

UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT

THÈSE DE DOCTORAT
(n° ordre 40777)

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'Université de Lille 1

Spécialité : *Molécules et Matière condensée*

par

Hend NAJJAR

**Les oxydes type-pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3+\delta}$ (M : Pr ; Eu ou
M' :Al, ($0 \leq x, y \leq 1$) : Synthèse par combustion et étude des
propriétés physico-chimiques et catalytiques**

Soutenue le 11/02/2012 devant le jury composé de :

M. Nafaâ ADHOUM	Professeur, INSAT Tunis	Président
M. Sébastien ROYER	Maitre de Conférences, Poitiers	Rapporteur
M. Habib BOUGHZALA	Professeur, IPEIN, Nabeul	Rapporteur
M. Jean-Marc Giraudon	Maitre de Conférences, Lille1	Examineur
M. Habib BATIS	Professeur, FST Tunis	Encadrant
M. Olivier MENTRE	Directeur de Recherche au CNRS, Lille1	Encadrant

Année Universitaire : 2011/2012

DEDICACES

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail

A mon père Mahmoud et à ma mère Sabiha.

C'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce que je suis.

C'est grâce à votre soutien moral et matériel et à votre sacrifice que j'ai pu continuer avec succès mon parcours universitaire.

A ma sœur Faten et à mon frère Ahmed et à ma grande famille.

Acceptez l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de votre confiance.

Merci

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Unité de Recherche d'Elaboration de Nanomatériaux et leurs Applications (URENMA-INSAT, Tunis) et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181, Lille). Mes vifs remerciements s'adressent à Madame Narjès Harrouch-Batis et Monsieur Lionel Montagne, Directeurs respectifs de l'URENMA et de l'UCCS pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement.

Je tiens à remercier également le Ministère tunisien de l'Enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique et de la Technologie pour avoir financé mes stages de la thèse à l'UCCS.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur Habib Batis, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour son rigoureux encadrement et pour m'avoir permis de préparer ma thèse dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier pour tous ses efforts et ses précieux conseils qu'il m'a prodigués avec une clairvoyance et un suivi continu. Je le remercie également pour toute sa disponibilité afin de m'aider à finaliser ce travail. J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Olivier Mentré, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir dirigé et encadré ce travail. Sa rigueur scientifique, son esprit dévoué à la recherche et son enthousiasme ont permis de guider ce travail avec efficacité et dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-François Lamonier Professeur à l'Université de Lille 1 et Monsieur Jean-Marc Giraudon, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1, pour leurs enrichissantes discussions scientifiques. Je leur adresse également toute ma reconnaissance pour tout l'aide qu'ils ont su apporter.

Que Monsieur Nafaâ Adhoum, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie de Tunis, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Habib Boughzala, Professeur à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul et à Monsieur Sébastien Royer, Maître de conférences (HDR) à l'Université de Poitiers, de juger ce mémoire et d'en être les rapporteurs. Je tiens à remercier vivement Monsieur Jean-Marc Giraudon, Maître de conférences à l'Université de Lille1, d'avoir examiné ce travail et de participer au jury.

Je remercie vivement tous les membres de l'équipe technique du laboratoire, notamment Monsieur Olivier Gardoll, Monsieur Arnaud Beaurain, Madame Anne-Sophie Mamede, Madame Nora Djelal, Madame Laurence Burylo, Monsieur Maxence Vandewalle, Monsieur Edouard Capoen pour toutes les analyses effectuées, les aides apportées, et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au cours de ma thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire, ainsi qu'à tous les thésards, les post-docs et les masters qui ont partagés mon lieu de travail, pour leur accueil, la bonne ambiance de travail et leur sympathie. J'adresse un grand merci à Alex, Aline, Almaz, Arvind, Ana, Chanapa, Daniel, Diana, Dominique, Florent, Jean-François, Jérôme, Jérémy, Mihai, Mihaila, Nicolas, Nina, Prashand, Rudy, Said, Sandra, Thomas, Vincent et Zhen.

Je ne saurais terminer sans remercier mon cher collègue Ramzi Hammami et tous mes ami(e)s à Lille pour leur sincérité, collaboration et fraternité à l'étranger. J'adresse un grand merci à Rafika, Majdi, Imen, Hacine, Amel, Donia, Ibtissem G., Ibtissem K., Zeineb, Amira, Jihen, Ikram, Sameh, Naima et les autres.

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
<u>Chapitre I</u> : Analyse bibliographique	4
I.1. Présentation des oxydes-type pérovskite.....	5
I.2. Méthodes de synthèse des manganites des terres rares.....	8
I. 2.1. Synthèse par voie sèche	10
I.2.2. Synthèse par voie humide	11
I.3. Ecart à la stoechiométrie en oxygène, valence de manganèse et défauts de structure.....	15
I.3.1. Manganites de lanthane purs	15
I.3.2. Manganites de lanthane substituées	20
I.3.2.1. Les manganites de lanthane $La_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$	21
I.3.2.2. Les manganites de lanthane $LaMn_{1-x}M_xO_{3+\delta}$	23
I.4. Propriétés catalytique et surfaciales.....	24
I.4.1. Généralités	24
I.4.1.1. Les manganites de lanthane purs	25
I.4.1.2. Les manganites de lanthane substituées.....	27
I.4.2. Mobilité de l'oxygène et réductibilité du manganèse.....	31
I.4.2.1. Les manganites de terres rares	31
I.4.2.2. Les manganites de lanthane substituées.....	33
I.4.3. Composition de la surface des manganites de lanthane	33
Conclusion	34
<u>Chapitre II</u> : Techniques de caractérisation des solides	35
II.1. Préparation des échantillons.....	36
II.1.1. Réactifs utilisés	36
II.1.2. Vérification du degré d'hydratation des précurseurs	36
II.1.3. Protocole expérimental	39
II.2. Étude thermodynamique de la synthèse par combustion des manganites de lanthane pures et substituées	41
II.2.1. Les manganites de lanthane purs	41
II.2.2. Les manganites de lanthane substituées	45
II.3. Techniques de caractérisation	48
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	48
II.3.2. Diffraction des rayons X à haute température (DXHT)	52
II.3.3. Mesure de la surface spécifique par volumétrie	52

II.3.4. Dosage iodométrique	56
II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
II.3.6. Thermoréduction programmée (TPR)	58
II.3.7. Thermodésorption programmée (TPD)	59
II.3.8. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	59
II.3.9. Test catalytique d'oxydation totale du méthane.....	60

Chapitre III : Optimisation de la synthèse par combustion pour l'obtention de catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ actifs dans la réaction d'oxydation totale du méthane 64

III.1. Propriétés des manganites de lanthane obtenus par différentes voies 65

III.1.1. Etudes structurale et texturale	65
III.1.2. Propriétés redox.....	70
III. 1. 2. 1. Désorption de l'oxygène à température programmée.....	70
III. 1. 2. 2. Thermoréduction programmée sous H_2	75
III.1.3. Analyse par XPS.....	79
III.1.4. Activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane	83

III.2. Effet du rapport glycine/nitrate..... 85

III.2.1. Etude thermodynamique.....	85
III.2.2. Etude de la cristallinité des solides LMr	87
III.2.3. Propriétés structurale et texturale	88
III.2.4. Etude des espèces carbonates dans les solides LMr.....	93
III. 2. 4. 1. Etude vibrationnelle	93
III. 2. 4. 2. Thermodésorption de CO_2	95
III.2.5. Propriétés redox.....	97
III. 2. 5. 1. Désorption de l'oxygène à température programmée.....	97
III. 2. 5. 2. Thermoréduction programmée sous H_2	98
III.2.6. Analyse de la surface par XPS	101
III.2.7. Activité catalytique et stabilité thermique.....	104

Conclusion 109

Chapitre IV : Les manganites de lanthane substituées: synthèse par combustion et études structurale et surfaciale	111
---	-----

IV.1. Les manganites de lanthane substituées à l'aluminium.....	112
IV.1.1. Etude thermodynamique	112
IV.1.2. Propriétés structurale et texturale	113
IV. 1. 2. 1. Etat de cristallisation	113
IV. 1. 2. 2. Etudes structurale et texturale	117
IV.1.3. Propriétés redox.....	119
IV. 1. 3. 1. Thermodésorption programmée de O ₂	120
IV. 1. 3. 2. Thermoréduction programmée sous H ₂	123
IV.1.4. Analyse de la surface par XPS	126
IV.1.5. Activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane.....	131

Conclusion	134
-------------------------	------------

IV.2. Les manganites de lanthane substituées à l'euprium et au praséodyme.....	135
IV.2.1. Etude thermodynamique	135
IV.2.2. Etudes structurale et texturale	136
IV.2.3. Propriétés redox.....	140
IV. 2. 3. 1. Thermodésorption programmée de O ₂	140
IV. 2. 3. 2. Thermoréduction programmée sous H ₂	144
IV.2.4. Etude de la surface par XPS	147
IV. 2. 4. 1. Energie de liaison.....	147
IV. 2. 4. 2. Composition de la surface	151
IV.2.5. Propriété catalytique dans l'oxydation totale du méthane.....	152

Conclusion	153
-------------------------	------------

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	155
--	-----

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158
-----------------------------------	-----

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Durant les dernières décennies, l'industrialisation croissante pour la production de l'énergie est devenue de plus en plus gourmande en ressources naturelles à savoir le charbon, le pétrole et le gaz naturel dont le méthane est le principal constituant. La combustion de ce gaz engendre des répercussions néfastes sur le plan environnemental par le rejet massif de gaz nocifs tels que les oxydes d'azote (NO_x) et le monoxyde de carbone (CO) qui constituent la principale source de la pollution atmosphérique. La stratégie de limitation de la concentration de ces gaz dans l'air consiste soit à intervenir en aval pour transformer ces oxydes en produits moins nocifs soit à éviter leur formation par une action en amont.

L'utilisation de catalyseurs solides pour la combustion des hydrocarbures présente une alternative intéressante pour abaisser la température de la réaction et minimiser donc la formation et l'émission de ces gaz nocifs et plus particulièrement les oxydes d'azote. Des recherches antérieures ont montré que les catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd...) supportés présentent des performances catalytiques élevées. Cependant, leur utilisation fréquente est limitée par leur coût élevé et leurs faibles résistances thermique et chimique.

Durant les quatre dernières décennies, les oxydes type pérovskite ABO_3 ont fait l'objet d'un nombre important d'investigations s'intéressant à la combustion catalytique du méthane.

Ces oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles, d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation.

Parmi les matériaux prometteurs, la manganite de lanthane $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ est dotée de plusieurs de ces caractéristiques. Les recherches entreprises ont révélé que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques, notamment :

- les défauts de structure et l'écart à la stœchiométrie qui déterminent la mobilité de l'oxygène,
- la valence du manganèse dont le changement influence les propriétés rédox du solide,
- la surface spécifique qui détermine la concentration des sites actifs superficiels.

I. Problématique et question de recherche

Il est largement démontré que la méthode adoptée pour la synthèse de ce matériau influence grandement ses caractéristiques. De ce point de vue, l'utilisation de la voie humide pour l'obtention de cet oxyde est la plus répandue. Cette méthode comporte souvent plusieurs étapes de préparation (séchage, décomposition, broyage, calcination...) et la rend par conséquent consommatrice de temps et d'énergie. Pour remédier à ces inconvénients, le procédé par combustion est utilisé pour l'obtention d'une large gamme de matériaux solides particulièrement les oxydes simples. Ce procédé est basé sur une réaction de combustion entretenue d'un gel obtenu à partir des nitrates métalliques et d'un combustible (glycine, urée, acide citrique...). Le foyer de cette réaction est une flamme dont la température adiabatique dépend de la composition du gel. Cette méthode de préparation est ponctuée de questions aussi bien sur les possibilités qu'elle offre pour l'obtention d'oxydes de composition plus complexe que les oxydes simples que sur l'homogénéité, l'état de division et donc l'utilisation de ces oxydes en tant que catalyseurs. En effet, le temps de réaction, limité au maximum à quelques minutes, soulève la question de la possibilité d'obtenir des solutions solides de structure type pérovskite. De ce fait, la recherche et le contrôle de paramètres pertinents liés à cette méthode de préparation est une voie d'accès à une synthèse reproductible des manganites de lanthane $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

De plus, comme les propriétés physico-chimiques du manganite de lanthane sont aussi liées aux avantages qu'offrent leur structure pour substituer les cations dans les sous réseaux A et/ou B par des cations de valence identique ou différente, se pose alors la question d'adapter la méthode par combustion en vue de préparer ces solutions solides avec des taux de substitution variables.

La question principale qui oriente ce travail est donc : Quels paramètres de synthèse par combustion permettent d'obtenir et de contrôler les caractéristiques physico-chimiques des manganites de lanthane pures et substituées en vue de les utiliser comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation totale du méthane ?

L'hypothèse qui nous guide pour l'accomplissement de cette recherche suppose que la température adiabatique de flamme ainsi que le flux de gaz dégagé lors de la combustion du gel sont déterminants pour le développement de la texture et de la structure des manganites de lanthane.

II. Objectifs

Le présent travail vise à:

- 1) Faire varier la température de la flamme, foyer de la réaction de combustion d'un mélange formé de nitrates de métaux et de glycine, en contrôlant le rapport glycine/nitrates pour synthétiser des manganites de lanthane.
- 2) Etudier l'effet du rapport glycine/nitrates sur les propriétés physico-chimiques (structure, texture, composition massique et surfaciale, propriétés rédox) et catalytiques (oxydation totale du méthane) des manganites de lanthane.
- 3) Elaborer des séries de manganites de lanthane substituées par l'aluminium dans le sous réseau B d'une part et par des lanthanides (Pr ou Eu) dans le sous réseau A d'autre part en utilisant le procédé par combustion.
- 4) Etudier l'effet du taux de substitution sur leurs propriétés physico-chimiques (structure, texture, composition massique et surfaciale, propriétés rédox) et catalytiques (oxydation totale du méthane).

III. Contenu

Le présent manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

- (i) Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique des procédés de synthèse des manganites de lanthane purs et substituées dans les sous réseaux A et B et l'influence de cette substitution sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques.
- (ii) Le second chapitre présente le protocole expérimental de la synthèse par combustion des solides $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ avec différents rapports glycine/nitrates et des oxydes $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 1$; Ln :Pr ;Eu) ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser les poudres obtenues.
- (iii) L'étude des caractéristiques physico-chimiques et catalytiques des manganites de lanthane en fonction du rapport glycine/nitrates fait l'objet du troisième chapitre.
- (iv) Le quatrième chapitre vise à étudier les propriétés structurales, redox et catalytiques des manganites de lanthane substitués par le praséodyme et l'euprimum dans le sous réseau A d'une part et par l'aluminium dans le sous réseau B d'autre part.

Une conclusion générale clôt ce mémoire en présentant les principaux résultats et les perspectives envisagées.

Chapitre I
Analyse bibliographique

Introduction

Ce chapitre présente une analyse des travaux antérieurs étudiant la synthèse et les propriétés structurales et surfaciales des manganites de lanthane purs et dopés dans les sous réseaux A et B.

I.1. Présentation des oxydes type pérovskite

La dénomination des oxydes type pérovskite est à l'origine du minéral CaTiO_3 (oxyde de calcium et de titane) cristallisant dans la structure cubique simple [Eyraud1967].

Les oxydes de structure type pérovskite sont présentés d'une manière générale par la formule ABO_3 où A peut être un cation lanthanide, alcalin ou alcalinoterreux et B est un cation métallique de transition appartenant aux groupes 3d, 4d ou 5d.

En considérant l'électroneutralité de l'oxyde ABO_3 , trois types de distribution de charge entre les sites A et B sont distingués : $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ (exemple NaWO_3), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (exemple CaTiO_3) et $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ (exemple LaAlO_3) [Rao1998].

La diversité des propriétés qui caractérisent les pérovskites provient du fait que 90% des éléments métalliques du tableau périodique peuvent entrer dans la composition des oxydes type pérovskite; il est ainsi possible de synthétiser plusieurs composés type pérovskite par substitution partielle des cations dans le sous-réseau A et/ou B sans changement significatif de la structure cristalline. Plusieurs possibilités de solutions solides existent telles que $(\text{A},\text{A}')\text{BO}_3$, $\text{A}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$, $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$, $\text{A}(\text{B},\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3\dots$

La maille élémentaire idéale des solides de structure type pérovskite est cubique (figure I-1a) de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, dans laquelle le cation A se trouve au centre, le cation métallique B occupe les sommets et les anions O^{2-} sont situés au milieu des arêtes. Les coordinences des cations A et B sont respectivement 12 et 6 et la multiplicité d'une telle maille est $Z = 1$.

