffraction des rayons X aux bas angles. En effet pour des angles de diffraction 2θ inférieurs à 5° , les distances caractéristiques seront supérieures à $d=1,8 \text{ nm}$. Ci-après est représenté dans la figure 4 un arrangement hexagonal des pores. Ce type d'arrangement est souvent rencontré dans les MTS.

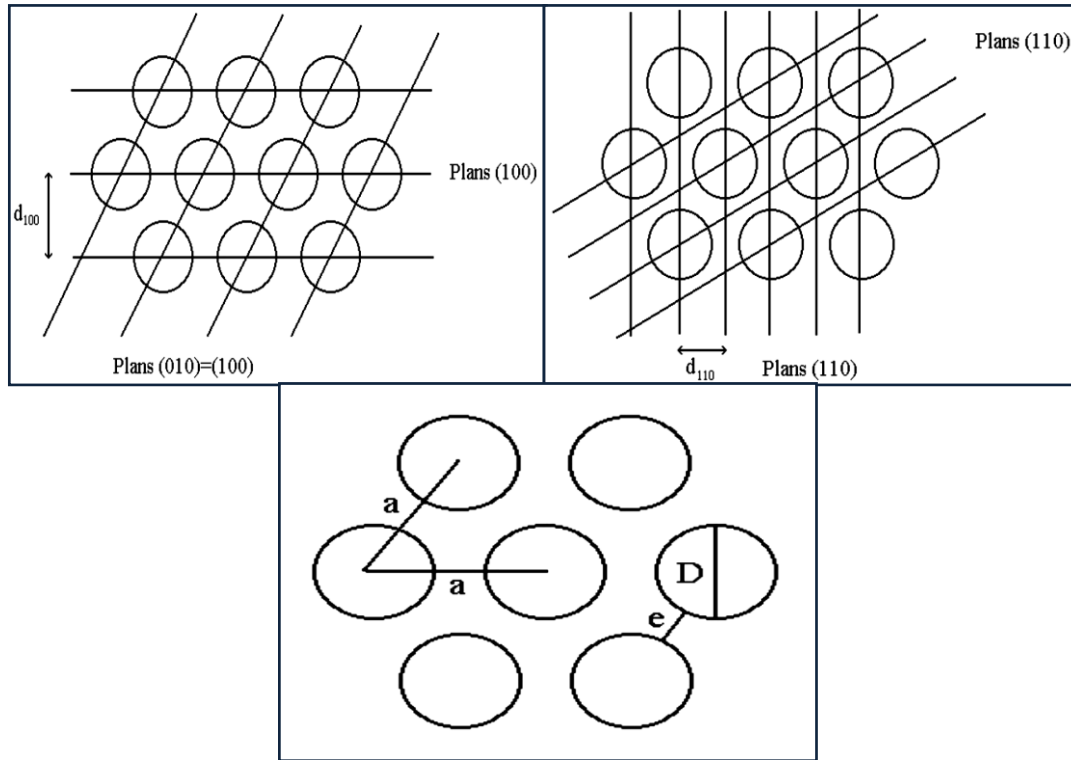


Figure.4. Représentation d'un arrangement hexagonal de pore avec a : paramètre de maille, e : épaisseur des parois, D : diamètre des pores et d : distance inter-réticulaire entre les plans de diffraction.

Le diffractogramme des rayons X (figure 5) d'un MTS de symétrie hexagonale peut présenter un nombre de raies de diffraction variable selon l'organisation du matériau et la qualité de l'appareillage. On peut observer 4 raies correspondant aux familles de plans (100), (110), (200) et (210).

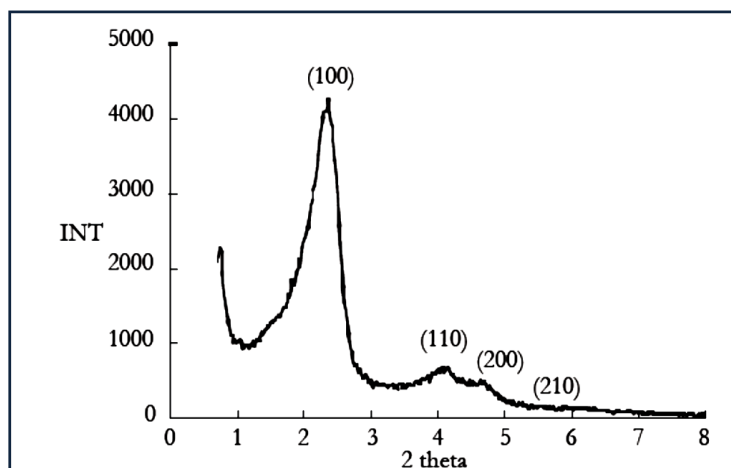


Figure.5. Diffractogramme caractéristique d'un MTS à symétrie hexagonale [24].

La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large appelée alors deuxième ordre. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. D'autre part, un élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier) ou à la faible taille des monodomains organisés [24].

2.2.2.3. Evaluation de la taille des cristallites

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Debye-Scherrer, équation 2, après correction de la largeur instrumentale :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

avec:

D , taille moyenne des cristaux

K , constante dépendant de la forme des cristaux, $K = 0,89$ pour des cristaux sphériques

θ , angle de Bragg (rad)

β est obtenu par la formule $\beta^2 = B^2 - b^2$, avec B , la largeur à mi-hauteur effective du pic de diffraction en radian et b , la largeur à mi-hauteur de la réflexion $2\theta = 30^\circ$ obtenue sur LaB_6 , présentant des tailles des particules supérieures à 150 nm.

2.2.3. Adsorption – désorption d'azote

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

2.2.3.1. Principe

a. Mesure de la surface spécifique

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

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

avec :

W, masse adsorbée

W_m , masse adsorbée d'une monocouche

P, pression de l'adsorbat

P_0 , pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

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

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

b. Mesure de la répartition en taille de pore

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

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = - \frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_p - t) \cdot R \cdot T} \quad (4)$$

avec:

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

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

γ , tension superficielle de l'azote liquide ($\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

r_p , rayon du ménisque

t , épaisseur de la monocouche adsorbée

R , constante des gaz parfaits

T , température absolue en K

2.2.3.2. Conditions d'analyse

Une masse connue d'échantillon (environ 0,100 g) est dégazée à 250°C pendant 8 h.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée à -196°C sur un appareil TRISTAR de MICROMERITICS.

2.2.3.3. Interprétation des isothermes

La forme des isothermes de physisorption d'azote, ainsi que la forme de l'hystérèse, est un bon révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la classification de l'IUPAC [25].

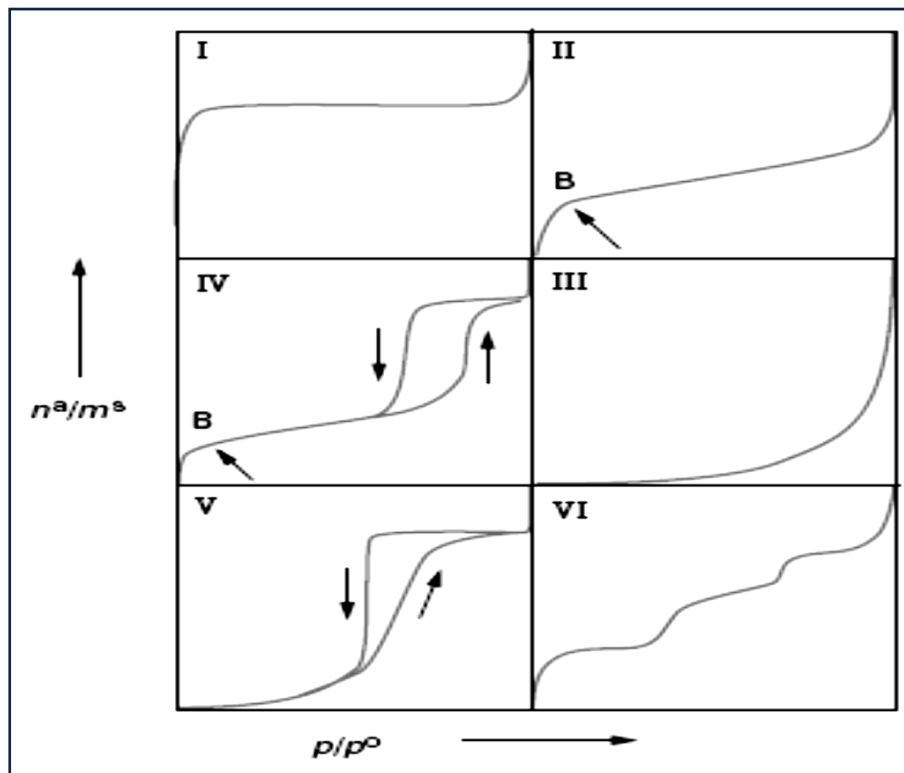


Figure.6. Classification des isothermes d'adsorption physiques donnée par l'IUPAC [25].

L'isotherme d'adsorption de type I (figure 6) est obtenue avec des adsorbants purement microporeux qui se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille des pores est faible.

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de type IV présente une allure similaire à celle de type II pour les basses pressions relatives. Néanmoins, pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire dans les mésopores aux hautes valeurs de P/P_0 . La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption.

Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. L'inversion de courbure au départ de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction adsorbant / adsorbat faible. Ce type d'isotherme est par exemple observé dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée uniquement dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres (c'est le cas pour certains carbones).

2.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

2.2.4.1. Principe

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, les phénomènes suivants se produisent :

- la diffusion des électrons incidents,
- la diffraction de ces électrons.

L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés. En effet, les électrons absorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image, les électrons ralentis déterminent le contraste de phase de l'image et les électrons diffractés déterminent la structure fine de l'image.

2.2.4.2. Conditions d'analyses

Les échantillons ont été analysés sur un appareil JEOL 2100. Les électrons proviennent d'une source de LaB_6 et sont accélérés à 200 kV. Avant analyse, les échantillons sont inclus dans une résine, puis coupés (épaisseur de coupe de l'ordre du micron par ultramicrotomie).

2.2.4.3. Détecteur de rayons X (EDS)

L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X, qui peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon, est obtenu.

2.3. Propriétés redox

Les propriétés redox étudiées sont reliées à la mobilité de l'oxygène. Ces propriétés redox peuvent être évaluées par différentes techniques, comme la réaction d'échange isotopique en oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, ou bien plus couramment en utilisant les réductions en température programmée sous hydrogène H_2 ou encore les mesures de capacité de stockage en oxygène OSC.

2.3.1. Réduction en température programmée par H_2 (TPR)

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

L'analyse TPR est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics AutochemII 2920 équipé, d'un spectromètre de masse et d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. Les courants ioniques pour les masses 18 (H_2O), 28 (N_2), 32 (O_2) et 44 (CO_2) sont également enregistrés sur un spectromètre de masse, pour détecter les fuites et la possible saturation du piège à eau. Une masse de catalyseur (~ 50 mg) est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U. Avant la réduction, le catalyseur est prétraité pendant une heure à sa température de calcination (600°C) sous oxygène (30 mL/min), avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'analyse TPR est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C (rampe = 5°C/min), sous un flux contenant 1% d'hydrogène dans l'argon (30 mL/min). Un piège à eau est placé juste avant le TCD afin de piéger l'eau formée pendant l'analyse.

2.3.2. Mesures de capacité de stockage d'oxygène (OSC)

Pour la réductibilité par pulse de CO (mesures d'OSC), une masse de 25 mg de catalyseur est placée dans un réacteur en forme de U. Le réacteur est connecté en direct à un TCD. La séparation des produits est effectuée sur une colonne Porapak de type Q. Tous les gaz utilisés sont de grade UHP (Air Liquide). Le catalyseur est chauffé sous flux d'hélium (30 mL/min) jusqu'à sa température de calcination, généralement 600 - 620°C, pendant 1 h. La température est ensuite descendue à la température de test. Le catalyseur subit alors un prétraitement in situ qui consiste en une oxydation sous pulses de l'oxygène O₂ jusqu'à la saturation de la surface de catalyseur. Après 10 minutes de dégazage sous l'hélium He, une série de pulses de CO (un pulse toutes les 2 minutes) est injectée jusqu'à la consommation constante ou nulle de CO. Puis, de nouveau, le catalyseur est dégazé 10 minutes sous hélium avant d'être réoxydé sous pulses de l'oxygène O₂ jusqu'à saturation. On procède alors à la quantification de l'oxygène rapidement disponible (OSC) en procédant à une alternance de pulses de CO/O₂. Cette alternance simule les oscillations de composition phase riche/phase pauvre dans le cas des catalyseurs de dépollution automobile. Dans notre cas, ces oscillations permettent de vérifier la réversibilité immédiate de la réduction du métal de transition.

La quantité totale de CO consommé (OSCC) est utilisée pour calculer la quantité totale d'oxygène disponible dans le catalyseur à une température donnée. La quantité d'oxygène disponible immédiatement (OSC) est calculée à partir de la consommation de CO après chaque injection de CO de la série alternée. La stabilité de la structure est vérifiée lors de la réoxydation du composé.

2.3.3. Echange isotopique d'oxygène (EIO) ¹⁸O/¹⁶O

2.3.3.1. Dispositif expérimental

L'étude de la réaction d'échange isotopique se fait dans un réacteur à recirculation avec analyse en continu de la phase gaz par spectrométrie de masse. Le dispositif expérimental utilisé (figure 7) est constitué de trois parties : le système de distribution des gaz, l'enceinte réactionnelle et le système d'analyse (spectromètre de masse).

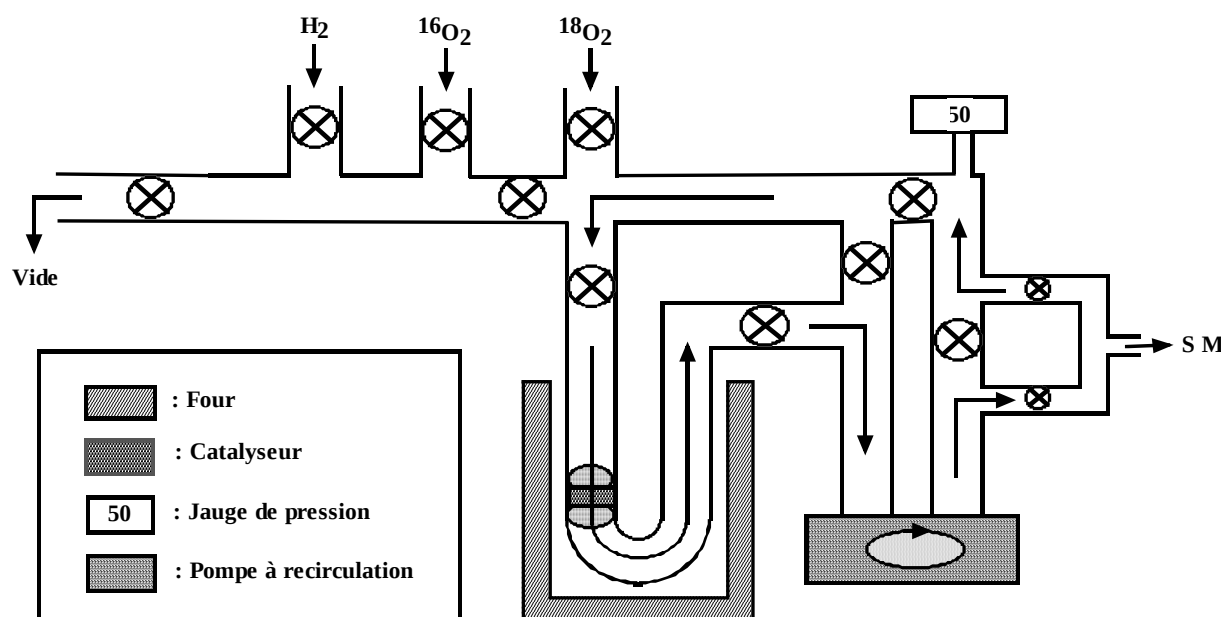


Figure.7. Schéma du test d'échange isotopique

Les essais ont été réalisés dans un réacteur tubulaire à recirculation placé dans un four. Le réacteur est couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire de marque Pfeiffer-Vacuum. La pression dans la chambre d'ionisation est réglée à 10^{-6} mbar par une thermovanne.

2.3.3.2. Conditions de test

Pour la réaction d'échange d'oxygène, 25 mg de catalyseur est placée dans un réacteur tubulaire entre deux bouchons de laine de quartz. Le catalyseur est ensuite calciné sous l'oxygène $^{16}\text{O}_2$ pur (20 mL/min – rampe = $10^\circ\text{C}/\text{min}$) à sa température de calcination pendant 1h. Le catalyseur est ensuite ramené à la température du test sous oxygène, Après stabilisation à cette température, le réacteur est évacué sous vide pendant 30 min. Une pression de 65 mbar de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ est ensuite appliquée au système. Les évolutions des pressions partielles des trois isotopomères (masses 32 ($^{16}\text{O}_2$), 34 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) et 36 ($^{18}\text{O}_2$)), ainsi que la masse 28 (N_2 , pour détecter les possibles fuites) sont suivis sur le spectromètre de masse (temps d'échange = 120 min). Celui-ci est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel QUADSTAR qui permet le réglage des paramètres d'analyse et l'acquisition automatique des données.

La réaction d'échange est effectuée à différentes températures, ce qui permet de suivre l'activation de l'oxygène de surface et du réseau de la structure étudiée.

2.3.3.3. Théorie

La réaction d'échange peut être décrite par l'équation



Trois mécanismes peuvent cependant être distingués [26 - 28]:

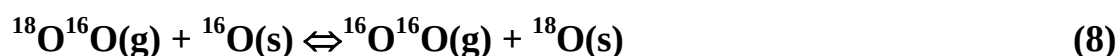
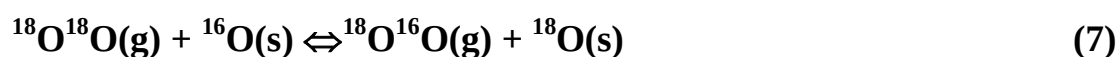
a. Réaction d'équilibrage ou homoéchange

Ce mécanisme consiste en un processus d'adsorption-désorption d'une molécule d'oxygène O_2 de la phase gazeuse à la surface du catalyseur. L'oxygène du solide ne participe pas à la réaction et les fractions en ^{18}O et ^{16}O dans la phase gazeuse restent constantes. Cette réaction peut être décrite ainsi :



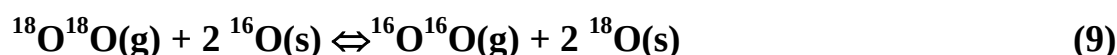
b. Hétéroéchange simple

Contrairement à la réaction précédente, cette réaction nécessite la participation d'un oxygène du solide avec un oxygène de la phase gazeuse :

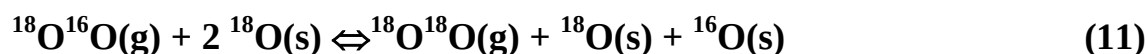
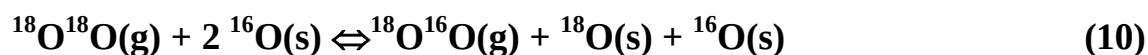


c. Hétéroéchange complexe

Cette réaction implique un échange simultané de deux atomes d'oxygène de la phase gazeuse avec deux atomes d'oxygène du solide :



La présence des différents isotopomères dans la phase gazeuse (réaction d'échange simple) entraîne la possibilité de deux autres réactions d'échange complexe sont possibles :



2.3.3.4. Traitement des données

a. Vitesse initiale d'échange

La vitesse d'échange (V_{ex} , en at/g/min) est calculée à partir de la vitesse de disparition de ^{18}O de la phase gazeuse à l'instant t [26]:

$$V_{ex} = -2 \cdot N_g \cdot \frac{d\alpha_g^t}{dt} = 2 \cdot N_s \cdot \frac{d\alpha_s^t}{dt} \quad (12)$$

avec :

N_g and N_s , nombre total d'atomes d'oxygène dans la phase gazeuse et échangeables à la surface du solide

α_g^t and α_s^t , fraction atomique d' ^{18}O dans la phase gazeuse et à la surface du solide à l'instant t .

α_g^t est calculé à partir de la pression partielle en $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ à l'instant t :

$$\alpha_g^t = \frac{\frac{1}{2} \cdot P_{34}^t + P_{36}^t}{P_{32}^t + P_{34}^t + P_{36}^t} \quad (13)$$

et N_g est obtenue par l'équation

$$N_g = \frac{N_A \cdot P_T}{R} \cdot \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \quad (14)$$

avec : N_A , nombre d'Avogadro

P_T , pression totale

R , constante des gaz parfaits

V_r and V_c , volumes de la zone chauffée et non chauffée du système

T_r and T_c , températures de la zone chauffée et non chauffée du système

Le nombre d'atomes échangés à l'instant t est calculé à partir du nombre d'atomes de l'oxygène ^{18}O dans la phase gazeuse à l'instant t :

$$N_e^t = (\alpha_g^0 - \alpha_g^t) \cdot N_g \quad (15)$$

La vitesse initiale d'échange est calculée à partir de la pente initiale des courbes d'évolution de la pression partielle en $^{18}\text{O}_2$ ($\frac{dP_{36}^0}{dt}$) et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ($\frac{dP_{34}^0}{dt}$), en fonction du temps. V_{ex} est donc mesurée expérimentalement selon l'équation

$$V_{ex} = - \frac{N_A}{R} \cdot \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \cdot \left(2 \cdot \frac{dP_{36}^0}{dt} + \frac{dP_{34}^0}{dt} \right) \quad (16)$$

b. Vitesse d'équilibrage

La vitesse d'équilibrage est calculée à partir de la vitesse d'apparition de l'isotopomère $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ [26]. Cette vitesse est donc mesurée expérimentalement grâce à l'équation suivante :

$$V_{eq} = - \frac{N_A}{R} \cdot \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \cdot \frac{dP_{34}^0}{dt} \quad (17)$$

2.4. Tests catalytiques

Les tests catalytiques sont effectués sur le montage représenté par la figure 8. Le bâti réactionnel se compose de trois parties principales :

- Un système d'alimentation et de régulation des réactifs.
- L'enceinte réactionnelle.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

Globalement, la mesure d'activité catalytique est mise en œuvre de la façon suivante :

Les gaz sont envoyés dans le réacteur à des débits connus. A la sortie du réacteur, un réfrigérant est placé afin de piéger l'eau formée durant la réaction, le courant gazeux est directement envoyé vers les chromatographes en phase gazeuse pour l'analyse.

Les flux des gaz (CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 et H_2) sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques de type BROOKS commandés par un régulateur électronique, qui permet d'obtenir un mélange de 50% CH_4 et 50% CO_2 , à un débit volumique total de 100 mL/min pour la réaction de reformage à sec du méthane, ou bien de 1% CH_4 et 20% O_2 balancé par N_2 à un débit volumique totale de 100 mL/min pour l'oxydation du méthane.

L'enceinte réactionnelle est constituée d'un réacteur tubulaire (D.I. = 6 mm) dans lequel est placé 0.050 g de catalyseur entre deux bouchons de laine de quartz. La température du réacteur est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé au milieu de four à côté du lit catalytique. La température du four est contrôlée par un régulateur de température.

Le système d'analyse est constitué de deux chromatographes en phase gazeuse (CPG). Le chromatographe 1 (Varian CP 3800) contient un système d'analyse FID qui analyse le méthane, le CO et le CO₂ après séparation sur une colonne de type Porapack Q.

Le chromatographe 2 (Varian 3900) a pour but d'analyser l'hydrogène par TCD.

Les conditions d'utilisation des CPG sont:

Température de l'injecteur: 150°C

Température du détecteur: 200°C

Température de la colonne: 150°C.

L'azote est utilisé comme gaz vecteur.

Pour la réaction de reformage à sec du méthane, avant chaque test catalytique, les catalyseurs sont réduits sous flux d'hydrogène (35 mL/min dans l'azote) à 600°C (rampe de température = 10°C/min). La réduction est effectuée à cette température pendant 30 min. L'activité catalytique des échantillons a été évaluée à 600°C pendant 2 h. Le test de stabilité a été effectué à 700°C pendant 48 h.

2.4.1. Exploitation des résultats

Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du détecteur varie en fonction de la nature du gaz considéré. Les valeurs données par les chromatographes nous permettent de chiffrer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des produits formés. Nous présentons ici les formulations générales utilisées pour le calcul des conversions des réactifs et des rendements en produits.

Conversion du (CH₄):

$$X_{CH_4} = \frac{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} - F_{so} \cdot N_{CH_4}^{so}}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en}} \cdot 100 \quad (18)$$

Conversion du (CO₂):

$$X_{CO_2} = \frac{F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en} - F_{so} \cdot N_{CO_2}^{so}}{F_{so} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100 \quad (19)$$

Rendement en produit:

$$Rend_{CO} = \frac{F_{so} \cdot N_{CO}^{so}}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} + F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$Rend_{H_2} = \frac{F_{so} \cdot N_{H_2}^{so}}{2 \cdot F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en}} \cdot 100 \quad (21)$$

Bilan Carbone:

$$BC = \frac{F_{so} \cdot (N_{CH_4}^{so} + N_{CO_2}^{so} + N_{CO}^{so})}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} + F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100 \quad (22)$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants:

F_{en} et F_{so}: Débit total à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement.

N_i^{en}, N_i^{so}: Fraction molaire de gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement.

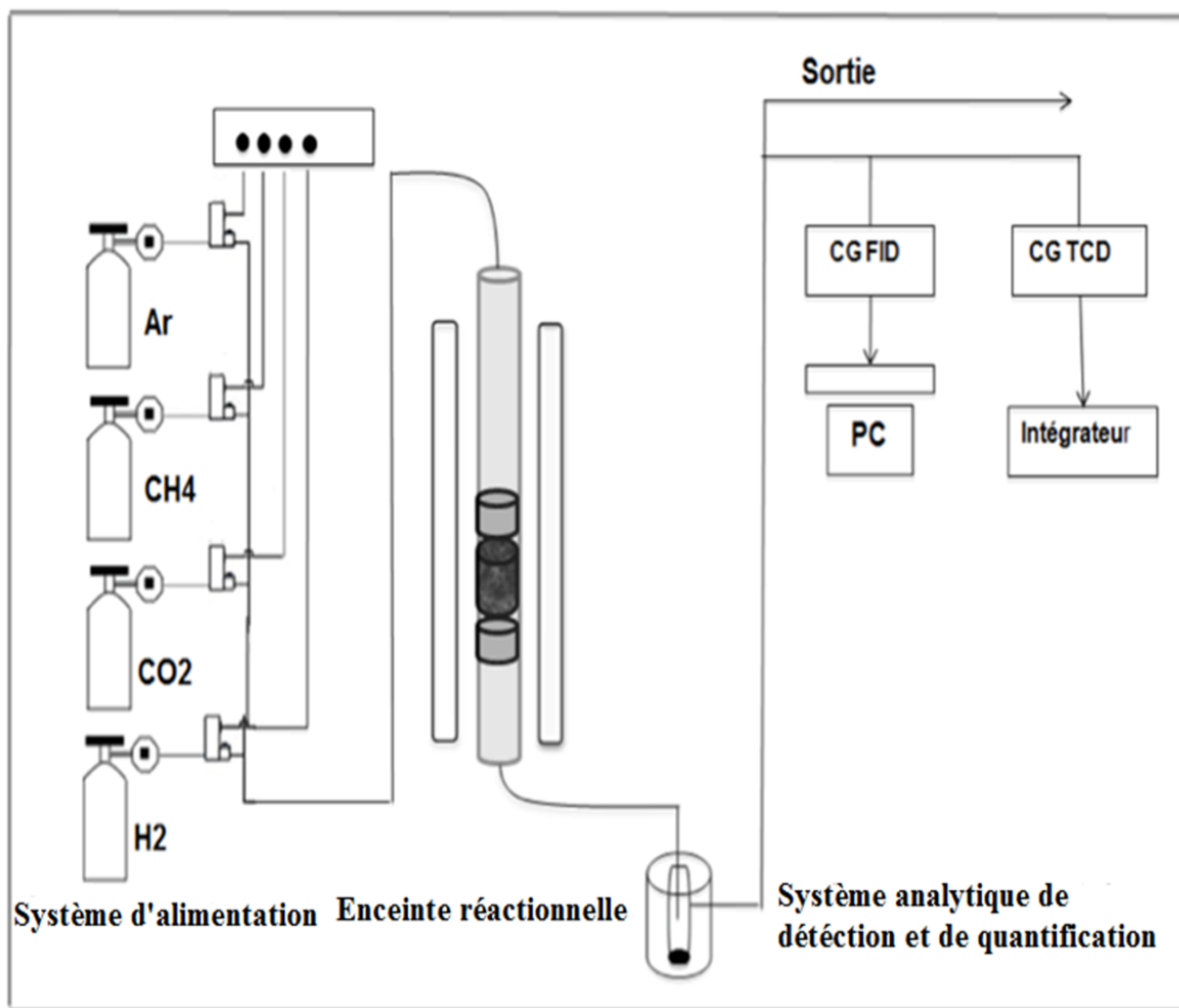


Figure.8. Schéma du montage utilisé pour les tests catalytiques de reformage et d'oxydation du méthane.

Références bibliographiques

- [1] R. Pechini., US Patent 3, 330, 697 (1967).
- [2] M. Bonne, N. Bion. F. Pailloux, S. Valange, S. Royer, J.M. Tatibouet, D. Duprez, Chem. Commun, (2008) 4504.
- [3] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Pure and Appl. Chem, 73 (2001) 381.
- [4] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, Micropor. Mater. 10 (1997) 283.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Sclenker, J. Am. Chem. Soc, 114 (1992) 10834.
- [6] A. Corma, "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." Chem. Rev, 97 (1997) 2373.
- [7] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker, J. Chromatography A, 47 (2000) 892.
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, Current Opinion in Sol. State. Mater. Science , 1 (1996) 76.
- [9] M.S. Morey, A. Davidson, G.D. Stucky, J. Porous Mater, 5 (1998) 195.
- [10] M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel, K.K. Unger, J. Porous Mater, 5 (1998) 177.
- [11] J. Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, Angewandte Chem. Inter. Edit, 38 (1999) 56.
- [12] U. Ciesla, F. Schüth, Micropor. Mesoporo Mater, 27 (1999) 131.
- [13] A. Sayari, S. Hamoudi, Chem. Mater, 13(2001) 3151.
- [14] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sierger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, Chem. Mater, 6 (1994) 1176.

- [15] B. Lefèvre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 601.
- [16] D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M.M. Olken, Coombs. N, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 842.
- [17] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 9 (2003) 2136.
- [18] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, J.E.G. Mdoe, H.J. Clark, *New J. Chem.*, 23 (1999) 539.
- [19] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [20] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2813.
- [21] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 4151.
- [22] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micro. Meso. Mater.*, 125 (2009) 170.
- [23] Q. Yuan, A.X. Yin, C. Luo, L.D. Sun, Y.W. Zhang, W.T. Duan, H.C. Liu, C.H. Yan, J. Am. Chem. Soc, 130 (2008) 3465.
- [24] S. Schacht, M. Janicke, F. Schüth, *Micro. Meso. Mater.*, 22 (1998) 485.
- [25] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [26] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9429.
- [27] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 234 (2005) 364.
- [28] D. Duprez, in “Isotopes in Catalysis”, Imperial College Press, Catalytic Science Series, 4 (2006)133.

CHAPITRE III

***ETUDE DE LA MOBILITE D'OXYGENE DANS LA
STRUCTURE PEROVSKITE: COMPARAISON
ENTRE LES DIFFERENTES TECHNIQUES
EXISTANTES***

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'étude de la mobilité d'oxygène dans la structure pérovskite des oxydes mixtes LaBO_3 (avec $B = \text{Co, Mn, Ni et Fe}$). Les oxydes mixtes LaBO_3 ($B: \text{Co, Mn, Ni et Fe}$) ont été préparés par la méthode d'auto-combustion. Cette méthode permet une formation extrêmement rapide des oxydes mixtes à basse température.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées: La réduction en température programmée (TPR), la capacité de stockage d'oxygène (OSC) et l'échange isotopique d'oxygène (EIO).

