

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Saad Dahlab, Blida1

Laboratoire de recherche physico-chimique moléculaire et macromoléculaire



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Spécialité : Chimie Appliquée

Présenté par :

M^{elle} Bouabdallah Chahrazed

&

M^{elle} Guerraben Rachda

Thème

*Préparations et caractérisations d'oxydes à structure
définie type pérovskites à base de lanthane*

Mémoire présenté le 19/10/2020 devant le jury composé de :

Mr Ahmed Ait YAHIA	MAA USDB1	Président
Mme Nora Yahy	MCB USDB1	Examinatrice
Mme Nassima SALHI	Professeur USDB1	Directeur du Mémoire
Mr Ali BOULAHOUACHE	MAA USDB1	Co-directeur du Mémoire

Remerciements

Ce travail a été réalisé parallèlement au laboratoire de recherches physico-chimique moléculaire et macromoléculaire LCPMM et au laboratoire pédagogique du pavillon 5 du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Blida 1 sous la direction et co-direction respectives de Mme N. SALHA et Monsieur A. BOULLAHOUACHE.

Nous tenons à remercier R. BELLEL, Professeur à l'université Blida 1 pour nous avoir ouvert les portes de son laboratoire et mettre à notre disposition le matériel nécessaire. Nous le remercions également pour sa gentillesse et ses nombreux conseils donnés.

Nous exprimons notre profond respect et nos plus sincères remerciements à Mme N. SALHA, Professeur à l'université Blida 1 d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous la remercions chaleureusement pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues, sa confiance accordée, sa disponibilité, ses précieux conseils constructifs et ses encouragements tout au long de ce travail. Elle n'a pas ménagé son temps et elle a eu surtout la patience de nous permettre d'aller jusqu'au bout de ce travail dans cette situation difficile de confinement liée à pandémie de la COVID-19.

Nous adressons particulièrement nos remerciements les plus sincères à notre co-directeur de mémoire Monsieur Ali. BOULLAHOUACHE, Maître assistant A à l'université Blida1 d'avoir partagé tout son savoir-faire et son expérience qui nous ont aidées à mener à bien ce travail. Nous tenons aussi à le remercier pour sa gentillesse et sa présence tout au long de ce travail.

Nous sommes très honorées que Monsieur Ahmed Ait YAHIA, Maître assistant A à l'Université Saad Dahlab Blida 1, ait accepté de présider ce jury.

Nous remercions également Madame Nora.Yahi, Maître de conférences B à l'université Blida 1 d'avoir bien voulu accepter d'examiner notre travail.

Nous remercions bien évidemment le responsable de master chimie appliquée, Monsieur S. Hammami pour son soutien et son aide précieuse. Nous remercions aussi Monsieur M. Kars pour avoir partagé son savoir-faire qui nous a aidées à enrichir notre mémoire.

Nous tenons à remercier également le centre d'analyses CRAPC de Bousmail pour sa précieuse collaboration.

Nous remercions chaleureusement le doctorant F. HADJI qui nous a apportées son aide précieuse.

Nos vifs remerciements vont à K. El Achache et H. Benfodil, ingénieures du laboratoire LPCMM pour leur aide, leur gentillesse et leurs conseils.



DÉDICACE

Je dédie ce travail à :

A mes parents, Pour les sacrifices qu'ils m'ont faits tout au long de ma vie pour encourager et soutenir tout le temps tout au long de mon parcours d'études, je ferai toujours mon mieux pour vous rendre Fière et ne jamais vous décevoir.

A mes chères sœurs, « **MARWA, NARIMEN, DHOHA** » pour leur encouragements et soutien, Je vous souhaite une longue vie pleine de réussite .

À mon cher ami **MOHAMED LAMINE**

À ma binôme Chahrazed.

A mes camarade Selma et Faiza.

A toute ma famille

Toutes mes amies et collègues du long parcours d'études.

Enfin je remercie tous ceux qui m'ont aidé.

Je vous aime.

RACHDA

Dédicaces

**Je dédie ce modeste travail aux personnes qui me sont très
chères :**

**A celle qui a fait de moi la femme que je suis aujourd'hui
ma très chère mère « Samira » qui a tout donné pour mon
bonheur et ma réussite.**

A mon pépé « Mohamed » et ma mémé « Zhira ».

Pour leur soutien, leurs prières et leur bien vaillance.

**A mes chères amis Chiraz, Flora, Lamis, Sarah, Amina,
Abdou, Anouar, Khouloud, Aya, Selma et Faiza.**

A ma binôme Rachda.

**A mes tous professeurs qui m'ont enseigné et toute ma
famille.**

Chahrazed

Le présent travail porte sur la synthèse de systèmes à structure définie type pérovskites ABO_3 à base de lanthane : $LaNiO_3$, $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$. Le procédé sol-gel a été utilisé pour la synthèse de ces matériaux en utilisant l'acide propionique comme solvant. Les solides obtenus ont été séchés à l'étuve thermostatée puis calcinés à différentes températures : 750, 850 et 900°C avec une rampe de 3°C.mn⁻¹ et un palier de 4h et/ou 8h.

Des techniques de caractérisation physiques ont été utilisées telles que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) pour établir leurs propriétés structurales. La taille des cristallites a été évaluée par la formule empirique de Debye-Scherrer.

Des bandes de vibration situées dans l'intervalle 400-1000cm⁻¹ caractéristiques des élongations des liaisons **M-O-M** (La-O; La-O-La ; Al-O ; Al-O-Al ; Al-O-La) ont été mises en évidence par spectroscopie IR mettant en exergue la formation de structures pérovskites ainsi que des phases oxydes.

Dans nos conditions opératoires, l'étude par diffraction des rayons X nous a montré qu'à une température de calcination de 900°C-8h, les pérovskites $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$ sont des phases majoritaires mais pas pures avec des taux de cristallinité respectivement de 87.30% et 86.30%.

Au-delà de 850°C-8h, la phase $LaNiO_3$ se dégrade partiellement au profit de la formation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

Des tailles de particules n'excédant pas 20nm relevant du domaine des nanoparticules ont été obtenues.

La méthode de synthèse via le procédé sol-gel a permis la synthèse de fines particules de pérovskites ; propriétés très recherchées dans le domaine de la catalyse hétérogène notamment dans les réactions de reformage du méthane.

Mots clés : Pérovskite, structure définie, lanthane, sol-gel.

This work focuses on the synthesis of systems with a defined structure ABO_3 perovskites based on lanthanum: $LaNiO_3$, $LaAlO_3$ and $LaCrO_3$. The sol-gel process was used for the synthesis of these materials using propionic acid as solvent. The obtained solids were dried in a thermostatically controlled oven and calcined at different temperatures: 750, 850 and 900°C with a ramp of 3°C.mn⁻¹ for 4h and/or 8h.

Physical characterization techniques have been used such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD) to establish their structural properties. The crystallites size was evaluated by the empirical Debye-Scherrer formula.

Vibration bands in the range 400-1000cm⁻¹ characteristic of elongations of M-O-M bonds (La-O; La-O-La; Al-O; Al-O-Al; Al-O-La) were identified by IR spectroscopy highlighting the formation of perovskite structures as well as oxide phases.

Under our operating conditions, the X-ray diffraction study showed that for a calcination temperature of 900°C-8h, the $LaAlO_3$ and $LaCrO_3$ perovskite are predominant phases but not pure with crystallinity rates respectively of 87.30% and 86.30%. Over 850°C-8h, the $LaNiO_3$ phase partially degrades in favor of the formation of lanthanum oxide La_2O_3 .

Particules sizes not exceeding 20nm close to nanoparticles field have been obtained.

The synthesis method via the sol-gel process provides fines perovskites particles size; such properties are highly recommended in heterogeneous catalysis field in particular in methane reforming reactions.

Key words: Perovskite, defined structure, lanthanum, sol-gel.

يركز هذا العمل على تحضير الأنظمة ذات البنية المحددة من نوع بيروفسكايت ABO_3 أساسها اللانثانيوم: $LaAlO_3$, $LaNiO_3$ و $LaCrO_3$. تم استخدام عملية صول جل لصنع هذه المواد باستخدام حمض البروبيونيك كمذيب. تم تجفيف المواد الصلبة التي تم الحصول عليها في فرن متحكم فيه حراريًا ثم تفحيمها عند درجات حرارة مختلفة: 750, 850, و 900 درجة مئوية مع ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 3 درجات مئوية في دقيقة لمدة 4 ساعات و/ أو 8 ساعات.

تم استخدام تقنيات التوصيف الفيزيائي مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) وأطياف الأشعة السينية (XRD) لتحديد خصائصها الهيكلية. تم تقييم حجم البلورات بواسطة معادلة Debye-Scherrer.

نطاقات الاهتزاز في الفاصل الزمني 400-1000 سم⁻¹ لاستطالات روابط M-O-M (La-O-La؛ La-O؛ Al-O-La؛ Al-O-؛ Al-O) اتضحت من التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و الذي سلط الضوء على تكوين هياكل البيروفسكايت بالإضافة إلى مراحل الأكسيد.

في ظل ظروف التشغيل لدينا، أوضحت لنا دراسة أطياف الأشعة السينية أنه عند درجة حرارة تفحيم تبلغ 900 درجة مئوية مدة 8 ساعات، ان البيروفسكايت $LaAlO_3$ و $LaCrO_3$ هما في غالب أطوار ذو الأغلبية ولكن ليست نقية، بمستويات تبلور تبلغ 87.30% و 86.30% على التوالي.

عند درجة حرارة أكبر من 850 درجة مئوية مدة 8 ساعات، يتحلل الطور $LaNiO_3$ جزئيًا لصالح تكوين أكسيد اللانثان La_2O_3 .

تم الحصول على أحجام جسيمات لا تزيد عن 20 نانومتر تقع في مجال الجسيمات النانومترية.

سمحت طريقة التحضير عبر عملية صول جل بتجميع الجسيمات الدقيقة من البيروفسكايت؛ السعي بشدة وراء الخصائص في مجال التحفيز الغير المتجانس، ولا سيما في تفاعلات إعادة تشكيل الميثان.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، الهيكل المحدد، اللانثان، صول-جل.

VRM : Vaporeformage du méthane.

RSM : Reformage à Sec du méthane.

OPM : Oxydation partielle du méthane.

RAM : Reformage auto thermique du méthane.

DME : Diméthyle éther.

F-T : Fischer Tropsch.

WGS : Water Gas Shift

DRX : Diffraction des Rayons X

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

JCPDS : Joint Commette on Powder Diffraction Standards.

La-Ni-O-750-4h : Pérovskite LaNiO_3 calcinée à 750°C pendant 4heurs.

La-Ni-O-850-4h : Pérovskite LaNiO_3 calcinée à 850°C pendant 4heurs.

La-Ni-O-850-8h : Pérovskite LaNiO_3 calcinée à 850°C pendant 8heurs.

La-Ni-O-900-4h : Pérovskite LaNiO_3 calcinée à 900°C pendant 4heurs

La-Al-O-750-4h : Pérovskite LaAlO_3 calcinée à 750°C pendant 4heurs.

La-Al-O-900-4h : Pérovskite LaAlO_3 calcinée à 900°C pendant 4heurs.

La-Al-O-900-8h : Pérovskite LaAlO_3 calcinée à 900°C pendant 8heurs.

La-Cr-O-900-4h : Pérovskite LaCrO_3 calcinée à 900°C pendant 4heurs.

La-Cr-O-900-8h : Pérovskite LaCrO_3 calcinée à 900°C pendant 8heurs.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	
I. Le gaz naturel	4
I.1 Introduction	4
II. L'hydrogène	5
II.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique	5
II.2 Sources naturelles de l'hydrogène	6
II.3 Valorisation du gaz naturel.....	7
II.4 Production du gaz de synthèse.....	7
II.5 Vaporeformage du méthane (VRM)	8
III. Les catalyseurs en reformage du méthane	9
IV. LES PEROVSKITES	10
IV.1 Généralités.....	10
IV.2 Structure des matériaux à structure définie type pérovskite.....	11
IV.2.1 Structure cubique idéale	11
IV.2.2 Stabilité de la structure.....	12
IV.2.3 Structure de la pérovskite LaNiO_3	14
IV.2.4 Structure de la pérovskite LaAlO_3	14
IV.2.5 Structure de la pérovskite LaCrO_3	15
IV.3 Propriétés des pérovskites	15
IV.3.1 Propriétés isolantes, semi-conductrices et conductrices des pérovskites.....	16
IV.3.2 Propriétés catalytiques	16
IV.4 Domaine d'application.....	16

Chapitre 2 : Préparation des pérovskites

I.	Introduction	18
II.	Réaction à l'état liquide	18
II.1	Méthode sol-gel	18
II.2	Méthode de Co-précipitation	19
III.	Réaction à l'état solide.....	19
III.1	Méthode céramique.....	19
IV.	Préparation des pérovskites par la méthode sol-gel	20
IV.1	Choix des précurseurs	20
IV.2	Préparation de la pérovskite LaNiO_3	21
IV.2.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	21
IV.2.2	Description des étapes de préparation de la pérovskite LaNiO_3	22
IV.3	Préparation de la pérovskite LaAlO_3	24
IV.3.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	24
IV.3.2	Description des étapes de préparation de la pérovskite LaAlO_3	25
IV.4	Préparation de la pérovskite LaCrO_3	27
IV.4.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	27
IV.4.2	Description des étapes de préparation de la pérovskite LaCrO_3	28

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I.	CARACTERISATIONS DES PEROVKITES.....	30
I.1	Spectroscopie Infrarouge.....	30
I.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	34
I.2.I	Interprétation des spectres.....	34
I.3.2	Taille moyenne des particules	39

Conclusion générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'augmentation de la demande en énergie et l'épuisement des ressources conventionnelles, telles que le pétrole, le besoin de trouver de nouvelles sources d'énergie devient un enjeu économique de taille [1]. Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. En effet, il a un rôle à jouer dans la transition vers une société émettant peu de gaz à effet de serre. Le gaz naturel constitué principalement de méthane, répond particulièrement bien aux nouveaux besoins énergétiques : économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements et souci environnemental [2].

Plusieurs voies de valorisation du gaz naturel (méthane) ont été développées. Le méthane est difficilement converti de manière directe. La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. Actuellement, les industries s'intéressent de plus en plus à la transformation indirecte du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) qui reste le procédé industriel le plus utilisé [3].

L'hydrogène est un carburant efficace considéré comme une énergie renouvelable et propre. Il est considéré comme l'élément le plus abondant sur terre. Toutefois, il n'est pas disponible à l'état naturel et doit donc être produit. De nombreuses recherches continuent à être développées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane.

On distingue différents procédés de transformation indirecte du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) :

- Vaporeformage du méthane (VRM) [4].
- Reformage à sec du méthane (RSM) [5].
- Oxydation partielle du méthane (OPM) [6].

L'innovation dans le domaine de la recherche en vue de développer de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse relative aux procédés industriels constitue un enjeu économique de taille. Cette recherche est particulièrement basée sur la préparation de solides performants répondant à certaines exigences telles que : une activité catalytique élevée, une grande stabilité à long terme, une mise en œuvre facile et un faible coût de revient. Cependant, il est laborieux de

réunir à la fois tous ces critères dans un même système catalytique [7].

Il est bien admis dans la littérature que la production d'hydrogène selon le procédé de reformage du méthane nécessite l'utilisation de catalyseurs [8]. Les plus utilisés sont à base de métaux nobles, de métaux de transition et des zéolithes [9]. Les plus actifs et les moins coûteux, sont ceux à base des éléments de transition notamment le cobalt et le nickel [10]. Mais ces derniers, présentent certains inconvénients comme, la désactivation rapide du catalyseur liée à un dépôt de coke à sa surface et le phénomène de frittage. Plusieurs travaux de recherches suscitent encore jusqu'à maintenant l'intérêt de la communauté scientifique pour réduire ces phénomènes et mettre au point des systèmes actifs, sélectifs et stables [11].

Les pérovskites à structure définie de formule ABO_3 ont été largement étudiées depuis plus de trois décennies pour leurs propriétés intrinsèques et trouvent de multiples applications industrielles et un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [7].