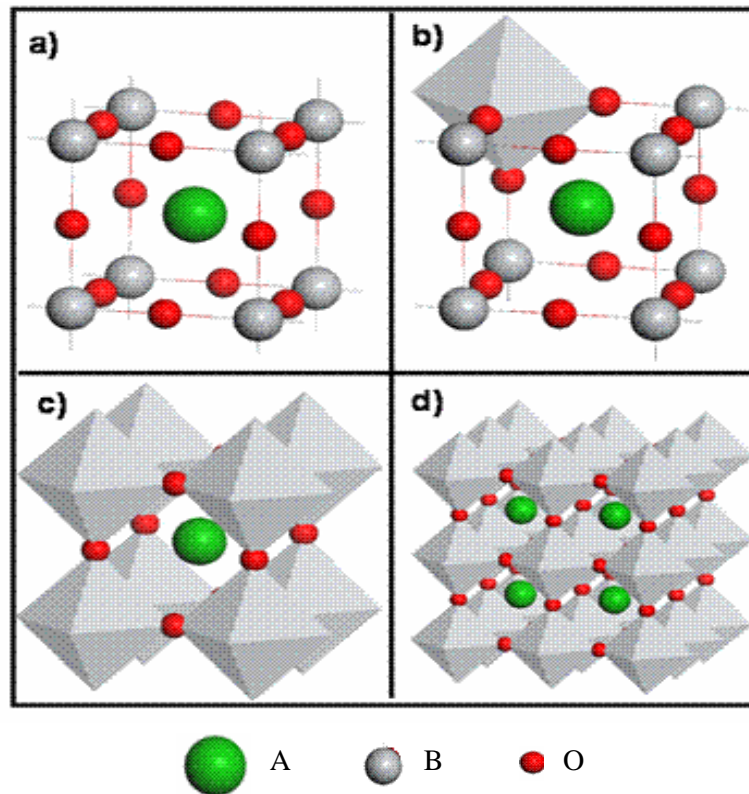


Figure I.1 : Différentes présentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde type pérovskite ABO₃ ; (a) maille élémentaire cubique (b) octaèdre BO₆ (c) accollement des octaèdres BO₆ (d) structure tridimensionnelle de l'oxyde ABO₃

La stabilité de la structure-type pérovskite dépend de la stabilité du sous réseau BO₆. Pour ce dernier et à partir de considérations géométriques, le rayon du cation B doit être supérieur à 0,51Å pour lui assurer un environnement octaédrique stable formé par les ions oxydes. Dans cette structure, les octaèdres BO₆ sont accolés par leurs sommets laissant une cavité cuboctaédrique dans laquelle se loge le cation A (Fig I.1). Ainsi, pour une structure cubique l'angle B \hat{O} B est égal à 180°. Cependant, pour atteindre une longueur de liaison A-O optimale, généralement, l'insertion du cation A dans le cuboctaèdre provoque une distorsion des octaèdres et par conséquent une diminution de l'angle B \hat{O} B. Lorsque cette distorsion est suffisante les structures orthorhombique ou rhomboédrique deviennent plus stables. La limite de tolérance pour les tailles des cations A et B est définie par le facteur de tolérance de Goldschmidt [Goldschmidt1926] donné par l'expression :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{I.1})$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des constituants de la structure. Par conséquent, si la longueur de liaison est assimilée à la somme des rayons ioniques, la structure cubique est caractérisée par $t=1$. Goldschmidt [Goldschmidt1926] a montré que la structure cubique des composés type pérovskite est, en réalité, observée pour des facteurs t compris entre 0,8 et 0,9. Ceci entraîne une limite inférieure de la taille du cation A dans une coordinence 12 de $r_A > 0,9\text{\AA}$. Moyennant une distorsion dans l'accolement des octaèdres BO_6 , la structure pérovskite demeure stable pour $0,75 < t < 1$. Les distorsions orthorhombique ($0,75 < t < 0,95$) et rhomboédrique ($0,95 < t < 1$) sont les plus fréquentes [Tejuca1989b]. D'autres structures (tétragonale, monoclinique et triclinique) ont été observées mais dans des cas très rares [Goodenough1974].

Le facteur t est largement accepté comme critère de formation de la structure-type pérovskite. Il a été notamment utilisé pour prévoir la stabilité de la structure cubique. Malheureusement, certaines structures cubiques type pérovskite ont des facteurs t qui ne sont pas dans le domaine 0,8-0,9 (exemple CaCeO_3 , $t=0,748$ [Galasso1990]). Pour remédier à ces anomalies, des études visant à rationaliser la formation de cette structure, ont révélé que du fait que l'octaèdre BO_6 constitue l'élément de structure de base, le facteur r_B/r_O (appelé facteur octaédrique) [Wang1998] est aussi important que le facteur t [Feng2008]. Rappelons qu'en général, la contrainte géométrique pour qu'un cation M soit stable dans un octaèdre formé par six anions X est donnée par : $0,414 \leq r_M/r_X < 0,732$. L'étude structurale, sur la base des deux facteurs r_B/r_O et t , d'un grand nombre d'oxydes mixtes a révélé que ces deux contraintes géométriques ne suffisent pas à prédire la stabilité de la structure cubique. En effet les critères $r_B/r_O \geq 0,414$ et $0,815 < t < 0,964$ déterminées [Galasso1990] ne sont que nécessaires mais pas suffisantes pour la formation de la structure cubique. Ceci laisse suggérer que l'écart à la structure cubique idéale est aussi déterminé par des facteurs électroniques. En effet, la présence de cations type Jahn-Teller dans le sous réseau B peut être à l'origine d'une distorsion quadratique (Q) de l'octaèdre BO_6 . Rappelons que la structure électronique du cation est à l'origine de cet effet [Yahia2003]. Le cas du cation Mn^{3+} (d^4) est un exemple où la structure électronique $t_{2g}^3 e_g$ dans une symétrie octaédrique (O_h) devient $e_g^2 b_{2g} a_{1g}$ suite à la déformation par extension de l'octaèdre (Fig.I.2)

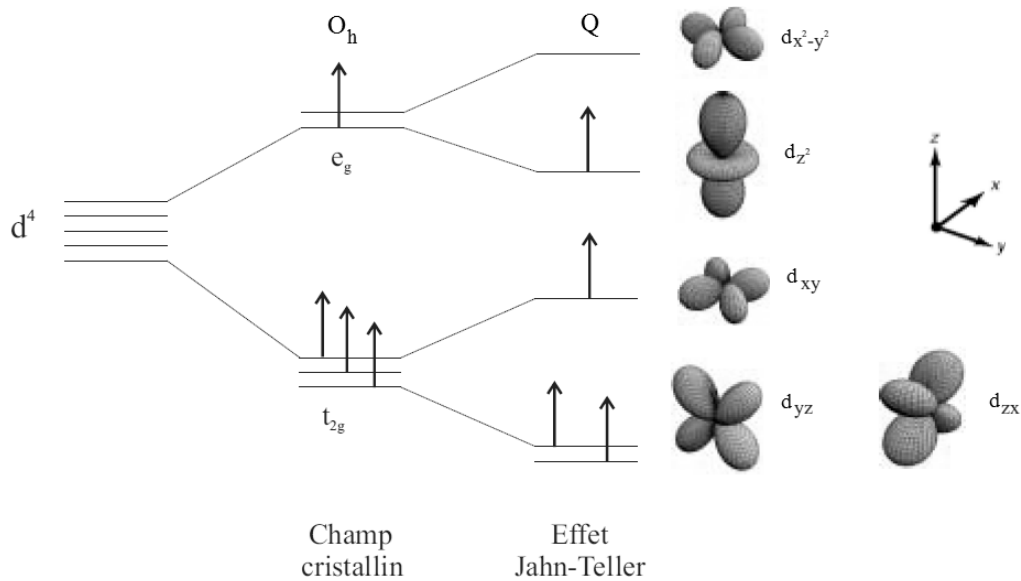


Figure I.2. Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn Teller : Cas de Mn^{3+} (d^4)

I.2. Méthodes de synthèse des manganites de terre rares

Les oxydes de structure-type pérovskite présentent plusieurs propriétés dans le domaine de l'état solide telles que les propriétés électrique, magnétique, réfractaire, catalytique... Parmi les matériaux prometteurs, les manganites de terres rares et leurs dérivés substitués sont dotés de plusieurs de ces propriétés et continuent à faire l'objet de plusieurs investigations. Selon les propriétés recherchées, le choix de la méthode de préparation constitue une étape importante. L'analyse de la littérature autour de ce sujet permet de classer les méthodes adoptées en deux familles :

- Synthèse par voie sèche : le produit final est obtenu à partir d'une réaction entre des précurseurs métalliques à l'état solide,
- Synthèse par voie humide : l'obtention du solide final est basée sur la mise en solution des différents précurseurs (molécules organiques, sels métalliques ...).

Le tableau I.1 présente quelques exemples des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'obtention des manganites de terre rares.

Tableau I.1. Méthodes de synthèse et propriétés de quelques manganites de terre rares pures et substituées

Méthode de synthèse	Composé	Conditions de préparation	Propriétés étudiées	S (m ² /g)	Réf.
Solide/solide	LaMnO ₃	Calcination à l'air à 950°C/4jours	Magnétique	-	[Malavasi2005]
	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	Calcination à l'air à 1100°C/4h	Electrique	-	[Conceição2009]
	La _{1-x} Pr _x MnO ₃ (0,1≤x≤1)	Calcination à l'air à 1170°C/20h	Magnétique	-	[Dyakonov2006]
	EuMnO ₃	Calcination à l'air à 1400°C/2h	Magnétique	-	[Troyanchuk1997]
	Mécanosynthèse	LnMnO ₃ (Ln :La, Y, Pr, Sm, Dy)	Mécanosynthèse suivie d'une calcination à l'air à 550°C/6h	Catalytique	41-32
Méthode « citrate »		LaMnO ₃	Calcination à l'air à 700°C/24h	Catalytiques	11
	LaMnO ₃	Calcination à l'air à 700°C/5h	Catalytique	16,5	[Alifanti2003]
	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ (0,1≤x≤1)	Calcination à l'air à 700°C/24h	Catalytique	6,5-16,5	[Batis2005]
	La _{1-x} Ce _x MnO ₃ (0,1≤x≤0,5)	Calcination à l'air à 700°C/5h	Catalytique	32-36	[Alifanti2003]
	LnMnO ₃ (Ln :La,Sm, Nd)	Calcination à l'air à 800°C/5h	Magnétique et catalytique	19-20	[Ciambelli2000]
	LaMn _{1-y} Al _y O ₃ (0,0≤y≤1)	Calcination l'air à 800°C/5h	Magnétique et électronique	4-33	[Cordishi2003]
	LaMn _{1-y} Al _y O ₃ (0,0≤y≤1)	Calcination l'air à 800°C/5h	Catalytique	4-33	[Cimino2003]
	LaMn _{1-y} Fe _y O ₃ (0,0≤y≤0,3)	Calcination l'air à 650°C/4h	Catalytique	15-33	[Zhong1997]
Coprécipitation	LaMnO ₃	900°C/12h	Catalytique	8	[Marti1994]
	La _{1-x} A' _x MnO ₃ (A' : Ca, Sr ; x=0,4)	1100°C/1h	Mécanique	-	[Mori2000]

I.2.1. Synthèse par voie sèche

Elle fut considérée comme étant la voie classique pour synthétiser les oxydes type pérovskite. Parmi les procédés reportés dans la littérature, on cite :

- *La synthèse par réaction solide/solide :*

Ce procédé consiste à calciner à haute température ($>900^{\circ}\text{C}$) [Guillemet2005, Van Roosmalen1994a, Kakihana1999] un mélange d'oxydes simples, de nitrates ou de carbonates de métaux. L'obtention de manganites de terres rares purs et dopées en utilisant cette méthode a été largement reportée. Parmi les matériaux synthétisés on cite : LnMnO_3 [Troyanchuk1997, Malavasi2005, Bosak2000], $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ [Dyakonov2006, Duan2004], $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Yin2007] (Ln : La, Pr, Nd, Eu, Sm...), $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ [Krishnan2000]... Ces matériaux sont destinés principalement à l'étude des propriétés électriques et magnétiques (Tableau I.1).

Cette méthode présente quelques inconvénients tels que :

- l'hétérogénéité des matériaux obtenus, ce qui nécessite plusieurs phases de recuit pour dépasser cet inconvénient,
- l'utilisation des températures de calcination élevées [Van Roosmalen1994b], dont une des conséquences est l'obtention de solides dotés de faibles surfaces spécifiques ($S < 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [Taguchi1995].

- *La Mécanosynthèse ou « Reactive grinding »*

La mécanosynthèse est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des matériaux sous forme nanométrique sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur des particules d'oxydes simples (précurseurs) à l'intérieur d'un conteneur. Généralement, les oxydes mixtes obtenus par cette voie sont dotés de surface spécifique élevée, parfois supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ [Kaliaguine2000, Levasseur2008]. Citons par exemple LaCoO_3 ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$), LaGaO_3 ($98.6 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{LaCo}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_3$ ($>110 \text{ m}^2/\text{g}$) ou SrCoO_3 ($150 \text{ m}^2/\text{g}$) [Kaliaguine2000] et AMnO_3 (A : La, Pr, Y, Sm, Dy) avec une aire spécifique allant de 41 à $32 \text{ m}^2/\text{g}$ [Levasseur2008] (Tableau I.1). L'inconvénient majeur de la mécanosynthèse réside dans la faible stabilité thermique des solides obtenus, ce qui limite leur utilisation comme catalyseurs dans les réactions se déroulant à hautes températures (exemple l'oxydation totale du méthane).

I.2.2. Synthèse par voie humide :

La synthèse par voie humide a été considérée comme étant une alternative pour la préparation des solides de structure type pérovskite particulièrement pour dépasser les inconvénients du faible état de division et de l'hétérogénéité des solides obtenus. Plusieurs procédés peuvent être catégorisés dans cette voie de synthèse, dont :

- *la co-précipitation*

Elle consiste à co-précipiter les hydroxydes ou les carbonates des métaux en ajustant le pH du mélange [Cheah2006, Kumar2009]. Le précipité obtenu est filtré, lavé et séché puis décomposé thermiquement. Le précurseur ainsi formé est calciné à température suffisamment élevée pour la cristallisation du solide. Cette méthode présente un faible rendement à cause de la multiplication des étapes de synthèse et de la difficulté du contrôle du pH de la co-précipitation des métaux. De plus, la présence de phases secondaires (sous forme d'oxydes simples) dans le solide final est souvent observée surtout lorsque celui-ci est calciné à une température relativement basse.

- *le procédé sol gel*

Largement utilisé pour la préparation des oxydes type pérovskite [Taguchi1986, Wang2000, Cui2008, Brunkova2009], ce procédé est basé sur l'hydrolyse des précurseurs généralement des alkoxydes métalliques suivie d'une évaporation sous vide pour dégager le maximum de solvant et former le gel. Le séchage de ce dernier conduit à un xérogel qui, calciné à des températures relativement basses, donne l'oxyde désiré.

Cette méthode présente quelques inconvénients liés à l'instabilité des solides à haute température et aux coûts élevés des précurseurs organiques.

- *La méthode « citrate »*

Elle consiste à la décomposition thermique d'un gel de citrates des métaux suivie d'une étape de calcination (à des températures de l'ordre de 600-900°C). Cette méthode a été largement mise à profit pour la synthèse des manganites purs et substitués. Les matériaux obtenus sont souvent homogènes et les surfaces spécifiques varient dans un large domaine (10-30m²/g) selon la composition et la température de calcination [Hammami2009a, Wang2008, Cimino2003, Alifanti2003, Ciambelli2000] (tableau III.1). Cependant, la comparaison des caractéristiques des mêmes matériaux obtenus dans la littérature, révèle souvent des différences (tableau III.1). Les raisons qui peuvent être évoquées sont la difficulté de

reproduire d'une manière identique les nombreuses étapes impliquées dans ce procédé (mise en solution ; gélification ; séchage ; décomposition ; calcination) et l'absence de précision sur la composition de la solution de départ et notamment le rapport acide citrique/métaux.

- *La synthèse par combustion*

La synthèse par combustion présente une alternative intéressante en comparaison avec les méthodes de synthèse classiques pour l'obtention d'une large gamme de matériaux (alliages, matériaux composites, céramiques, matériaux métalliques...) dotés de diverses propriétés physiques (réfractaires, optiques, électroniques, magnétiques, catalytique...) [Moore1995, Patil2002]. Son intérêt se manifeste notamment dans la facilité et la rapidité de mise en œuvre, l'économie d'énergie et l'état de division du matériau obtenu.