3.1. Contexte de l'étude sur la réductibilité

Les oxydes mixtes de type pérovskite présentent des propriétés catalytiques intéressantes, notamment dans les réactions d'oxydation totales. En particulier, les compositions LaBO_3 ($B = \text{Ni, Co, Mn et Fe}$) présentent des activités catalytiques élevées pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures [1]. Certains auteurs rapportent des activités comparables à celles des catalyseurs à base de métaux nobles [2]. L'activité catalytique dépend de la nature du métal de transition à la position B. Le cation La^{3+} confère cependant la stabilité de la structure, mais ne semble pas jouer un rôle prépondérant pour l'activité catalytique. Ainsi, l'activité catalytique des oxydes mixtes LaMeO_3 ($\text{Me: V, Cr, Mn, Fe, Co, or Ni}$) en oxydation de CO et pour la combustion du méthane présentent deux maxima pour LaMnO_3 et LaCoO_3 [1, 3]. Cet ordre d'activité est généralement obtenu, ainsi Kremenec et al [4] et d'autres auteurs [5] rapportent un ordre similaire $\text{ACoO}_3 \approx \text{AMnO}_3 > \text{ANiO}_3 > \text{AFeO}_3 \gg \text{ACrO}_3$. La réactivité des catalyseurs type pérovskite en oxydation est décrite par plusieurs paramètres, tels que, la composition de la surface, la formation d'oxygène non stœchiométrique, la mobilité et la réactivité des espèces d'oxygène du réseau et de la surface [6].

Il a été observé sur une série de catalyseurs pérovskites LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) que les plus réductibles LaCoO_3 et LaMnO_3 sont les plus actifs dans les réactions d'oxydation, contrairement aux échantillons les moins réductibles, tel que LaCrO_3 , présentant des activités faibles [7]. Par conséquent, l'activité est communément reliée aux propriétés redox des catalyseurs. Les mesures de réduction en température programmées, ainsi que les désorptions d'oxygène en température programmée, sont donc les techniques les plus utilisées pour caractériser ces solides. Alors que de nombreuses études suggèrent fortement que l'activité catalytique est gouvernée par la nature et la réductibilité du cation B [8 - 10]. L'évolution d'activité ne suit pas toujours les évolutions de réductibilité du métal de transition [11 - 13].

Giannakas et al ont ainsi montré que les solides LaFeO_3 et LaMnO_3 préparés par microémulsion présentent des activités catalytiques similaires pour la réaction de réduction de NO_x à 400°C [11]. Fabbrini et al ont étudié l'activité de LaBO_3 ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Mn) supporté sur monolithe pour la réaction de combustion du méthane. La valeur de la température de conversion totale du méthane (T_f) est similaire pour tous les échantillons, soit pour LaMnO_3 , LaCoO_3 et LaFeO_3 [12].

3.2. Préparation des solides LaBO_3

Pour la synthèse, les sels nitrates suivants : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo) ont été utilisés comme précurseurs.

Les pérovskites LaBO_3 ($\text{B} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ et Fe) ont été préparés par la méthode d'auto-combustion [14]. Des quantités stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{B}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans une quantité connue d'eau distillée. Après dissolution des précurseurs nitrates, la glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) agent combustible est ajoutée comme agent de complexation (le ratio molaire $(\text{NO}_3)^- / \text{glycine}$ est égal à 1). L'eau est ensuite évaporée par augmentation de la température à 100°C . Un gel est alors obtenu. La température est finalement augmentée à 280°C pour permettre l'auto-combustion de la glycine. Les poudres obtenues sont calcinées à 600°C pendant 4h avec une rampe de température de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$.

3.3. Caractérisations physiques

Les diffractogrammes des solides calcinés ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 80° . La taille des particules a été calculée à partir de la relation de Debye-Scherrer. La composition élémentaire des matériaux a été obtenue par l'analyse élémentaire (ICP-OES). La surface spécifique a été mesurée à partir de la partie linéaire de la droite BET.

3.4. Evaluation de la mobilité d'oxygène

Les profils TPR sont obtenus à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics AutochemII 2920 équipé d'un spectromètre de masse et d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. La réduction par pulse de CO (test de capacité de stockage d'oxygène (OSC)) a été effectuée dans un réacteur connecté en direct à un TCD, qui permet la quantification de l'oxygène, du CO et du CO_2 à chaque pulse. La séparation des produits est effectuée sur une colonne Porapak de type Q.

Pour les tests d'échange isotopique d'oxygène (EIO), le catalyseur est placé dans un réacteur tubulaire entre deux bouchons de laine de quartz. L'évolution des pressions partielles des trois isotopomères (masses 32 ($^{16}\text{O}_2$), 34 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) et 36 ($^{18}\text{O}_2$), sont suivis sur un spectromètre de masse pendant 120 min. La réaction d'échange est effectuée à différentes températures afin de suivre l'évolution de la mobilité d'oxygène en fonction de la température.

3.5. Résultats et discussions

3.5.1. Surface spécifique (BET) et analyse chimique (ICP) des solides LaBO_3

Le Tableau 1 résume les propriétés physiques des solides préparés.

Tableau 1. Propriétés physiques des solides LaBO_3 .

Système	Composition (ICP)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	XRD (D/ nm)
LaCoO3	$\text{La}_{0.95}\text{CoO}_{2.92}$	07.5	P, (26)
LaMnO3	$\text{La}_{0.97}\text{MnO}_{3.12}$	18	P, (14)
LaNiO3	$\text{La}_{0.98}\text{NiO}_{2.97}$	09	P, NiO, (11)
LaFeO3	$\text{La}_{0.94}\text{FeO}_{2.91}$	08	P, (27)

P : Perovskite. S_{BET} : Surface spécifique, D : Taille des particules

Tous les échantillons présentent des surfaces spécifiques relativement faibles. Les surfaces varient entre (7.5 et $18 \text{ m}^2/\text{g}$). Le système LaMnO_3 présente une surface spécifique supérieure à celles mesurées pour les autres échantillons ($18 \text{ m}^2/\text{g}$). Ce résultat est cependant en accord avec plusieurs études qui rapportent une surface spécifique élevée de LaMnO_3 contrairement à LaCoO_3 [5, 9, 15, 16]. Les résultats d'analyse élémentaire montrent un rapport de M/La (M étant le métal de transition) proche de la valeur stœchiométrique, conformément à ce qui était attendu.

3.5.2. Analyse structurale des solides LaBO_3 par DRX

Les diffractogrammes des rayons X obtenus montrent des réflexions caractéristiques de la structure pérovskite des solides calcinés (figure 1). Le diffractogramme de LaCoO_3 révèle la présence d'une phase pérovskite pure d'une structure rhomboédrique (JCPDS file n°00-048-0123). Un résultat similaire a été obtenu pour LaNiO_3 , pour lequel la structure pérovskite est observée. La phase obtenue présente également une structure rhomboédrique (JCPDS file n° 01-088-0633).

On observe cependant pour cet échantillon, en plus des réflexions caractéristiques de la phase pérovskite, des réflexions de faibles intensités caractéristiques de l'oxyde simple NiO (JCPDS file n° 00-047-1049). Dans le cas de LaMnO_3 , une structure pérovskite rhomboédrique $\text{LaMnO}_{3.15}$ (JCPDS file n° 00-050-0298) est observée. L'analyse DRX de solide LaFeO_3 a montré la présence d'une structure orthorhombique pure (JCPDS file n° 00-037-1493).

Les tailles des cristallites calculées à partir de l'équation de Debye-Scherrer (tableau 1), varient entre 11 nm (LaNiO_3) et de 27 nm (LaFeO_3). Ces tailles de cristallites larges permettent d'expliquer en partie pourquoi ces solides présentent des surfaces spécifiques faibles.

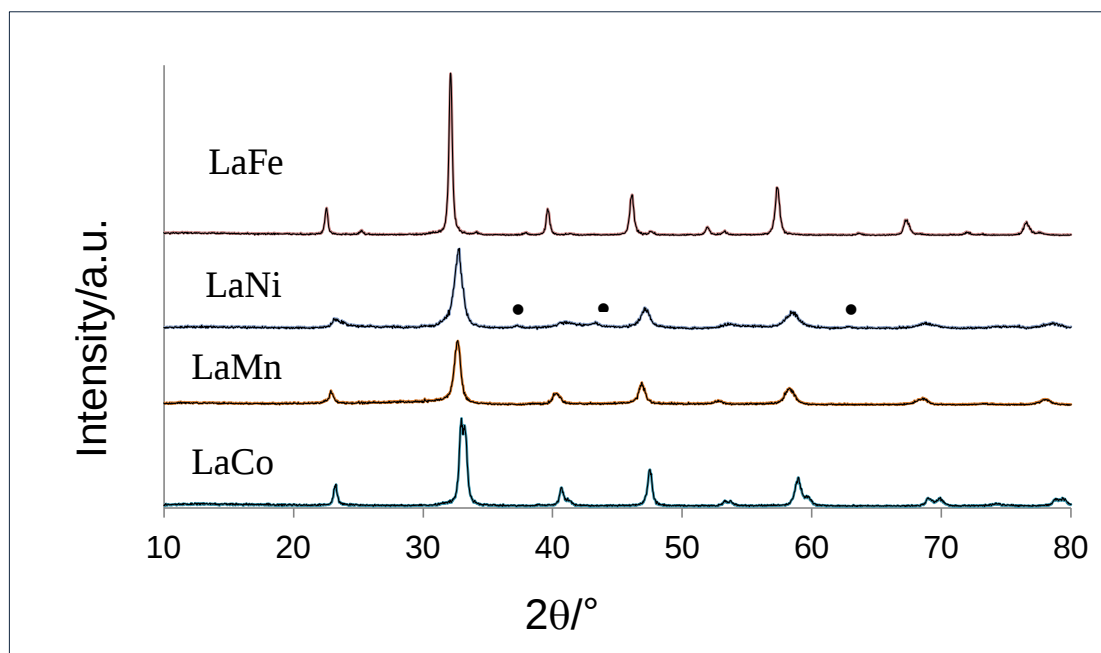


Figure.1. Diffractogrammes de rayons X des solides LaBO_3 (B : Co, Ni, Mn et Fe). •, NiO (JCPDS file n°00-047-1049).

3.5.3. Etude de la réductibilité des solides LaBO_3 par TPR

Les profils de réduction des systèmes étudiés sont présentés dans la figure 2 et les résultats TPR obtenus sont donnés dans le tableau 2.

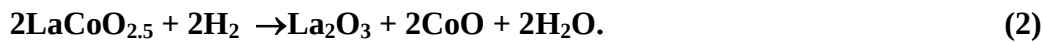
Tableau 2. Résultats de la réduction des solides LaBO_3 en température programmée (TPR)

Système	T (°C)	Nombre d'étape	(é) réduit
LaCoO_3	$T_i = 300, T_{p1} = 410$	2	1
	$T_{p2} = 660, T_f = 780$		3
LaMnO_3	$T_i = 220, T_{p1} = 280$	2	0.8
	$T_{p2} = 740, T_f = 820$		1.5
LaNiO_3	$T_i = 180, T_{p1} = 310$	2	1.2
	$T_{p2} = 440, T_f = 540$		2.6

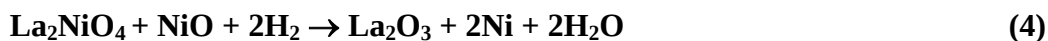
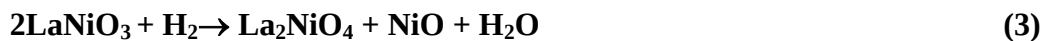
T_i : Température initiale, T_p : Température de pic, T_f : Température finale.

Lors de la réduction de LaCoO_3 (figure 2A), deux pics de réduction ont été observés, correspondent à deux étapes consécutives de réduction : la réduction de cobalt trivalent en cobalt divalent pour former $\text{LaCoO}_{2.5}$, puis la réduction complète du cobalt en cobalt métallique dispersé sur La_2O_3 [6].

D'après la figure 2B, la première étape de réduction à basse température ($250^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$) correspond à la réduction de $1 \text{ e}^-/\text{mol}$ de la pérovskite. La deuxième étape de réduction à des températures élevées entre 500°C et 780°C , correspond à la réduction complète de cobalt soit $3 \text{ e}^-/\text{mol}$. D'après la littérature [6, 9] la réduction de Co^{3+} dans LaCoO_3 a été proposée comme suit:



Un mécanisme de réduction similaire a été observé pour LaNiO_3 . Deux étapes de réduction ont été enregistrées. Une étape correspond à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} à une température ($< 400^\circ\text{C}$), et une autre étape de réduction correspond à la réduction de Ni^{2+} en Ni^0 , enregistrée à des températures entre 400°C et 540°C . Le même résultat a été donné par Ling et al [17]. La réduction est effectuée suivant ces deux équations:



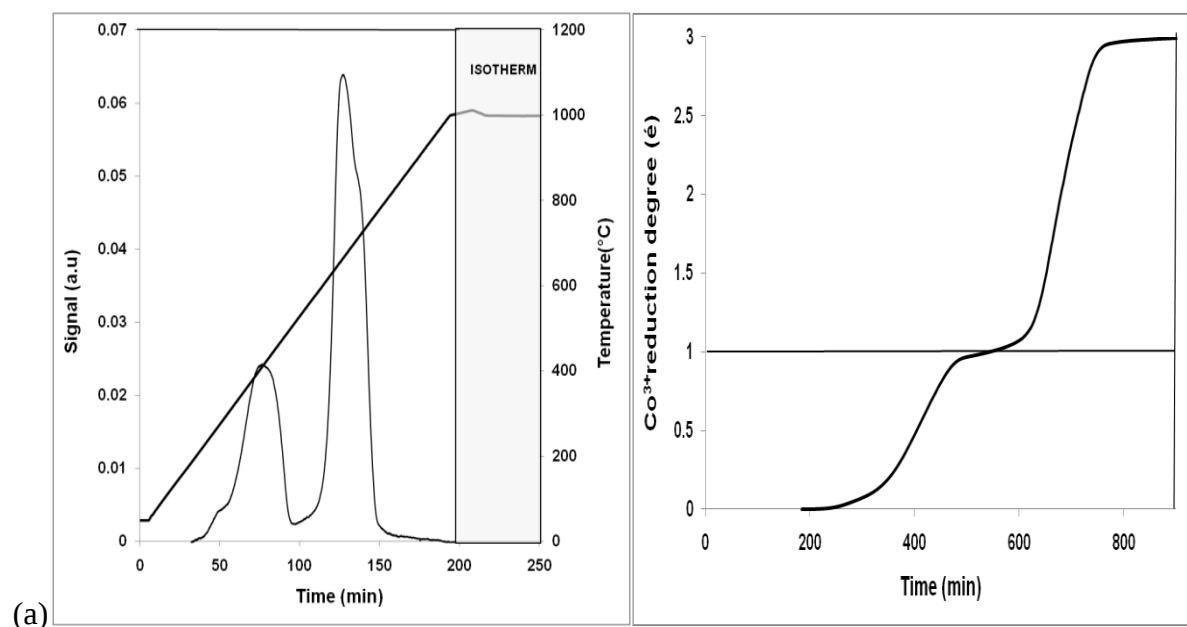
En terme de degré de réduction (é)/mol (figure.2B), la première étape de réduction correspond à la réduction de plus de 1 é/mol de la pérovskite à basse température ($< 400^\circ\text{C}$).

Lors de la deuxième étape, 2.6 é/mol ont été réduits. On note que la réduction n'est pas complète, probablement à cause de la présence d'oxygène vacant, par conséquent la non-stœchiométrie de départ est de cette formule $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. D'après les résultats TPR, le calcul δ est de 0.2, d'où, $\text{LaNiO}_{2.8}$ est la formule globale.

Dans le cas de LaMnO_3 , on note aussi deux étapes de réduction. L'hydrogène consommé durant la première étape de réduction à 280°C sert à éliminer l'excès d'oxygène de la structure pérovskite [18]. La deuxième étape à 740°C est fortement activée, ce qui correspond à la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} , ce qui fait que la structure se décompose en oxydes simples MnO et La_2O_3 [18 - 20] suivant cette réaction:



D'après la figure 2B, plus de 1 é/mol de pérovskite ont été réduits lors de la réduction de LaMnO_3 , correspondant à la réduction successive de Mn^{4+} en Mn^{3+} puis en Mn^{2+} . Ce dernier est connu comme la forme stable de tout le manganèse [9, 18]. Alors que, le catalyseur LaFeO_3 reste inchangeable lors de l'analyse TPR. La réductibilité est de moins de 20 %.



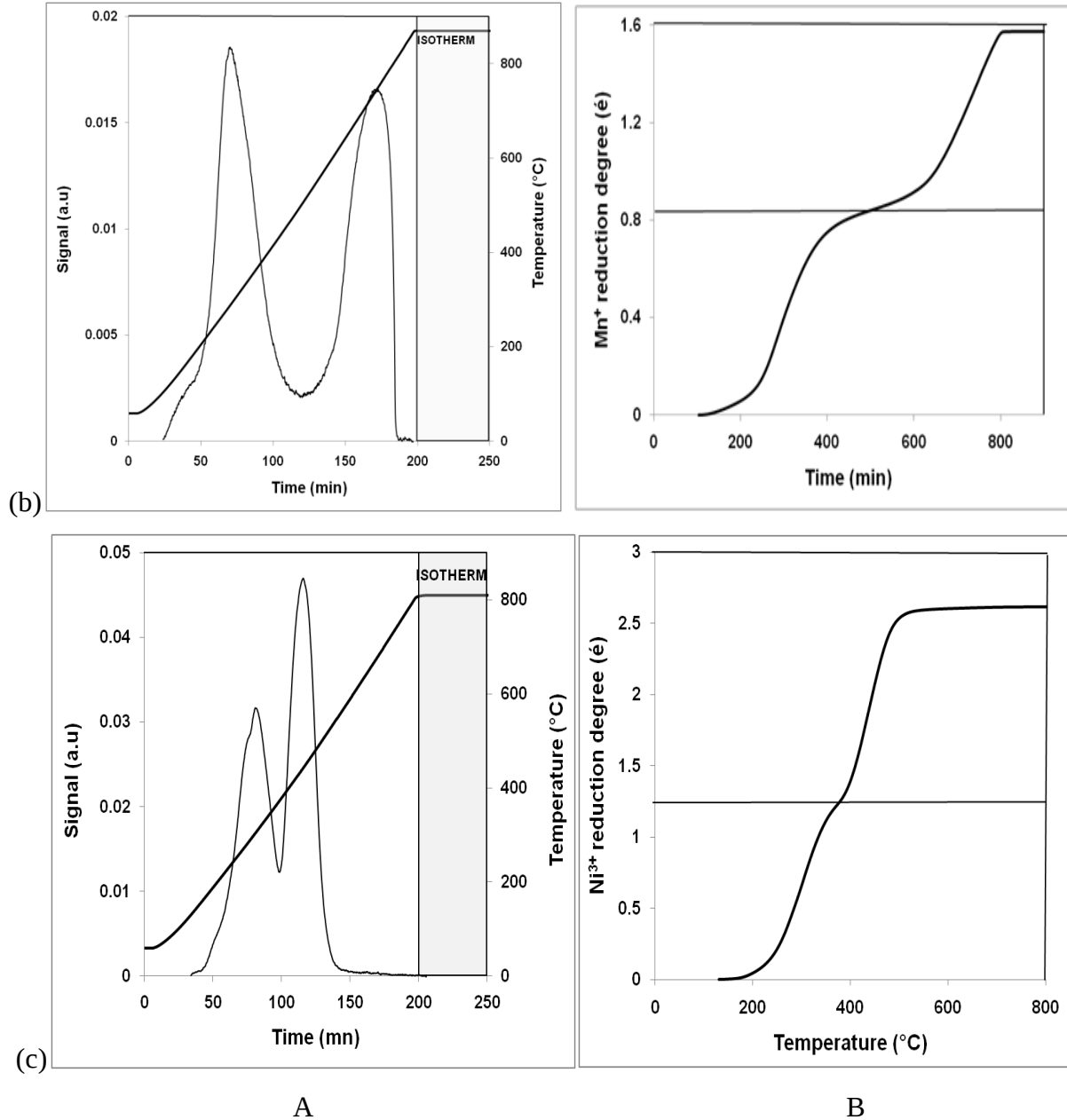


Figure.2. Profils TPR (A) et degré de réduction (B) obtenus pour les solides: (a) LaCoO_3 , (b) LaMnO_3 et (c) LaNiO_3 .

3.5.4. Etude de la réductibilité des solides LaBO_3 par pulse de CO (réaction de capacité de stockage d'oxygène (OSC))

Les mesure de la capacité de stockage d'oxygène (OSC) est basée sur l'adsorption de CO durant le premier pulse de CO de la série alternée (étape 4, voir le chapitre 2). Cette quantité correspond à l'oxygène actif qui est immédiatement disponible pour la réaction.

La mesure de la capacité de stockage d'oxygène complète (OSCC) est une mesure importante, elle mesure la totalité d'oxygène actif pour la réaction d'oxydation. Cette valeur est déterminée à partir de la quantité totale de CO consommée durant la série de pulses de CO (étape 2, voir chapitre 2). Cependant la conversion zéro de CO n'est jamais atteinte pour nos températures de test, d'où, une valeur d'OSCC-20 (tableau 3) a été sélectionnée afin de pouvoir comparer les résultats des différents systèmes étudiés. Cette valeur correspond à la quantité totale de CO consommée pendant les 20 pulses. Pour évaluer la quantité d'oxygène (ξ) dans la structure pérovskite ABO_{ξ} , la valeur de (ξ) est calculée à partir de la quantité de CO consommée. Tous les systèmes ont été calcinés à 600°C puis testés en OSC à 420°C, 500°C et 580°C. Ces températures ont été choisies à partir des températures de réduction (TPR).

Les résultats de la mesure d'OSC obtenus pour les solides $LaBO_3$ (B: Co, Mn, Ni et Fe) à différentes températures sont résumés dans le tableau 3 et montrés sur les figures 3, 4, 5 et 6.

Tableau 3. Résultats de la réduction par pulse de CO (mesures d'OSC) des solides $LaBO_3$

Système	Température (°C)	OSC $\mu\text{mol. g}^{-1}$	OSCC-20 $\mu\text{mol. g}^{-1}$	(ξ) ABO_{ξ}	(ξ) -20 ABO_{ξ}	Réversibilité
$LaCoO_3$	420	399	1870	2.90	2.44	Oui
	500	399	3312	2.90	2.28	Oui
	580	399	5214	2,90	1,94	Oui
$LaMnO_3$	420	331	854	3.07	2.93	Oui
	500	393	1337	3.05	2.82	Oui
	580	396	1934	3.04	2.69	Oui
$LaNiO_3$	420	247	3710	2.94	2.23	Non
	500	331	4005	2.91	2.15	Non
	580	381	5798	2.90	1.85	Non
$LaFeO_3$	420	88	335	2.97	2.92	Non
	500	133	477	2.96	2.89	Non
	580	158	502	2.95	2.88	Non

OSC : Quantité de CO consommée durant le premier pulse de CO de la série alternée (étape 4).

OSCC-20 : Quantité totale de CO consommée durant les 20 pulse de CO de la deuxième étape.

ξ : Quantité d'oxygène dans la structure pérovskite ABO_ξ , calculée à partir de la quantité de CO consommée.

Dans le cas de LaCoO_3 : Le catalyseur LaCoO_3 présente la même valeur d'OSC (tableau 3) pour les différentes températures du test. Cependant, la valeur d'OSCC-20 varie en fonction de la température du test. Une température élevée permet un degré de réduction élevé (diminution d'oxygène stœchiométrique ξ). A 420°C , le système présente une stœchiométrie en oxygène (ξ) de 2.44 après 20 pulses de CO. Ce qui correspond à la réduction immédiate de Co^{3+} de surface suivie d'une faible réduction de Co^{3+} de réseau en Co^{2+} . La valeur de (ξ) diminue rapidement jusqu'à 2.28 à 500°C , par conséquent, une réduction de Co^{3+} du réseau est observée suivie d'une faible réduction de Co^{2+} en Co^0 .

Finalement, à 580°C , une stœchiométrie en oxygène atteint une valeur de 1.94, d'où, une réduction rapide de Co^{2+} en Co^0 . On note que la réduction n'est pas terminée, mais l'ajout de pulses de CO permettra d'avoir plus de réduction. A partir de ces résultats et d'après la littérature [9], on peut établir un processus de consommation d'oxygène durant le test d'OSC:

- 420°C : Réduction immédiate de Co^{3+} de surface, suivie d'une faible réduction de Co^{3+} du réseau en Co^{2+} .
- 500°C : Réduction rapide de Co^{3+} du réseau, suivie d'une faible réduction de Co^{2+} en Co^0 .
- 580°C : Réduction rapide de Co^{3+} du réseau et de Co^{2+} en Co^0 .

Réversibilité: la figure 3 montre clairement que la réduction est réversible à chaque température. Après l'étape de réduction, les pulses d'oxygène permettent une réoxydation de la structure pérovskite jusqu'à l'oxygène stœchiométrique initial. Cette réversibilité a été observée lors de la réduction de cobalt en cobalt métallique, qui reste stable dans la structure. Cette réversibilité de la structure pérovskite LaCoO_3 a été observée par plusieurs auteurs [6] et [9].

Dans le cas de LaNiO_3 : A partir des résultats donnés dans le tableau 3, le catalyseur est réactif en test d'OSC. La valeur d'OSC varie entre ($247 \mu\text{mol/g}$ et $381 \mu\text{mol/g}$) de 420°C à 580°C respectivement. La stœchiométrie en oxygène diminue de 2.94 à 2.90. D'après ces résultats on note que LaNiO_3 est plus actif que LaCoO_3 après 20 pulses de CO.

A 420°C, une réduction rapide de Ni^{3+} de surface et du réseau en Ni^{2+} suivie d'une faible réduction de Ni^{2+} en Ni^0 ont été observées. Une valeur de (ξ) est de 2.2 a été notée à cette température. Cette valeur diminue à 500°C jusqu'à 2.15.

Finalement, à 580°C, le système présente une stœchiométrie en oxygène de 1.85. Ce qui correspond à la réduction rapide de Ni^{2+} en Ni^0 . Avec plus de pulses de CO, LaNiO_3 pourrait être réduit totalement en nickel métallique.

En conclusion, en fonction de la température, l'oxygène consommé durant le test d'OSC peut être relié au processus suivant:

- 420°C et 500°C: réduction rapide de Ni^{3+} de surface et du réseau Ni^{2+} , suivie d'une faible réduction de Ni^{2+} en Ni^0 .
- 580°C: réduction rapide de Ni^{3+} du réseau en Ni^{2+} puis en Ni^0 .

Réversibilité: La réduction de LaNiO_3 n'est pas réversible, après réduction, la pérovskite initiale n'est pas réoxydée sous pulses d'oxygène (figure 6). Après cette dernière étape, la stœchiométrie en oxygène est de 2.89 à 420°C et de 2.72 à 500°C et 580°C respectivement. À partir de ces résultats on note que le processus de réduction est plus rapide que la réoxydation.

Dans le cas de LaMnO_3 : LaMnO_3 présente aussi une activité en OSC (tableau 3 et figure 4). Cependant, les valeurs d'OSC et d'OSCC sont faibles par rapport à celles observées pour LaCoO_3 et LaNiO_3 . A 420°C, LaMnO_3 présente une valeur d'OSCC-20 de 854 $\mu\text{mol/g}$ et une stœchiométrie en oxygène de 2.93. Cette valeur est proche de 3 qui serait obtenue si tout le Mn^{4+} se réduit en Mn^{3+} . La valeur obtenue est du probablement à la réduction d'une partie de Mn^{3+} de la surface en Mn^{2+} . A 500°C, une diminution de la stœchiométrie est observée jusqu'à 2.82, à cette température tout le Mn^{4+} s'est réduit facilement en Mn^{3+} suivie d'une faible réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} . A 580°C, une réduction rapide de Mn^{4+} suivie d'une réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Cependant, la réduction n'est pas terminée. Il semble que tout le Mn^{3+} pourrait être réduit en Mn^{2+} . Sous ces conditions du test, le manganèse n'est pas réduit en manganèse métallique. En conclusion, le mécanisme responsable de l'activité de LaMnO_3 en OSC pourrait être comme suit [9]:

- 420°C: réduction immédiate de Mn^{4+} de la surface et du réseau en Mn^{3+} , puis probablement une réduction de Mn^{3+} de la surface Mn^{2+} .
- 500°C: réduction de tout le Mn^{4+} en Mn^{3+} , suivie d'une faible réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} .
- 580°C: réduction rapide de Mn^{3+} en Mn^{2+} .

Réversibilité: La figure 4 montre que la pérovskite LaMnO_3 peut être réoxydée jusqu'à la valeur initiale de l'oxygène. Contrairement à la pérovskite LaCoO_3 , dans laquelle le cobalt s'est réduit en cobalt métallique. Le manganèse s'est réduit en Mn^{2+} , ce qui fait que la structure pérovskite est détruite quand le manganèse se réduit totalement en Mn^{2+} [19]. Néanmoins, la structure pérovskite est sûrement récupérée par réoxydation, comme pour l'échantillon LaCoO_3 .

Dans le cas de LaFeO_3 : d'après le tableau 3, de faibles valeurs d'OSC et d'OSCC-20 ont été enregistrées. Les valeurs d'OSC sont de 88 $\mu\text{mol/g}$, 133 $\mu\text{mol/g}$ et 158 $\mu\text{mol/g}$ à 420°C, 500°C et 580°C respectivement. Ce qui correspond à une légère diminution de la stœchiométrie en oxygène. A 420°C, une stœchiométrie en oxygène de 2.92 après 20 pulses de CO est observée. Cette valeur proche de 3 correspond à la réduction de Fe^{3+} de surface en Fe^{2+} . A 500°C et 580°C, la pérovskite LaFeO_3 présente une stœchiométrie de 2.89 et de 2.88 respectivement. Ce qui est dû à une réduction rapide de Fe^{3+} de surface et du réseau en Fe^{2+} . Comme toutes les autres pérovskites (LaCoO_3 , LaNiO_3 et LaMnO_3), la réduction de LaFeO_3 n'est pas terminée. En conclusion, l'oxygène consommé durant le test d'OSC pourrait être relié au processus suivant:

- 420°C: l'activité est due à la réduction de Fe^{3+} de surface en Fe^{2+} .
- 500°C et 580°C: réduction immédiate de Fe^{3+} de la surface et faible réduction de Fe^{3+} du réseau en Fe^{2+} .

Réversibilité: d'après la figure 5, la structure pérovskite de LaFeO_3 n'est pas complètement réoxydée.