L'inconvénient majeur de ces catalyseurs type pérovskite est leur faible surface spécifique le plus souvent inférieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible aire spécifique due d'une part aux températures de calcination élevées ($> 600^\circ\text{C}$) et d'autre part à la méthode de préparation.

Afin d'améliorer les propriétés catalytiques de ces systèmes à structure définie en particulier leur surface spécifique, différentes méthodes de synthèse ont été élaborées [11].

L'objectif de notre travail est la synthèse via le procédé sol-gel de systèmes catalytiques type pérovskites $LaBO_3$ avec $B = Al, Ni$ et Cr .

Ce manuscrit est présenté sous la forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, où il sera question de rappels sur la production et l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie dans un premier lieu, et dans un second lieu, nous présenterons les matériaux type pérovskite, leurs structures, leurs propriétés structurales ainsi que leurs domaines d'application.
- Le second chapitre de ce manuscrit regroupe les différents modes opératoires de la synthèse d'une série de pérovskites ($LaNiO_3$, $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$) par la méthode sol-gel.

- Le troisième chapitre regroupe les résultats de caractérisations physiques utilisées à savoir : analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction de rayons X (DRX).
- Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E .Jaune, A.Marc , K. Safieh, N. K Marie, S. Casale, E.Henri . CO₂ reforming of CH₄ over highly active and stable γ RhNi_x/NaY catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, (2015) 277-282.
 - [2] M. Halouane. Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. Mémoire de magister chimie de l'environnement, (2011) Université de Tizi-ouzou.
 - [3] L.Sahi, A.Hamoudi. Préparation des catalyseurs LaNiO₃/Al₂O₃ et l'étude de leurs performances dans la réaction de reformage à sec du méthane. Mémoire de master chimie de l'environnement, (2016) Université de Tizi-Ouzou.
 - [4] C .Tanios .Caractérisation, évaluation de la toxicité du biogaz issu de déchets ménagers et valorisation par reformage catalytique. these de Doctorat en Chimie (2017) l'universite du littoral côte d'opale et l'universite libanaise.
 - [5] D.Addi .Préparation et caractérisation des catalyseur a base de nickel modifiés par le magnésium : effet des précurseurs nitrates ou complexes ammoniacaux sur les matériaux obtenus . Mémoire de master en chimie organique, (2013) Université Blida 1.
 - [6] K. Boudehdir. Préparation et caractérisation de catalyseur à base de nickel modifié par argent actifs en reaction de vaporeformage du méthane. Mémoire de master organique, (2013) Université Blida 1.
 - [7] D. Sellam. Conversion du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite. Thèse de doctorat chimie des matériaux, (2012) Université de Tizi-ouzou.
 - [8] M. Chamoumi. Nouvelle Génération de Catalyseur supportés par valorisation d'un résidu d'enrichissement (procédé UGS) d'une scorie de TiO₂: Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane. Thèse de doctorat genie chimie, (2017) Université de Sherbrook (Québec) Canada.
 - [9] A. Lebedeva. Nanomatériaux à base de ruthénium et de manganèse pour l'oxydation catalytique d'hydrocarbures dans l'eau. Thèse de doctorat en chimie (2017) université de rennes1.
 - [10] N.Bensemmane . Analyse et quantification du coke déposé sur un catalyseur industriel a base de nickel .Mémoire de mater en chimie organique (2015) Université De Blida1.
 - [11] N. Otmani. Reformage sec du méthane sur des catalyseurs de type pérovskite. Mémoire de master chimie physique, (2014) Université de Tizi-ouzou.
-

Chapitre 1

Etat de l'art

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Le gaz naturel

I.1.Introduction

Le gaz naturel est une matière première fossile abondante composée essentiellement de méthane (90%). Ce dernier est une molécule organique composée de liaisons simples saturées C-H. Il est donc difficile à transformer et est considéré de ce fait comme un gaz noble de la chimie organique [1].

Le gaz naturel est l'une des sources d'énergie non renouvelable la plus utilisée après le pétrole [2], Il est considéré comme un combustible le plus propre et le plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles (Figure 1). Sous sa forme commercialisable, le gaz naturel est désulfuré et ne contient donc presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO_2). Ses émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles du gaz carbonique (CO_2) et selon euro, elles sont inférieures de 40 à 50% à celles des autres combustibles fossiles [3].

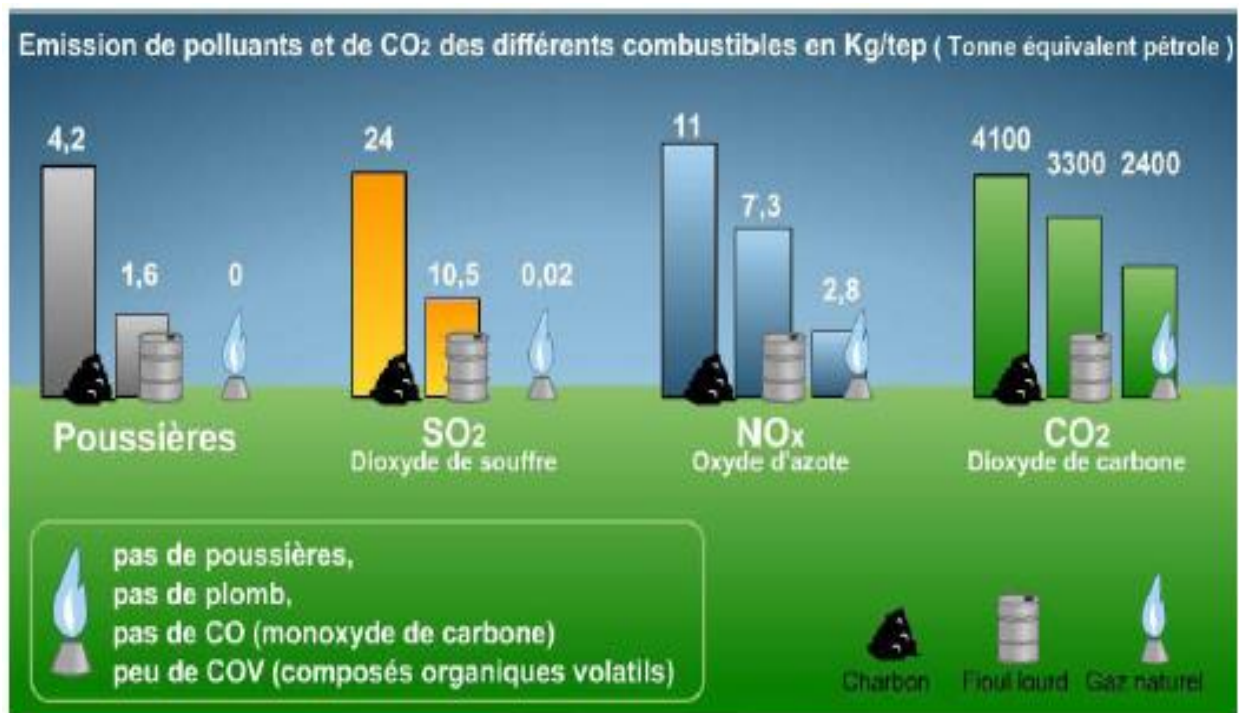


Figure 1 : Emission de polluants et de CO_2 de différents combustibles fossiles [3].

La figure 2 représente la composition du gaz naturel

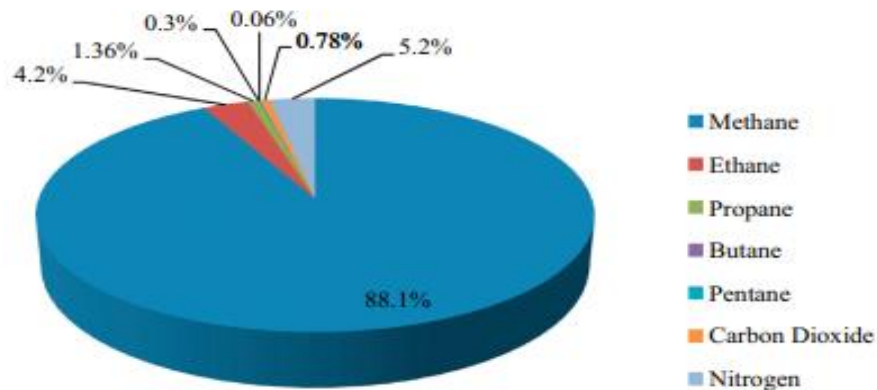


Figure 2 : Composition du gaz naturel en volume [4].

II. L'hydrogène

II.1. L'hydrogène comme vecteur énergétique

En raison de la forte augmentation de la demande en énergie, les études se sont focalisées sur les énergies renouvelables. L'hydrogène représente un vecteur énergétique primaire potentiel du futur qui peut remplacer de surcroît les combustibles fossiles avec une alternative plus durable [5]. La figure 3 représente les applications d'hydrogène.

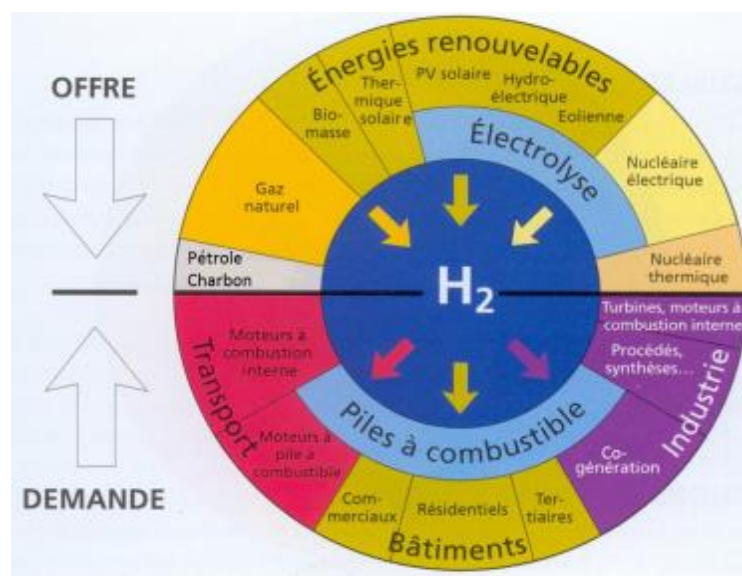


Figure 3 : La chaîne « hydrogène » [6].

Les domaines d'utilisation de l'hydrogène à vocation énergétique sont essentiellement :

L'industrie aérospatiale : la plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène concerne la propulsion d'engins spatiaux [7].

La production de l'électricité : en alimentant un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile afin de réduire les émissions en CO₂ de ce type de machines énergétiques [3].

Les piles à combustible : Selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau, l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour dégager de l'énergie électrique et de la chaleur [8].

II.2. Sources naturelles de l'hydrogène

Bien qu'il soit un des éléments les plus abondants de la planète, l'hydrogène est presque systématiquement lié à d'autres atomes dans la nature, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. Sa production nécessite donc une source d'hydrogène (gaz naturel, biogaz, eau...) ainsi qu'une source d'énergie. La figure 4 illustre les principales origines de l'hydrogène produit actuellement dans le monde où 96% de l'hydrogène est produit à partir d'énergie fossile [9].

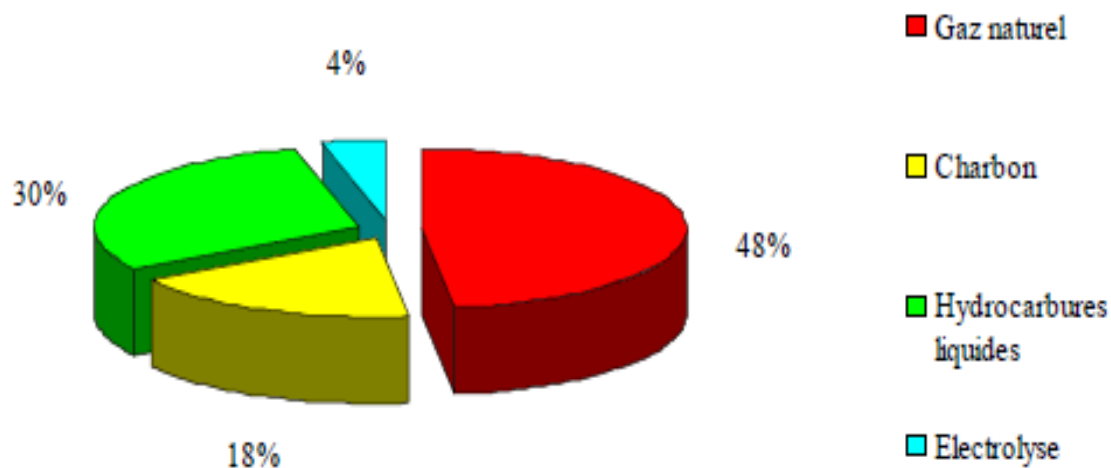


Figure 4 : Principales origines de production d'hydrogène [9].

II.3. Valorisation du gaz naturel

Il est bien établi dans la littérature que la valorisation du méthane peut s'effectuer via deux voies, soit par conversion directe ou par conversion indirecte.

La conversion directe repose sur la transformation chimique du gaz naturel en une seule étape nécessitant des conditions très sévères en raison de la forte liaison C-H très stable et difficile à rompre [10]. Cette voie reste donc très limitée à l'échelle industrielle [11].

Néanmoins sur le plan économique, la seule voie intéressante pour la conversion du méthane est sa transformation en un gaz de synthèse ; mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($H_2 + CO$) en proportions adaptées aux applications désirées (Figure 5). Son succès repose, d'une part, sur la facilité de transformation du méthane en gaz de synthèse et d'autre part, de la multiplicité de produits synthétisables à partir de ce mélange [7].

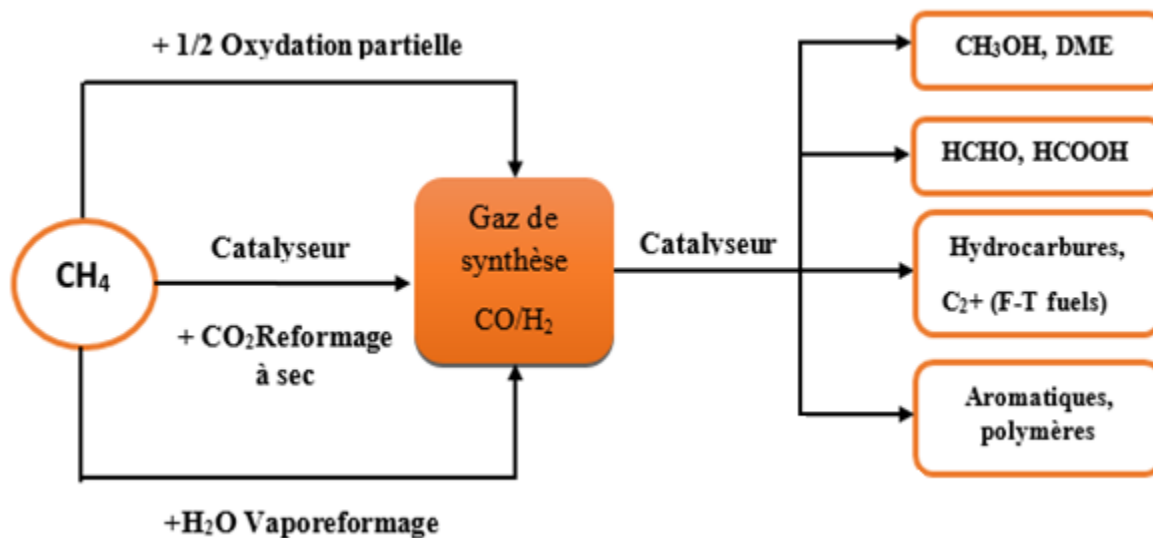


Figure 5 : Conversions indirectes du méthane [12].