Elle a été largement utilisée pour l'obtention d'oxydes simples [Moore1995] et a été récemment adaptée pour la synthèse des oxydes mixtes dont les manganites de lanthane [Civera2003, Nagabhushana2008, Guo2006, Wei2010, Specchia2004, Wei2010].

En considérant les dérivés du solide LnMnO_3 , l'utilisation de la méthode par combustion est limitée principalement à la synthèse des manganites de terres rares dopées dans le sous-réseau A avec des cations divalents tels que Ca^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) [Nagabhushana2007], Sr^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) [Guo2006] ou ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; Ln : La, Nd, Pr) [Aruna1999], Ba^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$) [Nagabhushana2008] ou monovalents (exemple K^+ ($\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$)) [Shivakumara2009] ou Ag^+ ($\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$) [Bellakki2010] avec un faible taux de substitution ($x < 50\%$). Il est à noter que la synthèse par combustion n'a pas été utilisée pour l'obtention de LaMnO_3 dopé aux lanthanides (tels que Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} ...) qui présentent des propriétés structurales et oxydo-réductrices intéressantes [Levasseur2008, Ran2005, Ciambelli2000].

En ce qui concerne le sous réseau B, des solides comme LaCoO_3 [Villoria2011], LaFeO_3 [Li2011] ont été synthétisés directement par combustion à l'exception de LaAlO_3 dont la structure pérovskite nécessite une calcination supplémentaire à une température supérieure à 600°C [Tian2007]. En revanche, cette méthode n'a pas été mise à profit pour la synthèse des manganites de lanthane partiellement substituées.

Ce procédé comporte deux étapes :

(i) Préparation d'un gel formé par les précurseurs métalliques sous forme de nitrates et une ou plusieurs molécules organiques gélifiantes (urée, glycine, alanine, acide citrique, glycérol...). Les molécules organiques sont utilisées au cours de cette étape pour complexer les ions métalliques et éviter ainsi leur ségrégation.

(ii) Combustion du gel : le gel est placé dans un four préchauffé pour initier la réaction de combustion. Une fois le gel est déshydraté et gonflé, la réaction de combustion, initiée à une température fixée (T_{ig}) (Figure I.3), prend part. Celle-ci est entretenue par une réaction d'oxydo-réduction interne entre la molécule organique gélifiante (qui sert de combustible) et les ions nitrates (qui servent d'oxydants). Ainsi, le processus de combustion, qui dure quelques minutes au total (étapes i et ii), peut être représenté par la Figure I.3. L'énergie libérée par cette réaction exothermique permet au système d'atteindre des températures maximales de combustion (T_c) entre 1000 et 3500K [Patil2002] (Figure I.3).

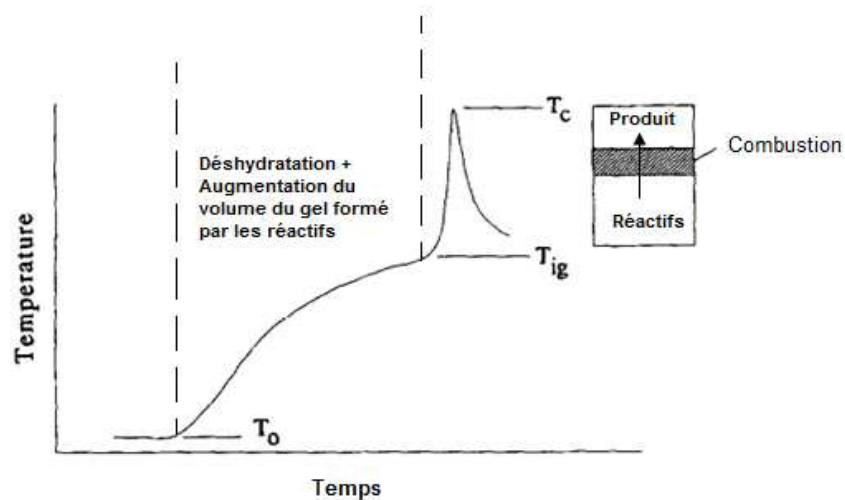


Figure I.3. Schéma représentatif de l'évolution de la température en fonction du temps pendant le procédé de la synthèse par combustion

Les valeurs de T_{ig} et T_c dépendent fortement des conditions de préparation (rapport combustible/oxydant, nature chimique des précurseurs métalliques et du gélifiant...). Des études antérieures ont pu mesurer ces deux températures expérimentalement par l'intermédiaire de thermocouples très sensibles et/ou de pyromètres placés dans le mélange réactionnel. Par exemple, pour la synthèse de Al_2O_3 , Toniolo et al. [Toniolo2005] ont montré que T_{ig} ($\approx 150^\circ C$) varie peu en fonction du rapport glycine/nitrates et que la température maximale de combustion augmente ($470-665^\circ C$) lorsque ce rapport augmente de 0,37 à 0,69. De même, en utilisant la glycine comme combustible pour la synthèse de $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$,

Deshpande et al. [Deshpande2003] ont observé une évolution similaire de Tg ($\approx 160-176^\circ\text{C}$) et de Tc ($250-837^\circ\text{C}$) en fonction du rapport glycine/nitrates.

Des études plus détaillées portant sur la compréhension du mécanisme de la réaction de combustion, ont montré que ce dernier est une fonction complexe de plusieurs paramètres de préparation, tels que : la nature chimique du combustible [Najjar2010, Specchia2004], le rapport combustible/oxydant [Specchia2004, Chick1990], la température d'ignition [Civera2003], la quantité d'eau dans la solution de précurseurs... Le contrôle de ces paramètres influence grandement les propriétés finales du produit de combustion et surtout celles qui sont liées à la taille des grains, à la porosité et à la cristallinité du solide.

Le Tableau I.2 regroupe quelques exemples des conditions de préparation des manganites de terres rares par la méthode de combustion ainsi que leurs surfaces spécifiques déterminées.

Tableau I.2. Manganites de terres rares synthétisées par la méthode de combustion : paramètres de préparation

Solide	Molécule organique	Température du four	Rapport combustible/oxydant	S (m^2/g)	référence
LaMnO ₃	Urée	700°C	1,07	3,6	[Civera2003]
			1,33	3,8	
			1,87	3,9	
	Glycine Acide citrique	700°C	0,25	24	[Najjar2010]
		700°C	0,25	32	
	Glycine	350°C	0,48 0,8	20 32	[Specchia2004]
Alanine	350°C	0,48 0,80	18 28	[Specchia2004]	
Glycérol	350°C	0,48 0,80	17 10	[Specchia2004]	
Ln _{1-x} Sr _x MnO ₃ (Ln : Sm, Nd, Pr ; x=0 ;0,16 ;0,25)	Tetraformal triazine	300°C	0,56	-	[Aruna1999]
Ca _{0,7} La _{0,3} MnO ₃ Ca _{0,7} Y _{0,3} MnO ₃	Glycine	540°C	-	9,9* 15,6*	[Boskovic2007]

* : après calcination à l'air 800°C/2h

Il importe de signaler qu'il est à priori difficile de comparer ces résultats compte tenu de l'absence d'études systématiques sur l'influence des conditions de préparation sur les propriétés finales des oxydes obtenus. Cependant, il se dégage nettement de ces exemples que la nature chimique de la molécule organique gélifiante ainsi que la composition du gel de départ sont déterminantes pour les propriétés et notamment l'état de division du matériau final. Parmi les diverses molécules utilisées, il apparaît que la glycine est la plus utilisée pour la synthèse des oxydes de structure-type pérovskite. En comparaison avec d'autres combustibles tels que l'urée et l'acide citrique, l'utilisation de la glycine pour la synthèse de LaMnO_3 par la méthode de combustion offre des résultats satisfaisants sur l'homogénéité de la composition [Najjar2010], l'état de division et les performances catalytiques dans l'oxydation totale du méthane [Specchia2004]. Cependant, l'étude de la stabilité thermique de ces solides, qui est une propriété intéressante pour un catalyseur, n'est pas évoquée dans les travaux se basant sur la synthèse par combustion. De plus, il apparaît que cette méthode n'a pas été mise à profit pour la synthèse des manganites substituées d'une manière aussi importante que pour les manganites pures.

I.3. Ecart à la stœchiométrie en oxygène, valence de manganèse et défauts de structure

Un grand nombre d'oxydes type pérovskite sont non stœchiométriques. L'écart à la stœchiométrie peut être expliqué par la présence de défauts ponctuels type vacances anioniques/cationiques, trous d'électron... [Bogush1983]. Compte tenu des états d'oxydation du manganèse (Mn^{4+} , Mn^{3+} et Mn^{2+}), les manganites de lanthane peuvent être sous ou sur stœchiométriques en oxygène. L'écart à la stœchiométrie (noté δ) dépend de la température de calcination, de la pression partielle de dioxygène, de la nature chimique du substituant et du degré de substitution [Verelst1993, Van Roosmalen1994a]. Dans ce qui suit, une analyse des données de la littérature sur les propriétés structurales et l'écart à la stœchiométrie des manganites de lanthane pures et dopées sera développée.

I.3.1. Manganites de lanthane pures

- Ecart à la stœchiométrie et valence de Mn

Comparés à la majorité des oxydes type pérovskite, les manganites de lanthane sont souvent sur-stœchiométriques en oxygène. Par conséquent, diverses propriétés dans les

différents secteurs de la chimie du solide en découlent telles que la conductivité électrique, la magnétorésistance géante c'est-à-dire la grande diminution de la résistivité électrique en dessous d'une température critique (température de Curie) sous l'effet d'un champ magnétique, la catalyse de plusieurs réactions...

La particularité des propriétés finales du manganite de lanthane est à l'origine de la présence d'une valence mixte du manganèse dans le sous réseau B de la structure-type pérovskite. Ainsi, ce métal de transition peut adopter l'un des deux états de valence Mn^{3+}/Mn^{2+} ou Mn^{4+}/Mn^{3+} . En effet, le manganite de lanthane peut être oxydé ou réduit selon la température et la pression de dioxygène utilisées lors de la préparation. A cet égard, la réduction du Mn^{3+} (d^4) en Mn^{2+} (d^5) est favorisée à haute température et basse pression de dioxygène. Ceci conduit à la formation d'un solide déficitaire en oxygène $LaMnO_{3-\delta}$. Quant à la présence simultanée du couple $Mn^{4+}(d^3)/Mn^{3+}(d^4)$ dans le sous réseau B de la structure type pérovskite, celle-ci a été observée dans les solides préparés sous des pressions de dioxygène supérieures à 10^{-5} bar et pour des températures de calcination comprises entre 600 et 1000°C [Grundy2004,Hammami2009a,Yahia2003]. Le matériau résultant est excédentaire en oxygène $LaMnO_{3+\delta}$.

L'oxyde stoechiométrique $LaMnO_{3,00}$ est antiferromagnétique pour une température de Néel inférieure à 140 K [Elemans1971]. Ce composé cristallise dans une symétrie orthorhombique de type $GdFeO_3$ et avec un groupe d'espace Pbnm. Une étude plus fine se basant sur la diffraction des neutrons montre la déformation de l'octaèdre MnO_6 résultante de la présence du cation Mn^{3+} (d^4) de type Jahn-Teller [Norby1995]. L'obtention de $LaMnO_3$ stoechiométrique est très rare du fait de l'instabilité électronique de Mn^{3+} [Terakura2007] : remplissage partiel des orbitales antiliantes e_g^* ($t_{2g}^3 e_g^* 1$) diminuant l'énergie de stabilisation du champ cristallin. Par conséquent, la structure du manganite de lanthane stoechiométrique est déformée et instable lorsque le site B est occupé uniquement par Mn^{3+} . De ce fait, l'écart à la stoechiométrie apparaît le moyen le plus simple pour réduire cette instabilité. Ainsi, dans le cas d'une oxydation, il peut être constaté que l'effet Jahn-Teller dû à la présence des ions $Mn^{3+}(t_{2g}^3 e_g^* 1)$ diminue avec l'augmentation de la concentration des ions $Mn^{4+}(t_{2g}^3)$ et entraîne donc la diminution de la distorsion de la structure. Selon des travaux antérieurs [Verelst1993, Taguchi1997, Smirnova2008], l'étude de la structure cristalline du manganite de lanthane montre que ces oxydes cristallisent dans la symétrie cubique et plus fréquemment dans les symétries orthorhombique ou rhomboédrique (figure I.4).

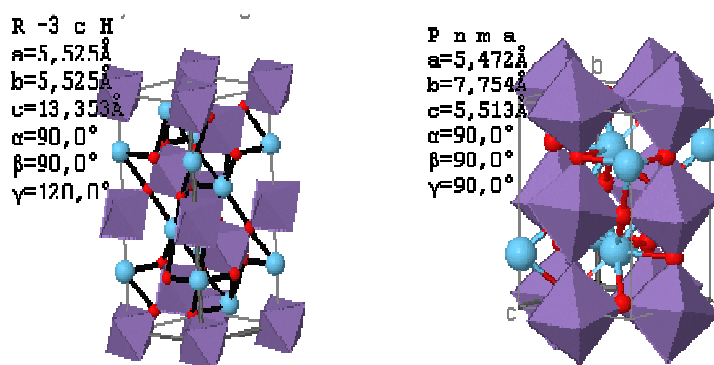


Figure I.4. Déformation des octaèdres MnO_6 dans les symétries rhomboédrique (à gauche) [Yang2005] et orthorhombique (à droite) [Hauback1996] du manganite de lanthane : en violet (octaèdre MnO_6), en rouge (O^{2-}) et en bleu (La^{3+})

La cristallisation dans l'un ou l'autre de ces systèmes est dépendante de l'écart à la stoechiométrie et du taux de Mn^{4+} dans le sous réseau B. Il a été montré que la manganite de lanthane peut être préparée avec un pourcentage de Mn^{4+} atteignant 58% [Alonso1997]. De ce fait, l'augmentation progressive de la concentration en Mn^{4+} entraîne un changement de la structure cristalline de l'orthorhombique au rhomboédrique au cubique [Alonso1997, Verelst1993]. Le solide de structure rhomboédrique et cubique contiennent respectivement plus de 20% et 30% de manganèse tétravalent. Une des conséquences importantes de cette modification structurale est l'apparition du ferromagnétisme dû à une interaction $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ pour les structures cristallines rhomboédrique et cubique. Il importe de signaler que les valeurs de l'écart à la stoechiométrie δ délimitant le domaine de stabilité d'une structure donnée font souvent l'objet de controverses. Quelques résultats bibliographiques sur ce sujet sont donnés dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Ecart à la stoechiométrie et structure cristalline de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Structure	δ	% Mn^{4+}	Références
Cubique	$\delta = 0,165$	= 33	[Hervieu1995]
	$0,065 \leq \delta \leq 0,112$	$13 \leq \% \leq 22,4$	[Laiho2003]
Rhomboédrique	$0,1 \leq \delta \leq 0,18$	$20 \leq \% \leq 36$	[Topfer1997]
	$\delta \geq 0,12$	≥ 24	[Tofield1974]
	$\delta = 0,14$	= 28	[Norby1995]
	$0,15 \leq \delta \leq 0,29$	$0,30 \leq \% \leq 0,58$	[Alonso1997]
Orthorhombique	$\delta \leq 0,125$	≤ 25	[Harry1955]
	$\delta \leq 0,11$	≤ 22	[Alonso1997]
	$\delta \leq 0,105$	≤ 21	[Wold1958]
	$\delta = 0,005$	= 1	[Norby1995]

Des différences parfois notables sont observées entre les résultats de plusieurs travaux. En effet, alors que Verelst et al. [**Verelst1993**] et Hervieu et al. [**Hervieu1995**] observent la structure cubique pour un oxyde de formule $\text{LaMnO}_{3,165}$ (% Mn^{4+} =33%), Yahia et al. [**Yahia2003**] observent une structure rhomboédrique même pour des pourcentages de Mn^{4+} supérieurs à 33% ($\delta > 0,165$). Cette différence peut être due, selon ces derniers auteurs, à la mauvaise cristallisation des échantillons. Cette dernière peut, en effet, masquer un éventuel dédoublement des raies suite à un abaissement de la symétrie.