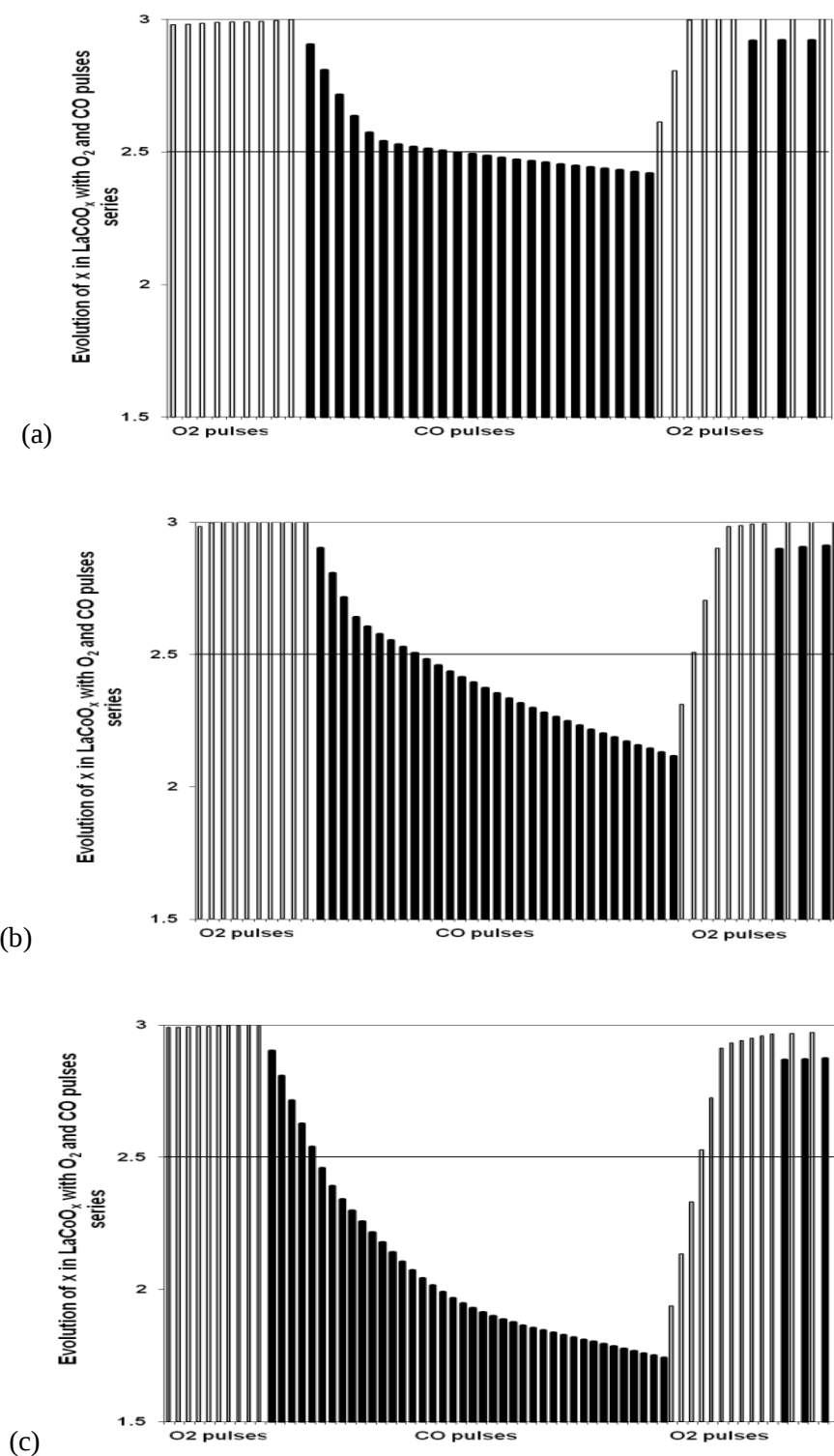


Figure.3. Réduction par pulse de CO (OSC) de LaCoO_3 à différentes températures:

(a) 420°C, (b) 500°C et (c) 580°C.

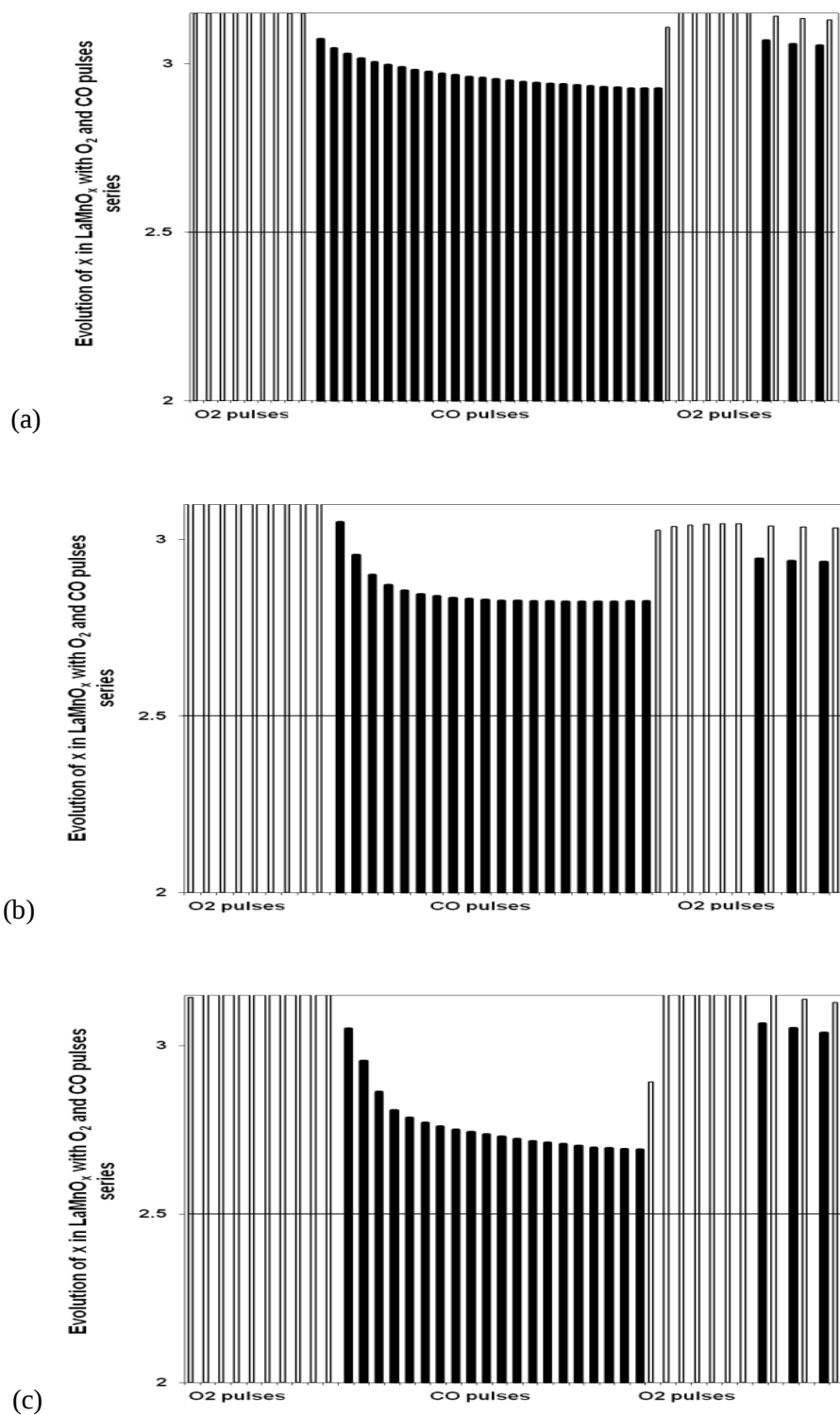


Figure.4. Réduction par pulse de CO (OSC) de LaMnO_3 à différentes températures:

(a) 420°C, (b) 500°C et (c) 580°C.

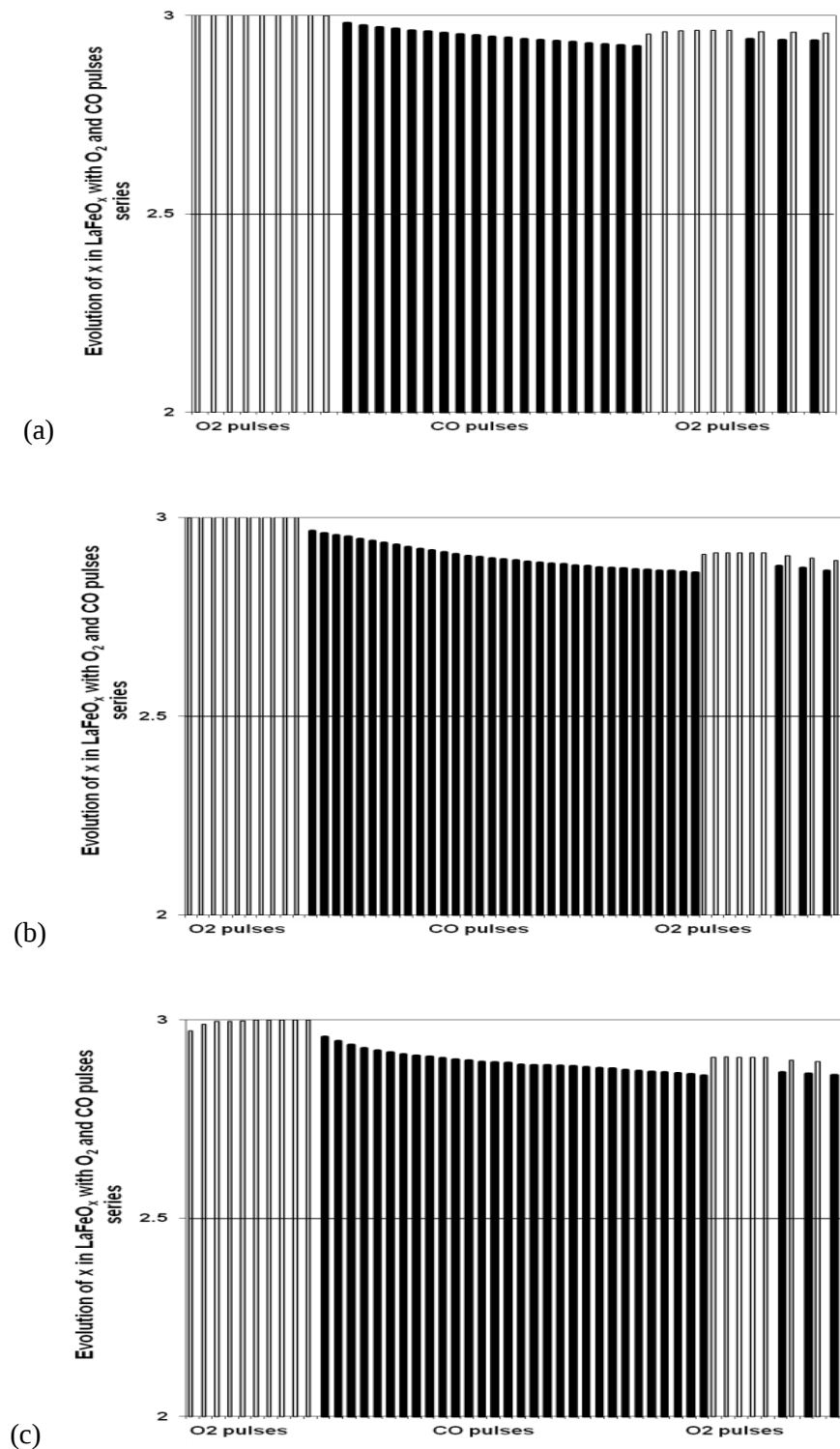


Figure.5. Réduction par pulse de CO (OSC) de LaFeO_3 à différentes températures:

(a) 420°C, (b) 500°C et (c) 580°C.

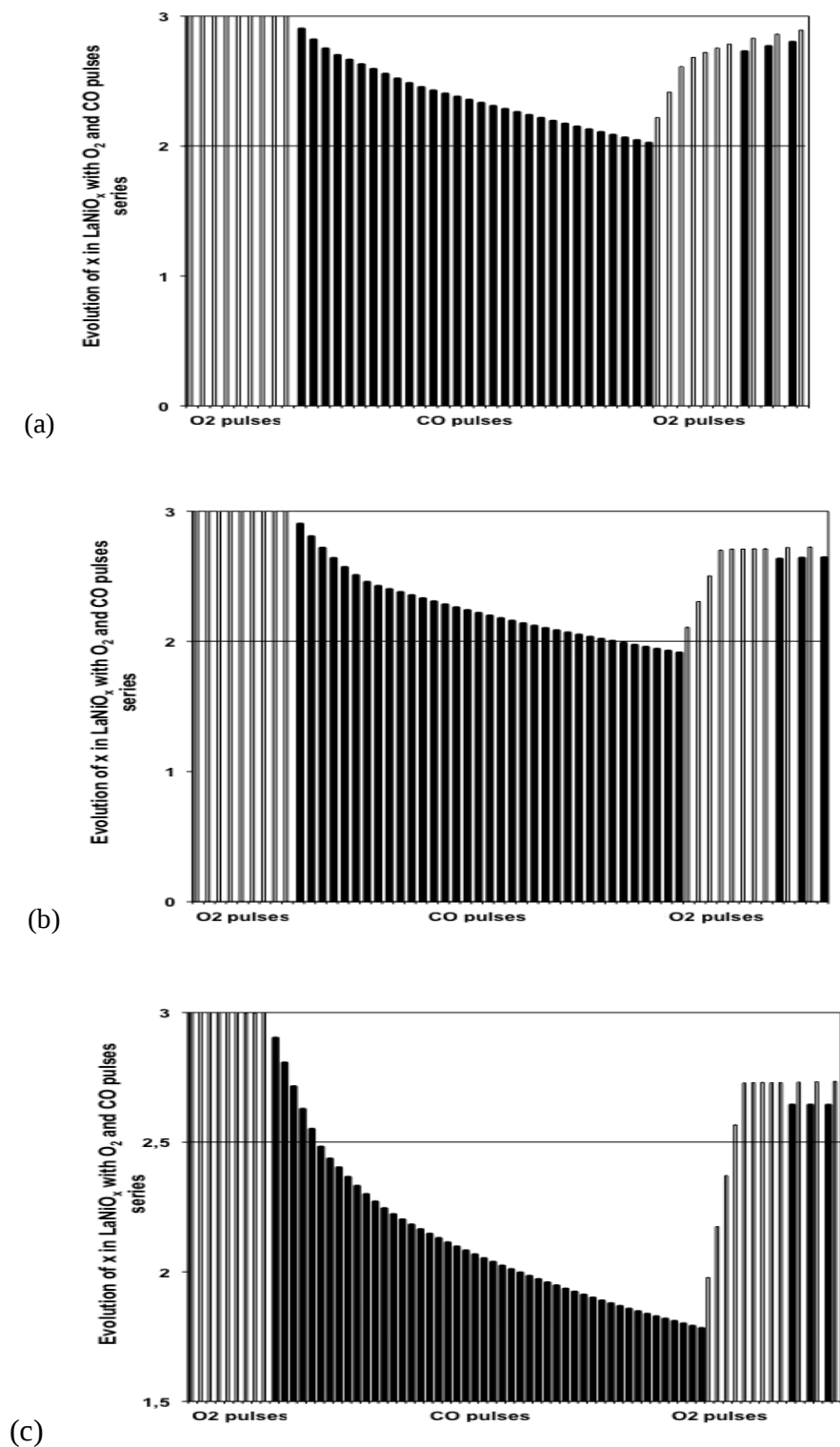


Figure.6. Réduction par pulse de CO (OSC) de LaNiO_3 à différentes températures :

(a) 420°C, (b) 500°C et (c) 580°C.

3.5.5. Test d'échange isotopique d'oxygène (EIO)

3.5.5.1. Nature de l'oxygène échangé

Quatre étapes peuvent se produire durant le test d'échange (figure 7).

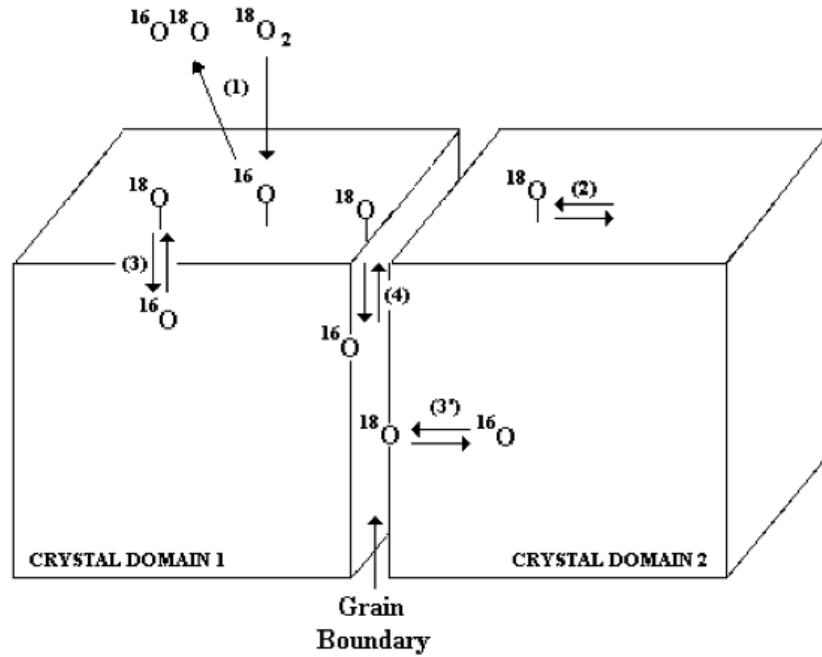
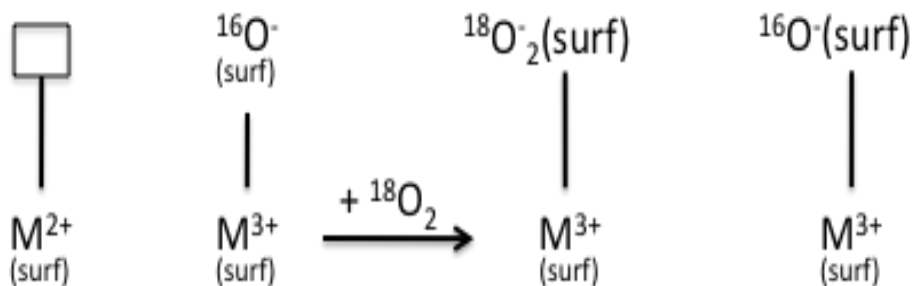


Figure.7. Schéma de l'échange isotopique d'oxygène dans la pérovskite.

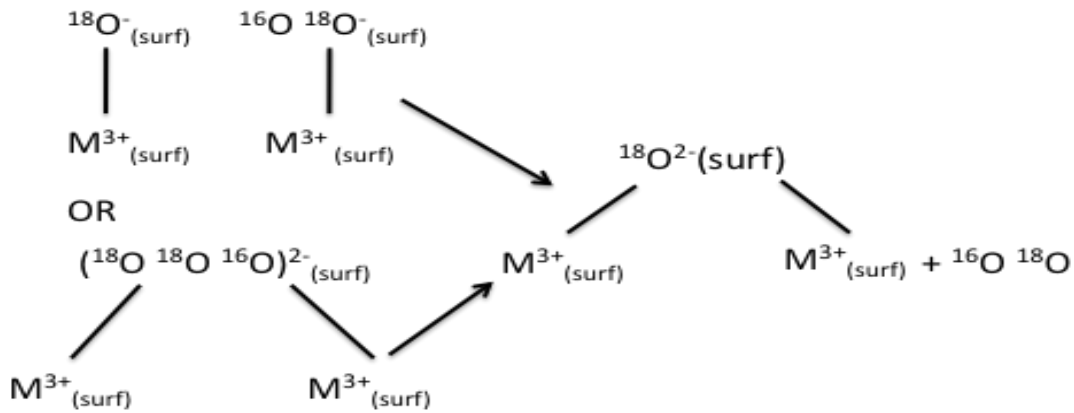
La première étape (1) : diffusion de l'oxygène à la surface. Durant cette étape une molécule de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ est adsorbée à la surface de solide suivant ce mécanisme:

a. Adsorption d'oxygène



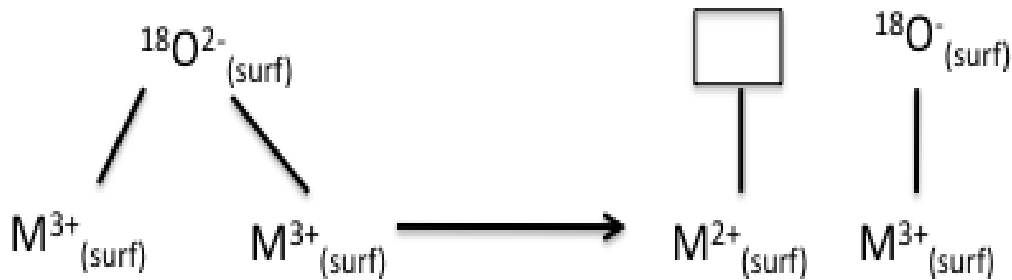
Cette adsorption est suivie par l'échange (étape 2), avec une possibilité de former des espèces triatomique à la surface [21]. Après la dissociation de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ adsorbé sur des lacunes de la surface, la molécule formée ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) sera désorbée [22] selon le mécanisme suivant.

b. Réaction d'échange

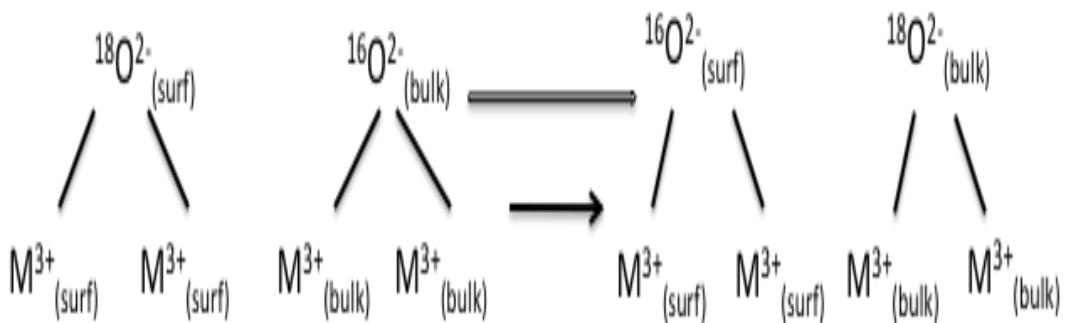


L'atome d'oxygène ^{18}O échangé peut être diffusé à la surface (2), dans le réseau, ou dans les joints des grains (4) [23] suivant ces mécanismes (étape 3):

c. Régénération des sites actifs



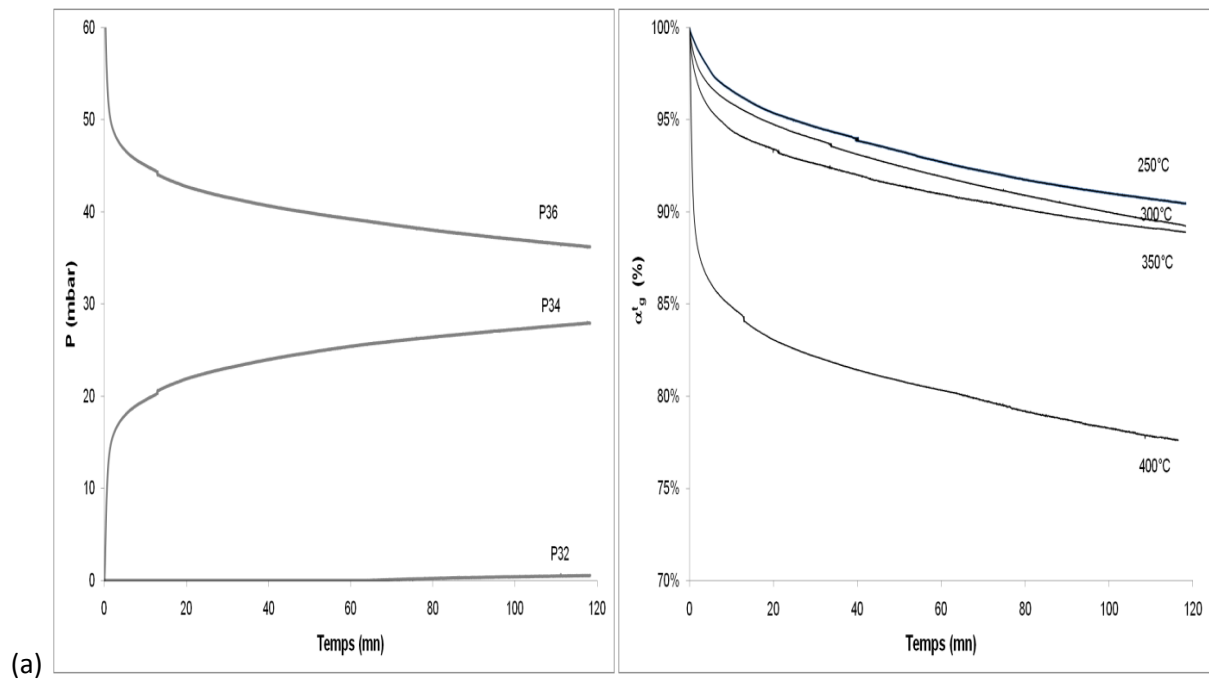
d. Migration de la surface au réseau (étape 4)



Des travaux précédents ont supposé que la vitesse de diffusion dans les joints des grains est très élevée que la vitesse de diffusion dans le réseau [23 - 25]. La surface et les joints des grains peuvent être rapidement échangés et présentent la même concentration de ^{18}O et ^{16}O

que dans la phase gazeuse. Par conséquent, la vitesse de diffusion du réseau est la même en provenant soit de la surface ou des joints des grains (étape 3 et 3').

La figure 8A (a, b) montre les résultats obtenus pour LaCoO_3 et LaMnO_3 . D'après cette figure, on remarque une diminution de la pression partielle (P_{36}) de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ en fonction de temps à partir de début de test effectué à 400°C . Cette diminution est immédiatement suivie d'une augmentation de la pression partielle de l'oxygène $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. Dans le cas de LaNiO_3 (figure 9A.c), une diminution de la pression partielle (P_{36}) de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ est observée suivie d'une augmentation de la pression partielle (P_{34}) de l'oxygène $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et de la pression partielle (P_{32}) de l'oxygène $^{16}\text{O}_2$. Le même résultat est observé pour LaFeO_3 (figure 9A.d). L'évolution de la fraction (α_g^t) de l'oxygène ^{18}O gaz en fonction de temps de la réaction de LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaNiO_3 et LaFeO_3 à différentes températures sont présentés dans les figures 8B(a, b) et 9B(a, b) respectivement. Ces figures et le tableau 4 montrent que la fraction de l'oxygène ^{18}O diminue avec l'augmentation de la température du test. A 400°C , tous les atomes d'oxygène du solide ^{16}O ont été échangés.



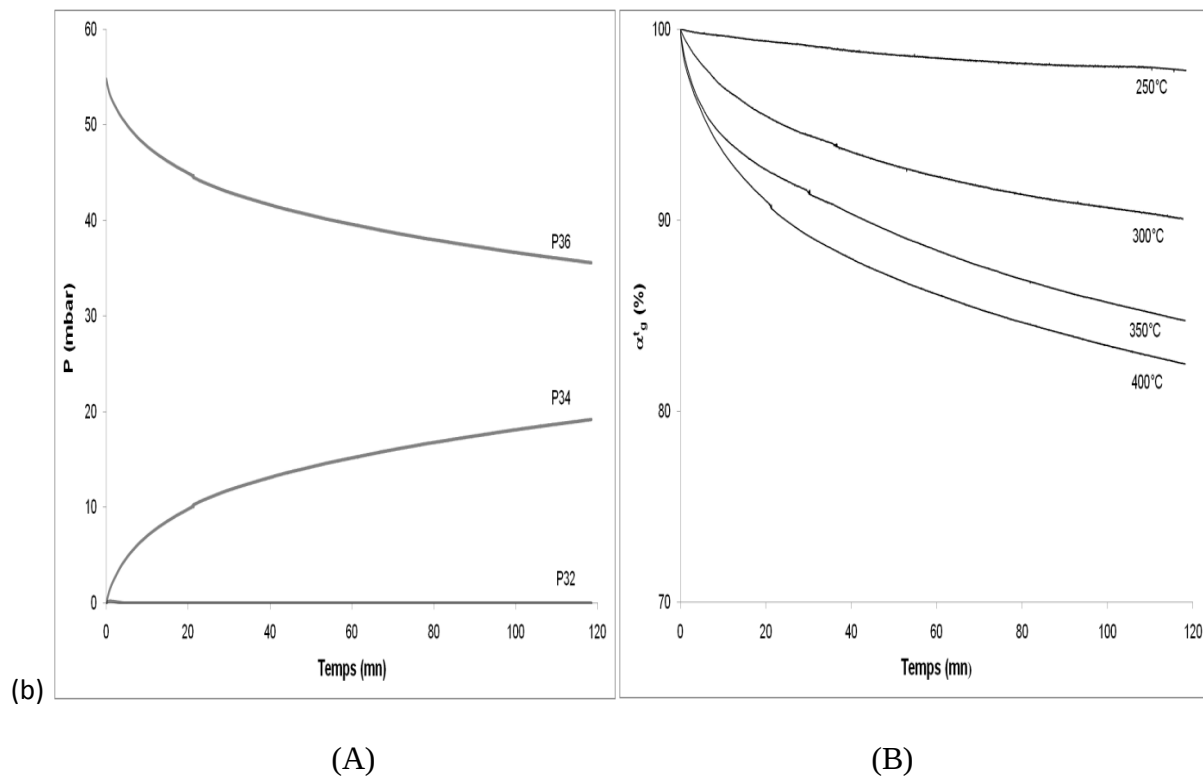
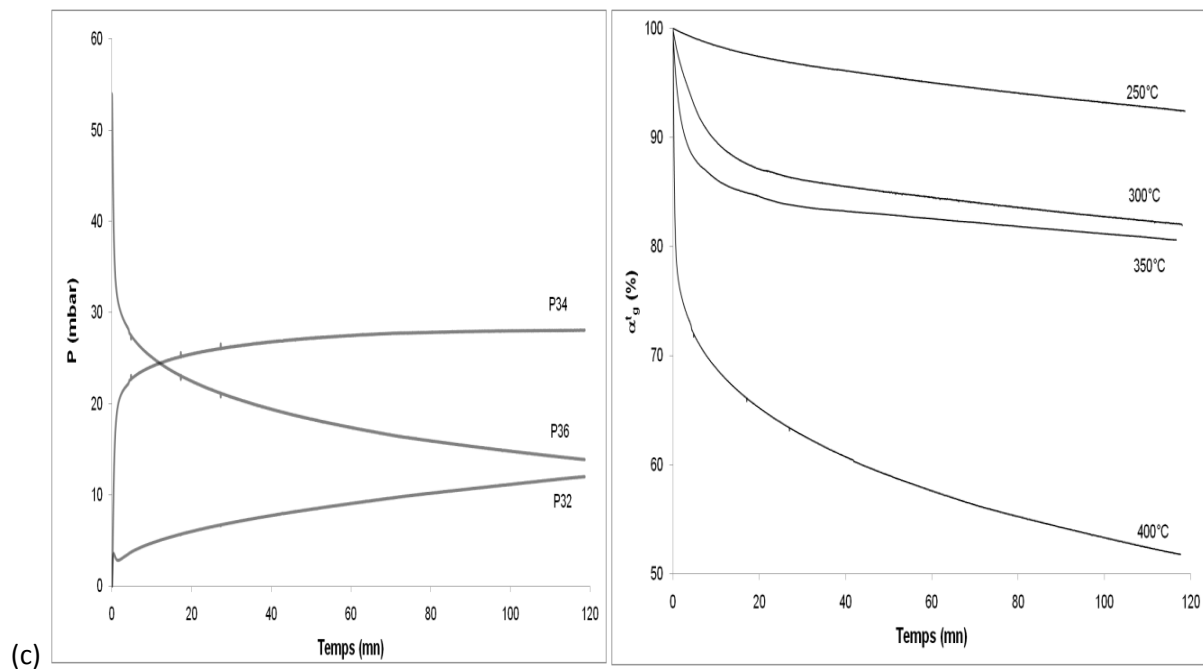


Figure.8. Evolution des pressions partielles des différents isotopomères d'oxygène à 400°C (A) et de la fraction de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ dans la phase gaz en fonction du temps à différentes températures (B) de LaCoO_3 (a) et LaMnO_3 (b).