II.4. Production du gaz de synthèse

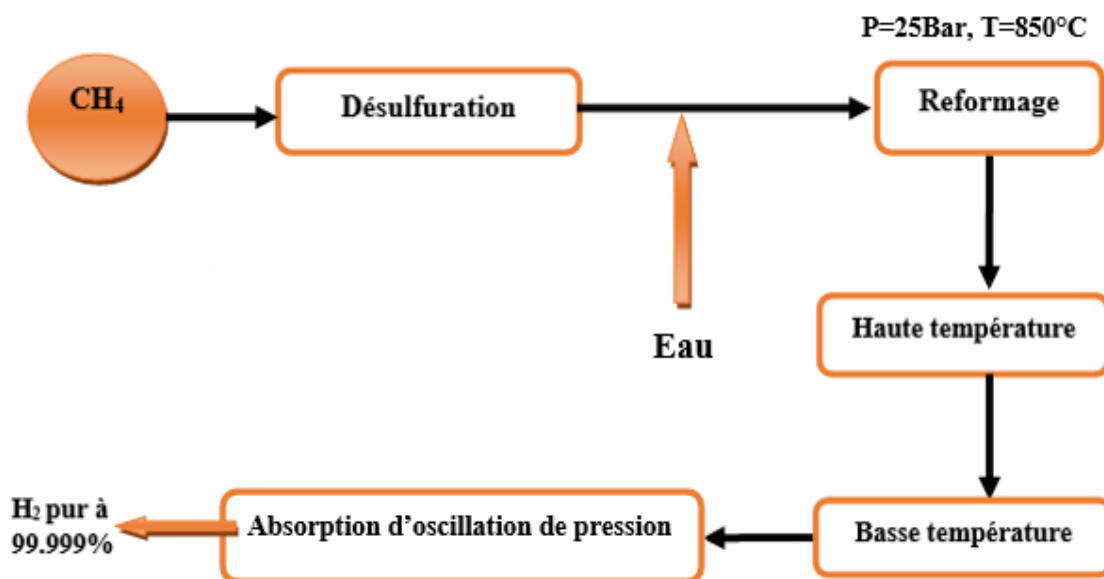
Le tableau 1 regroupe les principaux procédés utilisés pour convertir le méthane en gaz de synthèse : le vaporeformage (par H_2O), le reformage à sec (par CO_2) et l'oxydation partielle (par O_2) [13].

Tableau 1 : Procédés de reformage du méthane [14].

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)	Rapport H_2/CO
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (Eq 1)	206	3
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longleftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (Eq 2)	247	1
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (Eq 3)	-36	2

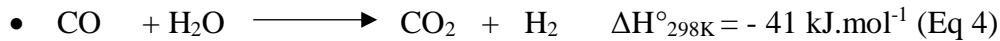
II.5. Vaporeformage du méthane (VRM)

L'étape précédant le procédé de vaporeformage du méthane consiste à éliminer le soufre résiduel Figure 6.

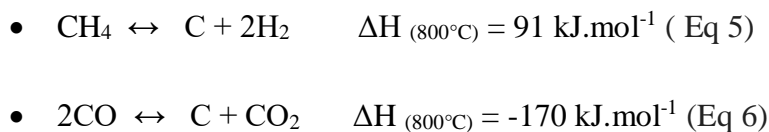
**Figure 6 :** Procédé de vaporeformage du méthane [7].

Actuellement, le vaporeformage du méthane est le procédé industriel le plus utilisé pour la production de gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) [15].

La réaction de vaporeformage (**Eq 1**) favorisée thermodynamiquement à des températures supérieures à 700°C , est accompagnée d'une réaction légèrement exothermique de conversion du monoxyde de carbone particulièrement en présence d'un excès d'eau appelée Water Gas Shift, (WGS) (**Eq 4**).



La réaction 1 est souvent accompagnée de réactions secondaires moins favorables à la production du gaz de synthèse conduisant à la formation d'un dépôt de coke telles que la dissociation du méthane (Eq 5) et à la réaction de Boudouard (Eq 6) [16] :



III. Les catalyseurs en reformage du méthane

Dans la problématique des réactions catalysées et en particulier dans celles concernant le reformage du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur est indispensable.

Un catalyseur est une entité permettant d'accélérer une réaction. Il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît nullement dans le bilan global de la réaction

Le vaporeformage du méthane est un procédé endothermique qui nécessite des températures assez élevées. La présence d'un catalyseur permet d'abaisser sensiblement la température de cette réaction. Toutefois, le catalyseur peut connaître une désactivation rapide liée aux hautes températures et qui peut être due essentiellement au dépôt de coke et/ou au phénomène de frittage [17,18].

Les catalyseurs des réactions de reformage du méthane sont généralement à base de métaux nobles : Pt, Pd, Rh, Ru, Ir ou à base de la triade des métaux de transition : Ni, Fe, Co. Ces métaux

sont actifs et sélectifs pour l'activation du méthane et sa transformation en gaz de synthèse [19]. Toutefois, le nickel reste le métal le plus attractif pour son faible coût. De plus, à basses températures, il possède une activité comparable à celle des métaux nobles. Le problème majeur rencontré avec ce métal est sa désactivation rapide par dépôt de coke [20].

Au cours de ces dernières décennies, beaucoup d'efforts ont été consentis pour l'élaboration de catalyseurs stables, performants et résistants à long terme au dépôt de coke et au frittage [17].

Il est rapporté dans la littérature que l'utilisation des oxydes à structure bien définie type pérovskites de formule ABO_3 peuvent résoudre les problèmes cités précédemment (coke et frittage) grâce à leur stabilité et leurs propriétés réductibles [21].

IV. LES PEROVSKITES

IV.1. Généralités

Les pérovskites constituent l'une des plus anciennes familles de cristaux [22]. Le titanate de calcium $CaTiO_3$ fût découvert pour la première fois en 1839 sur les Monts OURAL (en ex U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose. Ce minéral fût nommé "pérovskite" en hommage au noble et minéralogiste russe Count Lev Alekseevich Von Perovski [23] avant d'être étendu aux composés à structure bien définie et possédant un même arrangement atomique type ABX_3 (Figure 7) où A représenté le plus gros cation, B le plus petit et X l'anion. Ce dernier est souvent représenté par un oxygène [24].

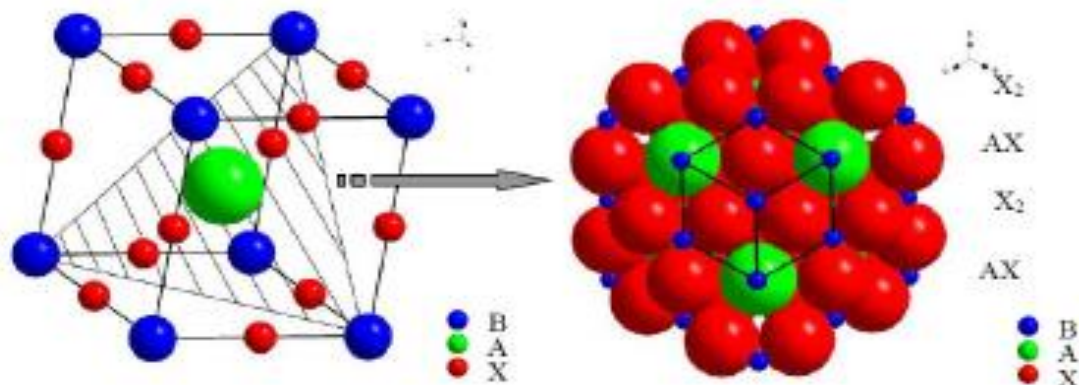


Figure 7 : Description d'une pérovskite de type ABX_3 .

IV.2. Structure des matériaux à structure définie type pérovskite

Les pérovskites désignent un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés par la formule chimique « ABO_3 » où :

- A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...)
- B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta ...).

On distingue deux types de pérovskites :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ex : ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$...).
- Les pérovskites complexes dont l'un/ou les deux sites A ou B sont occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$...) [25].

Le tableau suivant regroupe différentes catégories de pérovskites.

Tableau 2 : Différentes catégorie de pérovskites [26].

A base de titane Titanate	A base de tantale Tantalate	A base de fer Ferrite	A base de nickel
$MnTiO_3$	$NaTaO_3$	$LaFeO_3$	$LaNiO_3$
$SrTiO_3$	$AgTaO_3$	$BiFeO_3$	$MgNiO_3$
$MnTiO_3$	$KTaO_3$	$GaFeO_3$	$CaNiO_3$

IV.2.1. Structure cubique idéale

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique simple où :

- Les atomes **A** occupent les sommets du cube.
- Les atomes **B**, occupent le centre.
- Les atomes d'oxygène **O**, occupent le centre des faces [27].

Le même réseau peut être obtenu par une répétition de structure cubique idéale où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure 8) [28].

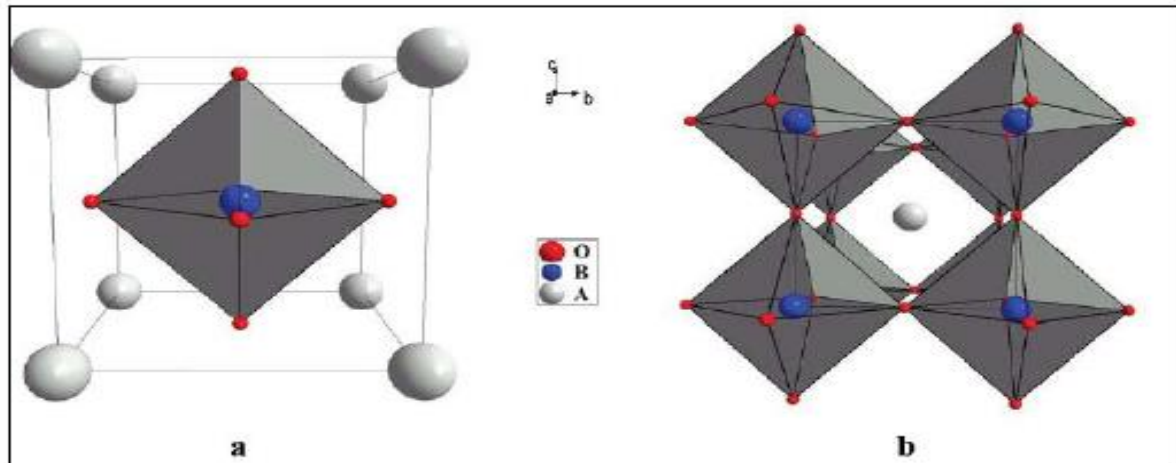


Figure 8 : Différentes présentations de la structure pérovskite [27].

La structure idéale est très rarement rencontrée. Le plus souvent, des déformations sont rencontrées dans cette structure. La rotation des octaèdres BO_6 provoque une baisse de symétrie.

IV.2.2. Stabilité de la structure

Le paramètre de Goldschmidt où **facteur de tolérance t** (Eq 7) permet de définir la stabilité de la structure pérovskite et de prévoir les différentes torsions créées t :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Eq 7})$$

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

L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance sont représentées dans le tableau ci-dessous :

La phase pérovskite existe si : $0.75 < t \leq 1$. Pour une pérovskite idéale, le facteur de Schmidt est égal à 1.0.

Tableau 3 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [29].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$ hexagonale
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	

La polarisabilité des ions de la structure pérovskite ainsi que de la nature des liaisons influentes sur stabilité de cette dernière. Ainsi, la pérovskite type ionique est plus stable que la pérovskite type covalente [30].

La figure 9 illustre les structures cristallines d'une pérovskite ABO_3 .

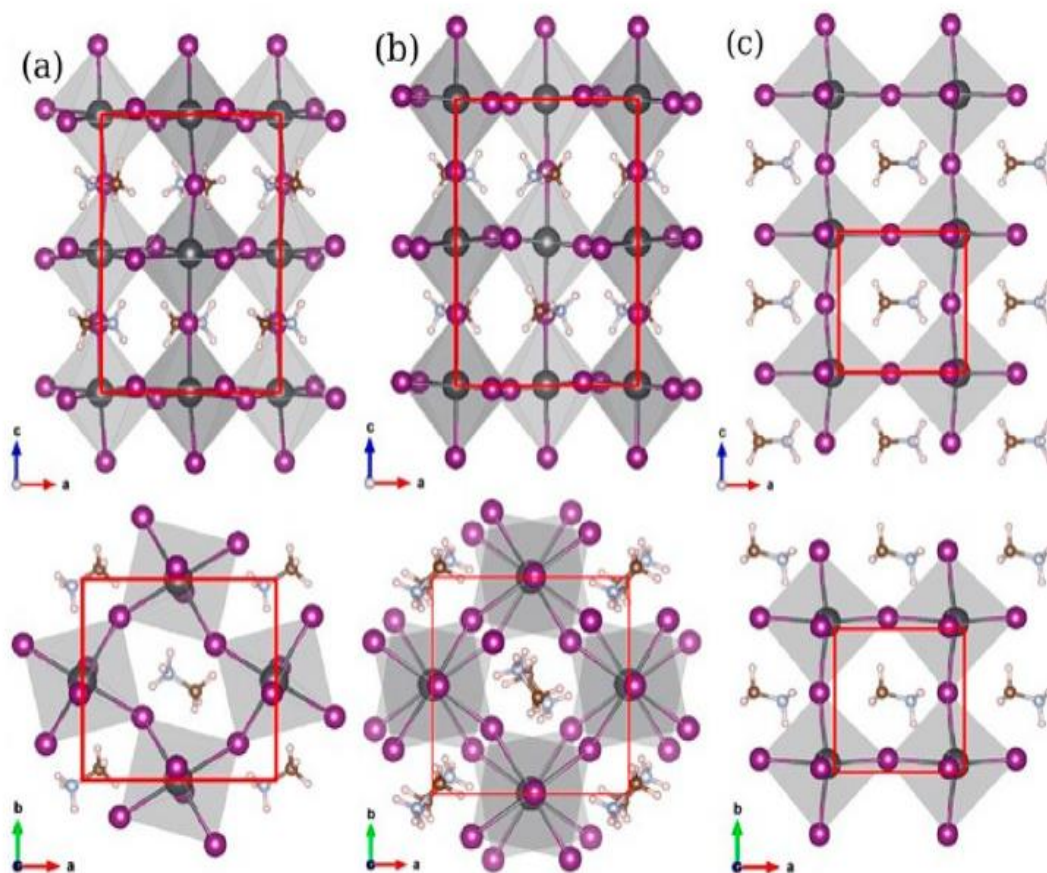


Figure 9 : Différentes structures cristallographiques d'une pérovskite ABO_3 : (a) orthorhombique ; (b) tétragonale et (c) cubique [31].

IV.2.3. Structure de la pérovskite LaNiO_3

LaNiO_3 appartient à la famille des nickelâtes de terres rares. Ce matériau a été largement étudié. Hormis LaNiO_3 , il est rapporté dans la littérature que les nickelâtes de terres rares n'existent pas à l'état naturel car la valence +III du nickel est moins stable que sa valence +II. Sa structure est rhomboédrique et peut être décrite dans une maille hexagonale (Figure 10).

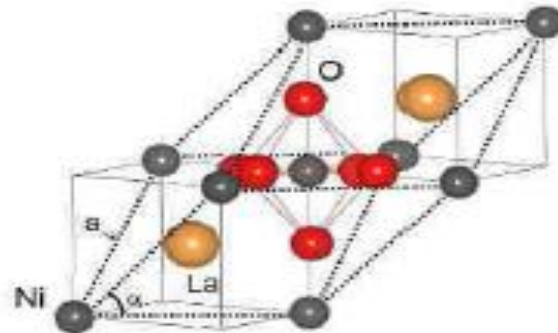


Figure 10 : Structure cristallographique rhomboédrique de LaNiO_3 [32].

IV.2.4. Structure de la pérovskite LaAlO_3

La pérovskite LaAlO_3 présente une structure cubique. Cette structure peut évoluer en une structure rhomboédrique sous l'effet de la pression et de la température [33]. La figure 11 illustre la structure rhomboédrique de la pérovskite LaAlO_3 .