Harry et al. [**Harry 1955**] ont montré que le domaine d'apparition de la structure orthorhombique pour l'oxyde $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ est limité à $\delta \leq 0,125$, alors que des valeurs inférieures à celle-ci sont données par Alonso et al. [**Alonso1997**] ($\delta < 0,11$) et Wold et al. [**Wold1958**] ($\delta < 0,105$). Pour une valeur de $\delta = 0,12$, Tofield et al. [**Tofield1974**] observent une structure rhomboédrique en utilisant le diagramme de diffraction des neutrons de l'oxyde $\text{LaMnO}_{3,12}$ alors qu'un résultat analogue est obtenu par Van Roosmalen et al. [**Van Roosmalen1994a, Van Roosmalen1994b**] pour un échantillon de composition $\text{LaMnO}_{3,158}$. Pour une composition très proche de cette dernière, Hervieu et al. [**Hervieu1995**] observent la structure cubique pour un oxyde de formule $\text{LaMnO}_{3,165}$. Le composé limite $\text{LaMnO}_{3,00}$ ($\delta=0$) a pu être préparé par Elemans et al. [**Elemans1971**] et l'étude de son diagramme de diffraction des neutrons a révélé la présence de la structure orthorhombique.

- Défauts de structure

La nature des défauts qui permettent d'expliquer l'écart à la stœchiométrie dans les manganites de lanthane a fait l'objet de nombreuses investigations compte tenu de leur importance dans la détermination des propriétés de ces matériaux [**Bogush1983, Van Roosmalen1994a, Hammami2009b, Topfer1997, Tofield1974**]. Selon l'écart à la stœchiométrie, le réseau des manganites de lanthane peut comporter des défauts électroniques (trous ou électrons) et ponctuels dans le réseau (vacances anioniques/cationiques, antisites,) [**Bogush1983**].

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la nature de ces défauts dans les manganites de lanthane : diffraction des neutrons, mesure de densité, analyse thermogravimétrique.... Dans le cas d'une « sur-stœchiométrie » en oxygène, et compte tenu de la difficulté d'insérer des ions oxydes dans le sous-réseau anionique, tous les travaux s'accordent sur l'existence de vacances cationiques V_{La}''' et V_{Mn}''' distribuées entre les deux sous-réseaux [**Van Roosmalen1994a, Van Roosmalen1994b, Hervieu1995, Malavasi2005**].

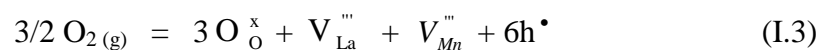
Cependant, des désaccords existent quant à la concentration relative de ces lacunes dans le sous-réseau de Mn et celui de La. Les travaux qui décrivent la distribution de ces lacunes dans les deux sous-réseaux sont résumés dans le tableau I.4.

Tableau I.4. : Distribution des lacunes cationiques dans les sous réseau Mn et La déterminée par diffraction des neutrons.

Modèle	Description	Référence
(i)	$[V_{La}^{\bullet}] > [V_{Mn}^{\bullet}]$	[Tofield1974]
(ii)	$[V_{La}^{\bullet}] = [V_{Mn}^{\bullet}]$	[Hammami2009b, Kuo1989, VanRoosmalen1994a,b]
(iii)	$[V_{La}^{\bullet}] < [V_{Mn}^{\bullet}]$	[Alonso1997]

En effet Tofield et al. [Tofield1974] ont étudié les défauts de structure d'un échantillon $\text{LaMnO}_{3,12}$ et ont montré la présence de vacances cationiques dans les sous réseaux de La et de Mn avec, cependant, une concentration plus élevée pour le premier. D'autre part, Kuo et al. [Kuo1989] ont proposé deux modèles de défauts : le premier concerne la présence de vacances cationiques en égales concentrations dans les deux sous réseaux, le second décrit la présence de vacances de La et d'oxygène. Cette seconde suggestion peut être considérée sujette à des doutes du fait qu'à des températures relativement élevées et sous atmosphère riche en oxygène, la formation de vacances anioniques dans les manganites de lanthane est peu probable.

L'étude structurale et la détermination de la densité de plusieurs composés de structure rhomboédrique ont permis à Van Roosmalen et al. [Van Roosmalen1994a] de suggérer la présence de vacances cationiques de La et de Mn à égales concentrations. Cette distribution a été confirmée par un travail récent [Hammami2009b] se basant sur les calculs théoriques de l'énergie de formation de différents types de modèles de défauts dans le manganite de lanthane. De ce fait, la distribution des défauts dans les solides LaMnO_3 peut être présentée en se basant sur le formalisme de Kröger-Vink. L'équation quasi-chimique de formation de ces défauts ponctuels peut s'écrire :



Pour toutes ces raisons, il importe de remarquer que la formule $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ne rend pas compte à proprement dit de la « sur-stœchiométrie » en oxygène. La formule correcte serait : $\text{La}_{1-\varepsilon}\text{Mn}_{1-\varepsilon}\text{O}_3$ où $\varepsilon = \delta/(3+\delta)$ représente le taux des vacances cationiques [Tofield1974]. Bien que correcte, cette dernière formulation est moins usuelle que la première (largement adoptée dans la littérature scientifique en cours sur les manganites de lanthane). Aussi, tout le long de ce manuscrit, et pour des raisons de commodité, la formule $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ sera utilisée tout en gardant présent à l'esprit la nature exacte des défauts ponctuels dans ce matériau.

I.3.2. Les manganites de lanthane substituées

Il ressort de l'analyse précédente qu'aussi bien les propriétés massiques (électriques, magnétiques, optiques...) que surfaciales (état de division, composition de la surface, nature des sites actifs...) dépendent fortement du contenu des sous réseaux A et B et de l'écart à la stœchiométrie des manganites de lanthane. De ce fait, toute opération qui permet de modifier ces deux facteurs offre la possibilité de contrôler les propriétés finales du matériau. Parmi ces opérations, la substitution partielle de La et/ou de Mn par des cations de valence identiques ou différentes de celles du réseau hôte est une voie intéressante pour rationaliser les propriétés des manganites de lanthane. Il est donc important d'analyser les travaux portant sur ce sujet en considérant les matériaux substitués dans le sous-réseau A ensuite ceux substitués dans le sous-réseau B.

I.3.2.1. Les manganites de lanthane $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

De nombreux travaux se sont intéressés à ce type de substitution pour l'obtention de matériaux performants en tant qu'électrolytes dans les piles à combustible. Ce qui est visé est l'amélioration de la mobilité des ions oxydes. Cette dernière est liée à la concentration des vacances anioniques dans le matériau. Pour cette raison, la substitution de La par des cations de valence inférieure à +3 en utilisant particulièrement les alcalino-terreux ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} ou Ba^{2+}) a été largement étudiée [Mizusaki2000, Yahia2003]. Le déficit de charge dû à cette substitution est expliqué par l'un des trois mécanismes suivants :

- (i) oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+}
- (ii) formation de vacances anioniques.
- (iii) les deux mécanismes ont lieu simultanément

Il importe de signaler que les études systématiques des effets de cette substitution ont révélé qu'un degré de substitution optimum est souvent nécessaire à l'amélioration des propriétés finales comparativement à celles de l'oxyde pur. Même si la valeur de cet optimum fait souvent l'objet de controverses à l'exception de quelques cas rares ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$), les explications de la raison de cet optimum font défauts. Les difficultés d'étude portant sur les modifications locales de l'environnement des ions oxydes en fonction du taux de substitution pourraient être à l'origine de cette absence d'explication.

Pour ce qui est de la présente étude, un intérêt particulier est accordé aux résultats portant sur la substitution du lanthane par un autre lanthanide $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. Comme les lanthanides sont considérés essentiellement à l'état trivalent, il est logique de penser qu'à priori cette substitution n'affecte pas la charge globale de l'oxyde. En revanche, une modification du rapport t de Goldschmidt du fait de la différence de taille des cations peut entraîner des modifications structurales. Ceci explique en partie pourquoi de nombreuses études portent sur les propriétés structurales et magnétiques des manganites substitués par des lanthanides [Dyakonov2006, Ku2004, Szytula2010]. Le tableau I.5 résume quelques données sur la structure cristalline et l'écart à la stœchiométrie dans ces matériaux.

Tableau I.5. Ecart à la stœchiométrie et structure cristalline des solides $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$

Composé	Conditions de préparation	Symétrie	δ	Réf.
$\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 1$)	Calcination à l'air à 1170°C/20h	Orth.	$\delta = 0,08$	[Dyakonov2006]
$\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$	Calcination à l'air à 1300°C/12h suivie d'une calcination sous Ar à 600°C/9h	Orth.	$\delta = 0$	[Duan2004]
$\text{PrMnO}_{3+\delta}$	Calcination à l'air à 900°C/20h	Orth.	$\delta = 0,072$	[Cherepanov1995]
$\text{PrMnO}_{3+\delta}$	Mécanosynthèse suivie d'une calcination à l'air à 550°C/6h	Orth.	$\delta = 0,095$	[Levasseur2008]
$\text{NdMnO}_{3+\delta}$	Calcination à l'air à 900°C/20h	Orth.	$\delta = 0,058$	[Cherepanov1995]

$\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln : Pr, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 1$)	-	Orth.	$\delta = 0,07$	[Szytula2010]
$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 1$)	Calcination sous Ar/H ₂	Orth.	$\delta = 0$	[Ku2004]
$\text{EuMnO}_{3+\delta}$	Calcination l'air à 1400°C/2h	Orth.	$\delta = 0,02$	[Troyanchuk1997]
$\text{SmMnO}_{3+\delta}$ $\text{DyMnO}_{3+\delta}$	Mécanosynthèse suivie d'une calcination à l'air à 550°C/6h	Orth.	$\delta = 0,07$ $\delta = 0,05$	[Levasseur2008]

Deux caractéristiques peuvent être dégagées : la première est que la substitution par un cation lanthanide augmente la distorsion de la maille et la structure est orthorhombique. Ceci est en accord avec la diminution du facteur t (équation I.1) due à la diminution de la taille du substituant (contraction des lanthanides). La deuxième est que l'écart à la stœchiométrie δ ainsi que sa variation en fonction du taux de substitution sont nettement plus faibles comparés à ce qui est généralement déterminé pour la manganite de lanthane obtenue dans des conditions similaires. La raison de cette différence n'a pas fait l'objet de discussion et demeure sujet de débat. Notons que les conditions de haute température souvent utilisées pour l'obtention de solides cristallisés limitent grandement les possibilités de variation de l'écart à la stœchiométrie et de l'état de division. Cette variation est généralement observée à des températures de l'ordre de 700-800°C. Il semble donc intéressant d'entreprendre la synthèse, utilisant la méthode de combustion, des manganites de lanthane substituées par des lanthanides.

Parmi les divers cations lanthanides, nous nous limitons à la substitution du lanthane (1,36Å) par le praséodyme (1,32Å) ou l'euprimum (1,25Å) dans le but de modifier la distorsion de la structure cristalline, sous l'effet du rayon ionique, qui influence grandement la longueur de liaison Mn-O.

1.3.2.2. Les manganites de lanthane $\text{LaMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Alors que les effets de la substitution de La ont été largement étudiés, relativement peu d'études se sont intéressées aux effets de la substitution de Mn même si la structure cristalline ainsi que l'écart à la stœchiométrie des manganites de lanthane dépendent aussi de la

composition du sous réseau B. Les propriétés dimensionnelles et électroniques de ce dernier déterminent plusieurs des propriétés dont l'oxydo-réduction, la mobilité de l'oxygène, les performances catalytiques, les propriétés magnétiques... De ce fait, les travaux entrepris en substituant partiellement le cation Mn visent à améliorer ces propriétés. L'analyse de ces travaux révèle que les substituants utilisés peuvent être classés en deux familles : ceux à valence variable et ceux à valence fixe. Quelques exemples de travaux sur ce type de substitution sont portés dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Ecart à la stœchiométrie et structure cristalline des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{M}'_y\text{MnO}_{3+\delta}$

Composé	Conditions de préparation	Symétrie	δ	Réf,
$\text{LaMn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3+\delta}$	Calcination à 300-800°C/24h sous atmosphère contrôlée (Ar+O ₂)	Orth, Orth, + Rhomb. Rhomb.	$0,00 \leq \delta \leq 0,10$ $\delta = 0,11$ $\delta = 0,12$	[Morales2003]
$\text{LaMn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3+\delta}$	Calcination à 1250°C/48h	Orth.	-	[Vertruyen2002]
$\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($0,0 \leq y \leq 0,2$)	Calcination l'air à 1250°C/48h	Rhomb.	$\delta \leq 0,125$ pour $y \geq 0,15$	[Krishnan2000]
$\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($0,0 \leq y \leq 1$)	Calcination l'air à 800°C/5h	Rhomb.	$0,09 \leq \delta \leq 0,175$ pour $0,0 \leq y \leq 0,6$	[Cordishi2003]
$\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($0,0 \leq y \leq 1$)	Calcination l'air à 800°C/5h	Rhomb.	-	[Cimino2003]

Le fer, le cobalt et le chrome sont des exemples qui font partie de la première famille et ont été largement utilisés [Taguchi2002, Alvez-Galvan2009, Barbero2006, Morales2003]. Les solides obtenus où le substituant se trouve au moins dans deux états d'oxydation, sont généralement sur-stœchiométriques en oxygène. La multiplication de ces états d'oxydation rend difficile l'étude de l'influence du rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ sur les propriétés du solide et notamment les propriétés catalytiques. Pour mieux cerner cette influence, la substitution du manganèse par des cations à valence fixe a fait l'objet de quelques travaux. Parmi les éléments non transitionnels, le gallium et l'aluminium, dans leur état d'oxydation +3, ont été utilisés. Notons que la substitution par un cation de même valence que celle du manganèse n'entraîne, à priori, pas ce dernier à s'oxyder et devrait limiter la sur-

stœchiométrie en oxygène. En revanche, un effet de synergie provoquant l'affaiblissement de la force de liaison B-O a été reporté dans la littérature [**Cimino2003**, **Ciambelli2002**]. En effet, la substitution partielle du fer par l'aluminium dans l'oxyde $\text{LaFe}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ entraîne, pour un taux optimum, une augmentation de l'activité catalytique de ce matériau dans les réactions d'oxydation de CO et de CH_4 [**Ciambelli2002**]. Une extension de cette étude a été entreprise avec les manganites de lanthane en utilisant Ga^{3+} ($r_{\text{Ga}^{3+}}=0,62\text{\AA}$) et Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}}=0,53\text{\AA}$) comme substituants de Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}}=0,645\text{\AA}$). Des solutions solides dans tout le domaine de composition ont pu être synthétisées par des méthodes conventionnelles (Tableau I.6). Les structures cristallines orthorhombique et rhomboédrique observées montrent que la déformation de la maille est plus importante dans le cas de substitution avec Ga^{3+} . Ce résultat révèle aussi que la variation de la concentration de Mn^{4+} et donc de l'écart à la stœchiométrie en fonction du taux de substitution est complexe et mérite d'être étudiée d'une manière systématique.

I.4. Propriétés catalytiques et surfaciales

I.4.1. Généralités

Les études entreprises depuis quelques décennies révèlent que les manganites de lanthane sont actifs dans plusieurs réactions, telles que : l'hydrogénolyse et l'hydrogénation des hydrocarbures [**Ichimura1992**], la décomposition des NO_x [**Tabata1990**] et la réduction de SO_2 [**Ma1997**], l'oxydation des composés organiques volatiles [**Najjar2010**, **Spinicci2003**, **Sinquin2001**], l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures légers [**Cimino2003**, **Barresi2000**, **O'Connell1999**]....

Parmi les hydrocarbures légers, la combustion catalytique du méthane a fait l'objet de plusieurs études [**Najjar2011**, **Hammami2009a**, **Zhong2005**, **Cimino2003**, **Prasad1984**, **Zwinkels1993**]. Le but recherché est de développer des catalyseurs aussi performants que ceux à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh...) dont l'inconvénient est la faible stabilité thermique et le prix de revient élevé. Les manganites de lanthane se sont avérées des catalyseurs compétitifs et les études actuelles qui les concernent sont orientées vers le développement de nouvelles méthodes de préparation et la substitution partielle dans les deux

sous réseaux de leur structure. Leur activité catalytique fait intervenir plusieurs paramètres aussi bien de surface que de structure, tels que :

- (i) les défauts de structure et la réductibilité du manganèse qui déterminent la mobilité de l'oxygène dans le réseau [Spinicci2003, Hammami2009a, Ponce2000, Alifanti2003].
- (ii) la valence du manganèse qui influence les propriétés oxydo-réductrices [Hammami2009a, Peña2001].
- (iii) la surface spécifique qui influence l'activité catalytique [Najjar2011, Cimino2003].
- (iv) La concentration surfaciale du manganèse et des espèces oxydes [Najjar2011, Spinicci2003] qui influencent la réductibilité et l'acido-basicité de la surface.