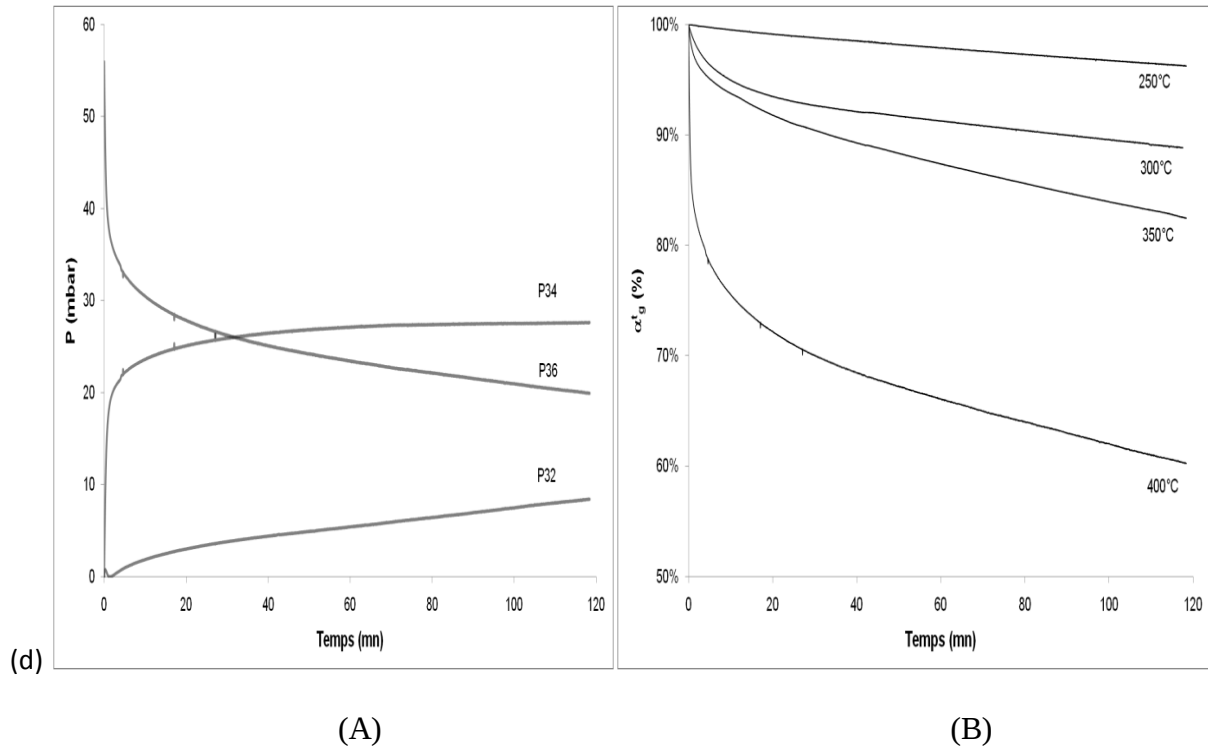


Figure.9. Evolution des pressions partielles des différents isotopomères d'oxygène à 400°C (A) et de la fraction de $^{18}\text{O}_2$ dans la phase gaz en fonction du temps à différentes températures (B) de LaNiO_3 (c) et LaFeO_3 (d).

3.5.5.2. Mécanisme d'échange

D'après la littérature [21 - 23], deux mécanismes d'échange peuvent être proposés: échange simple et échange complexe. Tous les systèmes étudiés présentent une diminution de la concentration de l'oxygène $^{18}\text{O}_2$ de la phase gaz suivie d'une augmentation de la concentration de l'oxygène $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (figure 8B). Une diminution de P_{36} , une augmentation de P_{34} et une pression initiale P_{32} égale à zéro ont été notées. A partir de ces résultats, on peut conclure que l'échange simple est le mécanisme prédominant de ces solides à 400°C. Par contre, dans le cas de LaNiO_3 et LaFeO_3 (figure 9A) à 400°C, la valeur initiale de la pression partielle d'oxygène solide P_{32} est différente de zéro. Par conséquent, l'échange complexe n'est pas exclu pour ces deux systèmes. L'échange simple est beaucoup observé pour de nombreux oxydes simples tels que SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 [22] et certains oxydes mixtes AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [21]. Néanmoins, l'échange complexe n'est pas exclu.

3.5.5.3. Vitesse d'échange

Les valeurs de la vitesse d'échange V_{ex} ont été calculées à partir de la tangente de la partie linéaire initiale de la courbe d'échange (figures 8A et 9A). Ces valeurs obtenues à différentes températures ont été exploitées pour établir la courbe d'Arrhenius (figure 10). Le système LaNiO_3 (25.32 Kcal/mol) est le plus actif en échange isotopique d'oxygène, contrairement à LaMnO_3 . Par contre, LaFeO_3 et LaCoO_3 présentent la même activité.

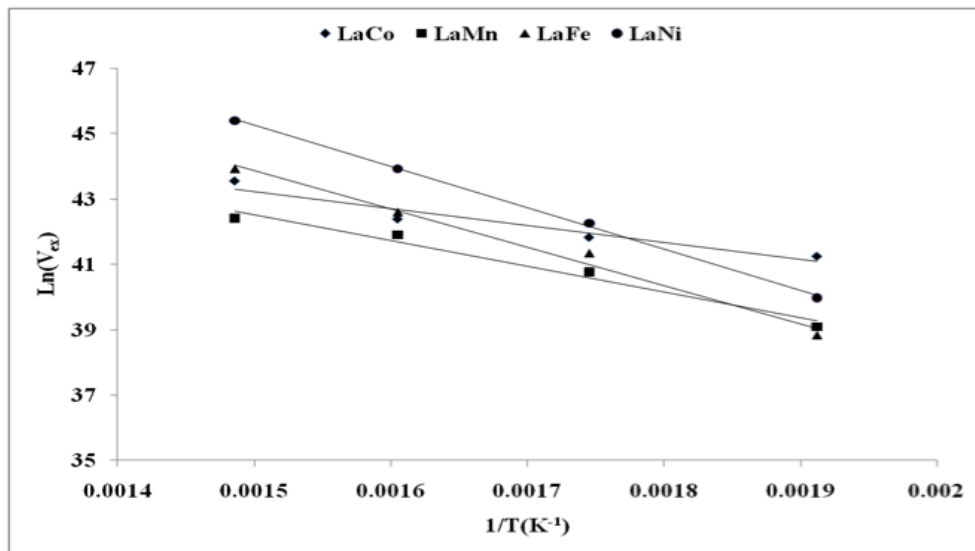


Figure.10. Courbe d'Arrhenius de LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaNiO_3 et LaFeO_3 .

Tableau 4. Résultats de l'échange isotopique d'oxygène des solides LaBO_3

Système	Température (°C)	Nex(10^{20} atm.g ⁻¹)	$\alpha^{18}\text{Og}$ (%)	R ^{16}O (%)	Vex (10^{18} atm.g ⁻¹ .mn ⁻¹)	E _a (kcal .mol ⁻¹)
LaCoO ₃	250	6,62	90.44	19.67	49.38	10.36
	300	7,63	89.13	22.29	88.2	
	350	7,75	88.83	23.04	154.8	
	400	18.0	77.60	42.74	496.8	
LaMnO ₃	250	1.47	97.86	04.45	5.706	15.80
	300	6.82	90.06	20.74	30.48	
	350	10.3	84.76	32.09	94.2	
	400	12.2	82.49	36.21	157.2	
LaNiO ₃	250	5,23	92.35	15.83	13.8	25.32
	300	12.5	81.94	37.16	135.6	
	350	13.4	80.62	40.00	714	
	400	33.4	51.77	99.54	3120	
LaFeO ₃	250	2.40	95.79	09.07	3.624	20.91
	300	7.62	88.84	23.23	72	
	350	12.0	82.46	36.62	155.4	
	400	28.4	60.29	80.97	358.2	

Nex : Nombre d'atome d'oxygène ^{18}O échangé.

α : Fraction d'oxygène ^{18}O dans la phase gaz.

R : Fraction d'oxygène ^{16}O échangée de la phase solide.

Vex : Vitesse d'échange.

E_a : Energie d'activation.

3.6. Conclusion

Les oxydes mixtes de type pérovskite LaBO_3 (B: Co, Mn, Ni et Fe) ont été préparés par la méthode d'auto-combustion. Cette méthode permet une formation extrêmement rapide des oxydes mixtes à basse température.

La structure pérovskite et la composition des solides ont été confirmées par la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse élémentaire ICP respectivement. Les mesures de la réductibilité par la réduction en température programmée (TPR) ont mis en évidence deux processus consécutifs de réduction. Le premier à faible température et le deuxième à haute température pour chacun de ces solides : LaCoO_3 , LaNiO_3 et LaMnO_3 . Contrairement à ces systèmes, l'analyse TPR de LaFeO_3 n'a enregistré aucun pic de réduction. Cependant, les mesures de la réductibilité par pulse de CO (test de la capacité de stockage d'oxygène (OSC)) à différentes températures ont montré plusieurs processus de réduction pour tous les solides. En fonction de la température du test seule la surface, ou la surface et le réseau peuvent être actifs.

La mobilité de l'oxygène a été mesurée par échange isotopique d'oxygène. Les résultats montrent que selon la température du test, tous les oxygènes du réseau de la pérovskite sont capables d'échanger. Un mécanisme d'échange, supposant l'adsorption d'une molécule d'oxygène gazeux sur un site réduit est proposé. L'oxygène échangé, alors en surface, peut soit diffuser dans les joints des grains ou directement dans le réseau. Le catalyseur LaNiO_3 est le plus actif en échange isotopique contrairement à LaMnO_3 . Par contre, LaCoO_3 et LaFeO_3 présentent pratiquement la même activité notamment à haute température. Alors que ces deux échantillons présentent des réductibilités complètement différentes. Par conséquent, la mobilité d'oxygène ne dépend pas toujours de la réductibilité du métal de transition utilisé.

Références bibliographiques

- [1] I. Rossetti, L. Forni, Appl. Catal. B: Env, 33 (2001) 345.
- [2] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, Appl. Catal, 26 (1986) 265.
- [3] J. M. D. Tascon, L.G. Tejuca, React. Kinet. Catal. Lett, 15 (1980) 185.
- [4] G. Kremenec, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, J. Chem. Soc, 81 (1985) 939.
- [5] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn, 61 (1988) 621.
- [6] M. Crespin, W. K. Hall, J. Catal, 69 (1981) 359.
- [7] T. Seiyama, L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Marcel Dekker, New York, (1993) 215.
- [8] M.C. Álvarez-Galvan, V.A. de la Pena O'Shea, G. Arzamendi, B. Pawelec, L.M. Gandia, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B: Env, 92 (2009) 445.
- [9] S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B: Env, 58 (2005) 273.
- [10] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal, 234 (2005) 364.
- [11] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, Appl. Catal. B: Env, 49 (2004) 147.
- [12] L. Fabbri, I. Rossetti, L. Forni, Appl. Catal. B: Env, 63 (2006) 131.
- [13] M. Sadakane, T. Horiuchi, N. Kato, K. Sasaki, W. Ueda, J. Sol. Stat. Chem, 183 (2010) 1365.
- [14] R. Pechini, US Patent 3, 330, 697 (1967).
- [15] S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, D. Duprez, Catal. Today, 117 (2006) 543.
- [16] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier, D. Duprez, S. Kaliaguine, Appl. Catal B: Env, 80 (2008) 5.
- [17] T.R. Ling, Z.B. Chen, M.D. Lee, Catal. Today, 26 (1995) 79.

- [18] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, J. Catal, 89 (1984) 209.
- [19] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B: Env, 24 (2000) 193.
- [20] S. Irusta, M. P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, J. Catal, 179 (1998) 400.
- [21] G.K. Boreskov, N.Y. Ann, Acad. Sci, 213 (1973) 137.
- [22] E.S.R. Winter, J. Chem. Soc. A, (1968) 2889.
- [23] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal, 234 (2005) 364.
- [24] N. Sakai, T. Horita, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, Sol. Stat. Ionics, 86 (1996) 1273.
- [25] A.V. Berenov, J.L. MacManus-Dricoll, J.A. Kilner, Sol. Stat. Ionics, 122 (1999) 41.

CHAPITRE IV

CRISTALLISATION IN-SITU PAR LA

PROCEDURE D'AUTO-COMBUSTION D'OXYDE

MIXTES DE TYPE PEROVSKITE DANS LA

POROSITE DES SUPPORTS MESOSTRUCTURES

L'objectif de cette étude est la synthèse et caractérisation de composites à base de pérovskites nanocristallines supportées sur deux types de silice mésostructurée (SBA-15 et HMS). La procédure de synthèse, schématisée par la figure 1, contient deux étapes : une étape d'imprégnation d'un complexe à base de glycine, suivie de son auto-combustion. La deuxième étape est l'étape de calcination, qui permet une formation rapide des oxydes mixtes à basse température.

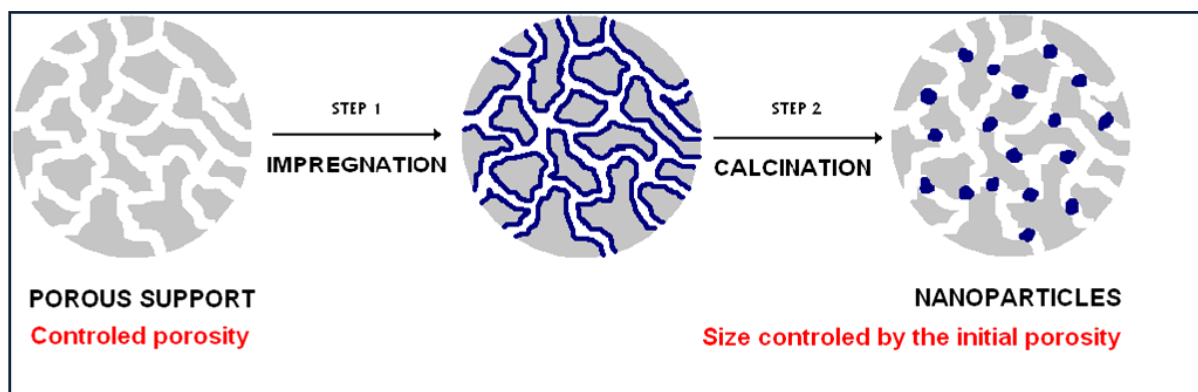


Figure.1. Schéma du mode de synthèse utilisé

Par cette méthode, des nanocomposites à base de LaCoO_3 ont été préparés par la procédure d'auto-combustion de complexe glycine - nitrate dans les supports de la silice mésoporeuse. Dans ce contexte, deux supports siliciques à différentes tailles de pores ont été préparés (3 nm pour la silice type HMS et 8.2 nm pour la silice type SBA-15). Les systèmes obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La réactivité de ces nanostructures a été mesurée par l'échange isotopique d'oxygène (EIO).

4.1. Contexte de l'étude sur les modes de synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskites

Au cours des 40 dernières années, une grande attention a été accordée aux oxydes mixtes de type pérovskite, de formule générale ABO_3 . En effet, les travaux de Libby [1] et Voorhoeve et al. [2, 3] ont montré une grande activité des pérovskites pour les réactions d'oxydation. Récemment, de nombreuses tentatives d'utilisation des pérovskites dans d'autres réactions catalytiques redox que l'oxydation ont été rapportées [4 – 9]. En parallèle avec cette utilisation intense des oxydes mixtes dans la catalyse hétérogène [10 – 12], plusieurs procédures de synthèse plus efficaces ont été développées afin d'obtenir des pérovskites nanocristallines présentant des surfaces spécifiques élevées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par le processus d'auto-combustion [13, 14], broyage réactif (ou mécano synthèse) [15, 16], et plus récemment le nanocasting [17, 18]. Malheureusement, ces procédures entraînent toujours la formation des solides ayant une taille de cristallite allant de 10 nm à 15 nm. Une des alternatives proposées dans la littérature est la stabilisation de nanocristaux dans un support, comme la silice mésostructurée [19 – 26]. Et avec l'augmentation de la surface spécifique en raison de la taille limitée de cristal, on peut s'attendre à une augmentation de l'activité catalytique pour les réactions redox qui est due à l'augmentation de la mobilité d'oxygène comme déjà observée pour les pérovskites massiques [27]. Malheureusement, la plus part des études ont rapporté que la formation de nanocristaux de la pérovskite est proche de la taille des pores de la silice, ce qui conduit au bouchage important des pores.

Dans ce présent travail, nous présentons les résultats obtenus de la synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de lanthane et de cobalt dans la silice à différente porosité. La synthèse est réalisée en utilisant une nouvelle procédure impliquant l'imprégnation d'un complexe de la glycine, suivie d'une étape de combustion. Cette méthode permet d'obtenir des particules bien dispersées dans une porosité réduite, sans ségrégation des cristaux de la pérovskite à la périphérie du support mésoporeux. Contrairement à l'imprégnation traditionnelle d'un gel de citrate [19, 20].

4.2. Synthèse des solides

4.2.1. Synthèse des supports mésoporeux

4.2.1.1. Synthèse du support type HMS

La silice HMS est synthétisée à partir du protocole décrit dans cette référence [28]. Pour une synthèse type, 76 mL d'eau a été ajoutée à une solution contenant 7.21g de dodécylamine (DDA) dissous dans 66 mL d'éthanol absolu sous agitation. Après 90 min de dissolution, 26.8 g de Tetra Ethyl Ortho Silicate (TEOS) a été ajoutée à la solution. Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration et lavage. Le solide a été séché à 75°C pendant 2 jours avant d'être calciné à 600°C pendant 6 h (HMS-c600).

4.2.1.2. Synthèse du support SBA-15

Le support SBA-15 est préparé selon le protocole décrit par Roggenbuck et al. [29]. A la solution contenant 12 g de P123 tribloc copolymère dissous dans 370 mL et 37 mL de HCl concentré chauffée à 40°C, on ajoute 24 g de TEOS sous agitation. Après 24 h de vieillissement à 40°C, la solution a été transférée dans un autoclave pour un traitement hydrothermique à 140°C pendant 24 h. Le solide est récupéré par filtration et lavage. Finalement, ce dernier a été séché à 80°C pendant 24 h puis calciné à 600°C pendant 4 h (SBA15-c600).

4.2.2. Synthèse in situ des oxydes mixtes

Le pourcentage de la pérovskite dans le composite est fixé à 15wt.% dans HMS et 20wt.% dans SBA15, nommés 15LaCo-HMS et 20LaCo-SBA15 nanocomposites respectivement. Des masses de précurseurs de $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ont été ajustées pour obtenir le pourcentage voulu après calcination. Les masses correspondantes des précurseurs nitrates ont été dissoutes dans 20 mL d'eau distillée, puis la glycine est ajoutée comme agent complexant (ratio $(\text{NO}_3)^-/\text{glycine} = 1$). Après avoir mélangé la solution avec 1.0 g du support, l'eau est évaporée, ensuite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour brûler la glycine. Avant la caractérisation, les solides ont été calcinés à 600°C (15LaCo- HMS-c600) et à 620°C (20LaCo-SBA15-c620) pendant 4h. La pérovskite massique LaCoO_3 a été préparée comme référence en utilisant la même procédure et même conditions de synthèse (auto-combustion, rapport $(\text{NO}_3)^-/\text{glycine} = 1$).

4.3. Caractérisations

L'analyse thermique ATG-ATD a été effectuée pour chaque étape de synthèse de 20LaCo-SBA15. Le signal est enregistré entre 50°C et 800°C sous un flux d'air (débit total d'air = 100 mL/min, une rampe de température = 5°C/min) sur un instrument de marque TA SDT 2960. L'analyse structurale aux bas angles et aux larges angles des poudres calcinées ont été donnés par un diffractomètre de rayon X. Pour les analyses aux bas angles, le signal est obtenu pour 2θ compris entre 0.75° et 5°. Pour des analyses aux larges angles, le signal est enregistré pour 2θ compris entre 10° et 50°.

La surface spécifique, la distribution de taille des pores, le volume des pores et l'isotherme ont été obtenus à partir de l'appareil d'adsorption d'azote. La surface spécifique a été mesurée à partir de la partie linéaire de la courbe BET. La distribution de la taille de mésoporeux a été déterminée à partir de la branche de désorption en utilisant la formule de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Le volume mésoporeux a été obtenu à $P/P_0 = 0.97$ de l'isotherme. ΔV_p est la diminution de volume de pore par pourcentage massique de la pérovskite dans le nanocomposite, calculé suivant cette formule:

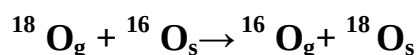
$$\Delta V_p = ((V_p(\text{support}) - V_p(\text{composite})) / V_p(\text{support})) \times 100 / \text{wt.\% pérovskite}.$$

La structure des pores ainsi que la distribution des particules d'oxydes mixte à l'intérieur des grains de silice ont été évaluées par microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la spectroscopie de rayons X (EDX).

4.4. Réaction d'échange isotopique d'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

La technique d'échange isotopique d'oxygène (EIO) est utilisée pour suivre la mobilité d'oxygène de l'oxyde mixte dans les nanocomposites et dans la pérovskite massique qui est utilisée comme référence. La description de test d'échange et les données théoriques ont été bien détaillées dans le chapitre 2 et dans la littérature [24, 27].

Le mécanisme d'échange est décrit par l'équation suivante :



Avec s et g correspondent à l'oxygène du solide et l'oxygène de la phase gazeuse respectivement.

Pour le test d'échange, 20 mg de la pérovskite est placée dans un réacteur. Par la suite l'échantillon est chauffé à sa température de calcination sous flux d'oxygène O₂ (rampe = 10°C/min, débit = 20 mL/min), puis refroidi à 450°C sous oxygène O₂ et le maintenir à cette température sous vide. Ensuite l'oxygène ¹⁸O₂ pur est envoyé à une pression de 56.0 mbar dans le réacteur. L'évolution des pressions partielles de ¹⁸O₂ (masse 36), ¹⁶O₂ (masse 32), et ¹⁶O¹⁸O (masse 34) a été suivie sur un spectromètre de masse pendant 60 min.

4.5. Résultats et discussions

4.5.1. Formation in situ de l'oxyde mixte (ATG-ATD)

Comme il a été décrit dans la partie expérimentale, le processus d'auto-combustion (LaCoO₃-massique) consiste en premier temps à la dissolution de précurseur nitrate dans l'eau suivie d'une complexation avec la glycine, l'eau est évaporée à 100°C jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux, ensuite la température est augmentée à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. La réaction est moins violente dans le cas des nanocomposites que dans le cas de la pérovskite massique. L'étape de calcination est nécessaire afin d'éliminer le carbone résiduel (formé lors de la combustion incomplète de la glycine).

Les courbes ATG-ATD obtenues pour l'échantillon LaCo-SBA15 après chaque étape de synthèse sont présentées dans la figure 2a–c. Après l'étape de séchage à 100°C (figure 2a), les courbes ATD ont mis en évidence deux pics exothermiques enregistrés à 180°C et à 275°C qui sont attribués au processus d'auto-combustion. Ce dernier est achevé à 300°C, et aucun pic exothermique n'a été observé au delà de cette température. Après l'auto-combustion à 300°C, on note que la combustion de la glycine est incomplète, et par conséquent, une diminution de 5% en poids est observée à 275°C (figure 2b). Cette perte de masse n'est plus observée sur l'échantillon après la calcination à 620°C. La perte de masse résiduelle est majoritairement attribuée à la désorption de l'eau à faible température (< 200°C) et à la combustion de carbone résiduel ou à la déshydratation du support à des températures supérieures à celle de calcination (> 620°C). A partir de ces résultats, on note que l'étape de calcination est nécessaire pour les composites avant leurs caractérisations et avant d'être utilisés comme catalyseurs.

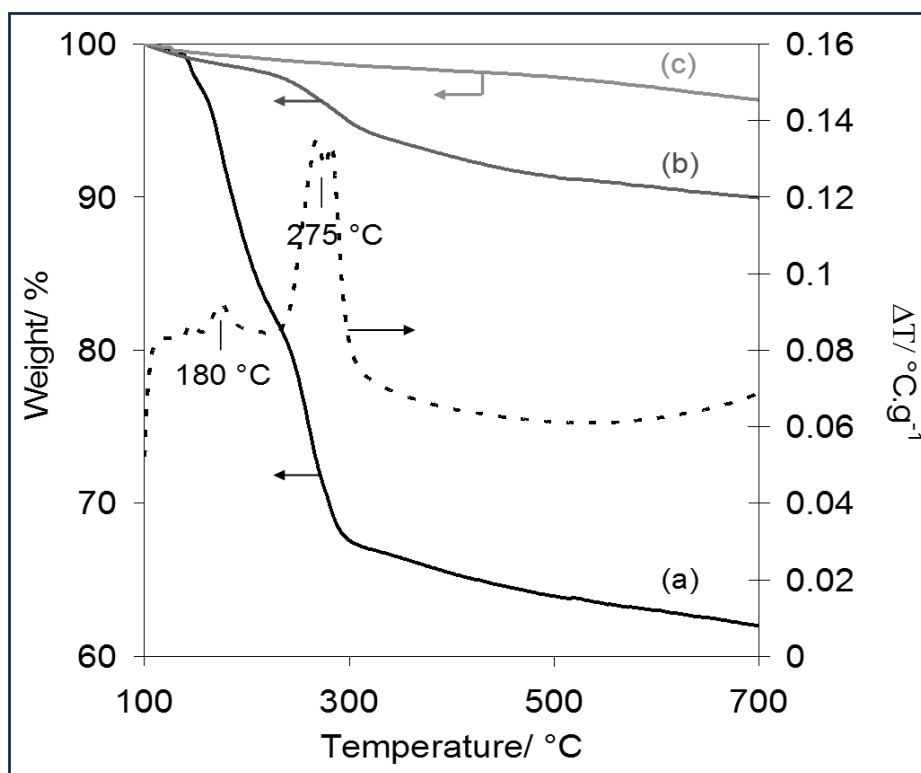


Figure.2. Courbes ATG–ATD obtenues pour 20LaCo-SBA15: (a) Après séchage à 100°C, (b) Après l’auto-combustion à 300° C et (c) Après calcination à 620°C.

(Courbe en pointillé correspond au signal ATD).

4.5.2. Analyse de la structure des pores des nanocomposites par DRX

Les diffractogrammes des rayons X des supports et des nanocomposites sont présentés dans la figure 3. Le spectre DRX du support HMS-c600 (ligne en pointillée, figure 3a) montre un pic de diffraction large et intense situé à $2\theta = 2.13^\circ$, caractéristique de plan cristallographique (1 0 0) de la structure hexagonale du solide. Le cycle d’auto-combustion de nanocomposite 15LaCo-HMS (ligne continue, figure 3a) a causé une forte atténuation de la réflexion de plan (1 0 0). Il est noté que le maximum de diffraction de pic est situé à $2\theta = 1.98^\circ$, une valeur proche à celle du support de départ. Cela signifie, comme déjà proposé [19, 24], que l’atténuation peut être attribuée au remplissage progressif des pores du support de la silice. Ceci est dû à la réaction très énergétique qui se produit pendant la combustion de la glycine, par conséquent, une certaine perte de périodicité de la porosité de la silice ne peut être exclue.

Le diffractogramme obtenu pour le support SBA15-c600 (ligne en pointillé, figure 3b) montre trois pics bien identifiés localisés à $2\theta = 0.99^\circ$, 1.61° et 1.84° . Ces trois réflexions sont facilement attribuées aux plans (1 0 0), (1 1 0) et (2 0 0) de la structure hexagonale.

Un diffractogramme similaire a été obtenu pour le nanocomposite 20LaCo-SBA15-c620, avec trois réflexions situées exactement à la même valeur de 2θ . Dans ce cas, le cycle d'auto-combustion est bien nécessaire pour former l'oxyde mixte, sans avoir d'influence sur la structure des pores du support. En d'autre terme, il semble que la porosité du support n'est pas influencée par le processus d'auto-combustion.

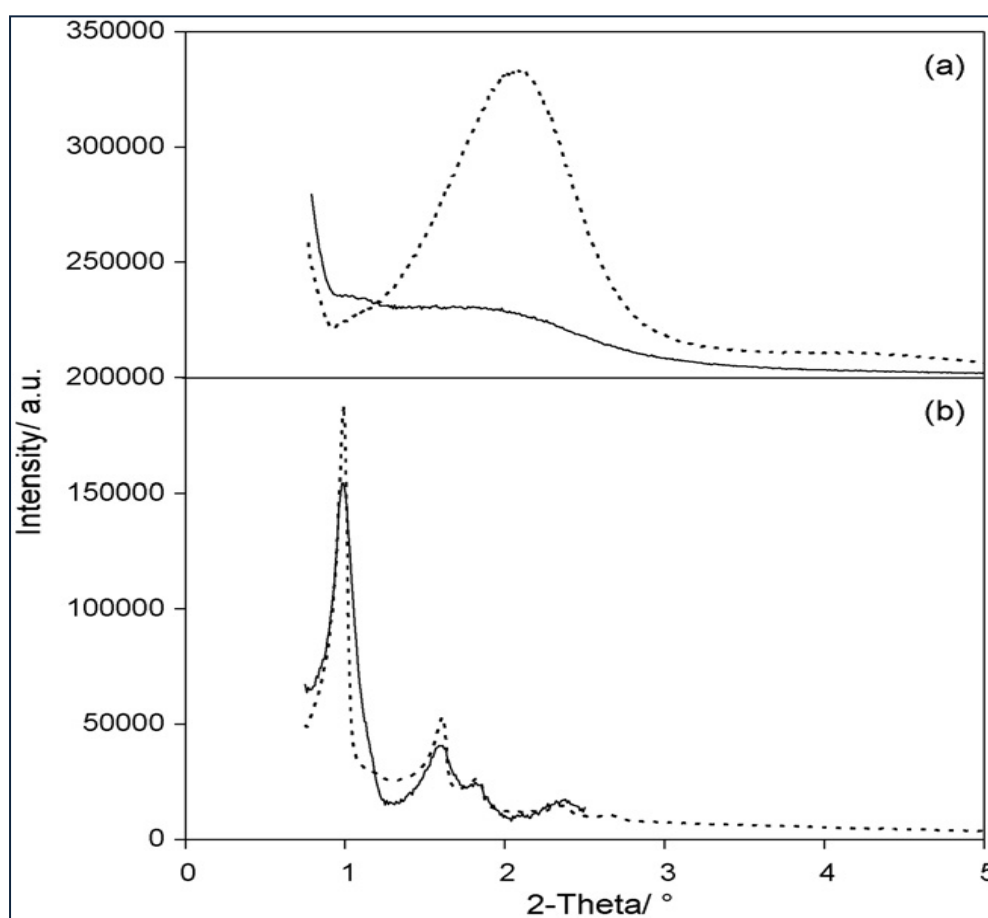


Figure.3. Spectres DRX aux bas angles obtenus pour (a)15LaCo-HMS-c600 et (b) 20LaCo-SBA15-c620 et les supports calcinés HMS et SBA (ligne en pointillée).

4.5.3. Analyse de la structure des particules d'oxyde mixte par DRX

Les diffractogrammes des rayons X aux larges angles sont présentés dans la figure 4. La pérovskite massique LaCo-Bulk présente un pic intense et étroit caractéristique de la structure cristalline LaCoO₃ (JCPDS file no. 09-0358).

Des réflexions caractéristiques des oxydes mixtes (Co₃O₄, La₂O₃) n'ont pas été observées. Ce qui explique clairement que la procédure d'auto-combustion est efficace pour la synthèse des pérovskites pures (formation d'oxyde simple limitée). Des réflexions étroites n'ont pas été observées dans les diffractogrammes des deux nanocomposites. En effet, un faible pic de diffraction à $2\theta = 33.2^\circ$ a été enregistré, correspondant à la réflexion la plus intense de la structure cristalline LaCoO₃ observé sur le diffractogramme de 15LaCo-HMS-c600. Par contre, aucune réflexion n'a été observée pour le nanocomposite 20LaCo-SBA15-c620, à l'exception des fluctuations de la ligne de base reliées au caractère amorphe de la silice qui peuvent être observées. Ce résultat pourrait s'expliquer différemment. Premièrement, le précurseur oxyde ne se cristallise pas et reste amorphe. Alternativement, la formation de particules cristallines à une taille en dessous de la limite de détection de la DRX ($\sim 3 - 4$ nm) peut vraisemblablement avoir lieu. La dernière raison peut être la faible teneur en pérovskite dans le composite (15 wt % et 20 wt %). Cependant, cette dernière explication peut être écartée puisque le mélange de 15 wt % de la pérovskite massique avec le support permet une détection aisée de la phase pérovskite. Par conséquent, seulement le caractère amorphe ou la faible taille des particules est suggéré d'être responsable de l'absence de diffraction dans la gamme $20 - 50^\circ$.