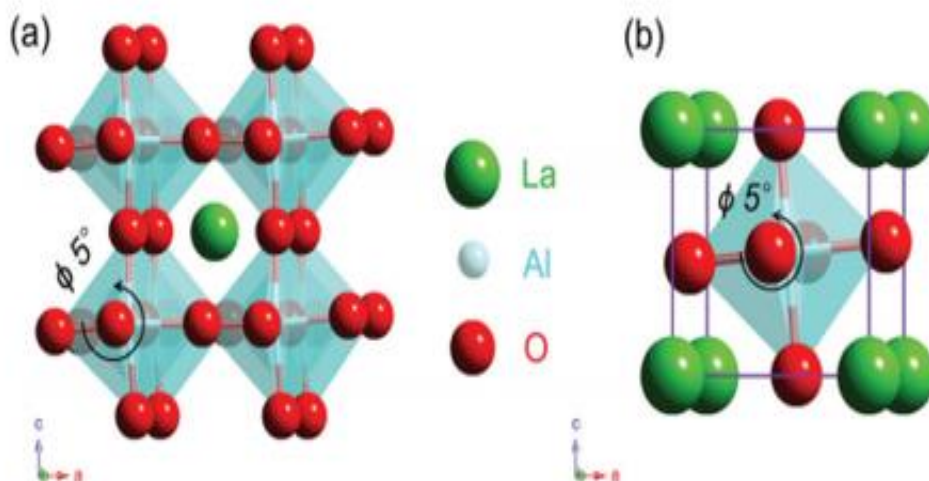


Figure 11 : Structure rhomboédrique de LaAlO_3 [34].

IV.2.5. Structure de la pérovskite LaCrO_3

La chromite de lanthane LaCrO_3 possède une structure cristalline orthorhombique avec ($a=5,513 \text{ \AA}$, $b = 5,476 \text{ \AA}$, $c = 7,759 \text{ \AA}$) [35] (Figure 12).

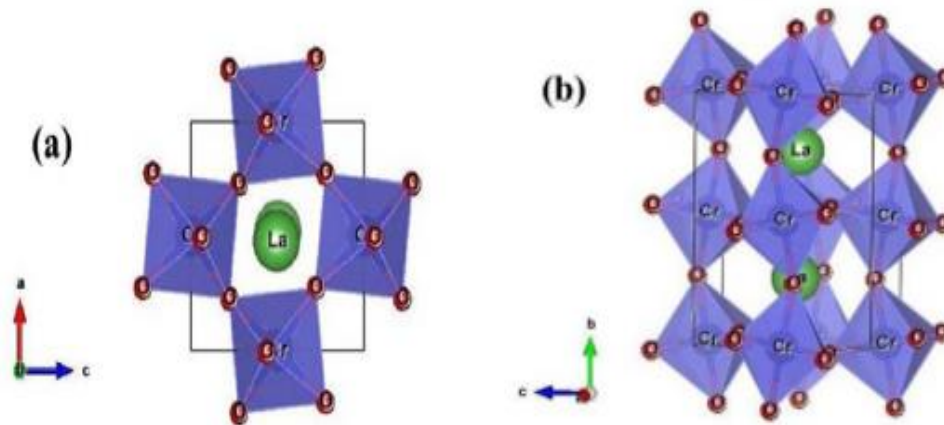


Figure 12 : Structure cristallographique orthorhombique de LaCrO_3 [36].

IV.3. Propriétés des pérovskites

En raison de leurs diverses propriétés telles que le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique, électro-optiques et catalytique, les études se focalisent davantage sur les pérovskites [37]. Le tableau 4 montre quelques propriétés des pérovskites LaNiO_3 , LaAlO_3 et LaCrO_3 .

Tableau 4 : Quelques propriétés des oxydes type pérovskite.

Composé typique	Propriétés typique	Réf
LaNiO_3	Conductivité électrique, catalytique, superconductive.	[38 ,39 ,40]
LaAlO_3	Supraconductrice. magnétique, ferroélectrique, électronique, optique, catalytique.	[41,42 ,43 ,44]
LaCrO_3	Conductivité électrique, ferroélectrique, catalytique, optique.	[45, 46,47]

IV.3.1. Propriétés isolantes, semi-conductrices et conductrices des pérovskites

En raison de l'absence d'électrons libres dans la bande de conduction, les matériaux à structure définie type pérovskites présentent globalement un comportement isolant. Toutefois, certains présentent des propriétés conductrices et semi-conductrices. Nous pouvons citer à titre d'exemples LaNiO_3 qui est un oxyde conducteur par excellence et KNbO_3 , un semi-conducteur.

IV.3.2. Propriétés catalytiques

Il est bien établi dans la littérature que les pérovskites présentent d'excellentes propriétés catalytiques notamment dans certaines réactions d'oxydation. Les matériaux LaBO_3 (avec $B = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ et Fe) présentent des performances catalytiques très remarquables dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. Cette activité catalytique est essentiellement liée à la nature du métal de transition à la position B [48].

IV.4. Domaine d'application

Les pérovskites à structure définies sont largement utilisées dans différents domaines en raison de la grande diversité de composés, leurs structures très stables et la variété de leurs propriétés [49]. Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes [50], les manomètres et l'électronique ultrarapide (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [51].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Ces solides semblent être très actifs dans les réactions d'hydrogénation, de reformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures, la réduction de SO_2 par le CO, l'oxydation sélective de C_3H_8 , l'élimination de CO et des NO_x , la combustion du méthane et son reformage à sec [52]. Cependant, malgré leurs nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, leur utilisation dans le domaine de la catalyse reste limitée à cause essentiellement de leur faible état de division qui est une conséquence de leurs méthodes de préparation à des températures relativement élevées [51].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Mansouri. Etude cinétique et mécanistique de la réaction d'oxydation directe du méthane en produits oxygénés. Thèse de doctorat chimie des matériaux, (2014) Université de Tizi-ouzou.
- [2] N. Otmani. Reformage sec du méthane sur des catalyseurs de type pérovskite. Mémoire de master chimie physique, (2014) Université de Tizi-ouzou.
- [3] M. Halouane. Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. Mémoire de magister chimie de l'environnement, (2011) Université de Tizi-ouzou.
- [4] A.Hasan Kakaee, A. Paykani, M.Ghajar. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014) 64-78.
- [5] S. Khamis. Elaboration et raffinement de méthode de préparation des catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures. Mémoire de magister chimie organique, (2014) USTHB.
- [6] Afhypach. A. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. *Mémento de l'Hydrogène*. (2017) 1-12.
- [7] Y. Attaf. Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane : effet du séchage par irradiations sous micro-ondes. Mémoire de master chimie moléculaire des complexes métalliques, (2011) Université de Blida 1.
- [8] K. Boudahdir. Préparation et caractérisation de catalyseur à base de nickel modifié par l'argent actifs en réaction de vaporeformage du méthane. Mémoire de master chimie organique, (2013) Université Blida 1.
- [9] A. Rakib. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Thèse de doctorat chimie environnementale et interaction sur le vivant (Section Catalyse), (2012) université du littoral – côte d'opale.
- [10] V.K. Venkataraman, H. D. Guthrie, R.A. Avellanet, D.J. Driscoll. Overview of U.S. DOE's Natural Gas-to-Liquids RD&D Program and Commercialization Strategy. *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1998) 913-918.
- [11] N. Yahi. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel-activité catalytique en reformage sec du méthane. Thèse de doctorat chimie des matériaux, (2019) Université de Tizi-ouzou.
-

- [12] K. Bentaiba, C. F. Talbi. Influence de la méthode de préparation par ultrasons sur les propriétés physiques des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃. Mémoire de master physico-chimie des milieux dispersés et des formulations, (2016) Université Blida1.
- [13] Andrew P. E. York, Tiancun Xiao and Malcom L. H. Green. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, (2003) 345–358 .
- [14] L. Cai, T.He, Y.Xiang and Y.Guan. Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production. *Energy*, (2020) 118-296.
- [15] R. Carapellucci and L. Giordano. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Power Sources*, (2020) 228-391.
- [18] A. Yahia Cherif. Etude comparative entre les procédés de vaporéformage et de l'oxydation du méthane pour la production de l'hydrogène dans des conditions de fonctionnement stationnaires. Mémoire de magister génie chimique, (2015) Université setif-1.
- [17] J. Kim, T. Kim, J. W. Yoo, K. B. Lee, and S. I. Hong. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over LaNi_{1-x}Cr_xO₃ perovskite catalysts. *Korean J. Chem. Eng.*, (2012) 1329-1335.
- [18] K. Ikkour. Reformage sec du méthane sur des catalyseurs a base d'hexaaluminates. Thèse de doctorat chimie des matériaux, (2013) Université de Tizi-ouzou.
- [19] S. Ojala, N. Koivikko, T.Laitinen, A.Mouammine, Prem K. Seelam, S. Laassiri, Kaisu inassaari, R.Brahmi and Riitta L. Keiski. Utilization of volatile organic compounds as an alternative for destructive abatement. *Catalysts*, (2015) 1092–1151.
- [20] M. M. Barroso-Quiroga and A. E. Castro-Luna. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010) 6052-6056.
- [21] L.Sahi, A.Hamoudi. Préparation des catalyseurs LaNiO₃/Al₂O₃ et l'étude de leurs performances dans la réaction de reformage à sec du méthane. Mémoire de master chimie de l'environnement, (2016) Université de Tizi-Ouzou.
- [22] F. Ledee. Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-Inorganiques These de doctorat en physique et chimie de la matière et des matériaux, (2005) USTHB.
- [24] L. Djoudi . Synthèse dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière . Thèse
-

- de Doctorat en physique et chimie de la matière et des matériaux, (2018) Université Paris.
- [23] S. Namouchi. Etude de système chimique $\text{CaTiO}_3 - \text{MgF}_2 - \text{LiF}$: élaboration de céramiques, transitions de phases et comportement catalytique. Thèse de Doctorat en Chimie et Physique des Matériaux et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel. Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, (2016) Université de Biskra.
- [25] A. Zahia. Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes $(\text{S}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Ni})\text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, (2012) Université de Ouaregla.
- [26] P. Kanhere, Z. Chen. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts Molécules. Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, (2014) NTU. Singapore.
- [27] M. Lebid. Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium .Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, (2016) Université de Biskra.
- [28] K. Bounab. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux,(2015). Université de Biskra.
- [29] B. C. Youcef . Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC_3 Etude du premier principe . Thèse de Doctorat en érisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux,(2015) Université de Biskra.
- [30] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3} \text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux,(2015) Université de Biskra.
- [31] E. A. R. Assirey. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application . Saudi Pharm. (2019) 817-829.
- [32] N. Chaban. Ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de substrats piézoélectriques .Thèse de Doctorat en Matériaux Mécanique, Génie Civil, Electrochimie, (2012) Université de Grenoble.
- [33] M. Rizwan Et Al. A review on perovskite lanthanum aluminate (LaAlO_3), its properties and applications . Mater. Res. Express(2019).
- [34] J. XU, D. Murata Et al . $\text{Cr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 perovskite phosphor: A near- infrared persistent luminescence probe covering the first and third biological windows . J. Mater. Chem.(2017) 6385-6393.
- [35] V. D. Nithya Et Al .Studies on the structural, electrical and magnetic properties of LaCrO_3 ,

- LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ and LaCr_{0.5}Fe_{0.5}O₃ by sol-gel method. Mater. Res. Bull., (2012)1861-1868.
- [36] R. S. Silva, P. Barrozo, N. O. Moreno, J. A. Aguiar . Magnetic dilution on LaCrO₃. (2018) 1-5.
- [37] N. Madoui, O. Mahmoud .Synthèse et caractérisation d ' oxydes par précipitation des sels précurseurs .Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, (2017). Université de biskra.
- [38] M. S. K, M. A. Wahba . Sr-substitution Effects on La-NiO₃, Sol-Gel Synthesis, Structural and Electrical Properties . (2016) 719-728.
- [39] S. M. Lima , J. M. Assaf. Synthesis and Characterization of LaNiO₃, LaNi_{1-x}Fe_xO₃ and LaNi_(1-x)Co_xO₃ Perovskite Oxides for Catalysis Application. (2002)329-335,.
- [40] J. Zhang, H. Zheng, J. F. Mitchell .High pressure floating-zone growth of perovskite nickelate LaNiO₃ single crystals. Crystal Growth and Design (2017) 2730-2735.
- [41] F. EL-Mellouhi, E. N. Brothers, M. J. Lucero, I. W. Bulik, and G. E. Scuseria. Structural phase transitions of the metal oxide perovskites SrTiO₃ , LaAlO₃ , and LaTiO₃ studied with a screened hybrid functional. (2013)1-11.
- [42] A. J. Hatt ,N. A. Spaldin .Structural phases of strained LaAlO₃ driven by octahedral tilt instabilities . (2010) 1-5.
- [43] M. Rizwan Et Al. A review on perovskite lanthanum aluminate (LaAlO₃), its properties and applications. Mater. Res. Express,(2019).
- [44] C. Brabant . Promotion par le lanthane des catalyseurs à base de cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch. These de doctorat en molécules et matière Condensée, (2017) Université de Lille.
- [45] L. Perovskit, B. Sentezi, E. Admittans . Synthesis, Characterization and Electrical Admittance Study of LaCrO₃ Perovskite Compound. (2019) 29-35.
- [46] S.M. Khetre, H.V. Jadhav and S.R. Bamane. Synthesis and characterization of nanocrystalline LaCrO₃ by combustion route . (2009)174-178.
- [47] R. A. Morteza , A. Salehabadi, A . Khoobi . Kinetic properties and structural analysis of LaCrO₃ nanoparticles . (2017)368-373.
- [48] D. Sellam .Conversion du methane sur des catalyseurs a base de perovskite . Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux , (2012) Université de Tizi-ouzou.
- [49] <https://www.memoireonline.com/12/10/4180/Synthese-et-caracterisation-de-pérovskites-base-de-lanthane.html>.
- [50] S.Cheballah. M.S.Dahmani. Étude comparative des systèmes : Hétéropolyanionique et

- pérovskite dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Thèse de Doctorat en chimie de l'environnement, (2015) université de Tizi-Ouzou.
- [51] M. Marghit. Oxydation partielle du méthane sur les catalyseurs La-M-O (M=Ni, Cu, Mn), La-Ni-M-O (M=Cu,Mn) et La-Sr-Ni-O. mémoire de magister en chimie organique, (2001) U.S.T.H.B.
- [52] A. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Chimie moléculaire, (2018) Université de Biskra.
-

Chapitre 2

Préparation des pérovskites

Chapitre 2 : Préparation des pérovskites

I. Introduction

Diverses voies de synthèse existent pour la préparation des pérovskites. Le choix de la méthode de synthèse dépend de l'utilisation de ces oxydes. Dans le cas d'une utilisation catalytique hétérogène, les propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur dépendent de sa morphologie et donc de son mode de synthèse. Ces derniers sont classés en deux catégories [1].

II. Réaction à l'état liquide

II.1. Méthode sol-gel

Le terme « sol-gel » est composé de « sol » qui veut dire une suspension de particules colloïdales (1 à 100 nm) dans un liquide. Le solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) est appelé « gel ».

Ces dernières années, cette méthode a connu un grand développement car elle permet le contrôle de la structure spatiale de façon à favoriser les réactions qui conduisent aux oxydes type pérovskites désirés [2].

Les étapes relatives à la préparation via la méthode Sol-Gel sont représentées dans la figure 1.

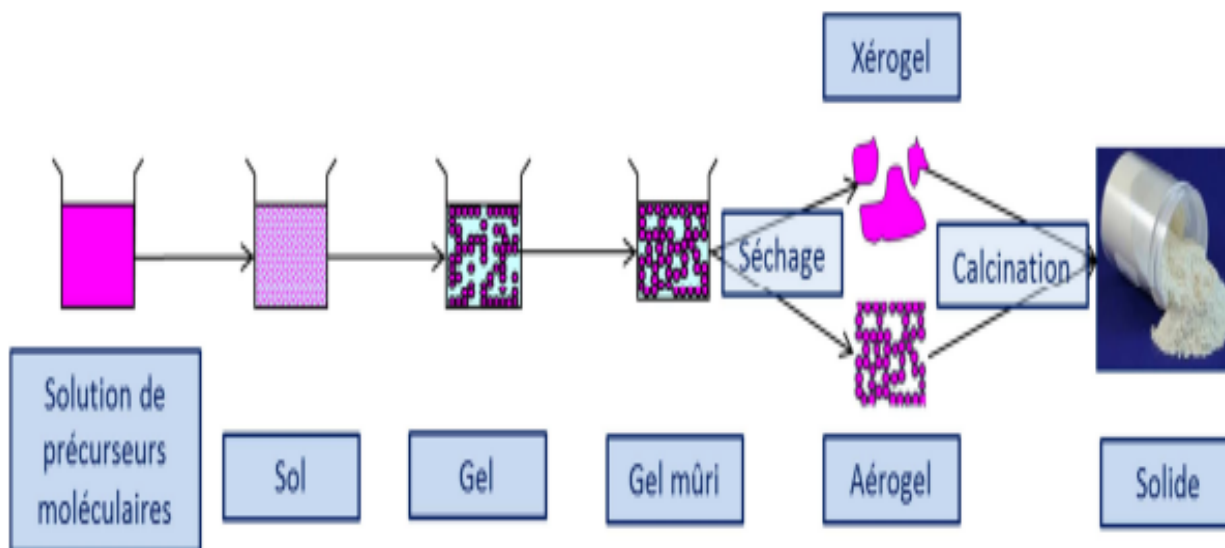


Figure 1 : Principales étapes de préparation par la méthode Sol-Gel [3].