1.4.1.1. Les manganites de lanthane purs

Bien que l'activité catalytique des manganites de lanthane dans la réaction d'oxydation de méthane soit dépendante aussi bien des propriétés massiques que surfaciales, il est généralement admis que la surface spécifique et sa composition en sites actifs restent déterminantes dans les performances catalytiques de ces matériaux. De ce fait, le contrôle de la composition de ces matériaux est primordial pour une étude systématique de l'un ou de l'autre de ces facteurs. Quelques exemples de catalyseurs manganite de lanthane et certaines de leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Données de littérature concernant la température à laquelle 50% de méthane est converti (T_{50}) sur les manganites de lanthane pures

Réf.	Conditions opératoires	S (m ² /g)	Ea (kJ/mol)	T ₅₀ (°C)
[Zhong1995]	Méthode citrate, (670°C-2h)	20	-	440
[Cimino2003]	Méthode citrate, (800°C- 5h)	22	97,5	509
[Alifanti2003]	Méthode citrate, (800°C- 5h)	9.2	95	527
[Specchia2004]	Méthode combustion ($\varphi=0,9$) Glycine/nitrates= 0,48 Alanine/nitrates= 0,29 Glycérol/nitrates=0,31	20 18 17	- - -	432 456 444

(φ) représente le pouvoir oxydo-réducteur de la solution de précurseurs (nitrates de métaux + combustible) (chapitre II), (S) est la surface spécifique, (Ea) est l'énergie d'activation apparente

On peut constater que les conditions de préparation influent grandement sur l'état de division de ces oxydes donné par la surface spécifique S . Il importe aussi de noter que parfois des résultats différents sont obtenus avec des catalyseurs préparés par le même procédé, ce qui soulève des questions quant à la reproductibilité de certaines méthodes de préparation.

Les performances catalytiques sont souvent données par les courbes de variation de la conversion en fonction de la température. Ces courbes sous forme sigmoïde, présentant le plus souvent une cassure, révèlent que la combustion catalytique du méthane a lieu selon deux mécanismes. Le premier à basse température (<500-600°C) fait intervenir l'oxygène de surface (mécanisme suprafacial). Le second à plus haute température (>600°C) fait intervenir l'oxygène du réseau (mécanisme intrafacial). Les valeurs des énergies d'activation déterminées sont de l'ordre de 100kJ/mol indiquant que quelle que soit l'origine du catalyseur, les sites actifs responsables de la réaction sont les mêmes. La comparaison d'une série de catalyseurs est souvent faite sur la base de la température nécessaire pour atteindre 50% de conversion (T_{50}). On peut constater dans ce cas que même à surface identique les valeurs des T_{50} peuvent être différentes indiquant que la concentration des sites actifs dépend de la méthode de préparation des catalyseurs. De plus, il est important de signaler qu'une différence de T_{50} de l'ordre de 100°C peut être atteinte. Ces résultats militent en faveur de la recherche de méthodes de préparation reproductibles, économiques et de mise en œuvre facile permettant l'obtention de catalyseurs performants type manganite de lanthane.

1.4.1.2. Les manganites de lanthane substituées

En général, l'activité catalytique des oxydes de structure-type pérovskite dans l'oxydation totale du méthane est due principalement au pouvoir oxydo-réducteur du cation B. Bien que le site A soit inactif dans cette réaction, il influence grandement la réductibilité et l'état d'oxydation du métal B. Ces caractéristiques peuvent être contrôlées par la substitution des cations A et/ou B. En examinant le solide LaMnO_3 , il est généralement reporté que l'activité catalytique de ce matériau est améliorée lorsque le lanthane est substitué par un cation de valence inférieure tel qu'un cation alcalinoterreux (Ba^{2+} , Ca^{2+} [Liu2002], Sr^{2+} [Fierro1990, Liu2002, Cui2000]...). D'une manière générale un taux de substitution optimum permet cette amélioration bien que des désaccords persistent sur la valeur de ce taux. Ainsi, Batis et al. [Batis2005] ont étudié l'évolution de l'activité catalytique des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-1$) et ont constaté que celle-ci est maximale pour $x=0,6$, alors que

Isupova et al. [Isupova2008] observent une activité optimale de ces composés pour $x=0,7$. Cette controverse milite encore une fois sur l'influence des conditions de préparation sur la variation de la composition de la surface en sites actifs. La substitution par des cations trivalents dans les manganites de lanthane a été aussi considérée pour l'étude de leurs propriétés catalytiques dans la réaction d'oxydation totale du méthane. Quelques résultats sont regroupés dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Propriétés catalytiques de quelques manganites de lanthane substituées dans l'oxydation totale du méthane

Réf.	Composé	Conditions opératoires	S (m ² /g)	Ea (kJ/mol)	T ₅₀ (°C) ou [km]
[Rosmaninho2010]	LaMn _{1-y} Fe _y O ₃ y=0	Méthode citrate (800°C-6h)	-	- (*)	586
	y=0,27		-	-	585
	y=0,54		-	-	609
	y=0,9		-	-	574
[Cimino2003]	LaMn _{1-y} Al _y O ₃ y=0,2	Méthode citrate (800°C-5h)	33	95,3	480
	y=0,4		26	102	510
	y=0,6		25	104,5	515
	y=0,8		25	109	527
	y=0,95		8	117,5	600
[Stephan2002]	LaMnO ₃	(800°C/-)	-	-	440
	NdMnO ₃		-	-	450
	PrMnO ₃		-	-	490
[Ciambelli2000]	LaMnO ₃	Méthode citrate (800°C-5h)	20	97	503
	SmMnO ₃		19	71	510
	NdMnO ₃		20	81	585
[Marchetti1998]	La _{0,9} Eu _{0,1} MnO ₃	Méthode citrate (740°C-5h)	26,4	-	430
	La _{0,9} Ce _{0,1} MnO ₃	Méthode citrate (750°C-5h)	32	-	445
[Alifanti2003]	La _{0,9} Ce _{0,1} MnO ₃	Méthode citrate (800°C-5h)	22,5	96	[444]
	La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃		32,2	86	[304]
	La _{0,7} Ce _{0,3} MnO ₃		28,6	72	[303]
	La _{0,6} Ce _{0,4} MnO ₃		18,6	74	[270]
	La _{0,9} Ce _{0,1} MnO ₃	Méthode citrate (700°C-5h)	32,3	88	[805]
	La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃		32,6	78	[439]
	La _{0,7} Ce _{0,3} MnO ₃		27,7	94	[363]
	La _{0,6} Ce _{0,4} MnO ₃		33,1	-	[269]

k_m : constante de vitesse spécifique déterminée à 550°C (μmol/(g.bar.s)), (*) n'est pas indiquée.

Les propriétés catalytiques des manganites substituées par des lanthanides n'ont bénéficié que de quelques études. L'absence d'études systématiques en élargissant le domaine de substitution ne permet pas de dégager clairement l'influence de la composition du sous-réseau A et de la nature chimique des cations qui y logent sur les performances catalytiques.

Parmi les divers lanthanides, le cérium est le plus reporté pour substituer le lanthane. La présence de Ce^{4+} est souvent observée dans les structures-type pérovskite [Kaddouri2009]. La différence notable des rayons ioniques entre La^{3+} (1,36Å) et Ce^{4+} (1,14Å) limite l'introduction de ce dernier dans la structure pérovskite et favorise sa ségrégation sous forme de CeO_2 [Alifanti2003]. Cependant, cette hétérogénéité de composition ne milite pas en faveur de l'activité catalytique du solide [Alifanti2003]. D'après les travaux entrepris (tableau I.8), les performances catalytiques des oxydes $La_{1-x}Ce_xMnO_{3+\delta}$ sont moins appréciables que celles du manganite de lanthane pour les taux élevés de cérium ($x \geq 0,2$). L'apparition d'un optimum à $x=0,1$ est associée principalement à l'état de cristallisation élevé du solide.

L'étude des propriétés catalytiques des manganites de lanthane substituées à l'euporium a fait l'objet de rares investigations. Marchetti et al. [Marchetti1998] se sont limités à un faible taux de substitution ($x=0,1$) et ont remarqué que l'introduction de l'euporium dans la structure pérovskite améliore l'activité catalytique du solide en comparaison avec la manganite de lanthane pure. Une observation similaire est notée dans le cas des cobaltites de lanthane substituées à 9,5% avec les ions Eu^{3+} dans le sous réseau A [Leanza2000]. Malheureusement, les études portant sur l'effet de la substitution partielle du lanthane par d'autres cations lanthanides sur l'activité catalytique des oxydes type pérovskite ne sont pas encore évoquées.

Généralement, la substitution totale du La^{3+} (1,36 Å) par un lanthanide de taille plus faible tel que Nd^{3+} (1,27Å), Sm^{3+} (1,24Å), Pr^{3+} (1,32Å) diminue l'activité catalytique de $LnMnO_3$ dans l'oxydation totale du méthane [Ciambelli2000, Stephan2002]. Cependant, la corrélation entre ces propriétés catalytiques et le rayon ionique du lanthanide n'apparaît pas claire. En effet, Ciambelli et al. [Ciambelli2000] ont remarqué une diminution de l'activité catalytique de manganites de terres rares dans l'ordre $LaMnO_3 > SmMnO_3 >> NdMnO_3$. Alors que selon les travaux de Stephan et al. [Stephan2002], les performances catalytiques des solides $LnMnO_3$ augmentent dans le sens $Ln^{3+} : Pr^{3+}(1,32Å) << Nd^{3+}(1,27Å) < La^{3+}(1,36Å)$. Dans la réaction d'oxydation totale du méthanol, Arakawa et al. [Arakawa1980] ont pu corréler la diminution

de l'activité catalytique de LnCoO_3 à la diminution de la taille du cation Ln^{3+} dans le sens $\text{La} > \text{Pr} \approx \text{Nd} > \text{Sm} \approx \text{Eu}$. Une corrélation similaire est aussi observée par Levasseur et al. [Levasseur2008] en suivant cet ordre décroissant de taille $\text{La} > \text{Pr} > \text{Sm} \gg \text{Dy}$. Dans ce cas, l'activité catalytique des oxydes LnMnO_3 dans l'oxydation du méthanol est expliquée par la disponibilité d'espèces oxydes liées à la surface [Levasseur2008]. Contrairement au méthanol, l'oxydation totale du méthane se fait à plus hautes températures et implique la contribution de l'oxygène du réseau. Malheureusement, la disponibilité et la mobilité de ces espèces n'étaient pas prises en compte dans la détermination de l'activité catalytique des oxydes LnMnO_3 . Dans le présent travail, les cations Pr^{3+} (1,32Å) et Eu^{3+} (1,25Å) sont considérés comme substituants dans les solides $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ du fait de la différence notable de leur rayon ionique qui serait susceptible de modifier les propriétés structurales des solides étudiés. La méthode par combustion sera mise à profit pour l'obtention des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$.

Sur un autre plan, les propriétés catalytiques des manganites de lanthane dans la réaction d'oxydation totale du méthane sont aussi sensibles à la nature chimique du cation substituant dans le sous réseau B. De ce fait, une importante substitution du manganèse par le fer par exemple améliore nettement l'activité catalytique en comparaison avec LaMnO_3 [Rosmaninho2010]. Cependant, il serait difficile de déterminer la contribution de la réductibilité du manganèse dans l'activité catalytique de ces solides du fait de la co-présence de deux sites redox (Fe^{n+} et Mn^{n+}) dans le sous réseau B.

A cet égard, la substitution partielle du manganèse par un cation non-transitionnel a été reportée dans le but de considérer uniquement la contribution du manganèse comme site actif. De ce fait, la substitution par les cations Al^{3+} par exemple est une voie d'accès à cette étude. Cimino et al [Cimino2003] ont observé une activité catalytique similaire à celle de LaMnO_3 pour $y=0,4 ; 0,6$ et qu'une concentration plus élevée en aluminium entraîne une diminution de cette activité. Dans la série d'oxydes $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$, le catalyseur le plus actif est obtenu pour un taux d'aluminium de 20% (tableau I.8). Alors qu'en considérant les oxydes $\text{LaFe}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$, la meilleure activité catalytique est observée dans la gamme $0,4 \leq y \leq 0,6$ [Ciambelli2002]. Malheureusement, l'explication de ces comportements catalytiques ainsi que la présence d'un optimum restent encore sujet d'ambiguïté en raison de l'absence d'une analyse détaillée de l'état de surface (état d'oxydation et concentration surfaciques du site actif) et d'une étude

quantitative et qualitative de l'activité des espèces oxygènes intervenant dans la réaction d'oxydation du méthane.

I.4.2. Mobilité de l'oxygène et réductibilité du manganèse :

Le mécanisme de la catalyse d'oxydation totale du méthane peut être décrit suivant un cycle de réactions d'oxydoréduction qui se fait essentiellement selon deux mécanismes [Seiyama1992, Mars1954, Yamazoe1990]:

- (i) Un mécanisme suprafacial qui se manifeste à basse température (<600°C) et au cours duquel la surface est d'abord réduite par consommation d'oxygènes actifs adsorbés. Dans ce mécanisme la formation de Mn^{4+} est le facteur cinétiquement limitant. L'oxydation du méthane est limitée aux sites actifs se trouvant à la surface externe du solide
- (ii) Un mécanisme intrafacial ayant lieu à hautes températures (>600°C). Dans ce cas, les réactions d'oxydation et de réduction font intervenir l'oxygène transporté par les treillis du réseau au site de réduction. Dans ce mécanisme la mobilité de l'oxygène, s'avère un facteur déterminant pour le déroulement des réactions d'oxydoréduction. Par conséquent, le cation manganèse peut être actif au cours de ce cycle catalytique s'il peut fluctuer entre deux états d'oxydation.

De ce fait, il apparaît important de déterminer les quantités d'oxygène actif et de manganèse réductible en fonction de la température. La désorption et la réduction à température programmée (TPD et TPR) permettent d'accéder à ces informations. L'analyse de la littérature révèle en effet que ces deux techniques ont été largement mises à profit pour enregistrer les profils thermiques des manganites purs et dopés.

I.4.2.1. Manganites de terre rares pures :

En étudiant le profil de la désorption à température programmée des oxydes $LnMnO_3$ (Ln : La, Y, Pr, Sm, Dy), Levasseur et al et Fino et al [Levasseur2008, Fino2003] reportent l'existence de deux espèces oxygène à deux températures différentes. Ces dernières dépendent fortement de la composition du solide.

La première espèce, dénommée oxygène- α , est active à basse température (300-600°C). Elle est formée par de l'oxygène adsorbé à la surface (espèce α_1 -O₂) et de l'oxygène présent dans les premières couches (espèce α_2 -O₂) [Levasseur2008]. Les quantités des différentes espèces d'oxygène dépendent du rayon ionique du cation lanthanide. Pour les espèces du type α -O₂, leur quantité diminue en passant de La à Dy. Cette variation est due beaucoup plus à la variété α_2 -O₂ que celle de α_1 -O₂. La quantité de cette dernière, ramenée à l'unité de surface, est pratiquement indépendante de la nature du cation Ln indiquant que cette espèce est présente à la surface de l'oxyde. L'espèce α_2 -O₂ semble être liée à la présence de manganèse tétravalent dans les premières couches. Une augmentation de la quantité désorbée lorsque la concentration de Mn⁴⁺ augmente est observée ce qui laisse suggérer que la quantité de cette espèce est liée à la quantité d'oxygène sur-stœchiométrique.

La deuxième espèce, dénommée oxygène- β , est active à plus haute température (maximum de désorption vers 800°C). Elle correspond aux espèces oxygène du réseau. La désorption de telles espèces est souvent considérée comme un indicateur de la mobilité de l'oxygène à travers le réseau. Fino et al. [Fino2003] et Niu et al. [Niu2007] ont reporté que la quantité de β -O₂ est liée à la valence de Mn et qu'elle correspond à la réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺. Levasseur et al. [Levasseur2008] quant à eux relie la quantité de cette espèce à la densité de l'oxyde Ln₂O₃ qui permet, selon ces auteurs, de tenir compte à la fois des interactions structurales et électroniques entre Ln³⁺ et O²⁻.