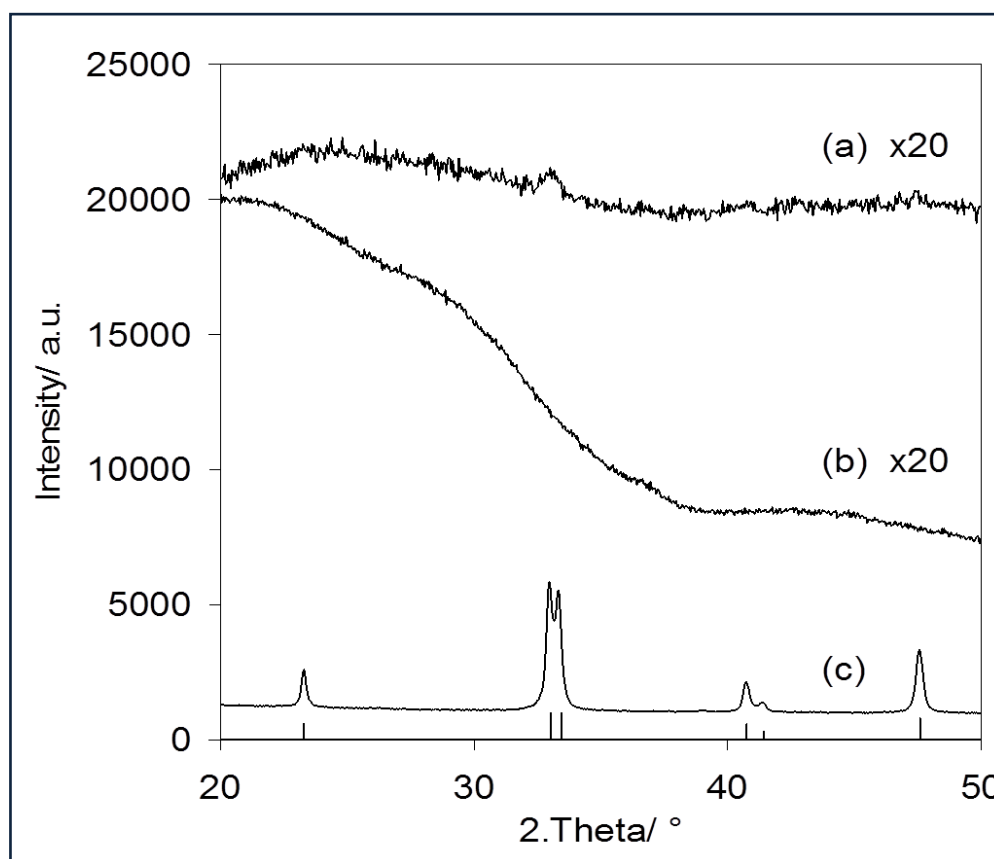


Figure.4. Diffractogrammes des rayons X réalisés dans l'intervalle 20 – 50° pour (a) 15LaCo O₃-HMS- c600, (b) 20LaCo O₃-SBA15-c620 et (c) LaCoO₃-Bulk.

4.5.4. Propriétés physiques obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote N₂

Les propriétés physiques déduites de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sont résumées dans le tableau 1 et représentées dans la figure 5.

Le support HMS- c600 présente une grande surface spécifique d'une valeur supérieure à 800 m²/g, une taille des pores limitée (3.0 nm) et un large volume des pores (1.00 cm³/g).

Une surface spécifique largement inférieure a été enregistrée pour le support SBA15-c600 (545 m²/g) alors qu'une large taille des pores et un grand volume mésoporeux sont obtenus. Ces différences sont facilement interprétées par l'utilisation de différents structurants (ex. P123) qui permet la formation des solides poreux. Ces derniers présentent des murs inorganiques épais et de large taille de pores conduisant à de faibles surfaces spécifiques. Il est important de noter que les valeurs rapportées pour ce dernier support sont aussi en accord avec celles données dans la littérature.

Les isothermes et les distributions de taille des pores BJH correspondantes sont présentées dans la figure 5a et b. Pour les deux supports calcinés, les isothermes obtenues sont de type IV, selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Ce type d'isotherme caractéristique des solides mésoporeux, est caractérisée par une adsorption brusque suivie d'un long plateau d'adsorption jusqu'à $P/P_0 = 1$. En raison de la forte adsorption et désorption, des distributions étroites de taille des pores sont obtenues (figure 5b).

Le processus d'auto-combustion d'oxyde mixte entraîne des modifications importantes des propriétés physiques du solide (tableau 1). En effet, des diminutions de la surface spécifique et de volume des pores sont observées, bien que la taille des pores est proche de celle du support (2.8 nm et 3.0 nm pour 15LaCo-HMS-c600 et HMS-c600 respectivement, figure 5b). La diminution de volume des pores est normalisée par le pourcentage de la pérovskite dans le composite (ΔV_p , tableau 1). Il a été trouvé qu'il varie entre 4.13 pour 15LaCo-HMS-c600 et 1.45 pour 20LaCo-SBA15-c620. D'après ces résultats, le rétrécissement de volume des pores est beaucoup plus prononcé pour le système à base de HMS, en raison de phénomène de bouchage significatif des pores causé par les particules d'oxyde mixte. Il est important de noter que les surfaces spécifiques rapportées pour les composites sont largement supérieures à celles de la pérovskite massive ($10 \text{ m}^2/\text{g}$, tableau 1) dû à la contribution du support silicique. Cependant, une grande différence entre les propriétés physiques des nanocomposites et les supports initiaux sont observées. L'allure de l'isotherme et la structure de pores ordonnée restent inchangées selon l'isotherme type IV et les spectres DRX à bas angles obtenus pour chacun des matériaux (figure 5a).

La différence la plus importante entre ces deux composites est attribuée à l'évolution de volume des pores. La large taille de pore obtenue pour SBA15 permet une faible diminution de volume des pores par pourcentage de pérovskite. Finalement, pour limiter le phénomène de bouchage, la synthèse in situ d'auto-combustion est plus appropriée pour le matériau à large pore.

Tableau 1. Propriétés physiques des supports et des nanocomposites

Solide	Pourcentage ^a %	$S_{BET}^b /$ $m^2 g^{-1}$	$D_p^b /$ nm	$V_p^b /$ $cm^3 g^{-1}$	$\Delta V_p^c / \%$ perov	$\alpha_g^{60} /$ %	$N_{ex}^{60} /$ atg^{-1}
LaCo-Bulk	—	10	—	—	—	80	21.1
HMS- C600	—	832	3.0	1.00	—	—	—
15-LaCo- HMS-C600	14.2	585	2.8	0.38	4.13	68	48.9
SBA-15	—	545	8.2	1.26	—	—	—
20LaCoSBA - 15 C620	20.9	410	7.9	0.89	1.45	77	24.8

a: Pourcentage de la pérovskite vérifié par la ICP.

b: S_{BET} , Surface spécifique BET, D_p , taille de mésopore BJH (branche de désorption), V_p , volume de mésopore.

c: diminution de volume de pore par pourcentage de pérovskite dans le composite.

α_g^{60} : Fraction d'atome de ^{18}O dans la phase gaz, N_{ex}^{60} : nombre d'atome d'oxygène échangé par gramme de la pérovskite à 60 mn.

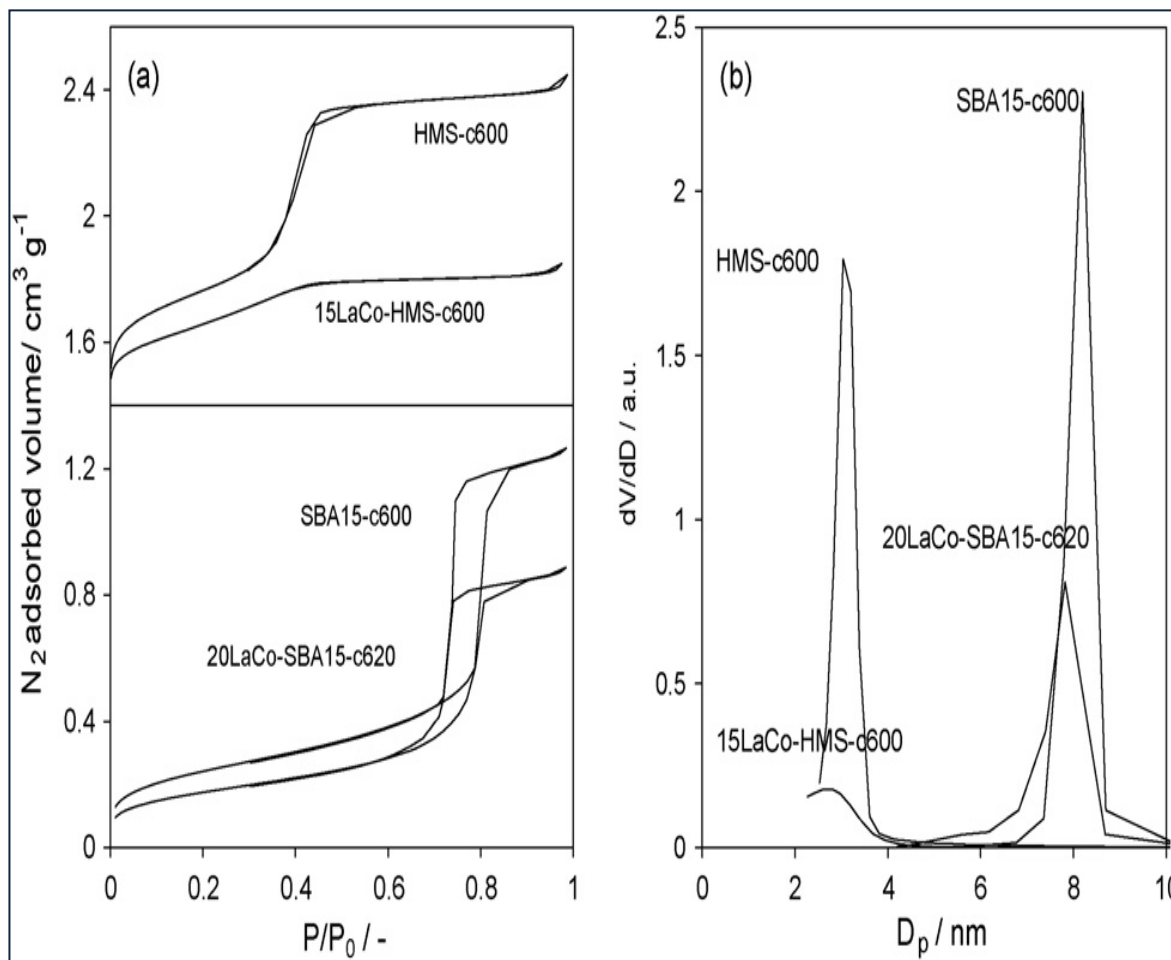


Figure.5. Courbes d'adsorption-désorption d'azote N_2 (a), distribution de taille des pores BJH désorption (b) obtenus pour les nanocomposites et les supports respectivement.

4.5.5. Propriétés morphologiques des nanocomposites obtenues par analyse MET

Les résultats des analyses MET de la SBA-15 et le nanocomposite 20LaCo-SBA15-c620 sont présentés dans la figure 6. Comme il est observé, le support pur SBA15 présente une structure hexagonale bien définie (figure 6a). Une observation similaire peut avoir lieu pour des images MET à faible grossissement de 20LaCoO₃-SBA15-c620. En effet, la structure hexagonale des pores est toujours observée (figure 6b), même après la formation d'oxyde mixte. Ceci est en accord avec les observations DRX où les pics de diffraction caractéristiques de la structure hexagonale des pores ont été enregistrés même après le cycle d'auto-combustion (figure 4). La différence majeure du support est la présence de zones sombres situées à la périphérie des pores. Sur ces zones sombres, des particules cristallines nanométriques sont détectées.

Il est intéressant de noter que la majorité des particules présentent une taille inférieure à 5 nm comme le montre la figure 6c. Les observations de la figure 6b et 6c supposent que la plupart des pores restent ouverts. La formation de larges particules ne peut pas être exclue d'après les analyses MET, même si les particules de taille supérieure à 5 nm ne sont pas observées. Des résultats similaires ont été obtenus pour 15LaCo-HMS-c600, avec observation de petites particules (< 5 nm) dispersées dans les grains micrométriques de la silice (images MET présentées dans la référence [24]). Malheureusement, la formation de particules < 5 nm dans les petits pores du support HMS ($D_p = 3.0$ nm, tableau 1) conduit bien évidemment au bouchage important des pores, ce qui est confirmé par une diminution importante de volume des pores de nanocomposite dérivé de ce support ($\Delta V_p = 4.13\%/ \% \text{ perov}^{-1}$, tableau 1).

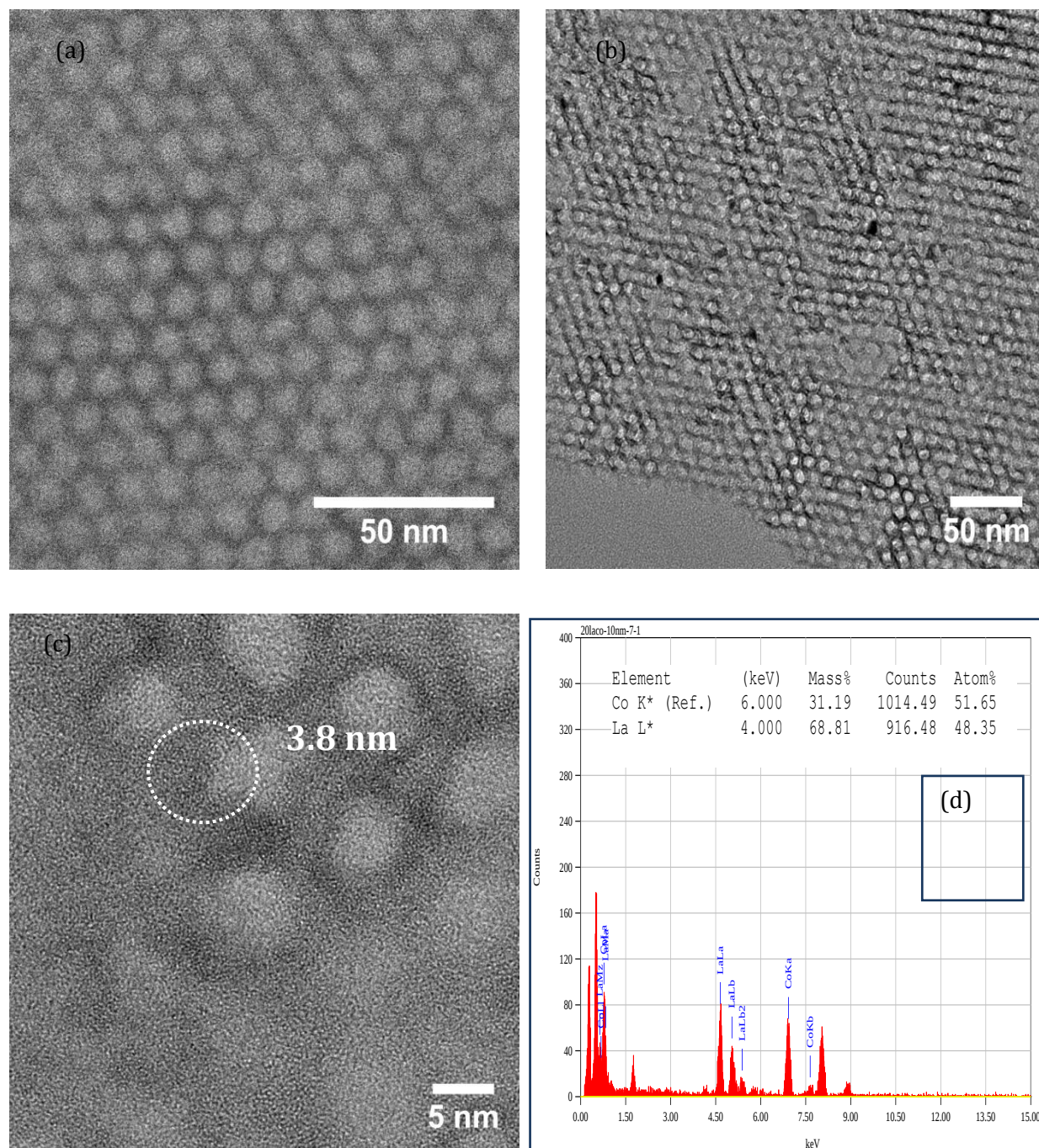


Figure.6. Images MET obtenus pour les solides (a) SBA15-c600 et (b) 20LaCo-SBA15-c620. (c) focalisé sur les particules nanométriques cristallines dans 20LaCo-SBA15-c620; (d) spectre EDX obtenu pour une particule isolée.

Sur la base des résultats obtenus par MET, l'absence de pics de diffraction dans la zone de diffraction 20 - 50° est probablement dû à la taille limitée des particules cristallines plus qu'au caractère amorphe des particules. La spectroscopie EDX des particules nanométriques isolées est encore réalisée pour évaluer l'homogénéité des cations dans ces nanoparticules. Un résultat typique est obtenu en utilisant une zone d'analyse de 5 nm, présenté dans la figure 6d. Pour une particule analysée, une composition de 51,7 % at de Co et de 48,3 % at de La a été obtenue. L'analyse de 25 particules sur différentes zones de la grille MET conduit toujours à la composition atomique de 50.0 ± 7.0 % at, suggérant une dispersion satisfaisante des cations dans les nanoparticules. En raison du caractère ponctuel de l'analyse EDX, l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation est nécessaire pour valoriser la formation de la structure souhaitée d'oxyde mixte partout dans le nanocomposite. Néanmoins, le caractère cristallin des particules observé, en plus de la composition cationique désiré, suggère la formation de nanoparticules d'oxyde mixte type pérovskite dispersées dans la porosité de la silice. Il est important de noter que la taille des particules ne dépend pas de la taille des pores du matériau hôte comme il a été observé par MET.

4.5.6. Réactivité des nanocomposites

La réactivité des nanoparticules a été développée par la réaction d'échange isotopique d'oxygène (EIO). L'évolution de la fraction d'oxygène ^{18}O dans la phase gaz en fonction de temps de réaction est présentée dans la figure 7. Les valeurs de la fraction d'oxygène ^{18}O dans la phase gazeuse et le nombre d'atomes d'oxygène du solide échangés après 60 min (N_{ex}^{60}) sont résumés dans le tableau 1. D'après la figure 7, la vitesse initiale d'échange des deux nanocomposites (courbes 7b et 7c) est plus faible que celle de la pérovskite massique (courbe a). L'échange rapide durant les trois premières minutes (3min) de la pérovskite massique LaCo-Bulk correspond à l'échange des carbonates de surface [24] (formées par la réaction entre lanthane et le dioxyde de carbone CO_2 de l'atmosphère). Cet échange n'a pas eu lieu dans le cas des deux nanocomposites, par contre l'échange initial s'est déroulé doucement. A la fin du test d'échange (60 min), une faible fraction d'oxygène ^{18}O dans la phase gazeuse est obtenue pour les deux nanocomposites contrairement à la pérovskite massique LaCo-Bulk, présentant une amélioration considérable de la capacité d'échange (mobilité d'oxygène de surface et du réseau).

En effet, le nombre d'atomes d'oxygène échangés (N_{ex}^{60} , tableau 1) observé pour les nanocomposites est de 1.2 (20LaCo-SBA15-c620) à 2.3 (15LaCo-HMS-c600) supérieur de celui enregistré pour la pérovskite massique. On note qu'une grande activité d'échange est obtenue pour le nanocomposite à base de HMS, même si le solide présente un bouchage très important des pores à cause de leur faible taille.

Malheureusement, d'après les résultats présentés ici il n'est pas possible de conclure la raison de cette différence entre les deux nanocomposites, sachant que la dispersion des oxydes mixtes dans la silice semble similaire pour les deux échantillons. Nous ne pouvons que suggérer, comme déjà observé sur la majorité des matériaux massiques [27], que l'activité d'échange d'oxygène ne dépend pas seulement de la surface accessible des particules mais aussi du réseau cristallin et des défauts dans les nanoparticules.

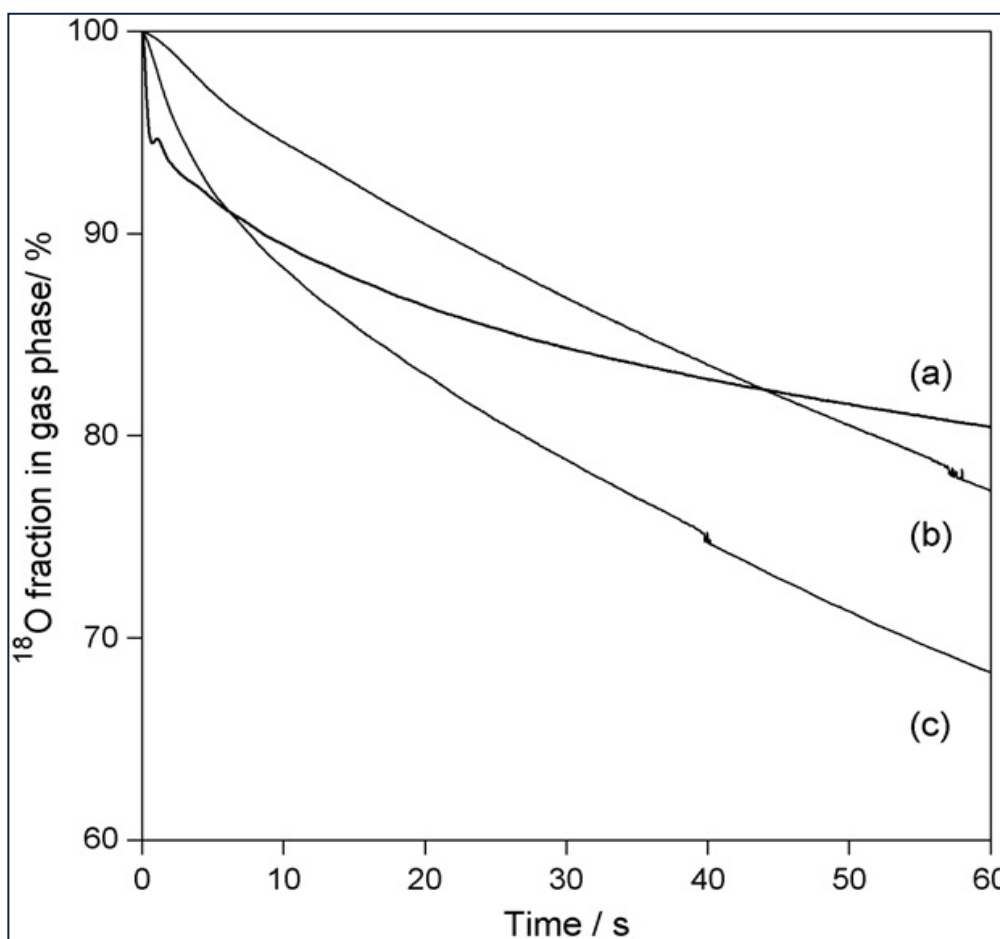


Figure.7. Courbes d'échange isotopique d'oxygène enregistrées à 450°C (a) LaCo-Bulk, (b) 20LaCo-SBA15-c620 et (c) 15LaCo-HMS-c600.

Bien que des capacités d'échange d'oxygène importantes soient obtenues, les nanocomposites présentent de faible activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthane. Par illustration, une conversion du méthane de 61% est obtenue pour la pérovskite massive LaCoO_3 , alors que seulement 17% est enregistrée pour 20LaCo-SBA15-c620 à 600°C sous les conditions de la réaction rapportées dans la référence [30].

Débit (vol%): 1.0 CH_4 –4.0 CO_2 –4.0 H_2O –18.2 O_2 –72.8 N_2 , GHSV = 415,000 h^{-1} , débit total = 190 mL/min). Les analyses de XANES et l'EXAFS de l'échantillon 20LaCo-SBA15-c620 étudiées par la référence [31] ont montré que le faible état d'oxydation de cobalt (Co^{2+}) dans la structure définie de l'oxyde mixte est responsable, non seulement de la grande vitesse de transfert d'oxygène mais aussi de la faible activité catalytique d'oxydation du méthane (nécessitant le couple redox $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ comme site actif). En effet, le défaut d'oxygène du solide et la faible valence de cobalt pourront expliquer pourquoi une grande vitesse de transfert d'oxygène est obtenue pour les solides si on considère que la diffusion d'oxygène dans les massives s'effectue à travers les sites vacants. Les faibles activités obtenues pour les nanocomposites peuvent être expliquées par le nombre réduit de sites actifs redox dans ces solides. La raison de cette faible activité est en fait l'objet des études récentes qui ont pour but la détermination de la taille critique de la pérovskite, permettant un bon équilibre entre les vitesses d'activation de l'oxygène O_2 et CH_4 .

4.6. Conclusion

Deux nanocomposites à base de LaCoO_3 ont été préparés par cristallisation in situ par la procédure d'auto-combustion dans une porosité des supports mésoporeux à base de la silice. La silice type HMS et la silice type SBA15 à large pore ont été comparées afin de mettre en évidence l'effet de la taille des pores sur les tailles des nanoparticules d'oxyde mixte obtenues. Les caractérisations des nanocomposites montrent clairement que la procédure de synthèse est efficace pour obtenir des particules nanométriques cristallisées ($< 5\text{nm}$).

En outre, le nanocomposite dérivé de la SBA15 présente un bouchage limité des pores. Il peut être décrit comme des nanoparticules supportées dispersés dans la porosité de la silice à larges pores. Les analyses multiples de la spectroscopie EDX ont mis en évidence un rapport atomique Co/La toujours proche de 1 pour les particules analysées, ce qui confirme la formation de l'oxyde mixte de type pérovskite. Des analyses structurales complémentaires par EXAFS permettent de confirmer la formation d'un oxyde mixte dans le cas de LaCoO_3 sur SBA-15. L'analyse XANES montre cependant une valence moyenne du métal de transition proche de +2 dans le cas de cobalt, alors qu'il devrait être de +3 dans la structure de type pérovskite. Il semble donc un oxyde mixte déficient en oxygène, proche de la Brownmillerite $\text{LaCoO}_{2,5}$ soit formé. Par comparaison à la pérovskite massique, des capacités d'échanges d'oxygène importantes ont été obtenues pour les deux nanocomposites. La plus grande capacité d'échange étant enregistrée pour le nanocomposite dérivé de HMS. Malgré la grande réactivité de ces solides, aucune performance significative catalytique n'a été observée pour la réaction d'oxydation du méthane, ce qui suggère que de différentes propriétés d'adsorption peuvent se produire pour de telles particules nanométriques à l'égard de la pérovskite massique LaCoO_3 utilisée comme référence.

Références bibliographiques

- [1] W.F. Libby, Science, 171 (1971) 499.
- [2] R.J.H.Voorhoeve, J.P.Remeika, P.E.Freeland, B.T.Mathias, Science, 177 (1972) 353.
- [3] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, Mater. Res. Bull, 9 (1974) 1393.
- [4] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón, Appl. Catal. A, 334 (2008) 251.
- [5] C. Guo, X. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, J. Mol. Catal. A: Chem, 269 (2007) 254.
- [6] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, J. Catal, 242 (2006) 241.
- [7] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, J. Catal, 253 (2008) 37.
- [8] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B, 80 (2008) 51.
- [9] J.L.Sotelo, G.Ovejero, F.Martínez, J.A.Melero, A.Milieni, Appl. Catal. B, 47 (2004) 281.
- [10] G. Kremenec, J.M.L. Nieto, J.M.D.Tascon, L.G.Tejuca, J.Chem. Soc. Faraday Trans, 81 (1985) 939.
- [11] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn, 61 (1988) 621.
- [12] A. Baiker, P.E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller, J. Catal, 146 (1994) 268.
- [13] L.Wachowski, S.Zielinski, A.Burewicz, ActaChim. Acad. Sci. Hung, 106 (1981) 217.
- [14] D. Berger, C. Matei, F. Papa, G. Voicu, V. Fruth, Prog. Sol. Stat. Chem, 35 (2007) 183.
- [15] S. Kaliaguine, A.Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A, 209 (2001) 39.

- [16] S. Kaliaguine, V. Szabo, A. Van Neste, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, J. Metastable. Nanocrystalline. Mater, 11 (2001) 39.
- [17] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 15293.
- [18] H. Su, L. Jing, K. Shi, C. Yao, H. Fu, J. Nanoparticle Res, 12 (2010) 967.
- [19] V.S.Nguyen, V.Szabo, D.Trong On, S.Kaliaguine, Micropor. Mesopor. Mater, 54 (2002) 51.
- [20] N. Yi, Y. Cao, Y. Su, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, J. Catal, 230 (2005) 249.
- [21] E.V. Makshina, S.V. Sirotn, V.V. Yushchenko, G.N. Mazo, M.W.E. van den Berg, K.V. Klementiev, W. Grunert, B.V. Romanovskii, Kinet. Catal, 47 (2006) 49.
- [22] E.V. Makshina, S.V. Sirotn, M.W.E. van den Berg, K.V. Klementiev, V.V. Yushchenko, G.N. Mazo, W. Grunert, B.V. Romanovsky, Appl. Catal. A, 312 (2006) 56.
- [23] E.V. Makshina, N.S. Nesterenko, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, B.V. Romanovsky, Catal. Today, 131 (2008) 427.
- [24] M. Bonne, N. Bion, F. Pailloux, S. Valange, S. Royer, J.-M. Tatibouet, D. Duprez, Chem. Com, (2008) 4504.
- [25] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, C.T. Au, Appl. Catal. A, 352 (2009) 43.
- [26] I.Rivas, J.Alvarez, E.Pietri, M.J.Perez-Zurita, M.R.Goldwasser, Catal.Today, 149 (2010) 388.
- [27] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal, 234 (2005) 364.
- [28] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, J.E.G. Mdoe, H.J. Clark, New J. Chem, 23 (1999) 539.
- [29] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, Chem. Mater, 19 (2006) 4151.

[30] A. Baylet, S. Royer, C. Labrugère, H. Valencia, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D.Duprez,

Phys. Chem. Chem. Phys, 10 (2008) 5983.

[31] M. Bonne, D. Sellam, J.Ph. Dacquin, A. Fr. Lee, K. Wilson, L. Olivi, A. Cognigni,

P.Marecot, S. Royer, D. Duprez. Chem. Com, 47 (2011) 1509.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA REACTIVITE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU NICKEL DANS LA REACTION DE REFORMAGE A SEC DU METHANE

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie porte sur la généralisation du mode de synthèse précédemment proposé aux oxydes mixtes à base du nickel et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. En effet, de nouveaux catalyseurs à base du nickel, sont obtenus par la synthèse in situ par la procédure d'auto-combustion dans un espace confiné. Ils présentent des particules de faible taille (de quelques nanomètres de diamètre). La réduction de ces particules d'oxydes mixtes de taille nanométrique conduit à la production de catalyseurs très actifs pour la réaction de reformage à sec du méthane.

La seconde partie a pour but l'étude des propriétés catalytiques de ces nanocomposites dans la réaction de reformage à sec du méthane. Dans le cadre de cette étude, l'effet de la taille du support, la symétrie des pores du support, la composition du support et la charge en oxyde mixte sur la réactivité catalytique des particules d'oxydes générées a été étudié. Ces systèmes sont très actifs, en raison de la faible taille des particules du nickel métallique générées lors de la réduction et l'accessibilité d'une grande surface active par rapport aux catalyseurs massiques classiques. En plus de leur grande activité, ces catalyseurs présentent une grande stabilité dans la réaction pendant 48 heures du test.

5.I. Synthèse et caractérisations des nanocomposites à base du nickel

5.I.1. Synthèse des catalyseurs

5.I.1.1. Synthèse des supports

Plusieurs supports ont été préparés. Les supports SBA-15(6) et SBA-15(10) ont été synthétisés selon le protocole décrit par Roggenbuck et al. [1]. Le support KIT-6 a été préparé selon la procédure proposée par Kleitz et al [2]. Le support alumine hexagonale structuré est préparé selon la procédure proposée récemment par Yuan et al [3]. Les procédures de synthèse détaillées sont citées dans le chapitre II.

5.I.1.2. Synthèse des nanocomposites à base du nickel

Une série d'oxyde mixte à base de Lanthane- Nickel ($20\text{LaNiO}_3\text{-SBA15(6)}$, $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA15(10)}$, $20\text{LaNiO}_3\text{-KIT6}$, $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $40\text{LaNiO}_3\text{-SBA15(10)}$) a été préparée par la synthèse in situ d'auto-combustion dans différents supports notamment : la silice hexagonale SBA-15 de différentes tailles des pores (6 nm et 10 nm), la silice cubique KIT-6, et l'alumine hexagonale Al_2O_3 , afin de mettre en évidence l'effet de la nature du support, de la taille et de la symétrie des pores et l'effet de pourcentage de la pérovskite.