II.2. Méthode de Co-précipitation

Les précurseurs utilisés pour la préparation de co-récipitation sont le plus souvent des (acétate, chlorure, nitrate) dissous dans de l'eau puis précipités à pH basique sous forme d'oxalates ou d'hydroxyde. Afin de casser les agglomérats, le précipite subit un lavage après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration. La stoechiométrie, l'homogénéité la granulométrie ainsi que la forme des grains des poudres sont appréciables. Les paramètres suivants jouent un rôle important lors du processus de préparation des solides via la méthode de co-précipitation.

- Contrôle de la température ambiante
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [4].

III. Réaction à l'état solide

III.1. Méthode céramique

La méthode par voie céramique est une méthode courante pour la synthèse d'oxydes. Cette méthode repose sur le mélange des précurseurs sous forme de poudres permettant l'obtention de matériaux cristallisés [5]. Les précurseurs sont pris en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement entre eux par broyage [6]. La poudre résultante est ensuite soumise à des traitements thermiques élevés (800-1000°C) afin d'obtenir une phase pure. Néanmoins, cette technique conduit souvent à des matériaux avec une faible surface spécifique et à tailles larges [7].

Chacune de ces trois méthodes de préparations présente des avantages et des inconvénients illustrés dans le tableau 1. Le choix de l'une d'entre elles, pour la préparation d'oxydes, tient compte de sa capacité de conduire à de bons matériaux.

Tableau III1: Avantages et inconvénients des différentes méthodes de synthèse [8].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Stabilité thermique	Faible activité catalytique
Sol gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Résidus du solvant
Co-précipitation	Surfaces spécifiques élevées, stabilité thermique	Traces de solvant

IV. Préparation des pérovskites par la méthode sol-gel

Dans notre travail, nous avons opté pour la méthode sol-gel pour la synthèse des pérovskites ABO_3 , avec A : Lanthane et B (Nickel, Aluminium et Chrome) ($LaNiO_3$, $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$).

IV.1. Choix des précurseurs

Les caractéristiques des divers précurseurs utilisés dans la préparation des différentes pérovskites sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Caractéristiques des différents précurseurs métalliques utilisés dans la synthèse des pérovskites.

- Le solvant utilisé est l'acide propionique CH_3CH_2COOH (pureté 99 %) ($T_{eb}^{\circ} = 141^{\circ}C$).

Sels précurseurs	Formule chimique	Masse Molaire g/mol	Pureté	Etat physique et aspect	Point de fusion $^{\circ}C$	Toxicité expérimentale
Nitrate de lanthane	$La(NO_3)_3 \cdot XH_2O$	324.906	99.9%	Solide blanc	920.0	Irritant
Nitrate de nickel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.810	98%	Solide vert	56.0	Irritant
Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	-	Cristaux incolores	73.0	Irritant
Nitrate de chrome	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.150	97%	Solide noir	60.0	Irritant

IV.2. Préparation de la pérovskite LaNiO₃

IV.2.1. Calcul de la masse des sels précurseurs

A titre d'illustration, nous détaillons le calcul des masses des sels précurseurs utilisés pour obtenir une masse de 15 g de la pérovskite LaNiO₃.



$$M(\text{LaNiO}_3) = M(\text{La}) + M(\text{Ni}) + 3M(\text{O})$$

$$M(\text{LaNiO}_3) = 138.905 + 58.6934 + 3(15.9994) = 245.5666 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{LaNiO}_3) = m/M = 15/245.5666 = 0.0608 \text{ mol}$$

- **Nitrates de nickel Ni(NO₃)₂·6H₂O**

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Ni}) + 2M(\text{N}) + 12M(\text{O}) + 12M(\text{H})$$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 58.70 + 2(14.0067) + 12(15.9994) + 12(1.00794)$$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290.8015 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.06108 \times 290.8015$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 17.76 \text{ g}$$

- **Nitrates de lanthane La(NO₃)₃·XH₂O**

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = M(\text{La}) + 3M(\text{N}) + 9M(\text{O})$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 138.905 + 3(14.0067) + 9(15.9994)$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 324.9197 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.06108 \times 324.9197$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 19.84 \text{ g}$$

Comme il n'est pas rapporté dans le flacon des nitrates de lanthane la composition exacte en eau de structure La(NO₃)₃·XH₂O, nous avons considéré la présence de 10% en eau de structure.

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = m_{\text{La(NO}_3)_3} + 10\% m_{\text{La(NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 19.84 + (10 \cdot 19.84)/100$$

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 21.82 \text{ g}$$

Les masses requises des différents précurseurs sont illustrées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Masses utilisées pour la synthèse de la pérovskite LaNiO_3 .

Pérovskite	Masse	Nombre de mole	Sels precurseurs	Masse
LaNiO_3	15g	0.06108mole	$\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17.76g
			$\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	21.82g

IV.2.2. Description des étapes de préparation de la pérovskite LaNiO_3

Avant leurs utilisations, les sels précurseurs ont été préalablement séchés à l'étuve thermostatée pendant toute une nuit. Les masses des précurseurs nitrate de nickel et de lanthane en proportions adéquates ont été solubilisés séparément dans de l'acide propionique. Après dissolution totale des sels, les deux solutions ont été mélangées afin d'obtenir un mélange appelé « sol » maintenu sous agitation et chauffage jusqu'à évaporation totale du solvant. Un dégagement de vapeurs rousses est observé suivi de la formation d'une résine verte appelée « gel ». Cette dernière est difficile à récupérer. Afin de minimiser les pertes lors de la récupération de la résine, nous avons rajouté au gel encore chaud bouillant une quantité suffisante d'azote liquide pour obtenir un solide de couleur verdâtre. La poudre ainsi obtenue subit un traitement thermique dans un four à moufle à différentes températures : 750°C , 850°C et 900°C avec une vitesse de chauffage de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Nous avons retenu deux paliers : 4h et 8h.

L'étape de calcination permet l'élimination des nitrates des sels métalliques sous forme de NO_x et l'obtention de la phase oxyde désirée. La figure 2 illustre les différentes étapes de préparation du solide LaNiO_3 .

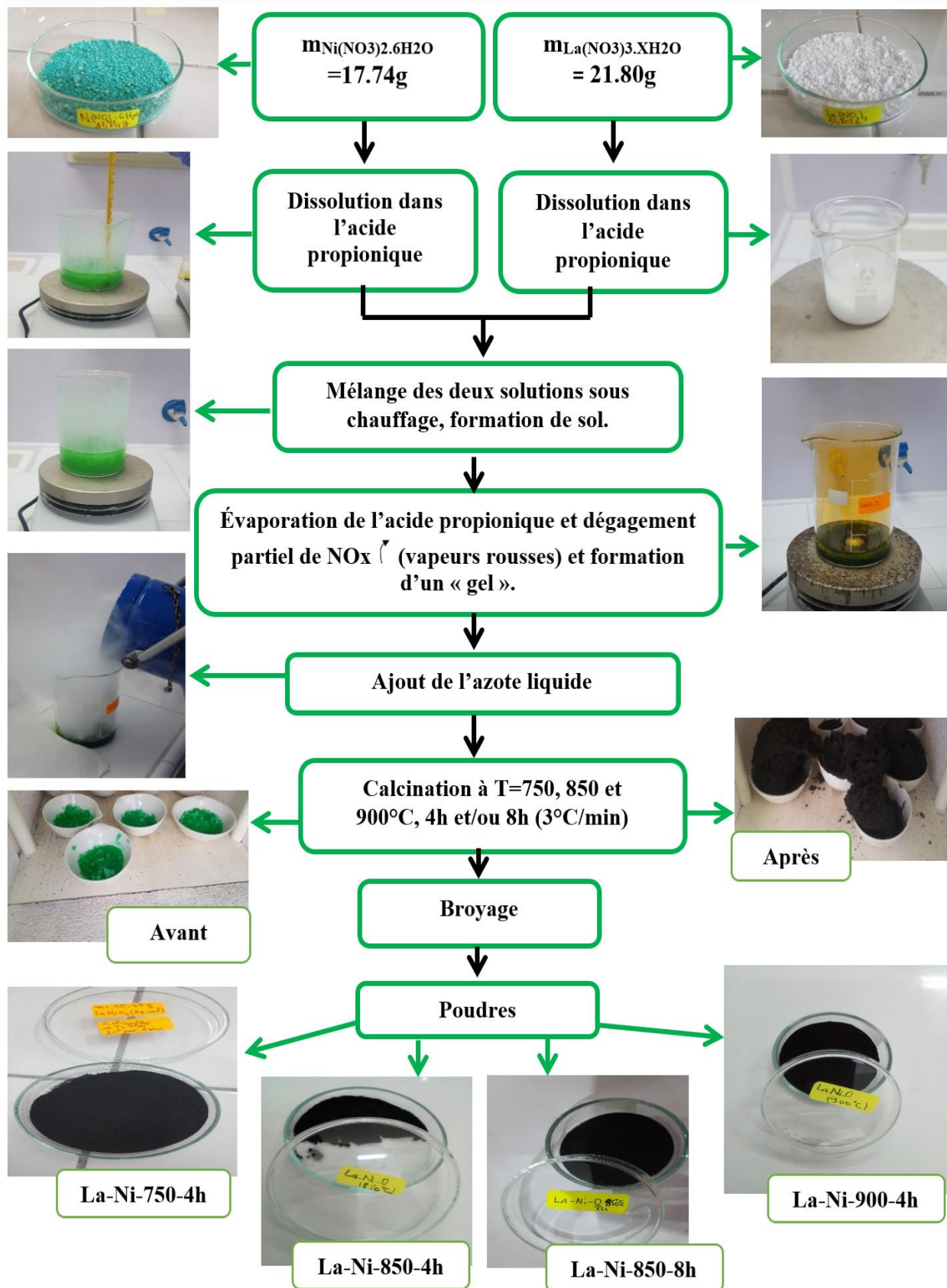


Figure 2 : Protocole de préparation de la pérovskite LaNiO₃.

IV.3. Préparation de la pérovskite LaAlO_3

IV.3.1. Calcul de la masse des sels précurseurs

Pour obtenir 15g de pérovskite LaAlO_3 , nous avons détaillé le calcul des masses des sels précurseurs utilisés comme suivant :



$$M(\text{LaAlO}_3) = M(\text{La}) + M(\text{Al}) + 3M(\text{O})$$

$$M(\text{LaAlO}_3) = 138.905 + 26.9815 + 3(15.9994) = 213.8846 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{LaAlO}_3) = m/M = 15/213.8862 = 0.07013 \text{ mol}$$

- **Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Al}) + 3M(\text{N}) + 18M(\text{O}) + 18M(\text{H})$$

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 26.9815 + 3(14.0067) + 18(15.9994) + 18$$

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 374.9908 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.07013 \times 374.9908$$

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 26.30 \text{ g}$$

- **Nitrates de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$**

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = M(\text{La}) + 3M(\text{N}) + 9M(\text{O})$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 138.905 + 3(14.0067) + 9(15.9994)$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 324.9197 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.07013 \times 324.9197$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 22.79 \text{ g}$$

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = m_{\text{La(NO}_3)_3} + 10\% m_{\text{La(NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 22.79 + (10 \cdot 22.79) / 100$$

$$m_{\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 25.07 \text{ g}$$

Le tableau 4 regroupe les masses des précurseurs de Lanthane et d'aluminium utilisées.

Tableau 4 : Masses utilisées pour la synthèse de la pérovskite LaAlO_3 .

Pérovskite	Masse	Nombre de mole	Sels precurseurs	Masse
LaAlO_3	15g	0.07013mole	$\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	26.30 g
			$\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	25.07 g

IV.3.2. Description des étapes de préparation de la pérovskite LaAlO_3

Les sels précurseurs nitrates de chaque métal (La, Al) ont été mis à l'étuve pendant une nuit pour un préalable séchage. 26.3g de nitrates d'aluminium $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 25.07g de nitrate de lanthane $\text{La(NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ont été séparément dissous dans de l'acide propionique et chauffés. Après une solubilisation totale des sels, les deux solutions ont été mélangées. La solution incolore ainsi obtenue est appelée « sol ». Ce mélange est maintenu sous une forte agitation chauffage jusqu'à évaporation totale du solvant. Pendant l'étape d'évaporation, un fort dégagement de vapeurs rousses dû à la décomposition des nitrates est observé et une couleur orange apparaît. Après deux heures d'évaporation, une résine de couleur orange se forme. Cette dernière devient blanchâtre après ajout d'azote liquide.

La poudre résultante est calcinée dans un four à moufle à différentes températures : 750°C et 900°C avec une rampe de 3°C /min suivie de deux paliers de 4h et 8h.

La figure 3 représente le mode opératoire de la synthèse de la pérovskite LaAlO_3 .

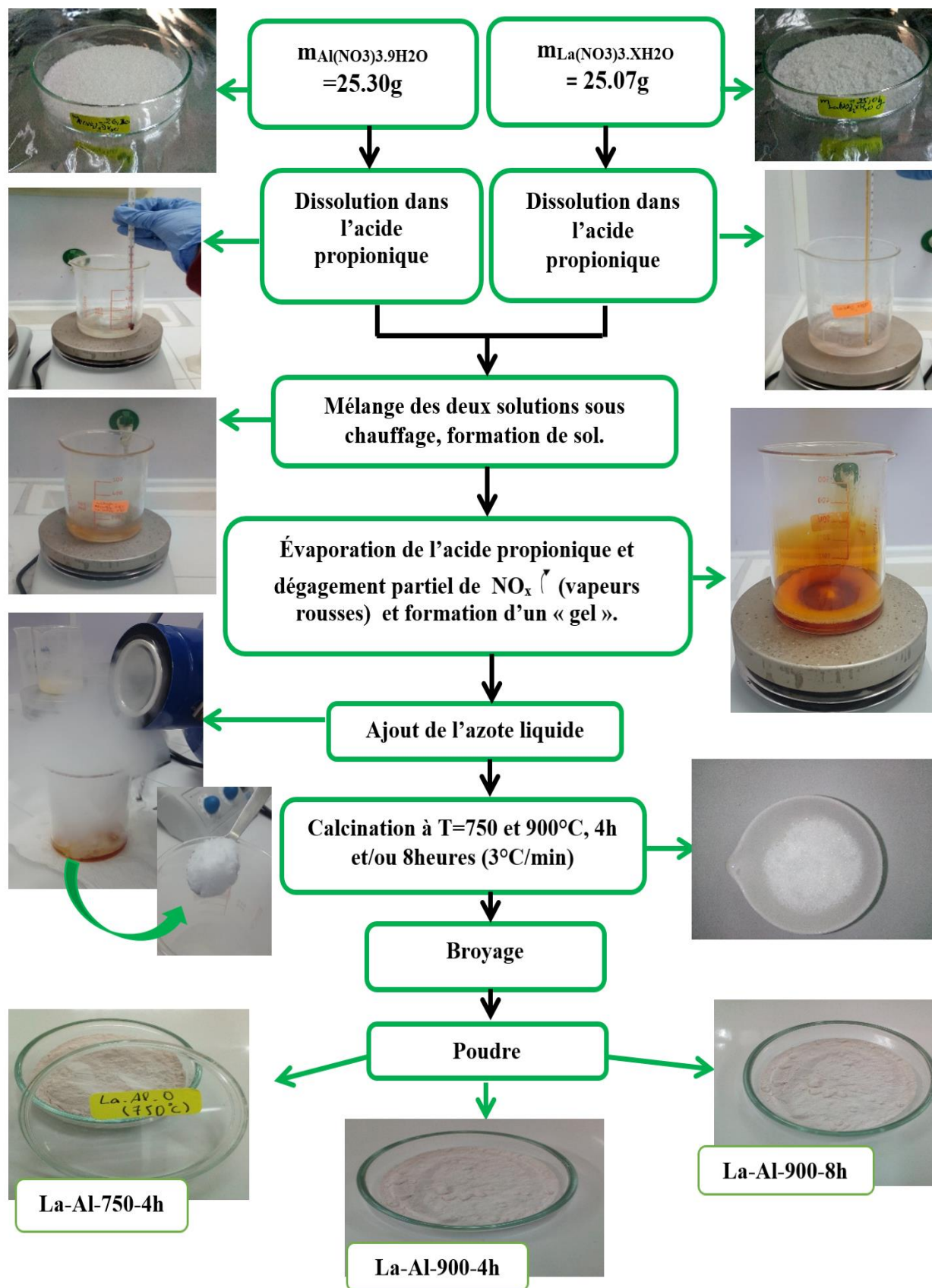


Figure 3 : Schéma du protocole de préparation de la pérovskite LaAlO₃.