La valence et la réductibilité du manganèse, qui dépendent de la force de liaison Mn-O, sont considérées comme des facteurs importants pour comparer l'activité catalytique des solides étudiés. En général, pour les manganites de lanthane, la réduction du manganèse se fait essentiellement en deux étapes :

- La réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ se manifestant à basse température (entre 300 et 600°C) [Levasseur2008, Niu2007, Cimino2003, Ciambelli2000].
- La réduction de Mn³⁺ en Mn²⁺ ayant lieu à plus haute température (>600°C) [Levasseur2008, Patcas2000, Cimino2003]

Les étapes et la température de réduction du manganèse ainsi que la quantité de dihydrogène consommé dépendent de la composition des solides LnMnO₃. Il semble que la réductibilité du manganèse dans ces matériaux est fortement liée à son environnement chimique aussi bien à la surface que dans la masse. Le profil de la thermo-réduction des

solides LnMnO_3 (Ln : Y, Pr, Sm et Dy), est similaire à celui observé pour LaMnO_3 (deux étapes de réduction du manganèse à basse et à haute température). L'effet du cation lanthanide se manifeste au niveau des quantités de H_2 consommé à basse température qui diminue en passant de La à Dy [Levasseur2008]. Malgré les différences observées lors de la réduction de ces solides, la question de la relation entre la réductibilité et la nature chimique du cation Ln demeure posée.

1.4.2.2. Les manganites de lanthane substituées

La réductibilité du manganèse et la mobilité de l'oxygène dans les manganites de lanthane sont aussi influencées par la substitution partielle dans les sous réseau A et/ou B.

Par exemple, l'effet de la substitution partielle du lanthane par des cations divalents tels que Sr^{2+} sur la quantité des espèces oxydes désorbées, a été reporté [Ponce2000]. Du fait que ce type de substitution entraîne la formation de vacances anioniques, un taux de substitution optimum de 0,4 a pour effet une augmentation de la quantité d'oxygène α et une diminution de celle d'oxygène β .

En considérant les lanthanides comme dopant, les travaux entrepris [Levasseur2008] se sont limités à l'étude de la réductibilité du manganèse dans les solides LnMnO_3 . Par contre l'évolution de cette réductibilité en fonction du taux de substitution du lanthanide dans les solides $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ n'est pas encore proposée. Ceci fera l'objet de notre étude, en considérant le praséodyme et l'euporium comme dopant, du fait de l'importance de ce paramètre dans la compréhension du comportement catalytique des solides concernés.

La substitution partielle des manganites de lanthane par des cations à valence fixe tels que Al^{3+} a fait l'objet d'investigation. Ainsi, cette substitution permet d'améliorer la réductibilité de Mn^{4+} (par abaissement de la température de la réduction de ce cation) et retarde la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} [Cimino2003]. Cependant, une étude quantitative et qualitative d'espèces oxygènes désorbés en fonction du taux de substitution d'aluminium n'est pas encore évoquée.

1.4.3. Composition de la surface des manganites de lanthane

L'identification des espèces présentes à la surface des manganites de lanthane pures et substituées ainsi que leurs concentrations respectives est une étape importante pour la corrélation de l'activité catalytique à la nature des sites actifs potentiels. Elle est d'autant plus

importante qu'aussi bien les espèces que leur concentration sont fortement dépendantes de la composition du solide et des conditions de préparation utilisées. Pour cela, la technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) peut être mise à contribution pour l'étude des surfaces des manganites pures et substituées.

Ces études se sont intéressées principalement à la détermination des rapports atomiques, des degrés d'oxydation du manganèse et de la nature de l'oxygène présent dans les premières couches de la surface. Les données de la littérature révèlent que les résultats concernant les concentrations de La et de Mn (analyse des régions spectrales La3d et Mn2p) donnés souvent sous forme de rapport atomique La/Mn font l'objet d'un consensus dans le sens que la surface est systématiquement enrichie en lanthane ($La/Mn > 1$) [Hammami2009a, Lee1999, Arendt2008, Zhang2002]. En revanche, les valeurs de ces rapports varient beaucoup ce qui laisse suggérer que la composition de la surface est fortement influencée par les conditions d'obtention du solide [Hammami2009a]. Aucune explication n'est, cependant, proposée pour les raisons de l'enrichissement en La de la surface des manganites de lanthane.

L'analyse qualitative des espèces oxygène surfaciales à partir du spectre O1s montre que les résultats s'accordent sur l'existence d'au moins trois espèces oxygénées du type CO_3^{2-}/OH^- ; O_2^{2-}/O^- et O^{2-} caractérisées par des énergies de liaison différentes situées dans la région 528-533eV [Roberts1989, Gunasekaran1994, Tabata1998]. Les attributions sont souvent corroborées par les données de la région spectrale C1s.

L'obtention d'informations concernant les degrés d'oxydation du manganèse sur la base de l'analyse de la région Mn2p pose, en revanche, beaucoup de problèmes et généralement les résultats obtenus ne sont pas concluants. Ceci provient de la proximité des énergies de liaison de Mn2p pour les trois degrés d'oxydation du manganèse. Il est possible de contourner cette difficulté en analysant la région spectrale Mn3s qui montre un dédoublement du pic si le manganèse se trouve dans deux états d'oxydation. En effet, il est bien connu que le niveau 3s des métaux de transition de configuration électronique ($3d^n$) présente un dédoublement dû à l'interaction entre les trous du niveau 3s créé lors de la photoémission des électrons et les électrons du niveau 3d [Brabers1983]. La comparaison de l'écart entre les deux pics avec ceux observés pour les oxydes simples MnO, Mn_2O_3 et MnO_2 [Brabers1983, Allen1989] permet de remonter à la concentration des espèces dans les divers états d'oxydation. L'utilisation de cette méthode demeure, paradoxalement, limitée dans la littérature. Sa mise en œuvre permet d'étudier l'évolution du rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} en fonction des conditions

d'obtention du solide et des substitutions des cations La et Mn. Les tentatives entreprises dans ce sens ne sont pas nombreuses notamment pour les oxydes substitués [Saitoh1995, Decrose1999, Kuwata1998] et laissent par conséquent le champ d'exploration ouvert.

Conclusion

Les manganites de lanthane continuent à faire l'objet d'études systématiques aussi bien pour leurs propriétés structurales que surfaciales. Leur intérêt se manifeste notamment dans la possibilité de leur obtention par des procédés de préparation simple et économique tels que la méthode de combustion et dans la grande diversité des cations dopants dans la structure pérovskite. Dans ce travail, un intérêt particulier sera porté à la synthèse par combustion des manganites de lanthane substituées par les cations Pr^{3+} et Eu^{3+} dans le sous-réseau A et par l'aluminium dans le sous-réseau B. Bien que l'utilisation de ces substituants influence grandement les propriétés structurales du manganite de lanthane, la valence et la réductibilité du manganèse, ces matériaux ont été rarement utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène et en particulier dans la réaction d'oxydation du méthane. De plus, les insuffisances d'études sur les propriétés de la surface et de l'activité des espèces oxygènes rendent difficile la compréhension de l'effet de la substitution par les cations sus-indiqués sur les performances catalytiques des manganites de lanthane dopées. De ce fait, il serait intéressant de mener une étude systématique impliquant les propriétés massiques et surfaciques dans l'explication du comportement catalytique de ces solides.

Chapitre II

*Techniques de caractérisation des
solides*

Introduction

Ce chapitre présente le protocole expérimental utilisé pour la préparation des manganites de lanthane pures et substituées par les cations Eu^{3+} ou Pr^{3+} dans le sous réseau de La et par Al^{3+} dans le sous réseau de Mn. Une étude empirique des propriétés thermodynamiques de la de la synthèse par combustion de ces solides est présentée. Sans oublier les diverses techniques ayant servi à la caractérisation de ces matériaux du point de vue structural, textural et surfacial. Pour cela, nous avons fait appel aux techniques suivantes : la diffraction des rayons X à température ambiante et à hautes températures (DRX et DRXHT), la volumétrie pour la mesure des surfaces spécifiques, la thermodesorption programmée (TPD), la thermoréduction programmée (TPR), le dosage iodométrique, la microscopie électronique à balayage (MEB) , la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour l'étude de la surface de ces matériaux et le test catalytique de la réaction d'oxydation totale du méthane.

II. 1. Préparation des échantillons

II.1.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la préparation des manganites de lanthane sont récapitulés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Provenance et pureté des réactifs utilisés

Réactifs	Formule	Pureté (%)	Provenance
Nitrate de Lanthane hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Fluka
Solution aqueuse de nitrate de manganèse (II) (50%)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	-	Fisher Scientific Company
Nitrate d'Aluminium nonahydrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99	Fluka
Nitrate de Praséodyme hexahydrate	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99	Alfa Aesar
Nitrate d'Europium hexahydrate	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Alfa Aesar
Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	98,5	Fluka

II.1.2. Vérification des degrés d'hydratation des précurseurs

Vu l'importance du contrôle de la composition massique des oxydes type pérovskite sur les propriétés finales de ces matériaux (chapitre I), une vérification préalable des formules des précurseurs et notamment de leur degré d'hydratation s'impose.

Pour le nitrate de lanthane, le nitrate d'aluminium, le nitrate de praséodyme et le nitrate d'euprimum, nous avons eu recours à l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD-ATG). A partir de la perte de masse de l'eau d'hydratation (eau libre et eau de structure), il est possible de déterminer les degrés d'hydratation x_1 , x_2 , x_3 , et x_4 dans $\text{La}(\text{NO}_3)_{3,x_1}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3,x_2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_{3,x_3}\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Eu}(\text{NO}_3)_{3,x_4}\text{H}_2\text{O}$. Les valeurs obtenues à partir des thermogrammes sont de (24,5% ; 43% ; 25% ; 24%), correspondant respectivement aux degrés d'hydratation $x_1=5,9$, $x_2=9,1$, $x_3=6,0$ et $x_4=6,0$. Elles sont proches de ceux indiqués par le fabricant (Tableau II.1)

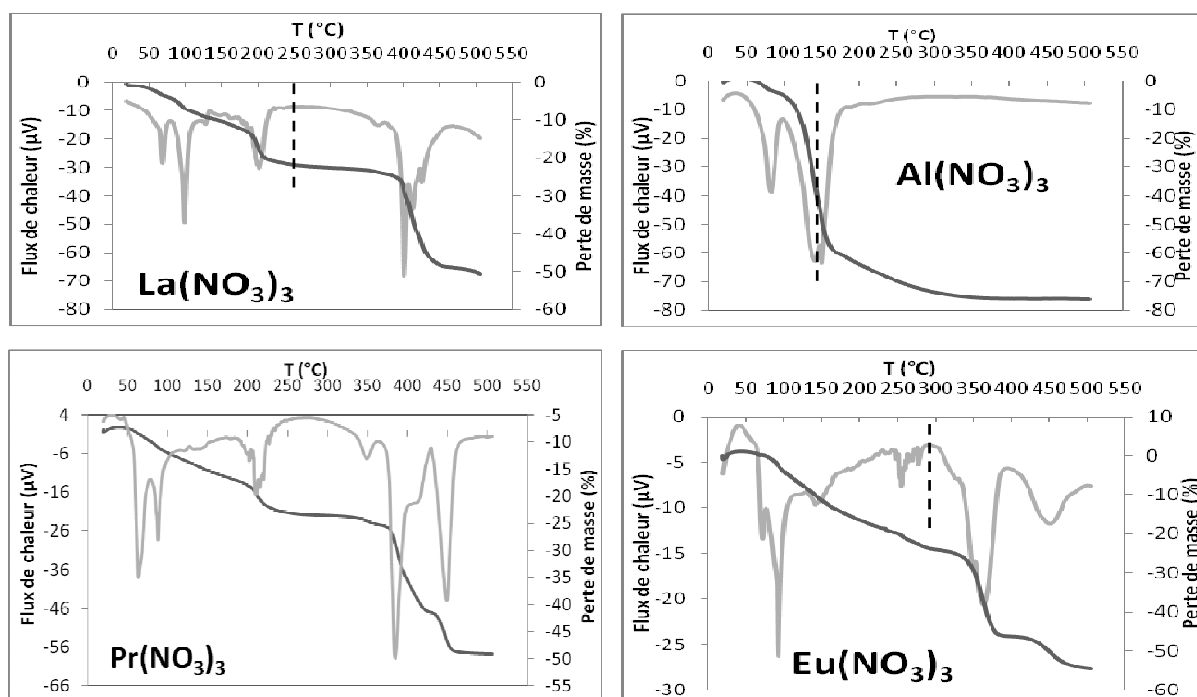
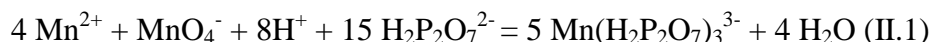


Fig. II.1. Thermogrammes (ATD/ATG) du nitrate de lanthane, nitrate d'aluminium, nitrate de praséodyme et nitrate d'euprimum : sous argon, 5°C/min

Pour la solution de nitrate de manganèse (II) (50%), la concentration des ions Mn^{2+} est vérifiée par un dosage potentiométrique [Vogel1961].

La méthode est basée sur le titrage des ions Mn^{2+} par les ions permanganate en présence d'une solution de pyrophosphate selon l'équation :

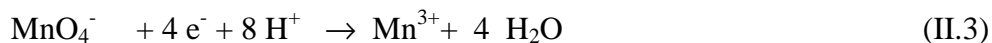


25mL d'une solution de nitrate de manganèse (0,058 mol/L) sont préparés à partir de la dilution de la solution mère. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution saturée de pyrophosphate de sodium fraîchement préparée (18g de $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$ dans 150 mL d'eau) et dont le pH est ajusté par l'acide sulfurique entre 7 et 7,5. Cette étape permet la formation du complexe $[Mn(H_2P_2O_7)_2]^{2-}$ selon l'équation suivante :



Le pH de cette solution est ajusté à $6,5 \pm 0,1$. L'étape suivante consiste à réaliser le titrage potentiométrique par une solution de permanganate de potassium (0,02 mol/L), préalablement étalonnée par l'oxyde d'arsenic [Vogel1961] et ce en utilisant une électrode de platine (électrode de travail) et une électrode de sulfate de mercure (électrode de référence). Les équations d'oxydoréduction relatives à ce dosage sont les suivantes :

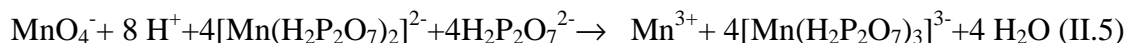
- Réduction de Mn^{VII} en Mn^{III} selon l'équation suivante :



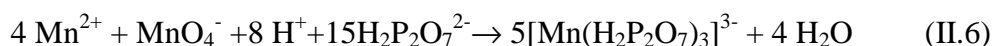
- L'oxydation de Mn^{II} en Mn^{III} selon l'équation suivante :



- La sommation des équations (II.3) et (II.4) conduit à l'équation (II.5):



La sommation de l'équation (II.2) et (II.5) permet d'obtenir l'équation globale du dosage des ions Mn^{2+} par les ions permanganate. Cette équation est représentée ci-dessous :



La courbe d'étalonnage $E \text{ (mV)} = f(V_{\text{permanganate}})$ (Figure II.2) permet de déterminer le volume à l'équivalence (16,5 mL) correspondant à un potentiel de 470 mV/ECS.

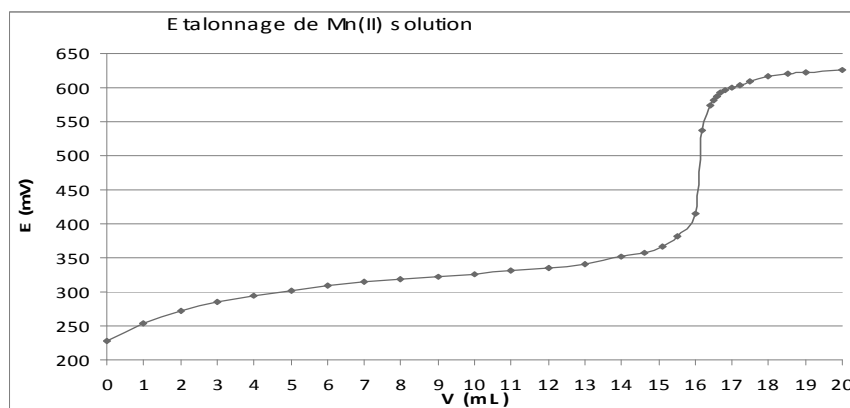


Fig. II.2. : Courbe $E=f(V_{\text{permanganate}})$ de la solution de nitrate de manganèse (50%)

En considérant l'équation du dosage et le point d'équivalence, il est possible de déterminer le nombre de moles d'ions Mn^{2+} et par suite la concentration de la solution mère de nitrate de manganèse qui est de $4,45\text{mol.L}^{-1}$.