La synthèse des nanoparticules de pérovskite dispersées dans les différents supports a été réalisée in situ par l'auto-inflammation d'un complexe de nitrate – glycine [4]. Dans une première étape, les précurseurs nitrates (nitrate de lanthane hexahydraté + 99%, et nitrate de nickel hexahydraté + 98%) ont été dissous dans un volume limité d'eau (10 mL). La glycine est ajoutée à la solution avec un rapport molaire $\text{NO}_3^-/\text{glycine}$ égale à 1. La solution est ensuite lentement imprégnée sur le support calciné (1,0 g) et la température du mélange augmente jusqu'à 110°C. Après l'obtention d'une poudre sèche, la température est augmentée jusqu'à 280°C pour l'auto-combustion de la glycine.

La poudre noire obtenue est finalement calcinée à 620°C pour éliminer les produits carbonés résiduels pour former les oxydes. La pérovskite massique LaNiO_3 a été préparée comme référence en utilisant la même procédure et même conditions de synthèse (auto-combustion, rapport $(\text{NO}_3^-)/\text{glycine} = 1$).

5.I.2. Caractérisations des catalyseurs

Les catalyseurs ont été caractérisés en utilisant des techniques conventionnelles.

La diffraction des rayons X aux bas angles pour déterminer la structure des pores, et DRX aux larges angles pour détecter les phases cristallines.

Les propriétés texturales ont été obtenues par la technique d'adsorption - désorption de l'azote N_2 à 77K. La surface est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET. Le volume des pores est mesuré à partir des isothermes à $P/P_0 = 0.97$ et la distribution de taille des pores est calculée en utilisant la théorie NLDFT (non local density functional theory) appliquée à la branche de désorption.

La morphologie des nanocomposites et des supports a été observée par microscopie électronique à transmission. La spectroscopie EDX a été utilisée sur la zone focalisée (zone d'analyse fixée à 5 nm) pour déterminer la composition cationique des nanoparticules cristallisées.

5.I.3. Résultats et discussions

5.I.3.1. Analyse de la structure des nanocomposites par DRX

La diffraction des rayons X aux bas angles du support SBA15, et les solides dérivés 20LaNiO₃-SBA15 et 40LaNiO₃-SBA15, a permis la détection de trois pics de réflexion bien résolus à 2θ compris entre 1° et 2° , caractéristique de la réflexion de (100), (110) et (200) de la structure hexagonale P6mm des pores. Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles du support KIT-6 et le nanocomposite dérivé 20LaNiO₃-KIT-6, ont présenté deux réflexions bien définies à 2θ compris entre 1° et 2° , attribuées aux plans de diffraction (2 1 1) et (2 2 0) de la structure cubique Ia3d des pores (figure 1).

Néanmoins, le déplacement de pic de réflexion à des faibles valeurs de 2θ avec le cycle d'imprégnation – auto-combustion est observé, ce qui conduit à une légère augmentation des paramètres de maille (ex : $a = 10$ nm et 10.3 nm pour SBA10 et 20LaNiO₃-SBA10 respectivement, voir tableau 1). La présence des trois réflexions des nanocomposites dérivés de la SBA-15 ou des deux réflexions des nanocomposites dérivés de la KIT-6 suggère cependant que la structure des pores n'est pas, ou légèrement affectée par la formation de particules d'oxyde mixte.

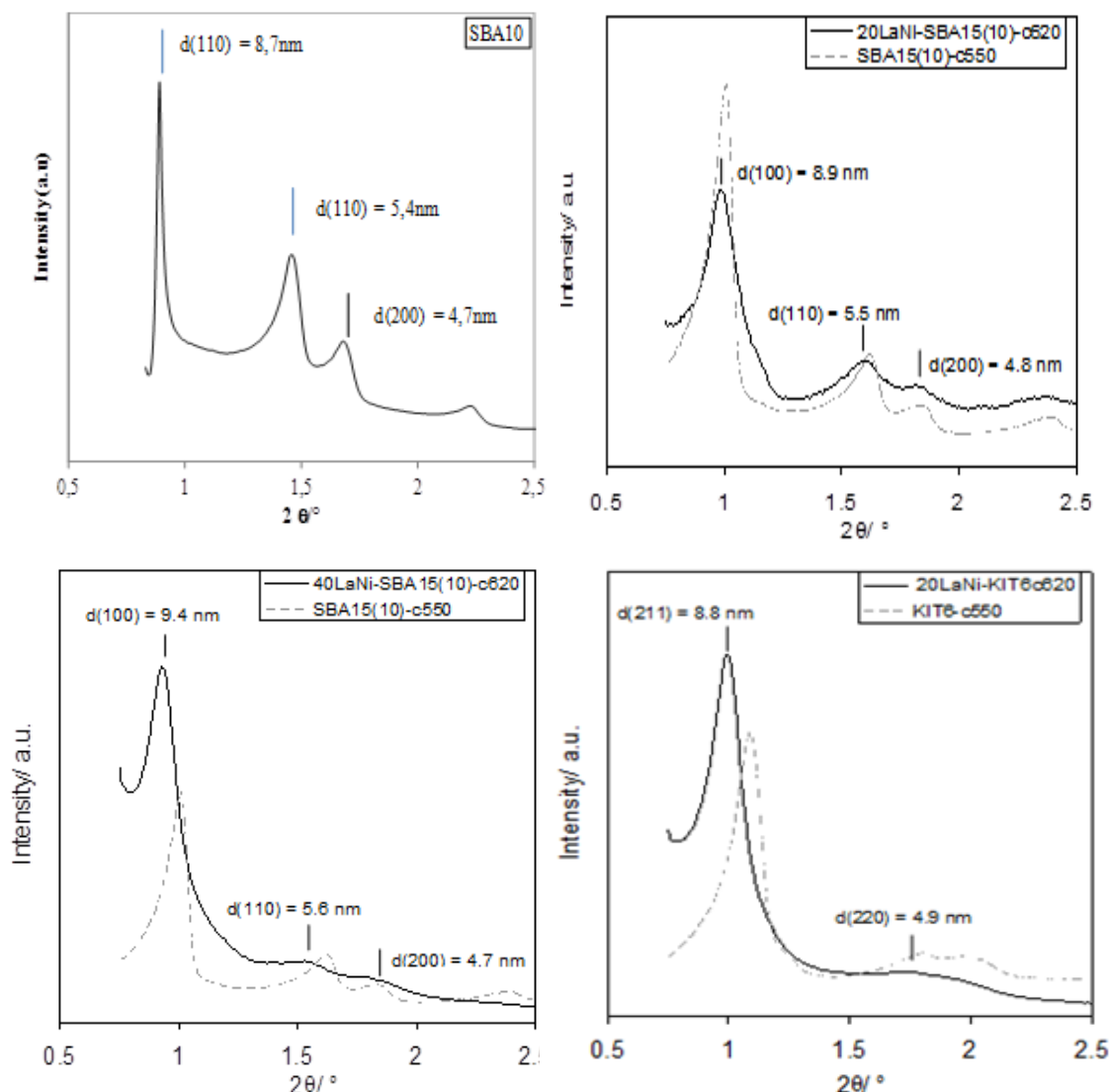


Figure.1. Diffractogrammes des rayons X aux bases angles obtenus pour les supports et les nanocomposites. (Ligne en pointillés: diffractogrammes du support).

La diffraction des rayons X aux larges angles des solides analysés (figure 2) a mis en évidence la formation des nanocristaux d'oxyde mixte pour tous les nanocomposites synthétisés. En comparant à la pérovskite massique, l'analyse des nanocomposites n'a pas permis la détection des réflexions caractéristiques de cette structure. En effet, une très faible réflexion a été enregistrée à $2\theta = 42.9^\circ$ pour $40\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$, $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $20\text{LaNiO}_3\text{-KIT-6}$ correspond à l'oxyde simple NiO (JCPDS file n°047-1049).

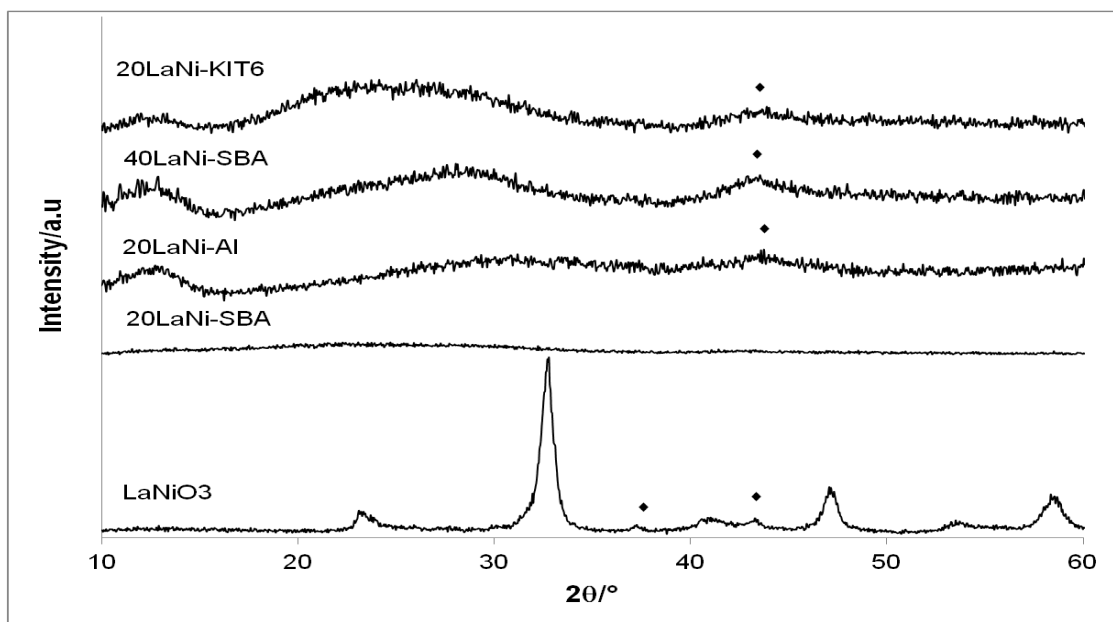


Figure.2. Diffractogrammes des rayons X aux larges angles obtenus pour les nanocomposites et la pérovskite massique LaNiO_3 , ♦ : NiO (JCPDS file n°047-1049).

Tableau1. Propriétés physiques des supports et des nanocomposites.

Système	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_p / cc g^{-1}	D_{NLDFT} / nm	$\Delta V_p /$ % $\%_{\text{load}}^{-1}$	$d_{(100)}$ / nm	a_0 / nm
LaNi c650	9	-	-	-	-	-
SBA(6)	589	0.58	5.7	-	7.3	8.4
20LaNi-SBA(6) c620	367	0.40	5.3	1.5	7.8	9.0
SBA(10)	426	1.23	9.6	-	8.7	10.0
20LaNi-SBA(10) c620	327	0.90	9.2	1.34	8.9	10.3
20LaNi-SBA(10) c700	263	0.84	9.0	1.5	9.1	10.5
KIT6	583	0.90	8.4	-	8.1	19.8
20LaNi-KIT6 c620	337	0.55	7.7	1.9	8.3	20.3
HexAl	312	0.79	7.6	-	8.5	9.8
20LaNi-HexAl c620	227	0.47	7.4	2.0	9.1	10.5
40LaNi-SBA(10) c620	253	0.44	8.1	1.6	9.4	10.8

S_{BET}: Surface spécifique obtenue par la méthode BET.

V_p: Volume mésoporeux mesuré à $P/P_0 = 0.97$.

D_p: Diamètre de pore obtenu par la méthode NLDFT de la branche de désorption.

d₁₀₀: Distance issue du pic de diffraction principal (100) donnée par la loi de Bragg.

a₀: Paramètre de la maille (distance entre 2 centres de pores. Système hexagonal

a₀ = $(2 * d_{100}) / \sqrt{3}$. Système cubique Ia3d, $a_0 = (\sqrt{6} * d_{211})$).

5.I.3.2. Etude de la morphologie des nanocomposites par microscopie électronique à transmission (MET).

L'analyse MET a également confirmé la préservation de la structure hexagonale des pores des supports SBA15 et Al₂O₃, pour laquelle l'arrangement hexagonal des pores ou des longs canaux tubulaires parallèles sont faciles à observer quelle que soit la zone observée (figures 3B, 4A et 5B). En comparant aux supports siliciques et alumine frais (figure 3A et 5A), de petites taches foncées sphériques dispersées dans la structure des pores ont été observées.

La focalisation sur ces taches foncées montre que ces particules présentent un caractère cristallin (figures : 3C (20LaNiO₃-SBA(6)), 4B (20LaNiO₃-SBA(10) et 5C (20LaNiO₃-Al₂O₃)).

Une analyse plus approfondie par spectroscopie EDX montre que, pour les particules analysées, un rapport cationique La/Ni proche de 1 est obtenu. Ce rapport La/Ni correspond bien à celui attendu pour la structure pérovskite LaNiO₃. Pour de faible grossissement d'image, aucun enrichissement périphérique des particules d'oxyde cristallin ou des agrégats de particules externes ne peuvent être observés. Ce qui confirme que les particules obtenues se trouvent à l'intérieur des pores du support. Les pores tubulaires de la structure hexagonale restent ouverts comme il est clairement observé sur les figures 3B, 4A, 5B et également sur la figure 6A de l'échantillon 40LaNiO₃-SBA(10). Ce résultat est une réelle amélioration par rapport aux résultats obtenus par imprégnation classique de complexe citrate qui est généralement utilisé pour la synthèse de tels solides. De grosses particules sont généralement obtenues en utilisant cette dernière procédure qui aboutit au bouchage significatif des pores et par conséquent l'accessibilité est limitée.

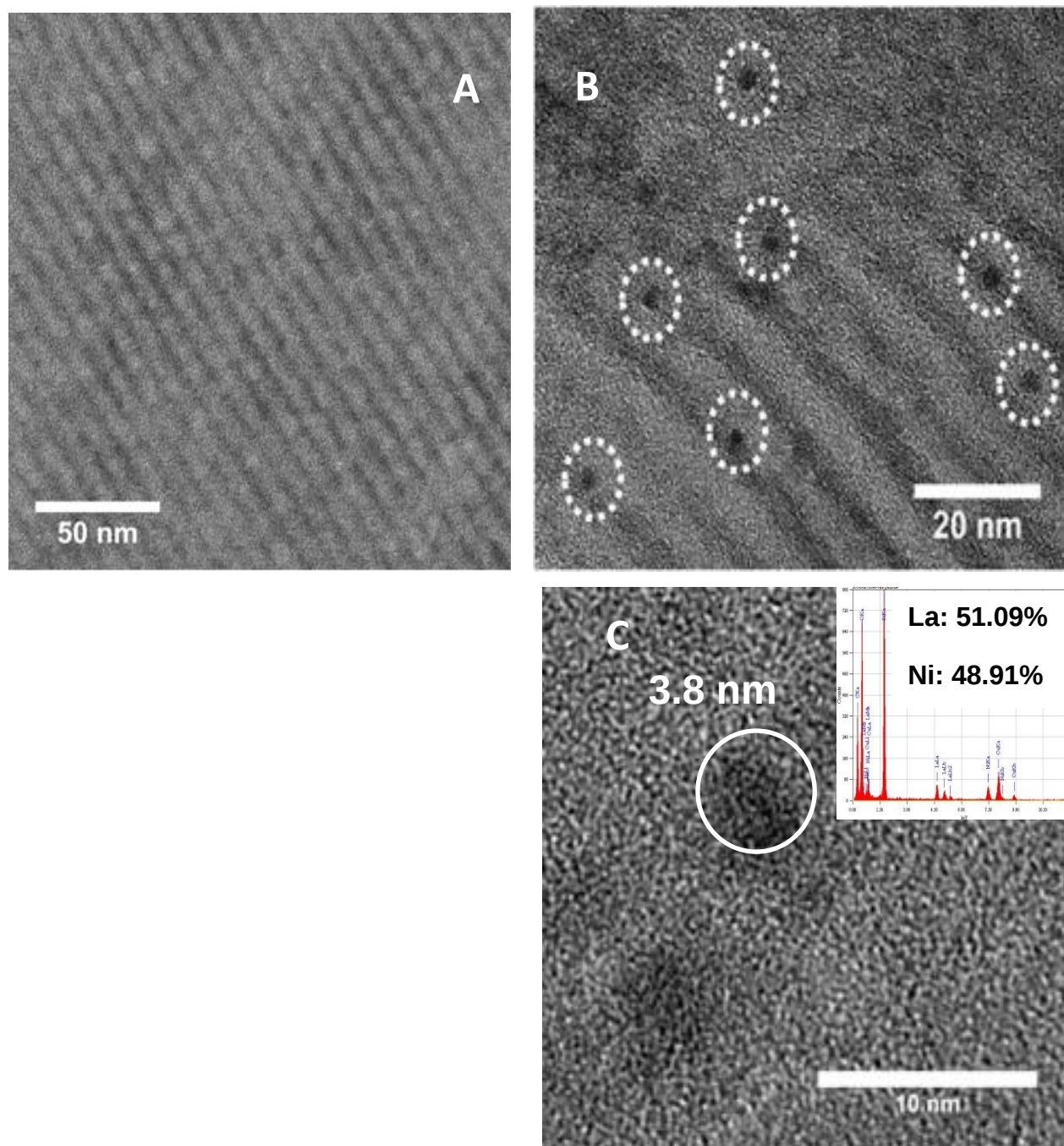


Figure.3. Images MET obtenues pour le support SBA (10) frais (A) et pour 20LaNiO₃-SBA15(6) calciné à 620°C pour différents grossissements de nanocomposite (B, C) et un spectre EDX obtenu pour une particule identifié dans le micrographe C (zone d'analyse définie à 5-10 nm dans la particule).

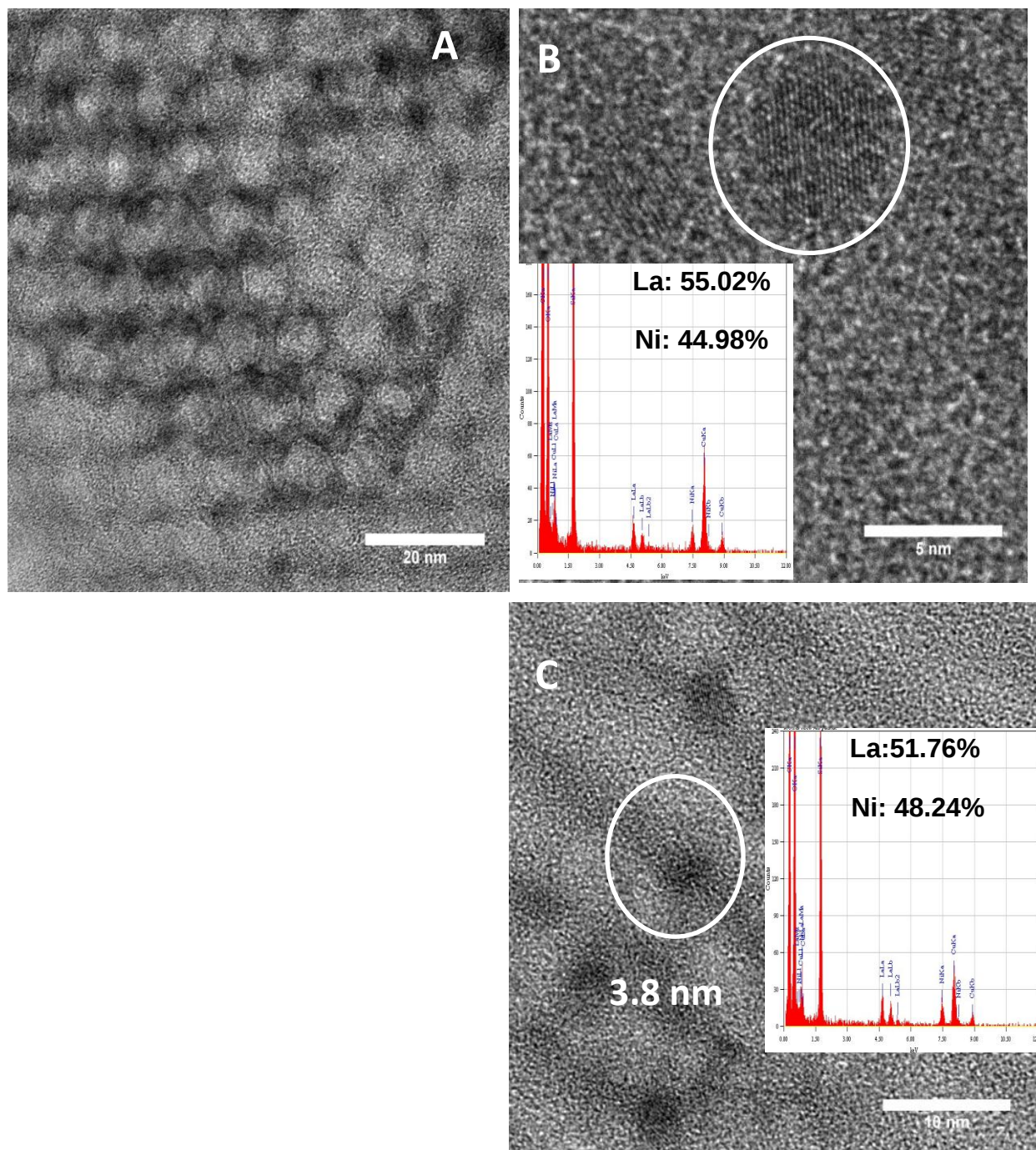


Figure.4. Images MET obtenues pour différents grossissements de nanocomposite 20LaNiO₃-SBA15(10) calciné à 620°C (A, B, C) et deux spectres EDX obtenu pour des particules identifiées dans les micrographes B et C (zone d'analyse définie à 5-10 nm dans la particule).

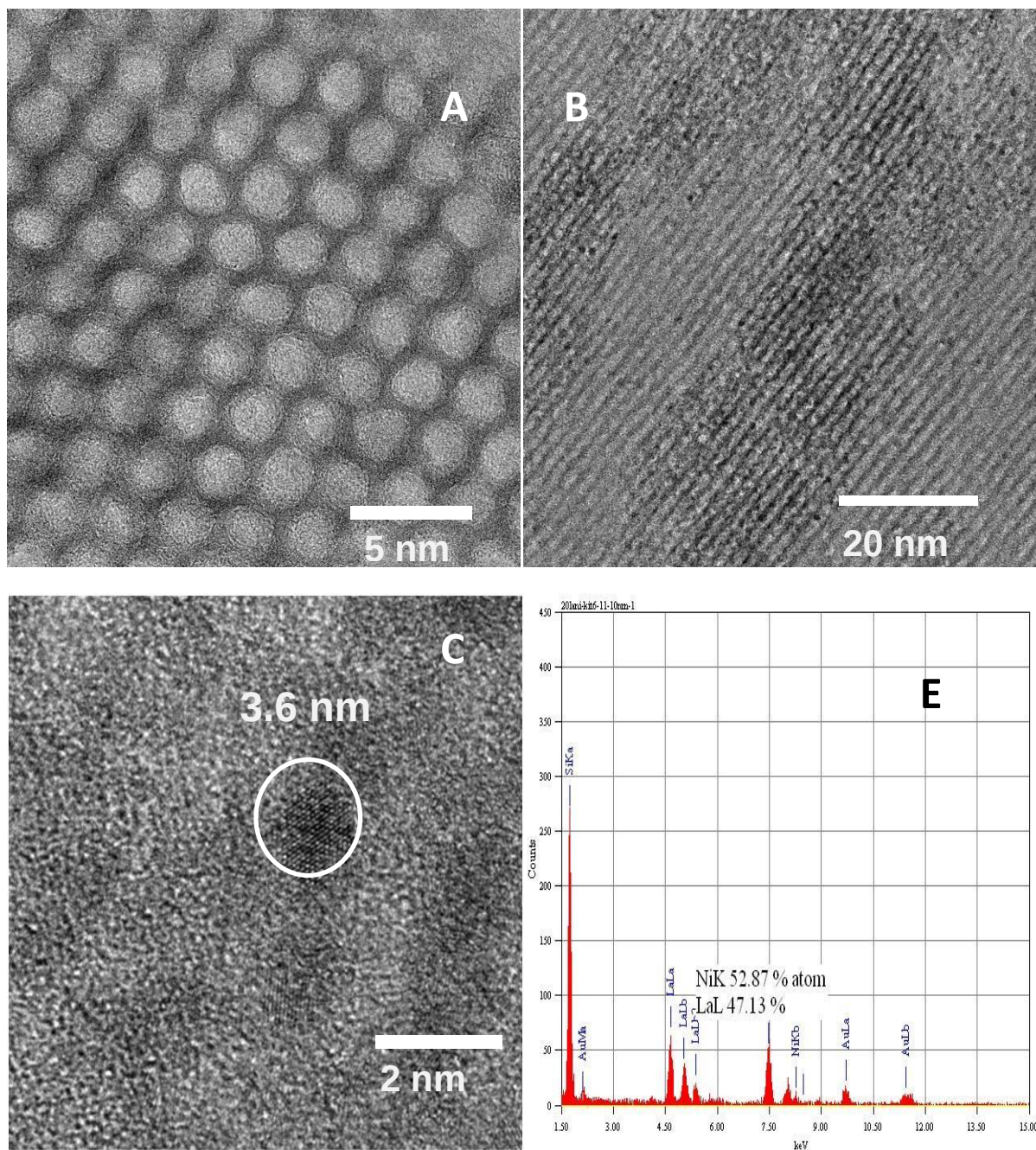


Figure.5. Images MET obtenues pour Al_2O_3 support frais (A) et pour le nanocomposite $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à 620°C (B, C) et un spectre EDX obtenu pour la particule identifiée dans le micrographe C (zone d'analyse définie à 5-10 nm dans la particule).

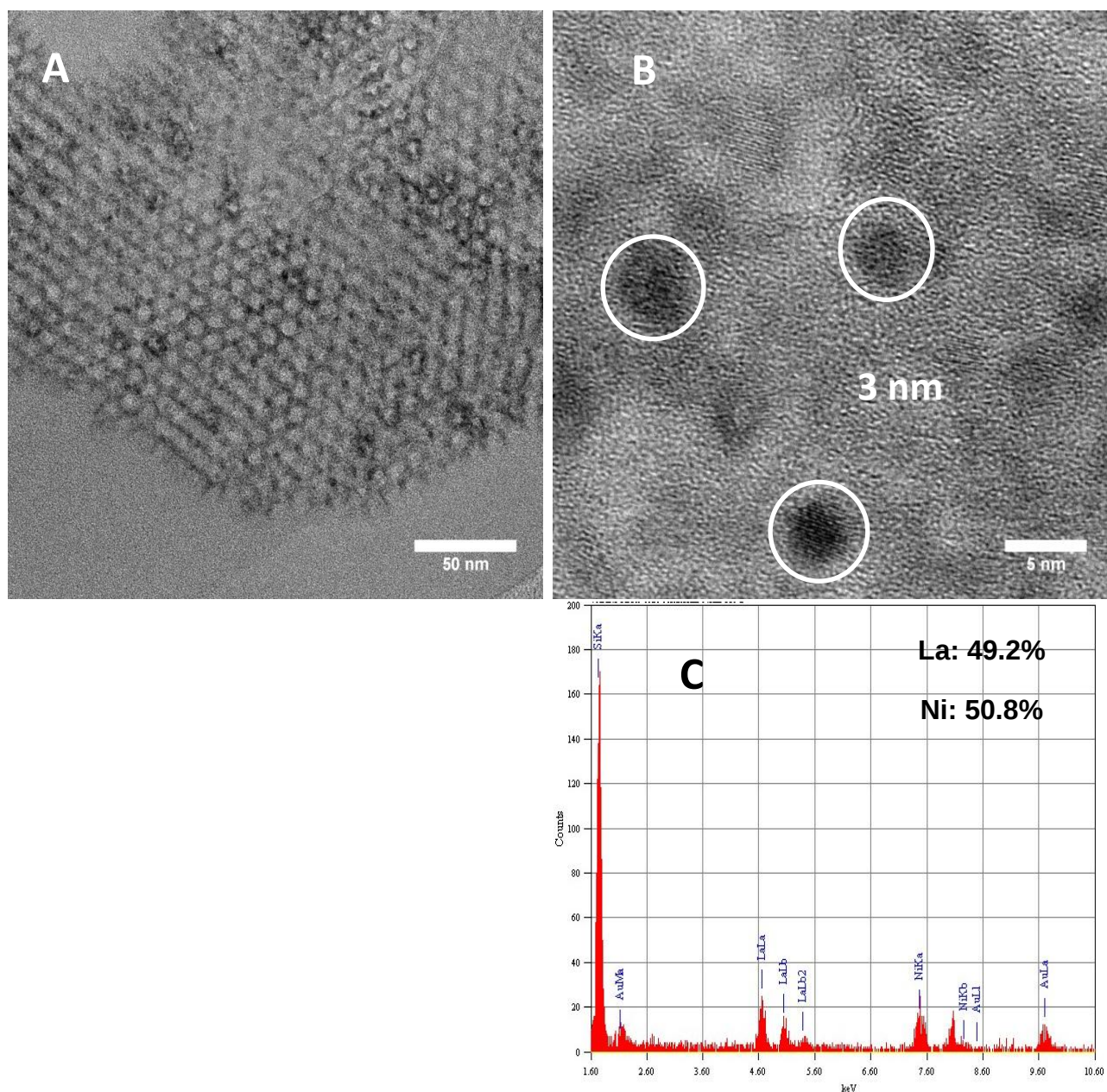


Figure.6. Images MET obtenues pour différents grossissements de nanocomposite $40\text{LaNiO}_3\text{-SBA15(10)}$ calciné à 620°C (A, B). Spectre EDX obtenu pour une particule de B à 3 nm (C) .