IV.4. Préparation de la pérovskite LaCrO_3

IV.4.1. Calcul de la masse des sels précurseurs

A titre d'illustration, nous détaillons le calcul des masses des sels précurseurs utilisés pour obtenir une masse de 15 g de pérovskite LaCrO_3 .



$$M(\text{LaCrO}_3) = M(\text{La}) + M(\text{Cr}) + 3M(\text{O})$$

$$M(\text{LaCrO}_3) = 138.9055 + 51.9961 + 3(15.9994) = 238.9493 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{LaCrO}_3) = m/M = 15/238.9493 = 0.06277 \text{ mol}$$

- **Nitrates de nickel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**

$$M(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Cr}) + 3M(\text{N}) + 18M(\text{O}) + 18M(\text{H})$$

$$M(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 51.9961 + 3(14.0067) + 18(15.9994) + 18(1.00794)$$

$$M(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 400.15 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.06277 \times 400.15$$

$$m_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 25.12 \text{ g}$$

- **Nitrates de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$**

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = M(\text{La}) + 3M(\text{N}) + 9M(\text{O})$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 138.905 + 3(14.0067) + 9(15.9994)$$

$$M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 324.9197 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.06277 \times 324.9197$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 20.40 \text{ g}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} + 10\% m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 20.40 + (10 \cdot 20.40)/100$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}} = 22.44 \text{ g}$$

Le tableau 5 illustre les masses nécessaires utilisées des précurseurs de Lanthane et de chrome.

Tableau 4 : Masses utilisées nécessaires pour la synthèse de la pérovskite LaCrO_3 .

Pérovskite	Masse	Nombre de mole	Sels precurseurs	Masse
LaCrO_3	15g	0.063mole	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25.12g
			$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	22.44g

IV.4.2. Description des étapes de préparation de la pérovskite LaCrO_3

Pour la préparation de la pérovskite LaCrO_3 , nous avons adopté les mêmes protocoles opératoires pour la synthèse de LaNiO_3 et LaAlO_3 . Les nitrates de lanthane et de chrome ont été séchés séparément pendant toute une nuit à l'étuve thermostatée avant leur utilisation. 22.44g de nitrate de lanthane et 25.12g de nitrate de chrome ont été dissous séparément dans de l'acide propionique puis chauffés. Après dissolution totale des deux sels, les deux solutions obtenues ont été mélangées sous agitation vigoureuse et un chauffage maintenu. Après dégagement partiel de vapeurs rousses, une résine de couleur vert foncé est obtenue.

En raison d'indisponibilité d'azote liquide et afin de faciliter l'utilisation de ladite résine, nous avons placé le gel obtenu dans l'étuve. La poudre récupérée a été calcinée à 900°C dans un four à moufle avec une montée en température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un pallier de quatre heures 4h puis 8h.

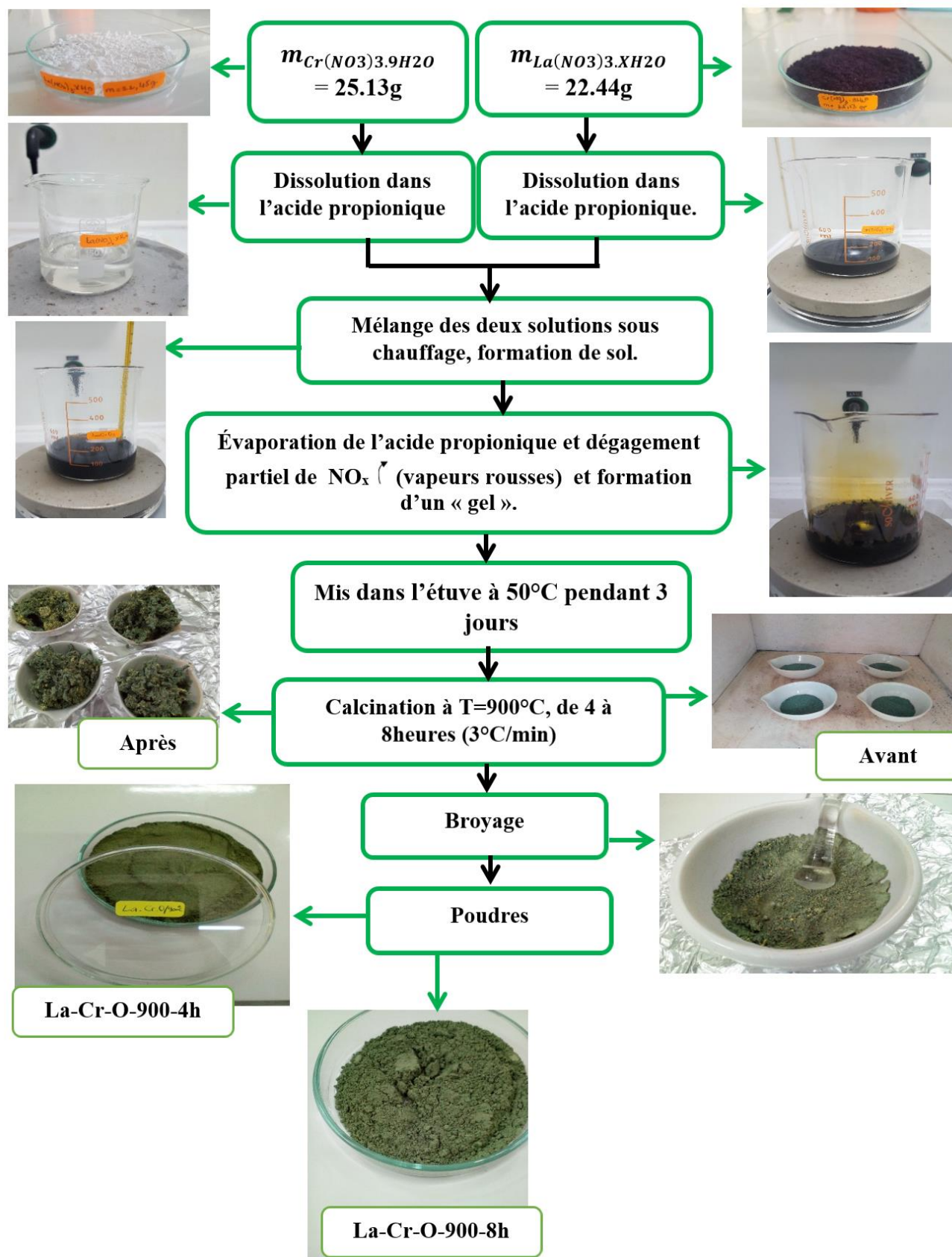


Figure 4 : Protocole de synthèse de la pérovskite LaCrO₃.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Madoui, O. Mahmoud. Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, (2017). Université de Biskra.
- [2] I. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel. Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux ,(2017) Université de Biskra.Chadli.
- [3] A. Brisou. Synthèse d'oxydes mixtes par sol-gel non hydrolytique vers le design de nouveaux catalyseurs adaptés à la conversion de composés bio-sources. Thèse de doctorat en chimie de procédés et environnement, (2017) Université de Lyon.
- [4] L. Djoudi. Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane , Aluminium et Nickel. Thèse de Doctorat en physique et chimie de la matière et des matériaux, (2018) Université Paris.
- [5] M. Rezaigui. Etude des Propriétés Structurales Electroniques et Magnétiques de Pérovskites PrXO_3 ($X=\text{Cr, Mn, Fe, V}$). thèse de doctorat en technologie structure et propriétés des solides ,(2018) Université de Mostghanam.
- [6] D. Sellam. Conversion du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite. Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux , (2012) Université de Tizi-ouzou.
- [7] A. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Chimie moléculaire, (2018) Université de Biskra.
- [8] F. Hanane. Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Thèse de Doctorat en Génie chimique, (2016) Université de Biskra.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussion.

I. CARACTERISATIONS DES PEROVKITES

Dans cette partie, les solides synthétisés ont été caractérisés par diverses techniques physiques nous permettant ainsi de mieux cerner leurs structures, leurs propriétés et éventuellement leur réactivité. Nous y exposerons, les principaux résultats obtenus par différentes méthodes telles que: la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la taille des particules des solides.

1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
2. Diffraction de rayons X (DRX).

I.1.Spectroscopie Infrarouge

Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie Infra- Rouge car elle permet le contrôle de la pureté des matériaux préparés (présence de carbonates, hydroxyles...). Elle nous donne également des informations structurales en se basant sur les modes vibrationnels. Les spectres IR des différents solides calcinés ont été réalisés dans le domaine $360-4000\text{cm}^{-1}$.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit broyé et dissous dans du KBr anhydre.

❖ Pérovskite LaNiO_3

Les spectres IR de la pérovskite LaNiO_3 sont consignés dans la figure 1.

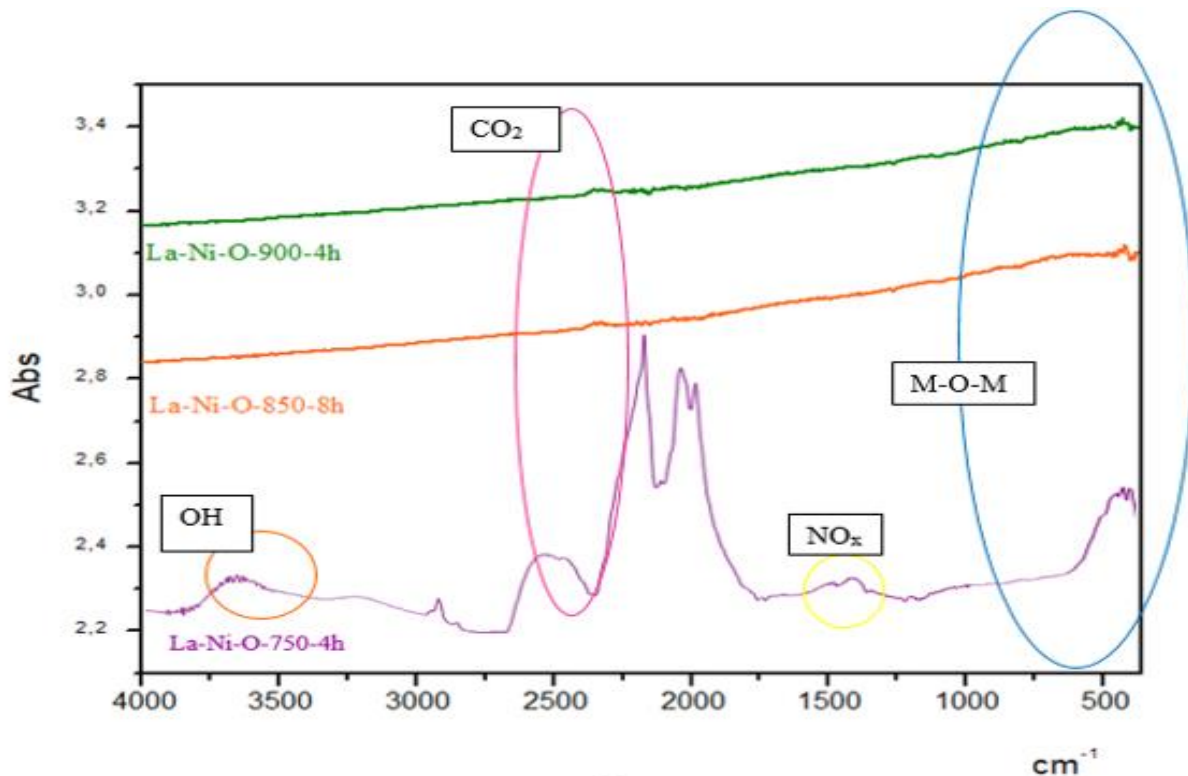


Figure 1 : Spectre IR de La-Ni-O calciné à différentes températures.

Pour la pérovskite La-Ni-750-4h, nous remarquons l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une bande large apparaissant dans le domaine $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations des groupements hydroxyles **OH**.
- Une bande large située à 2400 cm^{-1} correspond à la présence du dioxyde de carbone (**CO₂** de l'air).
- Une bande entre $1300-1580\text{ cm}^{-1}$ correspond aux espèces **NO_x** résiduelles.
- Une bande apparaissant entre $400\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** (Ni-O ; Ni-O-Ni ; La-O ; La-O-La ; Ni-O-La).

De même, les bandes caractéristiques des groupements hydroxyles OH et NO_x disparaissent avec l'augmentation de la température de calcination.

❖ Pérovskite LaAlO₃

Les spectres IR de la pérovskite LaAlO₃ calcinée à différentes températures sont représentés dans la figure 2.

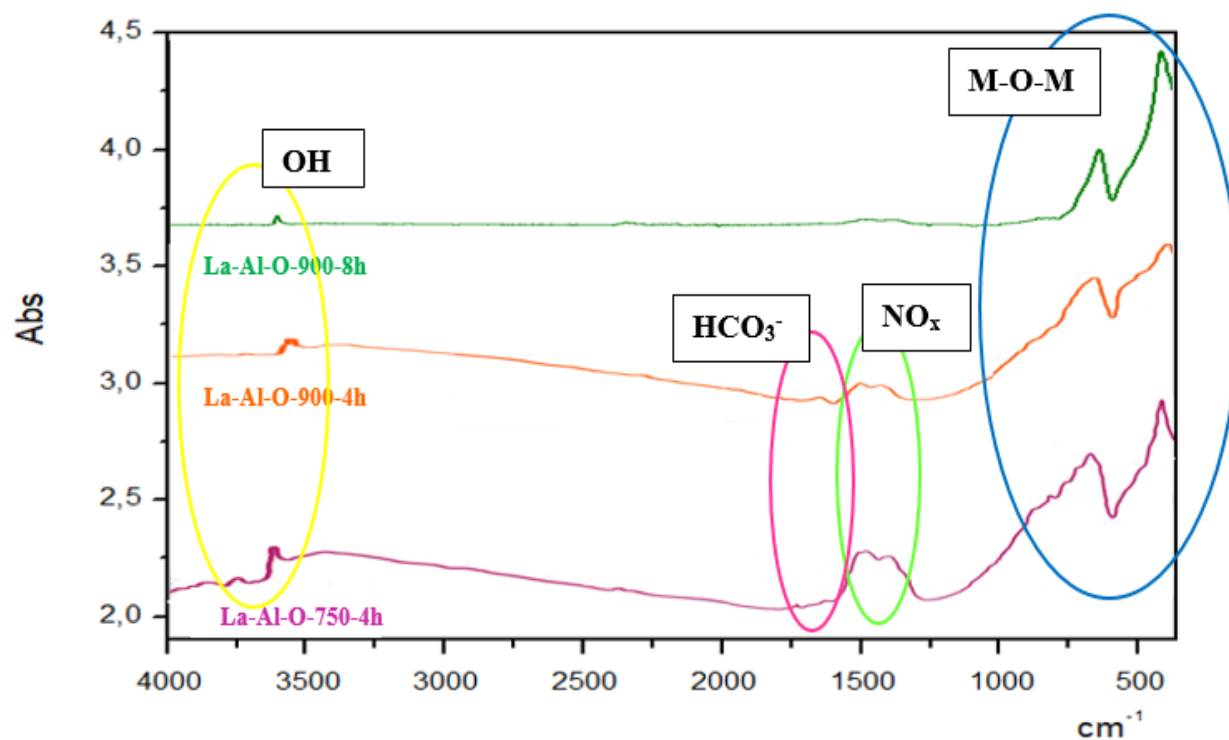


Figure 2 : Spectre IR de La-Al-O calciné à différentes températures.