II.1.3. Protocole expérimental

Deux séries de manganites de lanthane pures et substituées ont été synthétisées par combustion:

- *Série 1 : Manganites de lanthane pures*

Des quantités de nitrates de lanthane et de manganèse sont mises en solution dans le minimum d'eau distillée de sorte que le rapport atomique des cations La/Mn soit égal à l'unité. Dans un premier temps, une quantité calculée de gélifiant (glycine) est ajoutée sous agitation à la solution de précurseurs de sorte que le rapport glycine/nitrate varie de 0,32 à 0,8 (Tableau II.2). La solution résultante est mise dans un creuset en porcelaine que l'on introduit dans un four à moufle (Nabertherm) préchauffé à 700°C . Au cours de cette étape, le mélange réactionnel se déshydrate pour former un gel dont l'augmentation progressive du volume est suivie d'une réaction exothermique très rapide (quelques secondes) accompagnée, parfois, de l'apparition d'une flamme (Figure II.3).

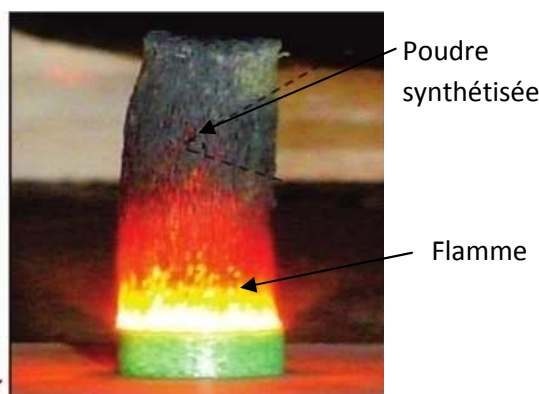


Figure II.3. Système réactionnel en combustion [Marinsek2008]

Les échantillons obtenus sous forme de poudres noires seront désignés, dans la suite, par LMr, où r désigne le rapport glycine/nitrate.

Afin de cerner l'effet de l'ajout de la glycine à la solution des précurseurs, un échantillon de manganite de lanthane est obtenu directement par décomposition thermique d'une solution de nitrate de lanthane et de nitrate de manganèse à 450°C pendant 1h suivie d'une calcination sous air à 700°C pendant 24h. L'échantillon sera désigné, dans la suite, par LM_{nit}.

- Série 2 : Manganites de lanthane substituées $LaMn_{1-y}Al_yO_{3+\delta}$ et $La_{1-x}Ln_xMnO_{3+\delta}$ (Ln : Pr ou Eu ; $0 \leq x, y \leq 1$)

Des quantités de nitrates de lanthane et de manganèse sont mélangées avec des quantités de nitrates de praséodyme ou d'euporium ou d'aluminium de sorte que le rapport atomique (La+Ln)/(Mn+Al) soit égal à 1 et que les taux de substitutions x et y varient entre 0 et 1. Les précurseurs métalliques sont dissous dans le minimum d'eau distillée. Une quantité de glycine est ensuite ajoutée avec un rapport stœchiométrique glycine/nitrates (cf. §II.3.1). La solution de précurseurs ainsi obtenue est mise dans un creuset en porcelaine puis placée dans un four à moufle (Nabertherm) préchauffé à 700°C. Les solides $La_{1-x}Ln_xMnO_{3+\delta}$ et $LaMn_{1-y}Al_yO_{3+\delta}$ obtenus par combustion (d'une durée totale de quelques minutes) sont désignés respectivement par la nomenclature LLnMx et LMAy.

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des deux séries de solides est résumé dans la figure II.4 :

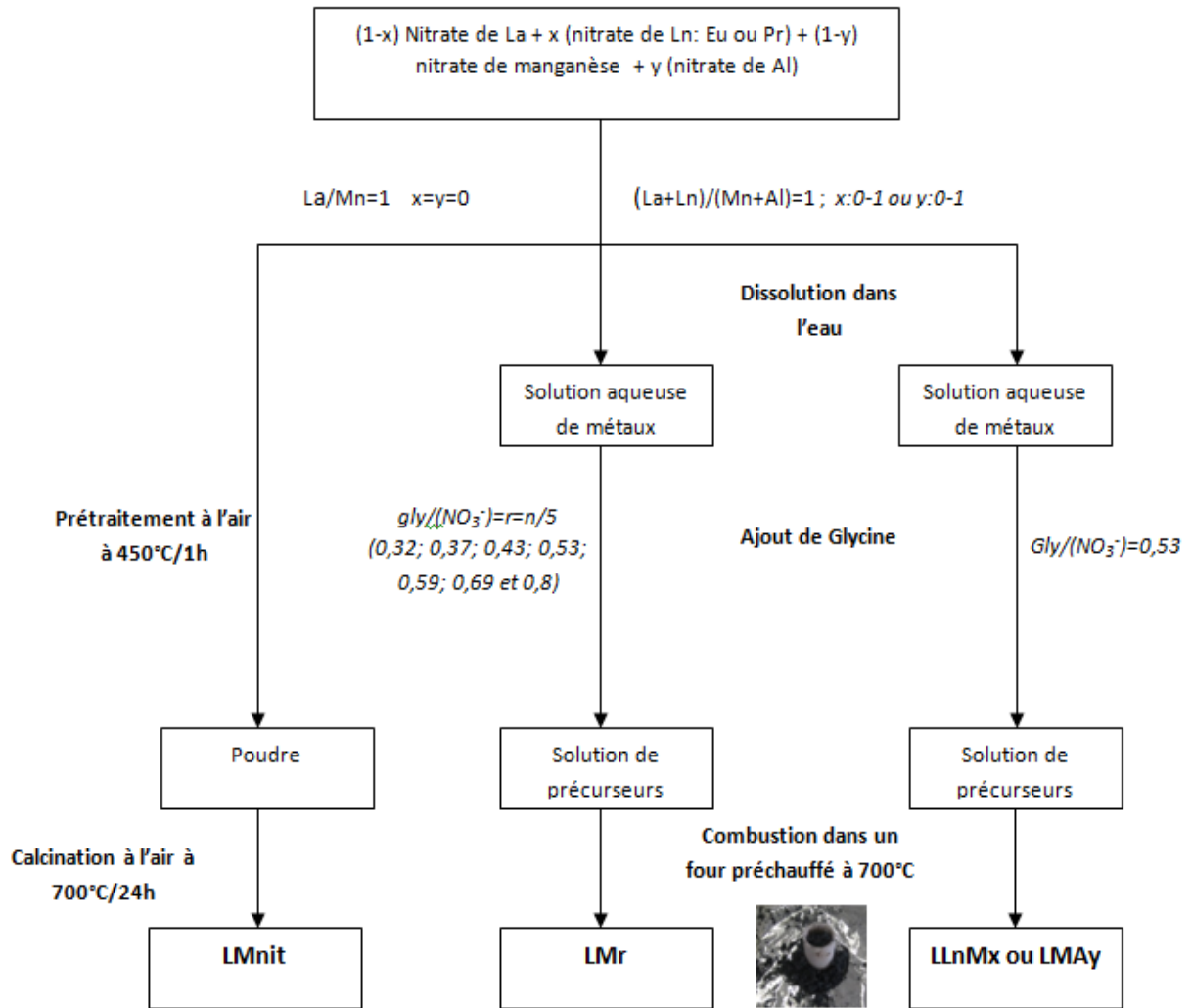


Figure II.4. Protocole de préparation des solides LMnit, LMr, LLnMx et LMAY

II.2. Etude thermodynamique de la synthèse par combustion des manganites de lanthane pures et substituées

II.2.1. Les manganites de lanthane pures

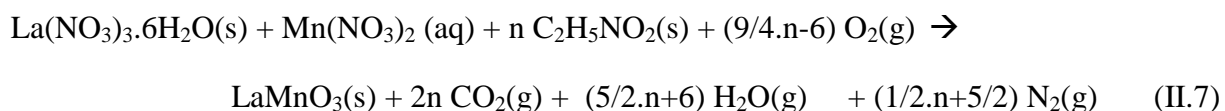
Le procédé de préparation précédemment décrit met en jeu une réaction d'oxydoréduction dans laquelle les ions nitrates sont l'oxydant et les groupements organiques sont le combustible ou réducteur.

Plusieurs paramètres de préparation influencent le mécanisme de la réaction de combustion. Parmi les plus importants on cite la nature chimique du combustible et le rapport combustible/nitrates. Plusieurs molécules organiques ont été utilisées comme combustible pour la synthèse par combustion des manganites de lanthane, telles que l'acide citrique

[Najjar2010], l'urée [Civera2003], le glycérol, l'alanine [Specchia2004], l'acide stéarique [Wei2010], la glycine [Specchia2004, Najjar2010] ... Cette dernière substance est la plus utilisée dans le procédé de synthèse par combustion.

En effet, la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), connue pour son faible coût de revient, joue un double rôle dans ce procédé. D'une part, à cause de son caractère zwitterion : amine d'un côté et acide carboxylique de l'autre côté, la glycine peut complexer une large gamme de cations de différentes tailles [Chick1990, Toniolo2005], ce qui assure une bonne homogénéité de la composition aussi bien dans la solution de précurseurs que dans le produit final. D'autre part, la glycine agit comme combustible dans la réaction de combustion dans laquelle les nitrates sont le comburant.

En supposant que la réaction de combustion est complète, le processus d'obtention de LaMnO_3 avec différents rapports glycine/nitrates par la méthode de combustion peut être donné par la réaction formelle d'oxydo-réduction selon l'équation II.7.

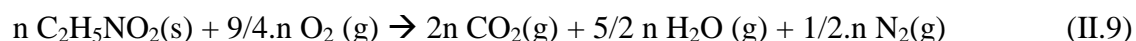


Cette équation résulte de la somme de deux équations :

- Décomposition des nitrates de métaux (endothermique)



- Combustion de la glycine (exothermique)



L'étude thermodynamique de cette réaction a été développée en considérant les concepts de la chimie des propulseurs [Jain1981]. Les produits de la réaction considérés les plus stables sont CO_2 , H_2O et N_2 comparativement à d'autres produits théoriquement acceptables tels que les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone... Jain et al. [Jain1981] ont introduit une méthode simple de détermination quantitative du caractère oxydo-réducteur du mélange réactionnel de départ, noté (ϕ). Afin de déterminer le rapport oxydant/réducteur pour que l'énergie libérée par la réaction soit la plus élevée possible, les valences des éléments chimiques intervenant dans la réaction, sont utilisées [Jain1981]. Ainsi, les éléments C et H sont considérés comme les éléments réducteurs avec respectivement les valences +4 et +1.

L'élément oxygène est considéré comme un oxydant avec une valence -2. La valence de l'azote est considérée nulle. L'utilisation de ces concepts pour la synthèse d'oxydes métalliques suppose que les métaux sont des agents réducteurs. Ainsi, la valence du lanthane et du manganèse sont considérées égales à +3.

Sur la base de ces données, il est possible de calculer le coefficient φ comme étant le rapport entre la valence totale du réducteur (combustible) et la valence totale de l'oxydant (nitrates).

$$\varphi = \frac{n.(2.[+4_{(C)}] + 5.[+1_{(H)}] + 1.[0_{(N)}] + 2.[-2_{(O)}])}{w.(1.[+3_{(La)}] + 3.([0_{(N)}] + 3[-2_{(O)}])) + z.(1.[+3_{(Mn)}] + 2.([0_{(N)}] + 3.[-2_{(O)}]))} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

n , z et w sont respectivement le nombre de moles de glycine, le nombre de mole de nitrate de manganèse et le nombre de mole de nitrate de lanthane. Les nombres entre crochets désignent les valences des éléments sus-indiqués.

Il importe de signaler que ce calcul est basé sur des équations de réactions théoriques qui ne tiennent pas compte des phénomènes secondaires tels que l'hydrolyse des agents gélifiants, leur décomposition thermique ainsi que la décomposition des nitrates.

En se basant sur les équations (II.7) et (II.10), différents rapports glycine/nitrate, r , sont utilisés pour la synthèse des manganites de lanthane. Leur valeur ainsi que les quantités de CO_2 et de gaz dégagés, g sont portées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Pouvoir oxydoréducteur et quantités de gaz émis lors de la synthèse par combustion de LaMnO_3 avec différents rapports glycine/nitrates.

	Mélanges déficitaires en glycine			Mélange stœchiométrique	Mélanges riches en glycine		
	0,6	0,7	0,8		1,1	1,3	1,5
φ	0,6	0,7	0,8	1	1,1	1,3	1,5
$n/5=r$	0,32 (-39,6%)	0,37 (-30,1%)	0,43 (-18,9%)	0,53	0,59 (+11,3%)	0,69 (+30,2%)	0,80 (+50,9%)
$g^{(*)}$	18,9	19,6	20,6	21,8	23,1	25,9	28,5
CO_2	3,2	3,7	4,3	5,3	5,9	6,9	8

(*) Nombre de moles total de gaz dégagés par mole de perovskite.

Les limites des coefficients φ ($0,6 \leq \varphi \leq 1,5$) et des rapports glycine/nitrates ($0,32 \leq r \leq 0,8$) déduits, ont été choisies de telle sorte que la combustion du mélange réactionnel

soit assurée [Specchia2004]. Selon les valeurs de ϕ et du rapport glycine/nitrates, trois domaines sont définis : les mélanges déficitaires en glycine ($\phi < 1$ et $r < 0,53$), le mélange stœchiométrique ($\phi = 1$ et $r = 0,53$) et les mélanges riches en glycine ($\phi > 1$ et $r > 0,53$).

On peut remarquer d'après l'équation II.7 et le tableau II.2 que la contribution de l'oxygène atmosphérique dans la réaction de combustion dépend du rapport glycine/nitrates. Ainsi, lorsque la quantité d'oxygène dans les espèces oxydantes (nitrates) est en excès par rapport à celle nécessaire pour la combustion complète de la glycine ($r < 0,53$ et $\phi < 1$), une partie de l'oxygène, sous forme de nitrate, ne réagit pas ($9/4n-6 < 0$). Par contre, si les nitrates sont en défaut par rapport à la glycine ($\phi > 1$ et $r > 0,53$), l'oxygène atmosphérique est consommé pour assurer la combustion complète de la glycine ($9/4n-6 > 0$). Quant au mélange stœchiométrique ($\phi = 1$ et $r = 0,53$), l'oxygène sous forme de nitrate assure la combustion totale de la glycine ($9/4n-6 = 0$).

Il a été reporté [Toniole2005] que les propriétés texturales du solide obtenu par la méthode de combustion (surface spécifique, taille des cristallites, taille des particules, agglomération des grains, morphologie des grains...) sont gouvernées par l'enthalpie combustion ($\Delta_c H^\circ$) ou la température de flamme (T_f) et par la quantité de gaz émis au cours de la réaction de combustion. Ces paramètres sont fortement dépendants de la quantité de glycine dans le mélange de précurseurs et donc du rapport glycine/nitrate.

La détermination de $\Delta_c H^\circ$ et de T_f se base sur les données de la littérature pour les différents réactifs et produits [Perry1975, Dean1979]. Les valeurs sont portées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 Caractéristiques thermodynamiques des différents réactifs et produits

Composé ^(a)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Mn(NO ₃) ₂ (c)	-573,5	-
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O(sol)[*]	-3094,04	-
Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O(sol)[*]	-3076,9	-
Eu(NO ₃) ₃ .6H ₂ O(sol)[*]	-3061,4	-
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O(c)	-3584,3	-
C ₂ H ₅ NO ₂ (c)	-528,5	-
LaMnO ₃ (c)	-1425,8 [**]	104,1 [**]
O ₂ (g)	0	24,7+0,01534T ^d
N ₂ (g)	0	27,2 + 0,00418T ^d
CO ₂ (g)	-393,1	43,2+ 0,01145T ^d
H ₂ O(g)	-241,6	30,1 + 0,01505T ^d

^(a) cristallisé (c); gaz (g), solution (sol), ^(b) Enthalpie standard de formation

^(c) Capacité calorifique, ^(d) Température absolue

[*] [Koroleva1971], [**] [Isopova2002]

L'enthalpie de combustion ($\Delta_c H^\circ$) peut être exprimée par l'équation :

$$\Delta_c H^\circ = \left(\sum n \Delta_f H^\circ \right)_{\text{produits}} - \left(\sum n \Delta_f H^\circ \right)_{\text{réactifs}} \quad (\text{II.11})$$

Et

$$Q = -\Delta_c H^\circ = \int_{298}^{T_f} \left(\sum n C_p \right)_{\text{produits}} dT, \quad (\text{II.12.1}), \text{ en négligeant la variation de la température on}$$

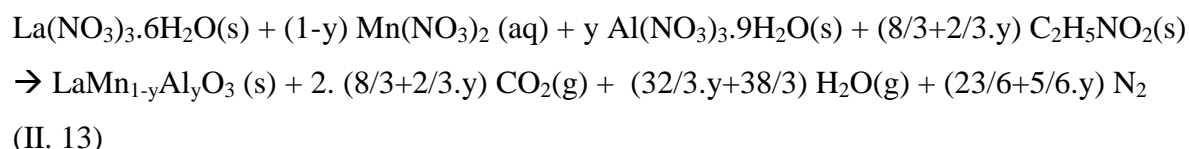
$$\text{obtient } T_f = \frac{-\Delta_c H^\circ}{\sum n C_p (\text{produits})} + 298 \quad (\text{II.12.2})$$

Avec Q, la chaleur absorbée par les produits dans les conditions adiabatiques.