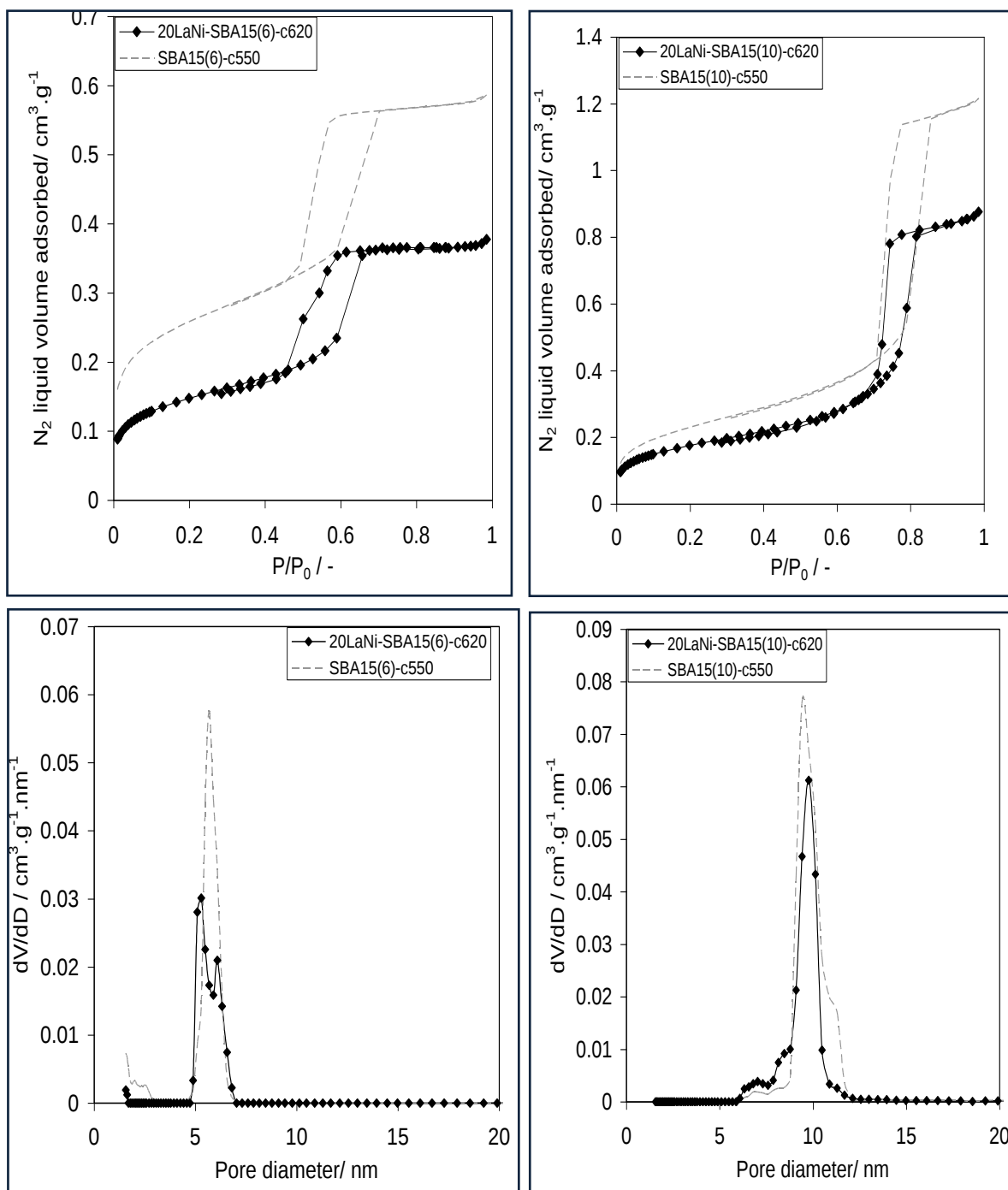
5.I.3.3. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption - désorption de l'azote

La diminution limitée de volume des pores suggérée par l'analyse MET est donnée par les évolutions de volume des pores, tel qu'il est déterminé par l'adsorption de l'azote N_2 , entre le support frais et le nanocomposite dérivé. En effet, le volume des pores diminue de 1,23 (SBA(10)) à 0,90 (20LaNiO₃-SBA (10)) et à 0,44 (40LaNiO₃-SBA (10)). Ces évolutions correspondent à un ΔV_p de 1.34 à 1.6%.% de charge⁻¹ (tableau 1). Par conséquent, l'augmentation de la charge ne provoque pas d'effet important sur la diminution de volume des pores. De plus, en changeant la taille des pores (comparer les valeurs pour les solides SBA (6) et SBA (10)), la symétrie des pores (comparer les composites SBA et KIT-6 dérivés) ou la composition du solide (entre la silice et l'alumine) ne provoque pas une augmentation importante de ΔV_p . Ceci indique clairement que, quel que soit les propriétés du support, le dépôt des nanoparticules a le même effet sur l'évolution de volume des pores. Enfin, ces valeurs sont largement inférieures (deux fois plus bas) au ΔV_p calculé sur les composites synthétisés en utilisant la même procédure que sur le support HMS de taille des pores de 3 nm. Ce dernier permet la formation de nanoparticules de $\sim 3 - 4$ nm conduisant au phénomène de bouchage des pores [4].

Une diminution de la surface spécifique est observée, mais les valeurs restent relativement élevées. Ces surfaces élevées sont évidemment liées au volume des pores limité.

La taille moyenne des pores est légèrement modifiée par le dépôt de nanoparticules dans les pores, sauf pour le 40LaNiO₃-SBA (10) pour lequel la diminution devient importante probablement dû à la charge élevée de ce solide.

Les isothermes de nos solides sont de type IV. La forme d'hystérèse reste la même quel que soit le solide comme il est observé dans la figure 7.



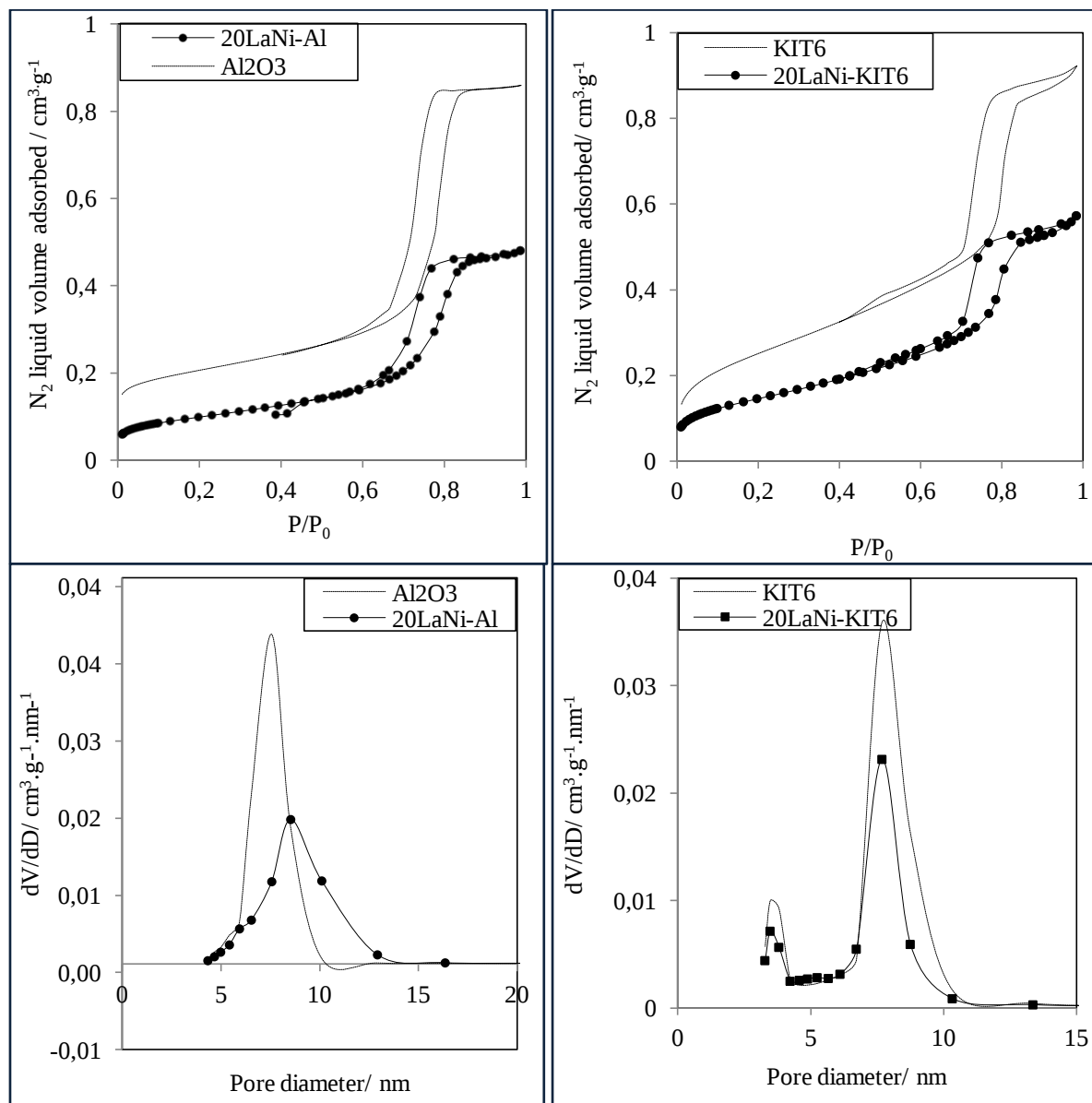


Figure.7. Les isothermes d'adsorption-désorption et les distributions des tailles des pores obtenues pour les nanocomposites et les supports frais.

5.I.3.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR

La réductibilité du nickel a été évaluée par la température de réduction programmée sous un flux de 1% d'hydrogène H_2 dans l'argon Ar pour des températures allant de 50°C à 800°C. Cette température est suffisamment élevée pour assurer une réduction complète du métal de transition.

Tableau 2. Résultats de la réductibilité des nanocomposites et LaNiO_3 .

Catalyseurs	LaNiO_3 C650	20LaNi- SBA(6) C620	20LaNi- SBA(10) C620	20LaNi- KIT6 C620	20LaNi- HexAl C620	40LaNi- SBA(10) C620
$T_1/^\circ\text{C}$	307	376	388	359	304	378
$T_2/^\circ\text{C}$	443	570	579	548	555	579

T_1 : Température de premier pic de réduction.

T_2 : Température de deuxième pic de réduction.

La réduction de la pérovskite massique LaNiO_3 montre deux étapes de réduction (figure 8), correspondant à la réduction du nickel trivalent en nickel divalent à basse température, suivie d'une étape à haute température pour la réduction du nickel divalent en nickel métallique. Les températures au maximum des pics de réduction sont résumées dans le tableau 2. De grandes différences de température de réduction sont observées entre les nanocomposites et le solide massique LaNiO_3 . En effet, la première étape de réduction est de très faible intensité pour tous les nanocomposites sauf dans le cas de nanocomposite $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ où le premier pic de réduction est important. L'absence de pic de la première réduction est compatible avec les observations antérieures effectuées par XANES qui ont montré que le métal de transition dans ces nanostructures est partiellement réduit. En effet, nous avons observé que seule une valeur inférieure à 20% de cobalt est de valence 3^+ dans plusieurs solides LaCo-SBA préparés selon la même procédure de synthèse [5]. Par conséquent, une réduction similaire du nickel peut logiquement se produire dans ce travail. En outre, un déplacement important de la température de la deuxième étape de réduction est observé. Ainsi, des températures entre 548°C et 579°C sont enregistrées pour la réduction du nickel en métal, alors que seulement 443°C est nécessaire pour la pérovskite massique. Tandis que le prétraitement réducteur à 600°C permet une réduction complète du nickel à l'état métallique (figure 8, spectre donné pour les composés LaNiO_3 , $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$, $40\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ et $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).

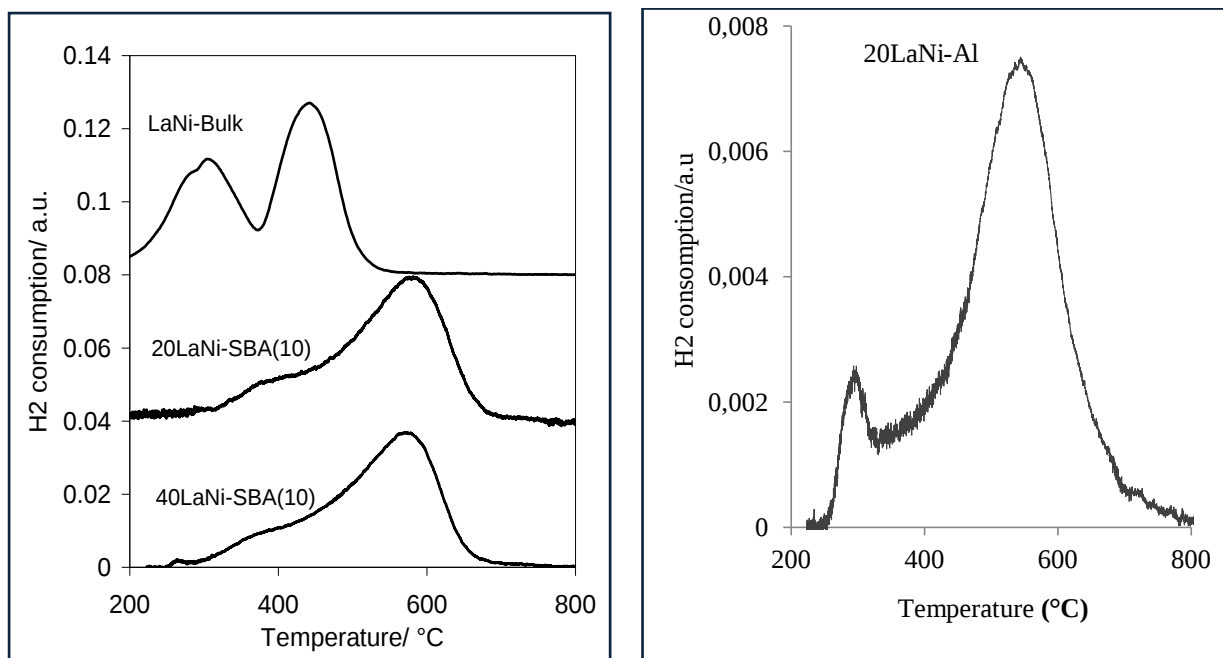


Figure.8. Profiles de température programmée de réduction des catalyseurs:

LaNiO₃, 20LaNiO₃-SBA(10), 40LaNiO₃-SBA(10) et 20LaNiO₃-Al₂O₃.

5.II. Activité catalytique

Durant ces dernières années une grande attention a été accordée pour la réaction de reformage à sec du méthane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) pour des raisons environnementales et économiques: Elle produit le gaz de synthèse avec un faible rapport H_2/CO , qui est préférable pour la production d'alcool, acide acétique et la synthèse d'hydrocarbure par le procédé Fischer-Tropsch [6]. Elle réduit les émissions des deux gaz à effet de serre CH_4 et CO_2 [7]. Cette réaction est activée par des catalyseurs supportés à base de métaux nobles et de nickel [8 – 13]. A l'échelle industrielle, le nickel reste le métal le plus utilisé en raison de sa disponibilité, faible coût, ses propriétés redox et sa grande activité par rapport aux métaux nobles. Cependant, le problème majeur rencontré durant la réaction de reformage à sec du méthane est la désactivation de catalyseur en particulier à base de nickel par la formation de coke à la surface de ce dernier. Par conséquent, il a été montré qu'une bonne dispersion de l'espèce métallique au sein du support peut réduire ce phénomène de désactivation [14]. Les pérovskites massiques à base de nickel sont rapportées comme des catalyseurs très efficaces. Dans la réaction de reformage à sec du méthane, le site actif est la phase métallique de métal de transition et l'utilisation d'un mélange de précurseur d'oxydes mixtes permet d'atteindre une plus grande dispersion par rapport à l'utilisation d'imprégnation classique suivie d'une réduction [15 – 18]. Par conséquent, des catalyseurs très actifs peuvent être générés, comme $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3$ par réduction de LaNiO_3 . Cependant, le potentiel d'application de ses oxydes mixtes reste limité à cause de leurs faibles surfaces spécifiques ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$) et leur large domaine de cristallinité [19]. C'est pourquoi une recherche approfondie est focalisée sur la réduction de la taille des particules de l'oxyde mixte depuis le début des années 80. Beaucoup de procédures différentes sont ainsi proposées dans la littérature [20 – 24] pour produire des pérovskites à faible taille de cristal et par conséquent des surfaces spécifiques très élevées. Néanmoins, des tailles de particules inférieures à 15 nm sont rarement obtenues. Par conséquent la surface spécifique reste limitée.

Dans des travaux précédents, nous avons rapporté la synthèse de nanoparticules isolées des oxydes mixtes par une méthode originale basée sur l'auto-inflammation de la glycine dans un espace confiné [4, 25]. Il a ainsi été observé que cette voie de synthèse est efficace pour la production des nanoparticules d'oxydes mixtes seulement de quelques nanomètres (généralement observées en dessous de 5 nm).

Dans ce travail, nous rapportons la réactivité des catalyseurs à base de nickel dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse.

5.II.1. Conditions opératoires des tests de reformage à sec du méthane

Tous les solides à base du nickel synthétisés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane, après la réduction in-situ sous flux d'hydrogène (35% H₂ dans l'azote N₂) à la température de réaction (600°C). La masse de catalyseur a été ajustée à 10 mg de la pérovskite massique LaNiO₃. L'échantillon a été mélangé avec le carbandium de silice (SiC) pour un meilleur contrôle de la température du lit catalytique. Nous avons vérifié que le support SBA seul est inactif à 600°C. Après stabilisation de débit des réactifs (50 % de CH₄, 50 % de CO₂, débit total de 100 mL/mn, un GHSV de 600 L/h/g), l'activité des solides est mesurée chaque 15 minutes pendant 2 heures afin d'assurer suffisamment du temps pour la stabilité de catalyseur. La stabilité du catalyseur à long terme a été évaluée pour le nanocomposite 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C et LaNiO₃ pérovskite massique pendant 48 h de réaction.

5.II.2. Résultats et discussions

Les valeurs de conversion de CH₄, de CO₂ et le rapport H₂/CO obtenues après 120 min de réaction de LaNiO₃ pérovskite massique et les nanocomposites sont présentées dans le (tableau 3). Sous les conditions expérimentales utilisées, tous les matériaux supportés sont plus actifs que le non supporté, en particulier les nanocomposites à base de la SBA (figure 9). Un régime stationnaire est rapidement atteint pour tous les catalyseurs et il reste constant durant la durée de test (figures 10 et 11).

Les conversions de CO₂ sont supérieures à celles du méthane qui peuvent être expliquées par la présence de la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau (H₂ + CO₂ → CO + H₂O). Le faible rapport molaire H₂/CO confirme la présence de cette réaction (GWSR). Les catalyseurs à base de SBA10 (20LaNi-SBA C600°C et 700°C) présentent des conversions de CH₄ et de CO₂ plus de deux fois supérieures à celles de LaNiO₃ massique. Tandis que, les nanocomposites 20LaNiO₃-SBA(6), 20LaNiO₃-KIT-6 et 20LaNiO₃-Al₂O₃ présentent des résultats similaires, ils sont moins actifs que les nanocomposites à base de SBA10. La faible activité est observée pour 40LaNiO₃-SBA(10), qui est probablement due à la charge de l'oxyde mixte dans la porosité du support.

Les performances du catalyseur 20LaNiO₃-SBA(10) peuvent être attribuées à la présence de nanoparticules de pérovskite très dispersées à la surface spécifique du support SBA à larges pores et à la faible taille des particules métalliques obtenues après réduction de nanocomposite de tailles moyennes de l'ordre <5 nm. Rivas et all [26] ont expliqué les performances catalytiques des oxydes pérovskites incorporés dans la SBA15, par une très bonne dispersion de ces oxydes dans la silice mésoporeuse et par l'effet de dilution exercé par le matériau mésoporeux qui minimise le problème de diffusion de chaleur liée à cette réaction fortement endothermique. Wang et all [27] ont obtenu des conversions de CH₄ et de CO₂ sur les supports poreux Ni/SiO₂(g) et Ni/ γ -Al₂O₃ supérieures à celles obtenues sur les supports non poreux Ni/ SiO₂(p) et Ni/ α -Al₂O₃. Ils ont établi une relation entre la taille de cristallite de nickel et la porosité du support. Le support ayant une structure ordonnée de pore a une faible taille de particule de nickel. Durant le processus d'imprégnation l'ion métallique pourrait être facilement diffusé dans le pore du support ce qui conduit à une bonne dispersion, alors qu'il se dépose et s'agglomère sur la surface du support non poreux donnant de larges particules.

L'étape de réduction du catalyseur conduit particulièrement à la formation de petites cristallites de nickel. L'activation du méthane s'effectue préférentiellement à la surface de ces petites particules [28]. Gallego et all [29] ont montré que la formation de petites particules de nickel d'une taille moyenne de 7 nm par réduction de la pérovskite La₂NiO₄ et l'accessibilité de ces particules métalliques pourraient être responsable de la grande activité.

Les nanocomposites sont plus actifs que la pérovskite massique en terme de conversions de CH₄ et de CO₂, mais la formation de carbone est remarquable pour ces catalyseurs notamment pour 20LaNi-SBA(10) C700°C, comme il est indiqué par le bilan carbone donné dans le tableau 3. Ce dépôt de carbone pourrait être dû soit à la réaction de Boudouard qui est la décomposition de CO (2CO → C+ CO₂). Cette réaction est rapide sur les catalyseurs à base de nickel [30 – 32]. Soit à la décomposition du méthane (CH₄ → C + 2H₂). Cette réaction favorise beaucoup plus le dépôt de carbone à haute température [33].

Tableau 3. Résultats de la réactivité des catalyseurs testés à 600°C pendant 2h.

Catalyseurs	X _{CH₄} /%	X _{CO₂} /%	H ₂ /CO	BC (%)
LaNiO ₃ C650	18	31	0.43	97
20LaNi-SBA(6) C620	27	37	0.55	90
20LaNi-SBA(10) C620	44	55	0.62	90,5
20LaNi-SBA(10) C700	48	60	0.61	84
20LaNi-KIT6 C620	25	34	0.55	93
20LaNi-HexAl C620	27	39	0.55	92
40LaNi-SBA(10) C620	21	30	0.48	94

X_{CH₄}: Conversion de CH₄ (%).

X_{CO₂}: Conversion de CO₂ (%).

BC: Bilan carbone (%).

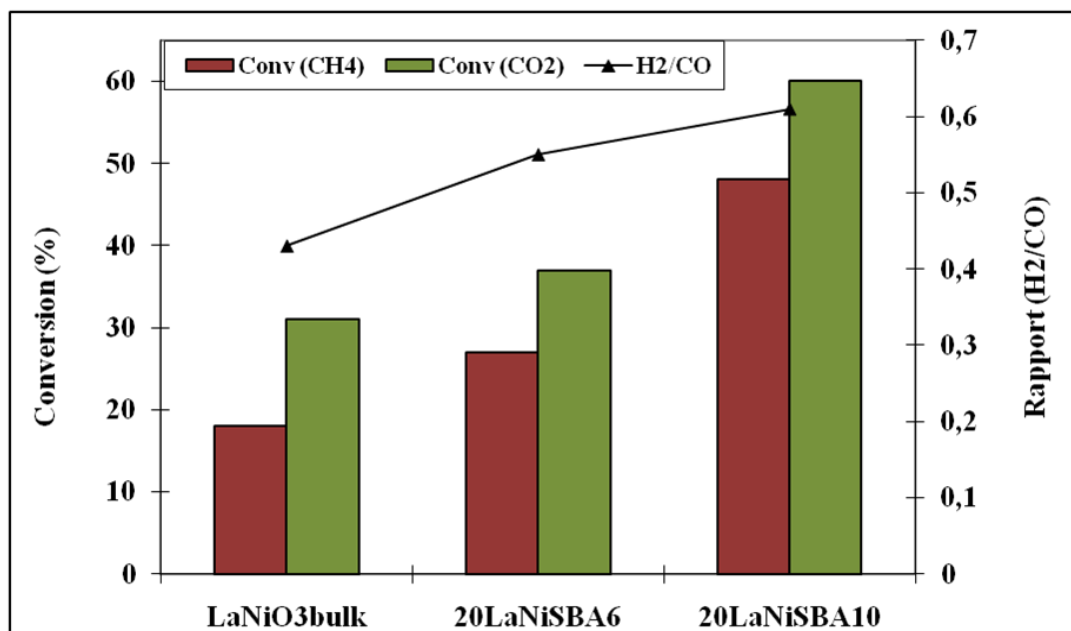


Figure.9. Evolution de l'activité des catalyseurs LaNiO₃ massif, 20LaNiO₃-SBA6 et 20LaNiO₃-SBA10 dans la réaction de reformage à sec du méthane à 600°C pendant 2h.

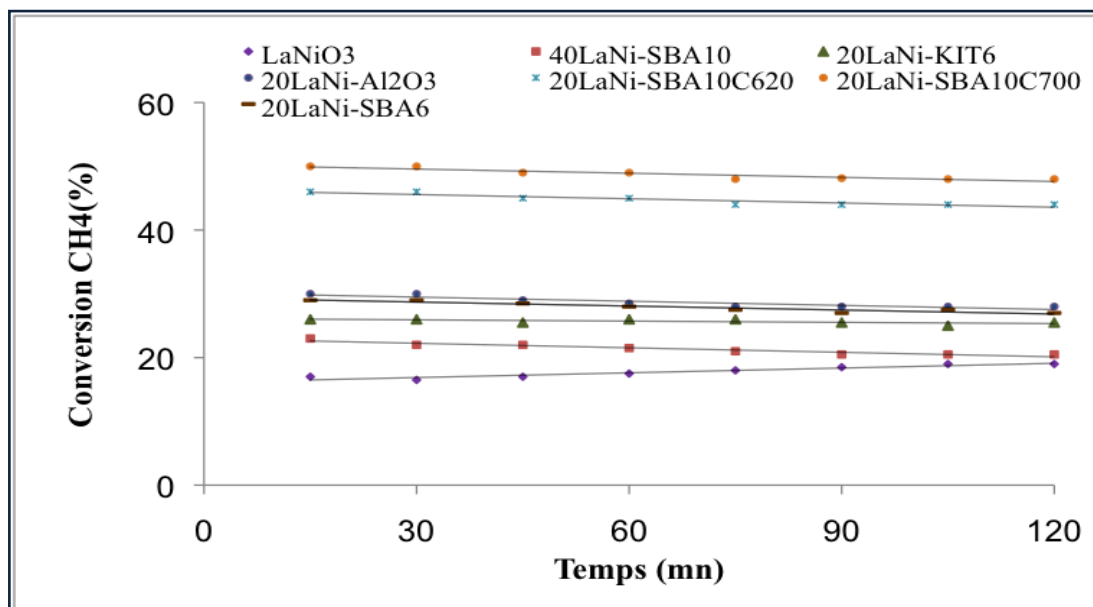


Figure.10. Conversion du méthane sur les catalyseurs nanocomposites et la pérovskite massique (LaNiO₃) à 600°C pendant 2h.

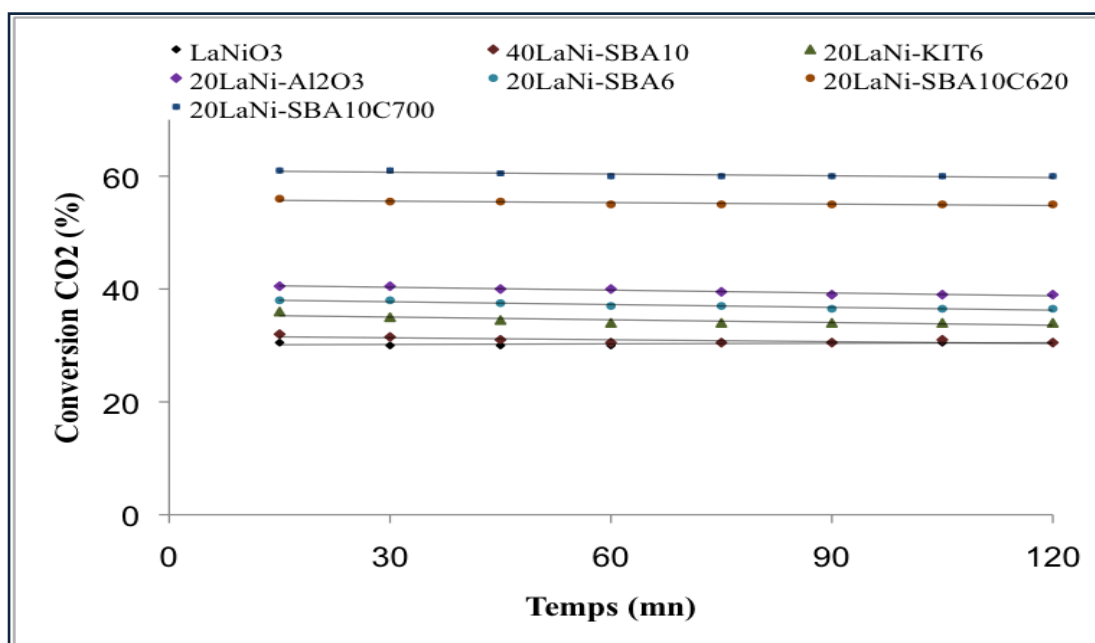


Figure.11. Conversion de dioxyde de carbone (CO₂) sur les catalyseurs nanocomposites et la pérovskite massique (LaNiO₃) à 600°C pendant 2h.

5.II.3. Energie d'activation apparente

L'effet de la température de réaction de reformage à sec du méthane a été étudié dans l'intervalle de température de 813 - 873 K sur le catalyseur 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C. L'énergie d'activation apparente déterminée à partir de la courbe d'Arrhenius (figure 12) est égale à 64.7 et à 57.8 kJ/mol pour le méthane et le dioxyde de carbone respectivement (tableau 4). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues sur des pérovskites non supportées (68.0 et 77 kJ/mol) respectivement pour CH₄ et CO₂ [34]. Ceci montre que l'activation du méthane et le dioxyde de carbone est facile à la surface de catalyseur obtenu après réduction de 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C. La grande dispersion du nickel métallique sur la surface du support SBA (10) et l'accessibilité de ces particules métalliques peuvent être responsables de la grande activité dans la réaction de reformage à sec du méthane.

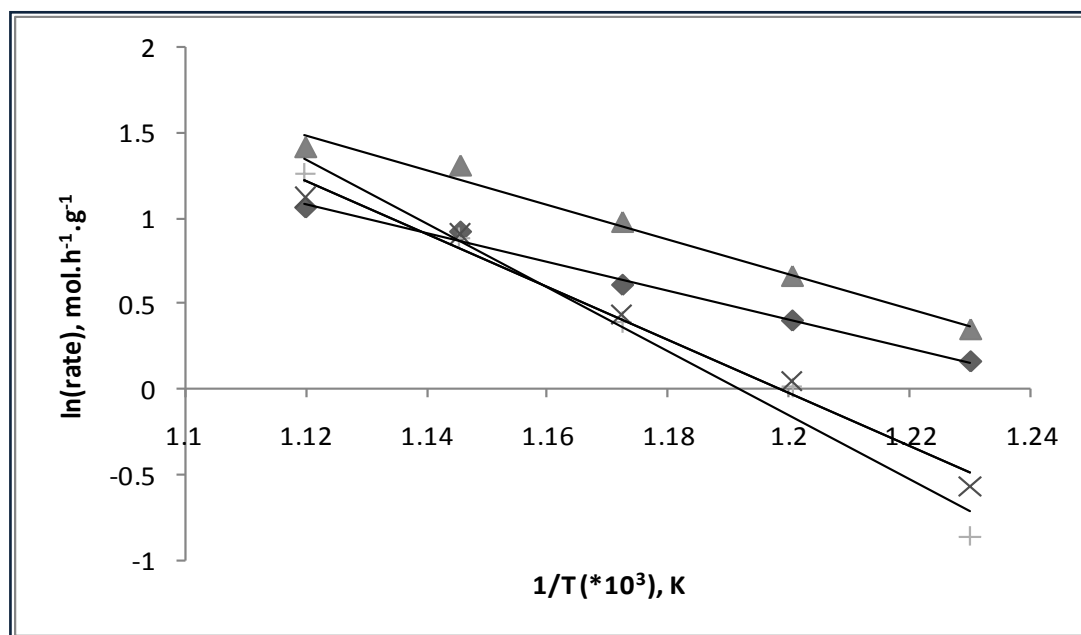


Figure. 12. Courbe d'Arrhenius pour 20LaNiO₃-SBA10 C700°C, CH₄/CO₂: 50/50, GHSV= 6.10⁵ ml/h/g: ◆CH₄, + CO₂, ▲CO, ×H₂.

Tableau 4: Energies d'activations apparentes calculées pour certains systèmes.

Catalyseurs	Température (K)	Ea (kJ/mol)			
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
Ni ^o /La ₂ O ₃ from LaNiO ₃	773-973	68.0	77.0	nd	nd
5wt%Ni/CaO-Al ₂ O ₃	893-963	106.6	98.6	102.8	147.1
17wt%Ni/La ₂ O ₃	773-973	nd	nd	55.2	nd
20LaNiO ₃ /SBA6	813-873	69.9	155.6	84.5	128.6
20LaNiO ₃ /SBA10 (700)	813-893	64.7	57.8	63.7	82.7
40LaNiO ₃ /SBA10	813-873	120.1	98.7	95.0	105.5

5.II.4. Stabilité et activité de 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C pendant 48h de test

Afin d'étudier les performances catalytiques de catalyseur 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C, il a été testé pendant 48h à 700°C sous le mélange réactionnel (CH₄/CO₂: 50/50, débit total: 100 mL/mn). Les figures 13 et 14 présentent les conversions de CH₄, de CO₂, le rapport H₂/CO et le bilan carbone en fonction de temps.