Les spectres IR des pérovskites La-Al-750-4h et La-Al-900-4h sont similaires. Nous notons l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une faible bande caractéristique des groupements hydroxyles **OH** apparaît dans le domaine $3400-3700\text{cm}^{-1}$. Elle diminue avec l'augmentation de la température de calcination.
- Une petite bande de vibration apparaissant vers 1650cm^{-1} indique la présence des espèces hydrogénocarbonates **HCO₃⁻** résultant du **CO₂** de l'air.
- Une large bande située dans l'intervalle $1300-1580\text{cm}^{-1}$ serait attribuée aux espèces **NO_x** résiduels.
- Des bandes apparaissant dans la zone $400-1000\text{cm}^{-1}$ indiquent la présence des vibrations d'élongations des liaisons **M-O-M** (La-O ; La-O-La ; Al-O ; Al-O-Al ; Al-O-La).

En revanche, le spectre relatif à la pérovskite La-Al-900-8h, laisse apparaître seulement les bandes caractéristiques des liaisons **M-O-M** (La-O ; La-O-La ; Al-O ; Al-O-Al ; Al-O-La). Le petit

épaulement attribuable au mode de vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH diminue sensiblement avec la température de calcination.

❖ Pérovskite LaCrO_3

Les spectres IR du matériau LaCrO_3 obtenus après calcination à 900°C pendant 4h et 8h sont rapportés dans la figure 3.

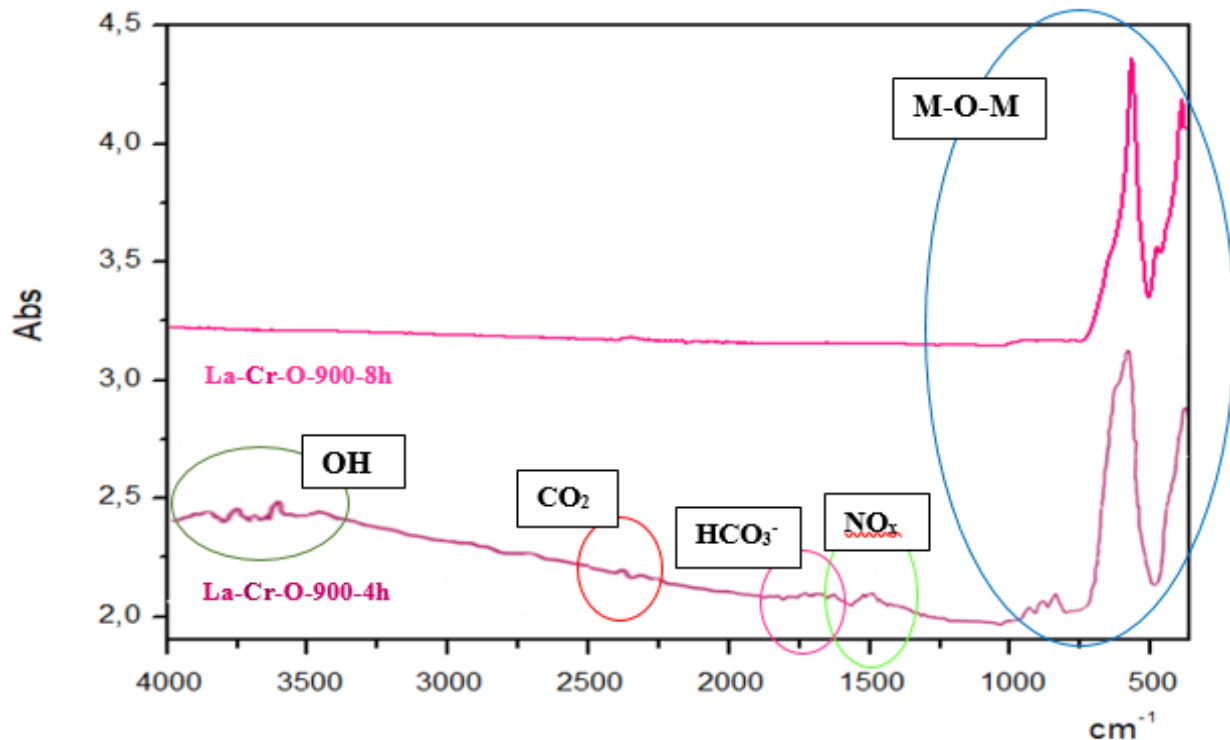


Figure 3 : Spectre IR de La-Cr-O calciné à différentes températures.

- Le spectre IR de la pérovskite La-Cr-900-4h montre l'apparition des bandes d'absorption entre 400 et 1000cm^{-1} qui indiquent les modes de vibrations attribués aux liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** (Cr-O ; Cr-O-Cr ; La-O ; La-O-La ; Cr-O-La).
- Une bande attribuable aux vibrations d'élongation et apparaissant dans le domaine 3400 - 3700cm^{-1} correspondrait aux groupements hydroxyles **OH**.
- Une faible bande de vibration d'apparaissant vers 1650cm^{-1} indique la présence d'hydrogencarbonates **HCO_3^-** .
- Une bande localisée à 2400cm^{-1} correspondrait aux modes de vibration du CO_2 de l'air.

Seules les bandes de vibration correspondant aux liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** apparaissent sur le spectre de la pérovskite La-Cr-900-8h.

I.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une méthode de choix pour analyser la structure des composés chimiques. Elle constitue l'une des techniques les plus utiles pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle permet également d'identifier la nature et la structure de chaque phase cristalline d'un mélange donné.

Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre de type D2 PHASER-BRUKER en utilisant le rayonnement de CuK α avec un angle de balayage de 10° à 80°. Les échantillons ont été préalablement broyés avant chaque analyse.

I.2.1. Interprétation des spectres

❖ Pérovskite LaNiO₃

Les résultats expérimentaux de l'analyse DRX effectuée sur l'oxyde LaNiO₃ calciné à différentes températures 750, 850 et 900°C à différents paliers de calcination sont représentés sur la figure 4.

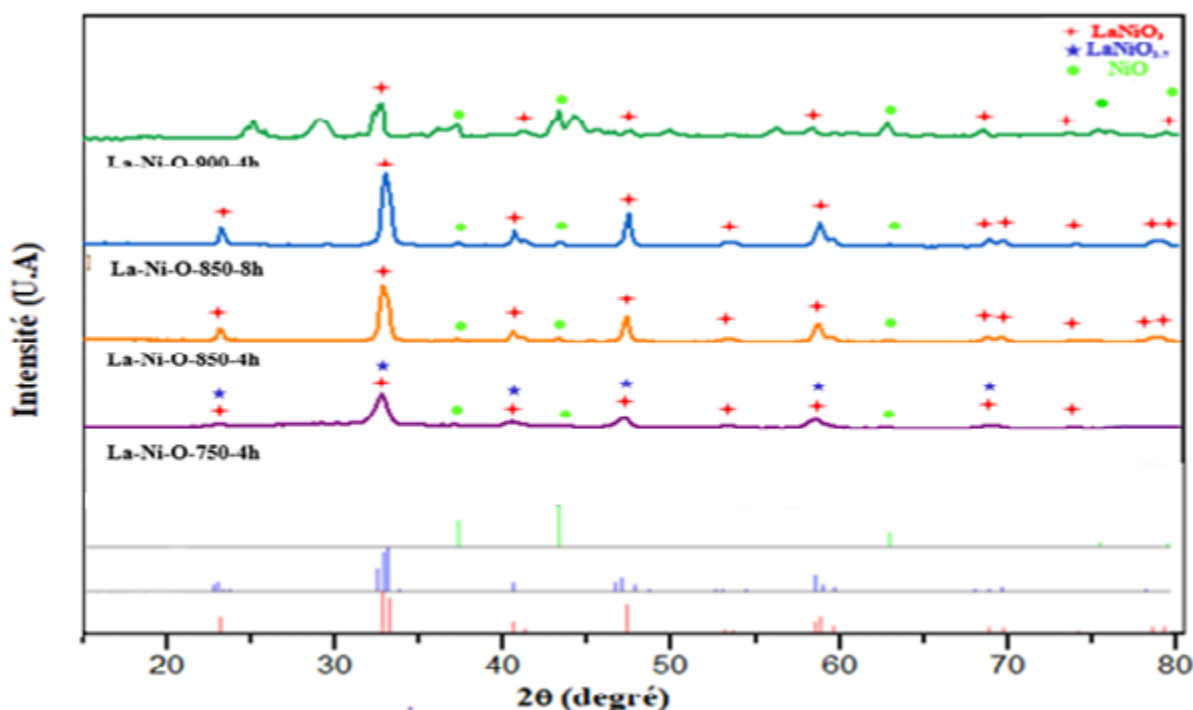


Figure 4 : Spectre DRX de La-Ni-O.

A 750°C-4h, les spectres DRX montre l'existence de différentes phases indiquant que la phase LaNiO₃. D'après les fiches JCPDS, le mélange de phases obtenu est constitué respectivement de la pérovskite LaNiO₃, d'une pérovskite lacunaire LaNiO_{2.7} et d'oxyde de nickel NiO. Toutefois,

aux valeurs de $2\theta=23^\circ, 32^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 59^\circ$ et 68° , un recouvrement des raies caractéristiques des phases LaNiO_3 et $\text{LaNiO}_{2.7}$ est observé ce qui rend difficile la distinction entre les deux phases.

A 850°C -4h, une meilleure cristallinité des phases traduite par un affinement des pics relatifs à la phase LaNiO_3 est observée. La pérovskite lacunaire $\text{LaNiO}_{2.7}$ disparaît au profit de la formation de la pérovskite pure LaNiO_3 désirée. La cristallinité de cette dernière se traduit par l'augmentation du taux de cristallinité qui passe ainsi de 49.10 à 90% (Tableau 2). Toutefois, les petits épaulements apparaissant respectivement à $2\theta=37,24 ; 43,28$ et $62,87$ indiquent toujours la présence de l'oxyde de nickel NiO. Ce résultat dénote qu'à cette température de calcination, la pérovskite n'est toujours pas pure.

La non obtention de la phase pure de la pérovskite LaNiO_3 , nous a amenés de prolonger le temps de calcination de 4heurs supplémentaires.

A une température de calcination de 850°C et un palier de 8h, un affinement notable des raies attribuables à la phase LaNiO_3 est observé avec des pics à peine perceptibles attribuables à la phase NiO.

A la lumière de ces résultats et dans l'espoir d'obtenir une phase pérovskite LaNiO_3 pure, nous avons modifié les paramètres du traitement thermique (température et temps de calcination). Nous avons opté pour une température de calcination de 900°C et un palier de 4h.

A 900°C -4h, le spectre DRX montre une dégradation notable de la phase pérovskite LaNiO_3 traduite par une diminution considérable de l'intensité des raies caractéristiques de cette dernière notamment à $2\theta=32^\circ$ au profit de la réapparition de la phase NiO. De plus, nous notons la disparition de certains pics de LaNiO_3 respectivement aux $2\theta= 23,14 ; 53,61 ; 69,68$ et $78,48$. Ce résultat est en parfait accord avec la diminution du taux de cristallinité qui passe de 90,5% pour 850°C -8h à 76.10% pour 900°C -4h (Tableau 2).

Le tableau 1 regroupe les différentes phases présentes et les valeurs de 2θ correspondants.

Tableau 1: Phases présentes en DRX et valeurs de 2θ correspondants.

Phase	2θ (°)	JCPDS N°
NiO	37.24 - 43.28 - 62.87 -75.42 -79.41	00-047-1049
LaNiO ₃	23.14 - 32.75 - 40.54 - 47.30 - 53.61 - 58.49 - 68.76 -69.68 - 73.66 - 78.48 -79.16	00-033-0711
LaNiO _{2.7}	23.72 - 32.82 - 33.12 - 34 - 40.56 - 47.72 - 53 - 59.64 - 69.58	00-037-0928

Le tableau 2 illustre les pourcentages obtenus en phases.

Tableau 2 : Pourcentages obtenus en phases par DRX.

Pérovskite	Phase	% en phase (Taux de cristallinité)
La-Ni-750-4h	LaNiO ₃	49.10
La-Ni-850-4h	LaNiO ₃	90.00
La-Ni-850-8h	LaNiO ₃	90.50
La-Ni-900-4h	LaNiO ₃	76.10

Conclusion

Dans nos conditions opératoires, pour une température de calcination de 850°C, la pérovskite pure LaNiO₃ n'est pas obtenue. Au-delà de cette température, la phase LaNiO₃ se dégrade.

❖ Pérovskite LaAlO₃

Les résultats de diffraction des rayons X de la pérovskite LaAlO₃ calcinée a différentes températures sont consignés dans la figure 5. Les tableaux 3 et 4 regroupent respectivement les différentes valeurs de 2θ caractéristiques des phases présentes ainsi que les taux en phases obtenus.

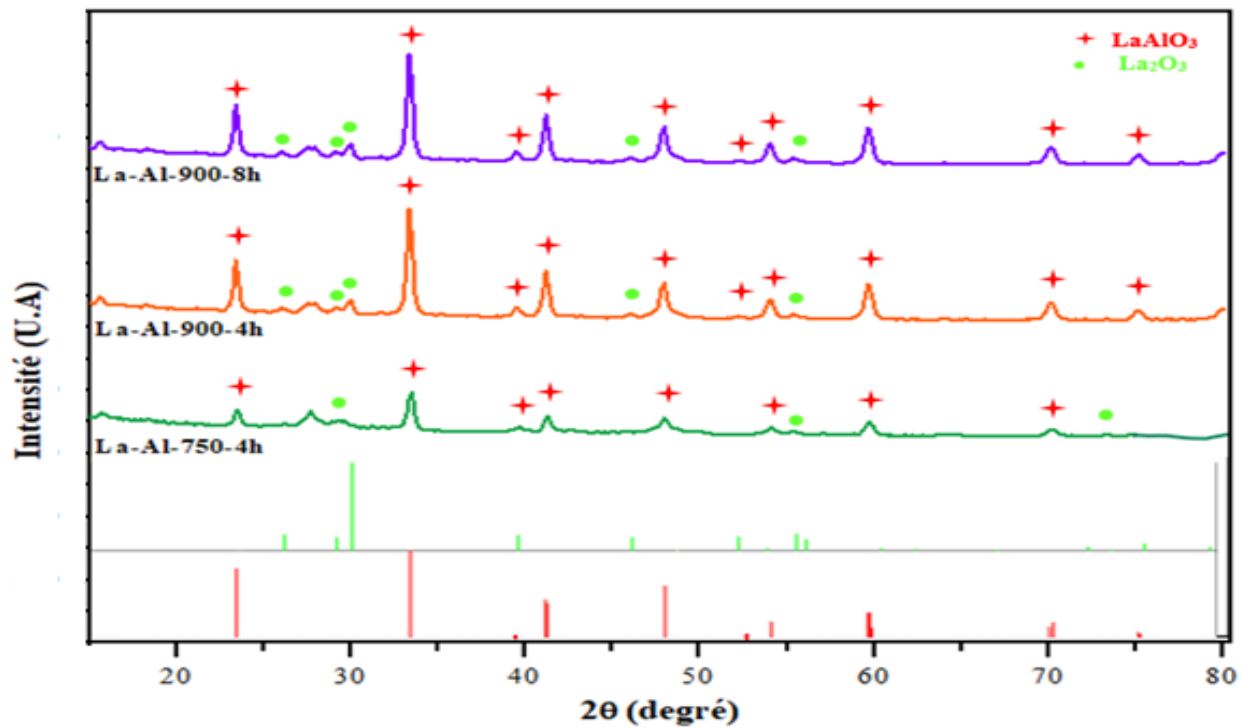


Figure 5 : Spectre DRX de La-Al-O.