Sous les conditions de la réaction, le catalyseur est toujours actif. Les conversions de CH₄ et de CO₂ restent stables ayant des valeurs de 70% et 80% environs respectivement. Un rapport de H₂/CO inférieur à l'unité et un bilan carbone constant durant le test égale à 90% sont obtenus. Des conversions de CO₂ sont toujours supérieures à celles de CH₄, ce qui suggère que la réaction de reformage à sec n'est pas la seule réaction qui a eu lieu. La réaction secondaire inverse de gaz à l'eau (H₂ + CO₂ → CO + H₂O) s'est produite. Le rapport H₂/CO, qui est inférieur à l'unité, et la formation d'eau à la sortie de réacteur ont confirmé la participation de cette réaction secondaire. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux, qui montrent que la réaction inverse de gaz à l'eau est favorisée pour de faibles conversions du méthane [33, 35]. En plus, de cette réaction, la décomposition du méthane qui forme le H₂ et le carbone pourrait se produire. Cependant, cette réaction peut expliquer la différence entre les conversions de CH₄ et CO₂ ainsi que le rapport H₂/CO qui n'est pas trop de loin de l'unité. En comparant à la pérovskite massique, le 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C reste actif et stable durant les 48h de test. Une légère désactivation est observée mais elle n'est pas significative. Cette activité pourrait s'expliquer par:

- La formation de petites particules de nickel (en dessous de 5 nm) par le prétraitement réducteur.
- La décomposition facile du méthane sur les particules métalliques de nickel (Ni^0) ($\text{CH}_4 + \text{Ni}^0 \rightarrow \text{C-Ni}^0 + 2\text{H}_2$) [36].
- L'adsorption de CO_2 par les particules de La_2O_3 pour former la phase des carbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: ($\text{CO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Une réaction facile entre les carbonates formées et le carbone déposé à l'interface des particules de Ni avec le support, qui permet de régénérer la surface métallique et d'éliminer le carbone: ($\text{C-Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CO} + \text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3$).

Il a été montré que la nouvelle phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formée après la disparition de la phase La_2O_3 formée après réduction, joue un rôle très important dans l'activation de CO_2 pour former CO [37].

D'après la littérature [38], la stabilité de catalyseur est obtenue si la vitesse de dépôt de carbone est égale ou inférieure à la vitesse de carbone transformé.

Guo et al [39] ont noté que les espèces de carbone formées sur les sites métalliques Ni, sont éliminées par les espèces oxygénées formées à partir de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, par conséquent, une réactivité et stabilité de catalyseur sont obtenues. Ces performances peuvent s'expliquer par l'effet de synergie des éléments de nickel et de lanthane.

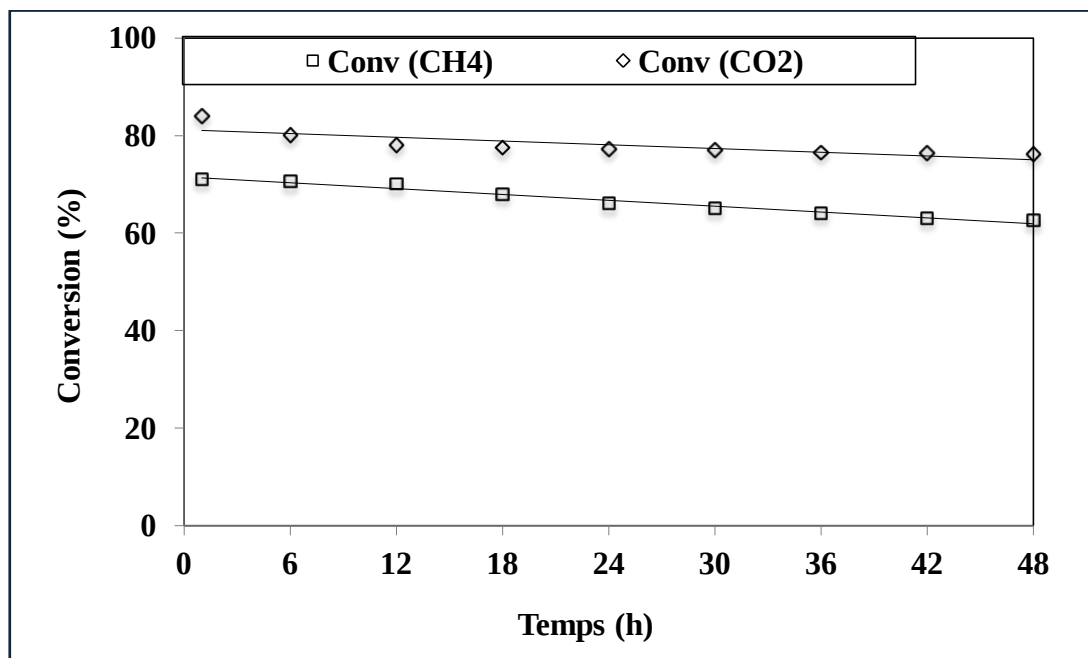


Figure.13. Conversion du méthane et le dioxyde de carbone sur le nanocomposite 20LaNiO₃-SBA(10) c700°C testé à 700°C pendant 48h.

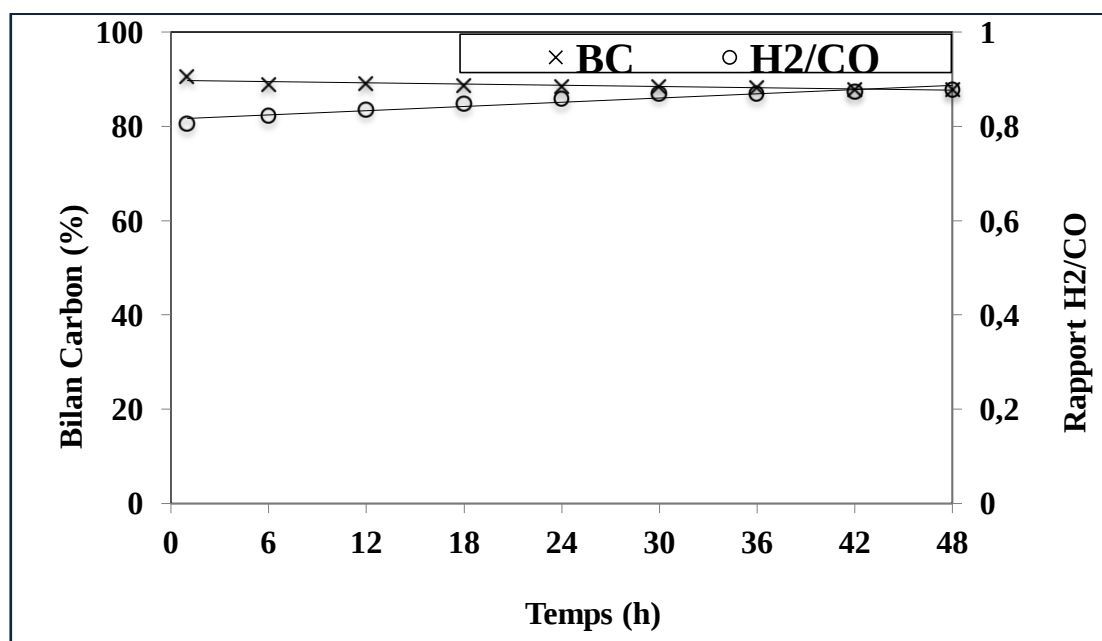


Figure.14. Rapport H₂/CO et bilan carbone obtenus pour le nanocomposite 20LaNiO₃-SBA (10) à 700°C testé à 700°C pendant 48h.

5.II.5. Caractérisations après test.

5.II.5.1. Analyse de LaNiO_3 et $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)\text{C}700^\circ\text{C}$ après test par MET.

La figure 15 montre les micrographes MET de la pérovskite massique LaNiO_3 massique et le nanocomposite $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)\text{C}700^\circ\text{C}$ après le test de stabilité. Ces images ont mis en évidence la formation des nanotubes de carbone durant la réaction de reformage. Il est beaucoup plus observé dans le cas de la pérovskite massique LaNiO_3 (figure 15A, 15B). Les particules de nickel métallique sont localisées à l'intérieur des nanotubes. Ces particules métalliques favorisent la formation des nanotubes déposés sur le nickel métallique et le mécanisme de formation exige des tailles de moins de 6 nm [40]. En général, le diamètre interne des nanotubes de carbone est presque égale à celui de la particule métallique «Ni⁰». Il a été rapporté [40] que la morphologie et la distribution de la taille de nickel influence la nature, la cinétique et la réactivité de carbone déposé sous les conditions de la réaction de reformage. Donc, d'après la figure 15, le carbone type nanotube est formé. La présence de ce nanotube de carbone n'a pas provoqué une désactivation directe de catalyseur. Cependant, dans le cas où il y'a une accumulation massive, le carbone nanotube pourrait provoquer une désactivation de catalyseur [40].

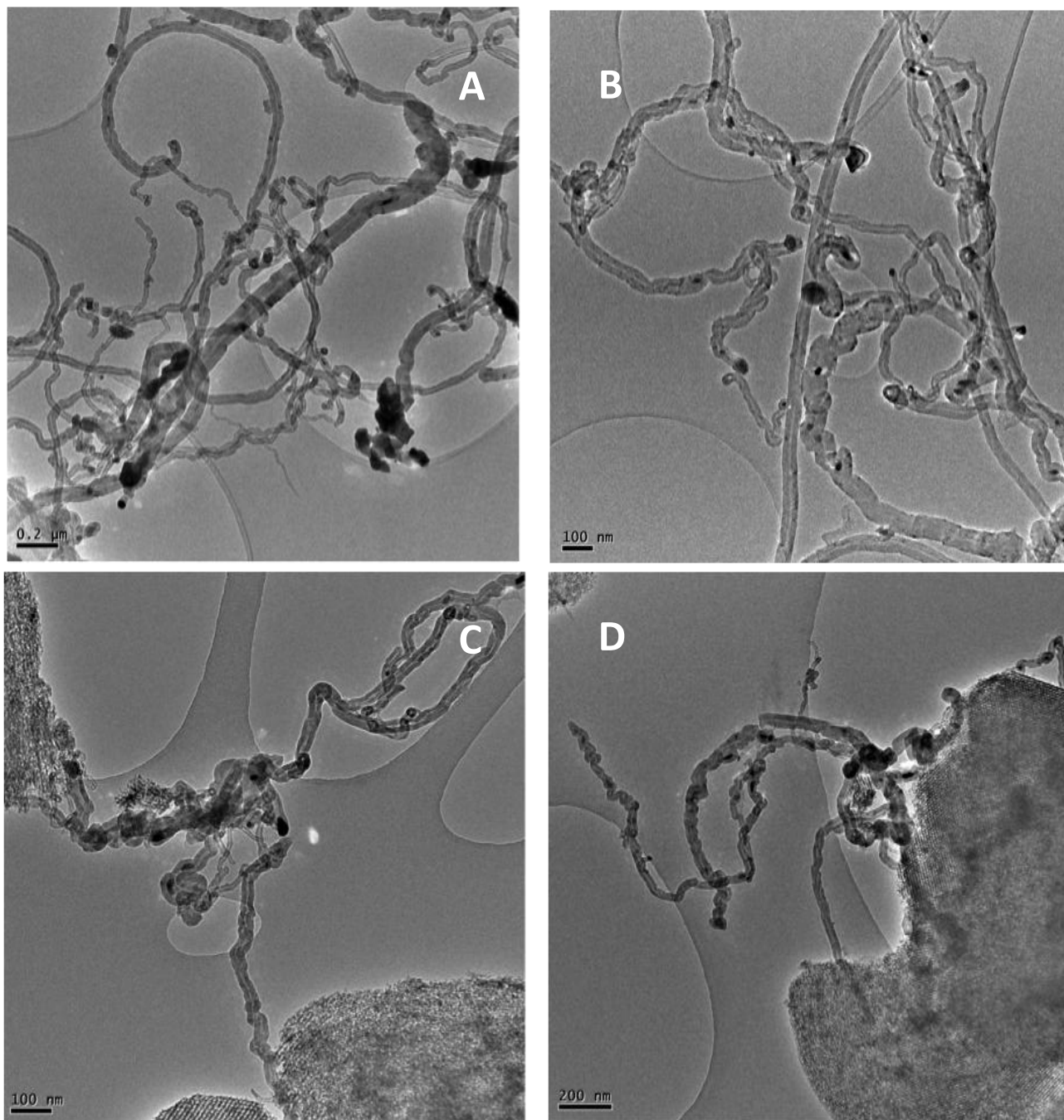


Figure.15. Images MET obtenues pour différents grossissements pour le catalyseur LaNiO_3 massique (A, B) et le nanocomposite $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ C700°C (C, D) testés à 700°C pendant 48h.

D'après la littérature [41, 42] les catalyseurs de réaction de reformage à sec du méthane peuvent se désactiver soit: par la formation de carbone ou bien par le frittage des particules métalliques. La formation de carbone inactif est observée. Afin de mettre en évidence la présence ou l'absence de deuxième phénomène de désactivation «frittage», des observations par MET ont été réalisées pour le nanocomposite $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ C700°C testé pendant 48h et pour les autres échantillons après 2h de test catalytique. De petites particules sont toujours bien dispersées dans la porosité du support, et aucun enrichissement périphérique de ces particules ou des agrégats de particules externes ne peuvent être observés (figure 16A, 16C). Pour de faible grossissement d'image, des particules métalliques de nickel ont été détectées. Elles sont de faibles tailles, ayant des tailles inférieures à la taille de pore du support de départ. Pour des particules identifiées les tailles sont respectivement de 6 nm et de 5nm dans $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ et dans $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 16B, 16D). De plus, une analyse plus approfondie par spectroscopie EDX montre la présence de nickel métallique, ceci est confirmé par un pourcentage de 100% dans $20\text{LaNiO}_3\text{-SBA}(10)$ et 93.93% dans $20\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces particules subissent moins de frittage, donc elles sont moins enclines à former des dépôts carbonés. Par conséquent, l'activité et la stabilité de catalyseur est maintenue pendant la durée de test.

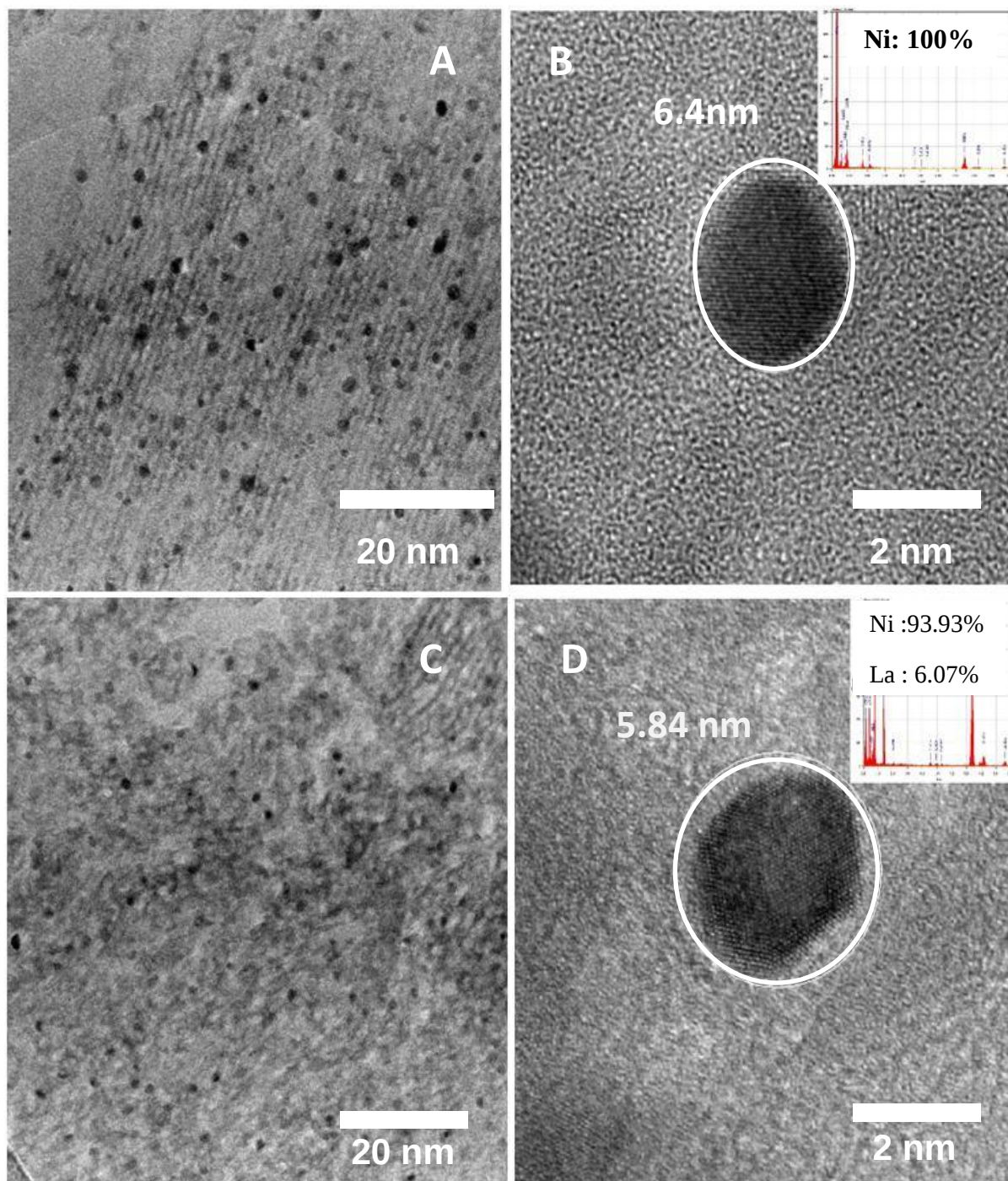


Figure.16. Images MET obtenues pour 20LaNiO₃-SBA(10) testé à 700°C pendant 48h et 20LaNiO₃-Al₂O₃ testé à 620°C pendant 2h.

5.II.6. Conclusion

Une série d'oxydes mixtes nanocomposites à base de nickel a été préparée par la cristallisation in situ de la procédure d'auto-combustion dans une porosité de différents supports mésoporeux. L'effet de la taille de pore du support, la symétrie de pore du support, la composition du support et le pourcentage de l'oxyde mixte sur la morphologie et l'activité catalytique de l'oxyde mixte obtenu a été étudié. Des nanoparticules d'oxydes mixtes de taille au dessous de 5 nm ont été observées par l'analyse MET pour tous les systèmes synthétisés. On note que la taille de ces particules n'est pas liée ni à la taille des pores du support, ni à la symétrie des pores du support, ni à la composition du support et ni à la charge en oxyde mixte. Un bouchage limité de pore et une bonne dispersion des nanoparticules dans la porosité du support sont obtenus notamment dans la SBA-15 à larges pores. Les analyses complémentaires de la spectroscopie EDX ont mis en évidence un rapport atomique Ni/La toujours proche de 1 pour les particules analysées, ce qui confirme la formation d'oxyde mixte de type pérovskite. Les analyses de la TPR ont confirmé que l'état d'oxydation du nickel est majoritairement de 2+. La réduction de ces particules d'oxydes mixtes de taille nanométrique conduit à la production de catalyseurs très actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane, en raison de la faible taille des particules de nickel métallique générées lors de la réduction et l'accessibilité d'une grande surface active, par rapport au catalyseur massique classique. La grande activité et stabilité est observée pour 20LaNiO₃-SBA(10) C700°C. Les performances catalytiques de ce système dans la réaction de reformage à sec du méthane peuvent être expliquées par la grande dispersion du nickel métallique sur la surface du support SBA (10) et l'accessibilité de ces particules métalliques, ainsi que la présence de la phase des carbonates La₂O₂CO₃ qui joue un rôle très important dans l'activation de CO₂.

Références bibliographiques

- [1] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, Chem. Mater, 18 (2006) 4151.
- [2] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, Chem. Commun, 9 (2003) 2136.
- [3] Q. Yuan, A.X. Yin, C. Luo, L.D. Sun, Y.W. Zhang, W.T. Duan, H.C. Liu, C.H. Yan, J. Am. Chem. Soc, 130 (2008) 3465.
- [4] M. Bonne, N. Bion, F. Pailloux, S. Valange, S. Royer, J.-M. Tatibouet, D. Duprez, Chem. Com. (2008) 4504.
- [5] M. Bonne, D. Sellam, J.Ph. Dacquin, A. Fr. Lee, K. Wilson, L. Olivi, A. Cognigni, P.Marecot, S. Royer, D. Duprez. Chem. Com. 47 (2011) 1509.
- [6] D.L. Trimm, Catal. Rev. Sci. Eng. 16 (1977) 155.
- [7] J. H. Edwards, Catal. Today. 23 (1995) 59.
- [8] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdohelyi, Catal. Lett. 11 (1991) 149.
- [9] A. Erdohelyi, J. Cserenui, F. Solymosi, J. Catal. 141 (1993) 287.
- [10] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Catal. Today 21 (1994) 579.
- [11] A.N.J.VanKeulen, K. Seshan, J.H.B.J. Hoebink, J.R.H. Ross, J. Catal. 166 (1997) 306.
- [12] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal. 171 (1997) 279.
- [13] J.R. Rostrup Nielsen, J.H. Back Hansen, J. Catal. 144 (1993) 38.
- [14] C.H. Bartholomew, Catal. Rev. Sci. Eng. 24 (1982) 67.
- [15] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, Stud. Surf. Sci. Catal, 110 (1997) 701.
- [16] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, Appl. Catal, A 183 (1999) 273.

- [17] G. Sierra Gallego, F. Mondrago, J. Barrault, J.-M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat. Appl. Catal. A, 311 (2006) 164.
- [18] R. Pereniguez, V.M.G. Delacruz, J.P. Holgado, A. Caballero, Appl. Catal. B. Env 93 (2010) 346.
- [19] G. Valderrama, A. Kiennemann, M.R. Goldwasser, Catal. Today 133 (2008) 142.
- [20] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhöfer, Sol. St. Ion, 101 (1997) 1015.
- [21] L. Wachowski, Surf. Coat. Technol, 29 (1986) 303.
- [22] L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, Acta Chim. Acad. Sci. Hung, 106 (1981) 217.
- [23] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A, 209 (2001) 39.
- [24] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 15293.
- [25] D. Sellam, M. Bonne, S. Arrii-Clacens, G. Lafaye, N. Bion, S. Tezkratt, S. Royer, P. Marécot, D. Duprez, Catal. Today, 157 (2010) 131.
- [26] M. E. Rivas, J. Alvarez, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.R. Goldwasser, Catal, Today 149 (2010) 388.
- [27] S. Wang, G.Q.M. Lu, Appl. Catal. B: Env, 16 (1998) 269.
- [28] E.G.M. Kuijpers, A.K. Breedijk, W.J.J. Van Der Wal, J.W. Geus, J. Catal. 81 (1983) 429.
- [29] G. Sierra, F. Mondragon, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. B. Dupeyrat, Catal. Today 133–135 (2008) 200.
- [30] M.C.J. Brandford, M.A Vannice, Appl. Catal, A : Gen, 142 (1996) 97.

- [31] C. Astaldi, A. Santoni, F. Della vell, R. Rosei, Surf. Sci, 220 (1989) 322.
- [32] R. Rosei, F. Ciccacci, R. Memeo, C. Mariani, L.S. Caputi, J. Catal, 83 (1983) 19.
- [33] G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat, Appl. Catal. A: Gen. 311 (2006) 164.
- [34] G. Sierra, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon, Ind. Eng. Chem. Res. 47(23) (2008) 9272.
- [35] V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, Catal. Today 64 (2001) 83.
- [36] Z. Zhang, X. Verykios, S. MacDonald, S. Affrossman, J. Phys. Chem. 100 (1996) 744.
- [37] R.P.Taylor, G.L. Schrader. Stud. Surf. Sci. Catal, 81 (1994) 235.
- [38] Z. L. Zhang, X.E. Verykios, Catal. Lett. 38 (1996) 175.
- [39] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, Mater. Lett, 57 (2003) 4450.
- [40] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, A. G. Constant, G. Leclercq, Appl. Catal. A: Gen, 344 (2008) 10.
- [41] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, R. Guil-Lopez, M.A. Pena, V. La Parola, M.R. Goldwasser, Catal. Today, 133–135 (2008) 367.
- [42] V. C. H. KROLL, H. M. SWAAN, C. MIRODATOS, J. Catal. 161 (1996) 409.

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail avait pour but la synthèse de nanocristaux de pérovskites dispersés à l'intérieur de la porosité des supports mesostructurés, à partir d'une méthode originale d'autocombustion, pour une utilisation en catalyse hétérogène notamment l'oxydation et le reformage à sec du méthane.

Les pérovskites sont des oxydes mixtes présentant un intérêt reconnu pour de nombreuses réactions catalytiques. Alors que leur utilisation dans les réactions d'oxydations est courante, certaines compositions s'avèrent actives pour l'oxydation du méthane, le reformage du méthane, la synthèse d'hydrocarbure ou encore l'oxydation sélective. La réactivité des catalyseurs type pérovskite en oxydation est décrite par plusieurs paramètres, tels que, la composition de la surface, la formation d'oxygène non stœchiométrique, la mobilité et la réactivité des espèces d'oxygène de réseau et de surface. Par conséquent, l'activité est communément reliée aux propriétés redox de ces catalyseurs. L'objectif de troisième chapitre de thèse a été donc d'étudier la réductibilité et la mobilité d'oxygène dans des solides de type pérovskite LaBO_3 (B : Co, Mn, Ni et Fe) par différentes techniques : la réduction en température programmée (TPR), la capacité de stockage d'oxygène (OSC) et l'échange isotopique d'oxygène (EIO).

La formation de la structure pérovskite à basse température et la composition des solides ont été confirmées par la diffraction des rayons X (DRX) et par l'analyse élémentaire ICP respectivement.

La réduction en température programmée de solide LaCoO_3 s'effectue en deux étapes : $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Le solide LaNiO_3 , présente un comportement assez proche du comportement observé pour LaCoO_3 . En effet, deux étapes de réduction ont été observées : la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} suivie de la réduction de Ni^{2+} en Ni^0 . La réduction de solide LaMnO_3 présente également deux étapes distinctes : $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Contrairement à ces trois solides, aucun pic de réduction n'est observé pour le solide LaFeO_3 . Cependant les résultats obtenus par la réduction en température programmée ne permettent pas d'évaluer quantitativement la réductibilité du métal de transition. La technique de la capacité de stockage d'oxygène (OSC) utilisée généralement pour la caractérisation de la mobilité de l'oxygène, permet une mesure de la réductibilité du métal de transition, ainsi qu'une évaluation précise de la quantité d'oxygène réactif à différentes températures.

Selon la température de test, différents processus de réduction ont été identifiés, et seul l'oxygène de surface, ou de surface et de réseau peut être activé.

La mobilité de l'oxygène a été mesurée par échange isotopique d'oxygène. Les résultats montrent que selon la température d'échange tous les oxygènes de réseau de la pérovskite sont capables d'échanger. Un mécanisme d'échange supposant l'adsorption d'une molécule d'oxygène gazeux sur un site réduit est proposé. L'oxygène échangé à la surface, peut alors soit diffuser dans les joints des grains ou directement dans le réseau. Le solide LaNiO_3 le plus réductible est le plus actif en échange isotopique contrairement au solide LaMnO_3 . Par contre, LaCoO_3 et LaFeO_3 présentent pratiquement la même activité. Ce résultat s'avère surprenant puisque ces deux échantillons présentent des réductibilités complètement différentes.

Bien que les oxydes type pérovskite présentent des propriétés redox intéressantes, malheureusement, ces composés présentent généralement de faibles surfaces spécifiques, de fait que de larges tailles de domaine cristallin sont obtenues, ce qui limite leur utilisation. Afin d'augmenter la surface réactive et de limiter le diamètre de cristal de ces solides, une simple approche de synthèse de nanocristaux de pérovskites a été proposée et développée dans le quatrième chapitre. Une méthode originale de synthèse par autocombustion de complexes glyciniques en milieu confiné a permis d'obtenir des pérovskites de type LaCoO_3 , dispersées à l'intérieur de la porosité des supports siliciques de porosité organisée. Sur un support de type HMS, les particules obtenues présentent des tailles de l'ordre de 3 – 4 nm, proches de celles des pores du support. Des composites présentant une porosité obstruée par la formation des particules, et donc une accessibilité limitée, sont obtenus. Sur la silice type SBA-15 à large pore, les tailles des nanoparticules sont généralement inférieures à 5 nm. En outre, le nanocomposite dérivé de la SBA15 présente un bouchage limité des pores. Les résultats obtenus par spectroscopie EDX suggèrent, dans tous les cas, une répartition cationique proche de celle attendue, et donc la formation de la structure désirée (pérovskite). Des analyses structurales complémentaires par EXAFS-XANES ont permis de confirmer la formation d'oxyde mixte. Cependant, l'analyse XANES a montré une réduction importante de la valence moyenne du métal de transition dans la structure de l'oxyde mixte. Ainsi, il semblerait que des structures déficientes en oxygène proche de la Brownmillerite $\text{ABO}_{2.5}$ soient formées lors de la synthèse. Des capacités d'échange isotopique d'oxygène importantes ont été obtenues pour les deux nanocomposites en particulier pour le nanocomposite dérivé de HMS. Ce dernier présente une mobilité d'oxygène accrue comparée à celle mesurée sur les composés massiques.

Cependant, aucune performance significative catalytique n'a été observée pour la réaction d'oxydation du méthane. La généralisation de ce mode de préparation aux oxydes mixtes à base du nickel, sur plusieurs supports de différents taille des pores SBA-15 (6-10 nm), de symétrie de pore différente (KIT-6) et de composition différente (Al_2O_3) a permis de montrer que la taille des particules générées lors de l'étape d'autocombustion n'est pas liée à la taille des pores du support hôte (Chapitre 5). En effet, des nanoparticules de taille au dessous de 5 nm sont observées par analyse MET. La spectroscopie EDX a mis en évidence un rapport atomique Ni/La toujours proche de 1. Les analyses de la TPR ont confirmé que l'état d'oxydation du métal de transition est majoritairement de 2+ avant la réduction. Par réduction, des catalyseurs très actifs pour la réaction de reformage à sec du méthane ont été obtenus, en particulier pour la SBA-15 à large pore, en raison de faible taille des particules de nickel métallique générées lors de la réduction et l'accessibilité d'une grande surface active, par rapport au catalyseur massique classique. La grande activité et stabilité est observée pour 20LaNi-SBA(10) c700°C, ceci est expliqué par la grande dispersion du nickel métallique sur la surface du support SBA (10) et l'accessibilité de ces particules métalliques, ainsi que la présence de la phase des carbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ qui joue un rôle très important dans l'activation de CO_2 .

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse des nanoparticules d'oxydes mixtes de type pérovskite LaBO_3 supportés pour une utilisation en catalyse hétérogène notamment l'oxydation et le reformage à sec du méthane. La première partie a porté sur la synthèse et la caractérisation d'une série de catalyseurs massiques LaBO_3 (B : Ni, Co, Mn et Fe). Ces composés ont de faible surface spécifique et un large domaine de cristallinité, ce qui limite leur utilisation. A cet effet, dans la deuxième partie de ce travail une approche proposée. Cette dernière consiste à la synthèse des nanoparticules de pérovskite à partir d'une méthode originale d'auto-combustion d'un complexe glycine, par cristallisation in situ dans un support mésoporeux d'une porosité contrôlée comme la silice type SBA15. Cette procédure de synthèse permet l'obtention des nanoparticules cristallisées de faible taille (<5 nm), dispersées dans le réseau poreux du support. Les nanostructures à base de la pérovskite LaCoO_3 présentent une mobilité d'oxygène supérieure à celle obtenue sur les pérovskites massiques, même si la réduction est plus difficile. Les nanocomposites à base de LaNiO_3 sont démarqués d'excellents catalyseurs pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Abstract

This work deals with the synthesis of supported nanocrystalline perovskite-type mixed-oxides LaBO_3 for use in heterogeneous catalysis, especially for oxidation and dry reforming of methane. The first study has focused on the synthesis and characterization of bulk perovskite catalysts LaBO_3 (B: Ni, Co, Mn and Fe). These compounds have low surface area and wide crystal size, and then their application is limited. Therefore, in the second part of this work a simple approach is proposed to produce nanoperovskites using an original method based on in situ autocombustion of the glycine complex in the porosity of mesoporous silica supports as SBA15. This synthesis procedure is efficient to obtain nanometric (<5 nm) crystallized particles, dispersed in the porosity of the support. LaCoO_3 -based nanocomposites exhibit high oxygen exchange capacity compared to the bulk perovskite, although the reduction is more difficult. LaNiO_3 -based nanocomposites are distinguished excellent catalysts for the methane dry reforming reaction.