Les spectres DRX représentés dans la figure 5 montrent une coexistence des phases LaAlO_3 et La_2O_3 pour une température de calcination de 750°C et un pallier de 4h. Une augmentation quantitative de la cristallinité de la phase LaAlO_3 est observée en fonction de la température de calcination dans l'intervalle 750°C - 900°C . A 900°C , on enregistre l'apparition de deux pics supplémentaires caractéristiques de la phase LaAlO_3 respectivement aux $2\theta = 52.55$ et 70.24 .

La pérovskite calcinée à 900°C -8h n'est toujours pas pure et un mélange de phases est consigné avec une phase LaAlO_3 majoritaire de 87.30% comme l'indique le tableau 4.

Tableau 3 : Phases présentes en DRX et valeurs de 2θ correspondants.

Phase	2θ (°)	JCPDS N°
LaAlO_3	23.44 - 33.38 - 39.37 - 41.17 - 41.29 - 47.94 - 52.55 - 54.06 - 59.68 - 59.77 - 70.09 - 70.24 - 75.09	00-031-0022
La_2O_3	26.16 - 29.16 - 39.57 - 52.24 - 53.83 - 55.53 - 73.57 - 753.45	01-074-1144

Tableau 4 : Pourcentages obtenus en phases par DRX.

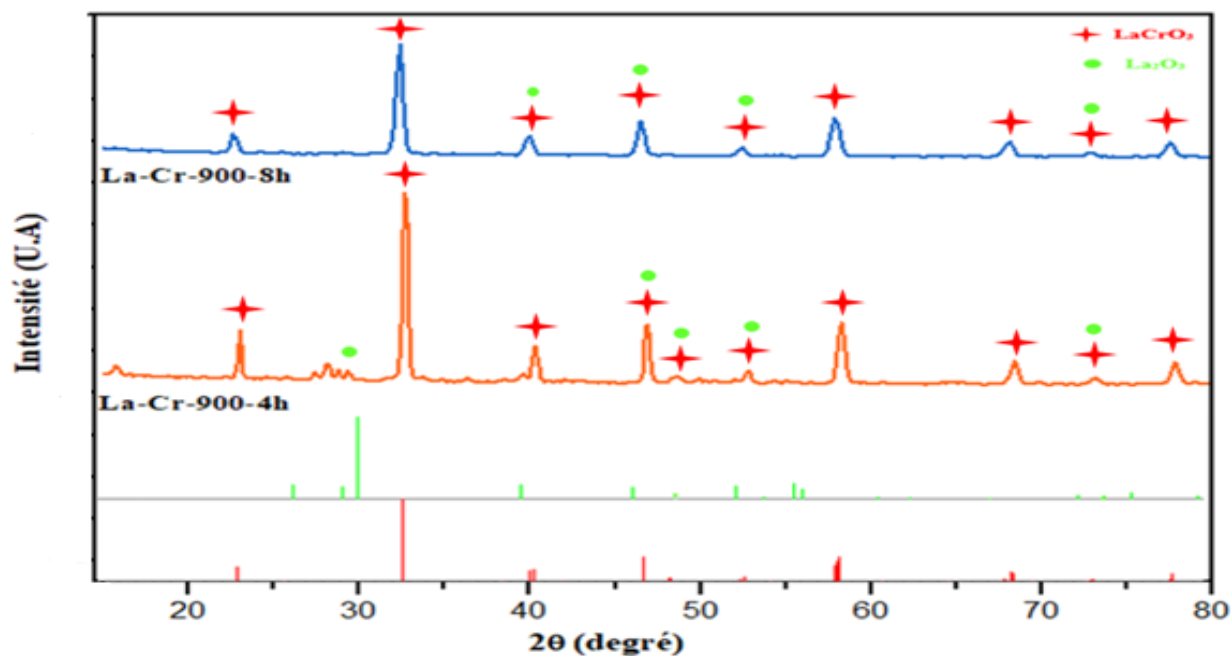
Pérovskite	Phase	% en phase
La-Al-750-4h	LaAlO ₃	73.60
	La ₂ O ₃	26.40
La-Al-900-8h	LaAlO ₃	86.30
	La ₂ O ₃	13.70
La-Al-900-8h	LaAlO ₃	87.30
	La ₂ O ₃	12.70

Conclusion

Dans nos conditions opératoires et pour une température de calcination de 900°C-8h, la pérovskite LaAlO₃ est majoritaire mais pas pure.

❖ Pérovskite LaCrO₃

La Figure 6 montre les résultats des analyses DRX obtenus pour la pérovskite LaCrO₃ calciné à 900°C avec différents paliers (4h et 8h).

**Figure 6 :** Spectre DRX de La-Cr-O.

A 900°C et un palier de calcination de 4h, le spectre DRX met en évidence la formation de deux phases LaCrO_3 et La_2O_3 . Ces dernières ont été identifiées à partir des fiches JCPDS regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 5 : Phases présentes en DRX et valeurs de 2θ correspondants.

Phase	2θ (°)	JCPDS N°
LaCrO_3	22.96-32.59-40.28-40.12-46.79-48.27-52.68-52.49-57.99-58.28-68.28-68.44 -72.77-73.18-77.65-77.81.	00-024-1016
La_2O_3	29.16-39.57-46.16-48.63-52.24-72.24.	01-074-1144

Le matériau La-Cr-O calciné à 900°C pendant 8h laisse apparaître en DRX, l'existence de deux phases : la phase pérovskite LaCrO_3 majoritaire de 86.30% et l'oxyde de lanthane La_2O_3 avec un faible taux de cristallinité de 13.70% (Tableau 6).

Tableau 6 : Pourcentages en phases obtenus par DRX.

Pérovskite	Phase	% en phase
La-Cr-900-4h	LaCrO_3	79.97
	La_2O_3	20.03
La-Cr-900-8h	LaCrO_3	86.30
	La_2O_3	13.70

I.2.2. Taille moyenne des particules

La taille moyenne D des cristallites des différents oxydes présents en DRX a été calculée selon la formule empirique de Debye-Scherrer :

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos\theta$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites en Å.

λ : la longueur d'onde monochromatique du cuivre = 1.54178 Å.

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense.

θ : la position du pic de diffraction la plus intense.

A titre d'illustration, nous détaillons le calcul de la taille des particules de la pérovskite LaCrO_3 .

Dans le spectre de la pérovskite La-Cr-900-8h on a :

$$\beta = 0.18 \text{ cm}$$

$$\text{On a: } 2.8 \text{ cm} \rightarrow 10^\circ$$

$$0.18 \text{ cm} \rightarrow 0.6417^\circ$$

$$\beta = 0,01112 \text{ rad}$$

$$2\Theta = 32.3311^\circ \quad \Theta = 16,1656^\circ \quad \Theta = 0,2891 \text{ rad}$$

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos \Theta = (0.94 \times 1.5478) / (0,01112 \times \cos 0,2891)$$

$$D = 136 \text{ \AA} = 13.6 \text{ nm.}$$

Les tableaux 7, 8 et 9 regroupent respectivement les valeurs des tailles moyennes des cristallites des différentes phases présentes dans les matériaux La-Ni-O, La-Al-O et La-Cr-O calculées selon la formule empirique de Debye Scherrer et par le logiciel High Score Plus.

Tableau 7 : Tailles moyennes des cristallites des différentes phases de La-Ni-O.

Pérovskite	Phase	D /empirique nm	D/Logiciel nm	Δ écart en D nm	D nm et Méthode de préparation et T°C de calcination
La-Ni-Sol-750-4h	LaNiO_3	-	-	-	37 Sol-gel 700°C [1]
	$\text{LaNiO}_{2.7}$	-	-	-	
	NiO	17.6	17.8	0.2	
La-Ni-Sol-850-4h	LaNiO_3	15.1	16.8	1.7	51 Sol-gel 800°C [1]
	NiO	20.4	17.4	3.0	
La-Ni-Sol-850-8h	LaNiO_3	19,4	16.2	3.2	
	NiO	17,7	16.8	0.9	
La-Ni-Sol-900-4h	LaNiO_3	11.1	12.2	1.1	132 Sol-gel 900°C [1]
	NiO	17,3	16.7	0.6	

(-) La taille des particules n'a pu être calculée à cause du recouvrement des raies.

Les différentes phases oxydes identifiées par DRX présentent une taille moyenne des cristallites à l'échelle nanométrique inférieures à 20nm. La taille moyenne des cristallites de LaNiO_3 diminue avec la température de calcination. En effet, elle passe de 16.8 nm à 12.2 nm lorsque la température de calcination passe de 850 à 900°C. Toutefois, à 850°C une variation à peine perceptible de 0.6nm est enregistrée lorsque le temps de calcination passe de 4h à 8h. Notons que la méthode de préparation via sol-gel a permis l'obtention de petites particules de LaNiO_3 n'excédant pas 17 nm alors que des tailles de 132nm sont requises à 900°C en utilisant la même méthode de synthèse [1].

En revanche, une variation peu sensible en fonction de la température et du temps de calcination est observée pour la taille des particules de NiO. Elle passe de 17.8nm pour une température de calcination de 750-4h à 17.4nm pour 850-4h pour atteindre 16.4nm à une température de calcination 900-4h.

Il est signalé par ailleurs que dans nos conditions opératoires, la taille des particules de NiO est de 16.8 nm.

Tableau 8 : Tailles des cristallites des différentes phases de La-Al-O.

Pérovskite	Phase	D /empirique nm	D/Logiciel nm	Δ écart en D nm	D nm et Méthode de préparation et T°C de calcination
La-Al-Sol-750-4h	LaAlO_3	18	17.6	0.4	31 Co-précipitation 700°C [2]
	La_2O_3	10	12.9	2.9	
La-Al-Sol-900-4h	LaAlO_3	16.7	16.3	0.4	41 Co-précipitation 900°C [2]
	La_2O_3	16.8	16.1	0.7	
La-Al-Sol-900-8h	LaAlO_3	15.8	13.1	2.8	
	La_2O_3	13.4	12.6	0.8	

Une diminution sensible de la taille moyenne des particules de la phase pérovskite LaAlO_3 est observée lorsque la température de calcination passe de 750 à 900°C. En effet, elle est de 17.6nm à 750°C-4h pour atteindre 13.1nm à 900°C-8h. Djoudi et al [2] ont obtenu par co-précipitation une taille moyenne de LaAlO_3 deux fois plus élevée que celle obtenue dans nos conditions opératoires.

De plus, la taille moyenne des cristallites de LaAlO_3 diminue lorsque le temps de calcination augmente de 4h à 8h ; elle passe de 16.3 nm à 13.1 nm.

Pour un temps de calcination de 4h, la taille moyenne des particules d'oxyde de lanthane La_2O_3 augmente de 12.9 nm à 16.1 nm lorsque la température de calcination passe de 750 à 900°C. Elle diminue toutefois avec le temps de calcination pour atteindre la valeur de 12.6 nm pour un temps de calcination de 8h.

Tableau 9: Tailles des cristallites des différentes phases de La-Cr-O.

Pérovskite	Phase	D /empirique nm	D/Logiciel nm	Δ écart en D nm	D nm et Méthode de préparation et T°C de calcination
La-Cr-Sol-900-4h	LaCrO_3	15.7	16.2	0.5	43 Sol-gel 900°C [3]/acide citrique
	La_2O_3	22.4	25.6	3.2	
La-Cr-Sol-900-8h	LaCrO_3	13.2	12.6	0.6	
	La_2O_3	14.5	13.2	1.3	

La taille des cristallites de la phase pérovskite LaCrO_3 est de 16.2nm à 900-4h. Elle est largement inférieure à celle obtenue dans les travaux de Nithya et al (43nm) dans les mêmes conditions opératoires de synthèse et de traitement thermique [3]. De plus, une diminution sensible de la taille des cristallites de LaCrO_3 est observée lorsque le temps de calcination est prolongé de 4h (16.2nm à 900°C-4h et 12.6nm à 900°C-8h).

La taille des cristallites l'oxyde de lanthane La_2O_3 chute brutalement (presque de moitié) avec le temps de calcination ; elle est de 25.6nm à 900-4h et atteint 13.2 nm à 900-8h.

La taille des cristallites calculée par la méthode de Debye-Scherrer pour l'ensemble des oxydes identifiés dans les différentes pérovskites LaNiO_3 , LaAlO_3 et LaCrO_3 , s'écarte de 0.5 à 3,2 % par rapport à celle obtenue à l'aide du logiciel High Score plus. Ce faible écart ($\Delta\%$), serait probablement lié aux erreurs de calculs.

Conclusion

La méthode de synthèse via le procédé sol-gel a permis l'obtention de fines particules ; propriétés très recherchées dans les réactions catalytiques de reformage du méthane.

Références bibliographiques

- [1] M. Retuerto, A. G. Pereira, F. J. Pérez-Alonso, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, J. A. Alonso, S. Rojas, Structural effects of LaNiO_3 as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Appl. Catal B: Environmental*, (2017)363-371.

 - [2] L. Djoudi, M. Omari, N. Madoui. Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method. *EPJ Web of Conferences* (2012). Laboratory of Molecular chemistry and environment, University of Med Khider Biskra, Algeria.

 - [3] V. D. Nithya, R. Jacob Immanuel, S. T. Senthilkumar, C. Sanjeeviraja, I. Perelshtein, D. Zitoun, R. Kalai Selvan. Studies on the structural, electrical and magnetic properties of LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* (2012), 1861-1868.
-

Conclusions

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail a porté sur la mise au point de matériaux type pérovskite de formule ABO_3 à base de lanthane $LaNiO_3$, $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$. Notre choix s'est porté sur ce type de systèmes car ils continuent à susciter une attention assez particulière dans la réaction de vaporeformage du méthane.

Une série de matériaux ont été préparés par la méthode sol-gel en utilisant l'acide propionique. Les solides obtenus ont été calcinés à différentes températures 750, 850 et 900°C en faisant varier le temps de calcination de 4h à 8h.

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX).

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées :

➤ La spectroscopie infra-rouge a mis clairement en évidence pour tous les oxydes des bandes de vibration vers $400-1000\text{cm}^{-1}$ caractéristiques des élongations des liaisons **M-O-M** (La-O, La-O-La, Ni-O, Al-O, Al-O-Al, Ni-O-La, Al-O-La, Cr-O, Cr-O-Cr, La-O-Cr) confirmant ainsi la formation simultanée de pérovskites et d'oxydes.

➤ Les principaux résultats obtenus par DRX ont montré les résultats suivants :

-Le matériau La-Al-O-900-8h a révélé la présence de la phase pérovskite $LaAlO_3$ majoritaire avec 87.30% de taux de cristallinité et 12.70% de phase minoritaire La_2O_3 .

-Le matériau La-Cr-O-900-8h a mis en évidence l'existence de deux phases $LaCrO_3$ et La_2O_3 avec un taux de cristallinité respectivement de 86.30% et 13.70%.

-Le système La-Ni-O-750-4h a conduit à la formation d'un mélange de trois phases : une pérovskite lacunaire $LaNiO_{2.7}$, l'oxyde de nickel NiO et la pérovskite normale $LaNiO_3$. A 850°C, la phase $LaNiO_{2.7}$ disparaît au profit de la formation de la pérovskite normale $LaNiO_3$ majoritaire avec un taux de cristallinité de 90% et l'oxyde nickel NiO. A 900°C, la phase $LaNiO_3$ se dégrade partiellement avec une diminution de 13% du taux de sa cristallinité.

-De petites cristallites relevant de l'échelle nanométrique ont été obtenues.

PERSPECTIVES

Bien que certaines techniques de caractérisations plus approfondies et la réactivité en reformage du méthane n'ont pu être réalisées à cause de la pandémie du Covid-19, les quelques résultats préliminaires de caractérisations semblent être très prometteurs. L'obtention de fines particules des pérovskites LaNiO_3 , LaAlO_3 et LaCrO_3 constitue une conclusion très intéressante dans ce travail. Ce paramètre est très recherché dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Cette piste nécessite d'être explorée et comme perspective, nous envisageons d'utiliser ces matériaux comme catalyseurs dans la production d'hydrogène via le procédé de vaporeformage du méthane. De plus, pour une meilleure maîtrise des propriétés structurales et texturales de ces systèmes, des techniques de caractérisations plus poussées sont vivement recommandées.