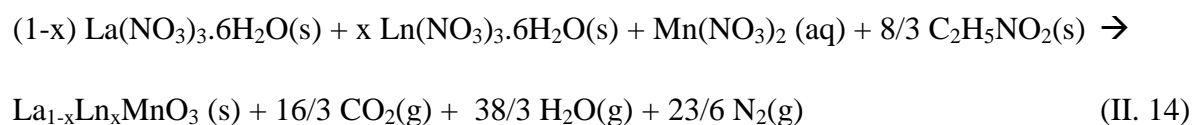
II.2.2. Les manganites de lanthane substituées

Dans le cas de la synthèse par combustion des manganites de lanthane substituées, seul le rapport glycine/nitrates stœchiométrique ($\varphi=1$) est considéré.

En supposant que la réaction de combustion est complète, le schéma réactionnel de la synthèse des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ peut être représenté par l'équation:



Pour la synthèse des solides $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} : \text{Pr}$ ou Eu , $x=0-1$), l'équation de la réaction de combustion dans les conditions stœchiométriques glycine/nitrate peut être représentée par l'équation suivante :



Dans le cas des oxydes $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$, on peut remarquer que la quantité de glycine ajoutée $(8/3+2/3.y)$ est dépendante du taux de substitution y. En faisant varier ce dernier de 0 à 1, le rapport stœchiométrique glycine/nitrate dépend de y, tel que $r = (8/3+2/3.y)/(5+y)$ et il varie légèrement de 0,53 à 0,56. Tandis que dans le cas de la substitution du lanthane par le praséodyme ou l'euporium, le rapport stœchiométrique glycine/nitrate est égal à 0,53 quel que soit le taux de substitution x.

Pour déterminer l'enthalpie de la réaction de combustion, exprimée par l'équation (II.11), pour ces deux séries de manganites de lanthane substituées, il est indispensable de connaître l'enthalpie de formation des différents réactifs et produits.

Du fait de la rareté d'informations sur les propriétés thermodynamiques des oxydes mixtes, il est possible d'utiliser des méthodes empiriques pour estimer l'enthalpie de formation de ces composés. Celle-ci fut déterminée en se basant soit sur les éléments simples ($\Delta_f H^\circ$) [Aronson1982, Pauling1960], soit sur les oxydes simples correspondant à la composition de l'oxyde mixte de formule ABO_3 ($\Delta_{ox} H^\circ$) [Moiseev1995, Spencer1998].

La méthode la plus simple et la plus générale est celle proposée par Aronson [Aronson1982] qui se base sur la différence entre l'électronégativité de Pauling des différents éléments, Ainsi, pour un composé de formule $A_a B_b C_c O_z$ par exemple:

$$\Delta_f H^\circ = -96,5 \cdot z \cdot (\chi' - \chi_O)^2 \quad \text{en kJ/mol} \quad (\text{II.15})$$

Où χ_O : électronégativité de l'oxygène (considérée de 3,44) et χ' est la moyenne géométrique pondérée des pseudo-électronégativités des différents éléments notées χ'_M

$$\text{D'où} \quad \chi'_M = \chi_O - \sqrt{\frac{-\Delta_f H^\circ(M_2O_3)}{3 \times 96,5}} \quad (\text{II.16});$$

M est l'élément constituant l'oxyde mixte, soit A, B, ou C

$$\text{Par suite : } \chi' = (\chi'_A{}^a \cdot \chi'_B{}^b \cdot \chi'_C{}^c)^{\frac{1}{a+b+c}} \quad (\text{II.17})$$

Dans le cas des solides $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln : Pr ou Eu, $x=0-1$) et $LaMn_{1-y}Al_yO_3$, les valeurs des enthalpies de formation ($\Delta_f H^\circ$) des oxydes simples correspondants [Cordfunke2001] ainsi que les pseudo-électronégativités des différents éléments (χ'_M) comparées à l'électronégativité de Pauling (χ_M) [Allred1961], sont reportées dans le tableau II.4:

Tableau II.4. Enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) des oxydes M_2O_3 , pseudo-électronégativité et électronégativité de Pauling des éléments M.

Élément (M)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	χ'_M	χ_M
La	-1791,6	0,952	1,10
Pr	-1809,9	0,94	1,13
Eu	-1662,5	1,044	1,185*
Al	-1675,7	1,03	1,61
Mn	-962,3	1,617	1,55

* estimée par la moyenne arithmétique des électronégativités des éléments adjacents (Sm et Gd)

Les enthalpies de formation déterminées pour les solides $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ et $LaMn_{1-y}Al_yO_3$ sont données dans le tableau II.5

Tableau II.5. Enthalpies standards de formation (en kJ/mol) des oxydes mixtes $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ et $LaMn_{1-y}Al_yO_3$

x ou y	$LaMn_{1-y}Al_yO_3$	$La_{1-x}Eu_xMnO_3$	$La_{1-x}Pr_xMnO_3$
0	-1403,7	-1403,7	-1403,7
0,1	-1438,8		
0,2	-1473,5	-1389,7	-1405,7
0,3	-1507,8		
0,4	-1541,8	-1375,6	-1407,7
0,5	-1575,4		
0,6	-1608,6	-1361,6	-1409,7
0,7	-1641,4		
0,8	-1673,8	-1347,4	-1411,7
0,9	-1705,8		
1	-1737,4	-1333,3	-1413,7

Les propriétés thermodynamiques déterminées pour les manganites de lanthane obtenus avec différents rapports glycine/nitrates ainsi que pour les solides $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln : Pr ou Eu) et $LaMn_{1-y}Al_yO_3$ (x=y=0-1) seront mises à profit dans le chapitre IV pour expliquer les propriétés structurales et texturales de ces matériaux.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Diffraction des rayons X

Les solides obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X pour déterminer la nature des phases présentes cristallisées.

Principe :

D'une manière générale, on peut décrire la diffraction comme un phénomène de diffusion élastique. Le faisceau de rayons X diffracté peut être défini comme un faisceau constitué d'un grand nombre de photons diffusés qui s'additionnent les uns aux autres (interférences constructives). Elle repose sur la loi de Bragg, qui prévoit que deux rayons diffusés par un cristal en phase, s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus (différence de marche d'un plan à un autre) au sein du cristal est égale à n fois leur longueur d'onde :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.18})$$

Avec :

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde de rayonnement utilisé.

Conditions expérimentales d'analyse et appareillage

Les différents diagrammes de DRX réalisés ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8-Advance (Bruker AXS) diffractometer équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$, rapport d'intensité $I\alpha_2/I\alpha_1 \approx 0,5$).

D'une manière générale, l'enregistrement des diagrammes a été fait dans l'intervalle $2\theta = 10-80^\circ$ avec un pas de comptage de $0,02^\circ$ (2θ) et un temps d'acquisition de 0,5s. Le diffractomètre est muni d'un détecteur linéaire (2°) Lynxeye. L'exploitation des diagrammes de diffraction par le logiciel EVA consiste à la soustraction du fond continu et à la correction de la contribution de $K\alpha_2$. Les phases cristallisées obtenues sont identifiées à l'aide des bases des données cristallographiques du fichier PDF2010.

Les paramètres cristallographiques des différents solides LMr et LLnMx et LMAy sont affinés par la méthode de Rietveld et en utilisant un programme d'affinement Full Prof 2000 Suite [Caglioti1958, Carvajal1990].

- *La méthode de Rietveld [Rietveld1963, Rietveld1967]*

Contrairement aux méthodes d'analyse des diffractogrammes sur poudre où seuls les pics de Bragg sont considérés, la méthode de Rietveld [Young1993] examine le diagramme mesuré dans son intégralité. Plusieurs informations peuvent en être tirées et concernent les paramètres liés à la structure cristalline (paramètres de la maille, position des atomes) à l'instrument de mesure et à la microstructure de l'échantillon (taille des cristallites et micro-contraintes...).

La méthode Rietveld consiste donc à simuler le diffractogramme expérimental d'une ou de plusieurs phases à partir d'un modèle cristallographique préalablement connu. Dans la pratique deux étapes se succèdent :

- a) le « profile-Fitting » ou « Pattern-Matching » qui permet d'identifier tous les paramètres pertinents à la base du profil observé (paramètre de maille, paramètres de profil, d'assymétrie, etc ...)
- b) l'introduction et l'affinement du modèle structural est réalisé sur la base du profil établi précédemment et de la minimisation des écarts entre les intensités observées et calculées (point par point).

Le profil du diffractogramme simulé peut être représenté en utilisant les intensités calculées $y_{i,c}$ en un point i de la position 2θ . Ce modèle mathématique additionne la contribution du bruit de fond ainsi que la réflexion de Bragg voisine (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) selon l'équation (II.19) :

$$y_{i,c} = y_i^b + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h j_{\phi,h} \cdot Lp_{\phi} \cdot P_{\phi} \cdot A_{\phi} \cdot |F_{\phi}|^2 \cdot \Omega_{i,\phi} \quad (\text{II.19})$$

Où y_i^b est l'intensité du bruit de fond,

S_{ϕ} est le facteur d'échelle de la phase ϕ

$j_{\phi,h}$ est la multiplicité de la $h^{\text{ième}}$ réflexion,

Lp_{ϕ} est le facteur de polarization Lorentzienne,

P_{ϕ} est la fonction de l'orientation préférentielle,

A_ϕ est la correction d'absorption,

F_ϕ est le facteur de structure,

$\Omega_{i,\phi}$ est la fonction de profile de réflexion qui modélise les effets dû à l'instrument de mesure et à l'échantillon.

Les différents paramètres doivent être ajustés de sorte que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. En d'autres termes, cela consiste à diminuer la valeur résiduelle χ^2 en utilisant l'approche des moindres carrés, telle que :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i^{obs} - y_{i,c}\}^2 \quad (\text{II.20})$$

Avec $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, où σ_i^2 est la variance de l'intensité observé au point i , y_i^{obs} .

Par l'intermédiaire des équations (II.19) et (II.20), on obtient la matrice normale et finalement les variations à apporter à chaque paramètre affiné dans le modèle. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'un modèle satisfaisant soit obtenu. Outre les paramètres liés à la position des atomes (les coordonnées atomiques dans la maille, le déplacement isotrope, le taux d'occupation des sites...) et à la structure cristalline (paramètres de la maille), la méthode de Rietveld permet d'ajuster un certain nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres de réseau, paramètres caractérisant les fonctions du profil, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, les aberrations liées au spécimen ...

L'affinement d'une structure cristalline est considéré comme satisfaisant s'il obéit à un certain nombre de critères d'ajustement. Par analogie aux critères utilisés pour l'affinement de structures par diffraction sur monocristaux, différents critères sont en général utilisés pour la méthode de Rietveld parmi lesquels les plus significatifs sont :

- Goodness of Fit : $\text{GoF} = \sqrt{\frac{\chi^2}{N - P}}$ (II.21)

Avec N est le nombre d'observations ou cycles et P est le nombre de paramètres affinés

$$\bullet \text{ R-profil pondéré : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_i^{\text{Obs}} - y_{i,c}|^2}{\sum w_i (y_i^{\text{Obs}})^2}} \quad (\text{II.22})$$

Du point de vue mathématique, ces deux facteurs sont plus déterminants dans le jugement de la fiabilité d'un affinement puisque leurs équations contiennent au numérateur le résidu qui est sensé être minimisé. Une valeur de GoF de 1,3 ou moins peut être satisfaisante [Langford1996].

- *Les effets de la microstructure*

La largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum (FWHM)) d'une raie dans un diffractogramme de poudre est influencée par certains facteurs liés à l'instrument de mesure, à la présence de défauts, des effets de microstructure (taille des cristallites et microcontrainte...). Les effets de la microstructure peuvent être déterminés séparément des autres effets et ce en combinant la méthode de Rietveld et la fonction de résolution instrumentale. Cette dernière peut être déduite soit à partir du diffractogramme d'un composé standard LaB_6 [Eliseev1986] ou à partir de la détermination du profil instrumental dans lequel FMWH ou H peut être modélisée selon la relation proposée par Caglioti et al. [Caglioti1958].

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{II.23})$$

Avec U, V et W, les paramètres de Caglioti qui dépendent de la configuration instrumentale.

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

L'élargissement des raies lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [Bertaut1950] qui lie la largeur intégrale β (La largeur instrumentale est définie comme étant le rapport entre l'intégral du profil du pic et la hauteur maximale de ce dernier) à la taille des cristallites D.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.24})$$

La représentation de Williamson-Hall [Williamson1953] considère ces élargissements sur l'ensemble de l'intervalle angulaire et permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Ce diagramme consiste à représenter $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ selon l'équation (II.25).

$$\beta \cos\theta = \frac{K \lambda}{D_{WH}} + 2 \varepsilon \sin\theta \quad (\text{II.25})$$

Avec D_{WH} : taille apparente des cristallites (nm), ε : micro-contrainte (%), K : constante de Bragg ($K=0,89$) et λ : longueur d'onde des RX (nm).

Ainsi à partir de la représentation de Williamson-Hall ($\beta \cos\theta=f(2 \sin\theta)$), il est possible de déterminer :

- La taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

II.3.2. Diffraction des rayons X à haute température (DXHT)

Les diffractogrammes des rayons X du manganite de lanthane a été enregistré sous une atmosphère réductrice (3%/97% H_2/N_2 (% vol./% vol.)) à l'aide du diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) avec une anticathode CuK_α (0,15406 nm). Les diagrammes des rayons X ont été enregistrés entre l'ambiante et 800°C (chambre HTK 1200) avec une vitesse de chauffe de 5°C/min dans l'intervalle $2\theta = 10-80^\circ$ avec un pas de comptage de 0,015° (2θ) et un temps d'acquisition de 0,5s.

II.3.3. Mesure de la surface spécifique par volumétrie

La surface spécifique est déterminée en mesurant la quantité de diazote adsorbé à sa température d'ébullition (77K).

Principe

Cette méthode se base sur la détermination d'une isotherme qui relie à la température de l'azote liquide (77 K), la quantité de N_2 adsorbée à l'équilibre sur la surface d'un solide préalablement dégazée. La quantité de diazote adsorbé est généralement représentée en fonction de la pression relative p/p^0 où p^0 est la pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K.

Préparation de l'échantillon :

Les surfaces spécifiques sont mesurées en considérant 0,1-0,2g de chaque échantillon. Ce dernier subit un prétraitement sous vide (10^{-5} torr) à 250°C pendant une heure.

Conditions expérimentales d'analyse et appareillage

Cette mesure est effectuée à l'aide d'un appareil volumétrique en verre. Le montage de cet appareil est décrit par la figure II.5:

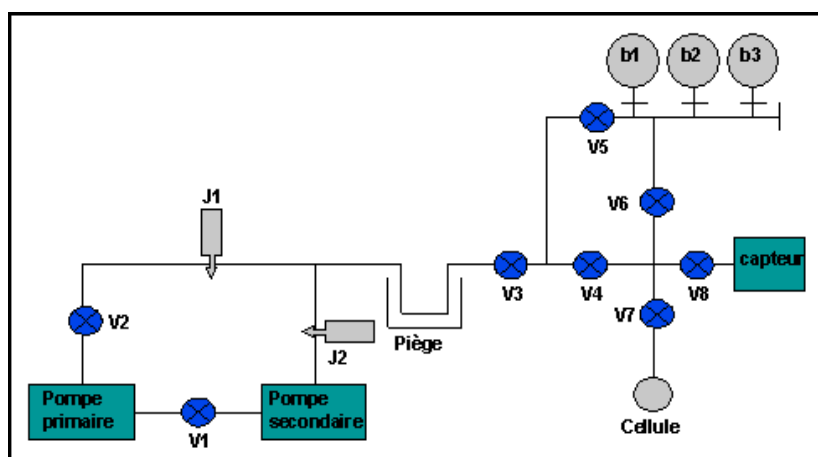


Figure II.5. Montage de mesure de la surface spécifique

Avec : $V_{1,\dots,8}$ = Vannes

$J_{1,2}$ = Jauges

$b_{1,2,3}$ = Ballon rempli de gaz (He, N_2 , CO_2)

L'appareil comporte :

- Des ballons b_1 , b_2 et b_3 qui constituent des réservoirs de gaz (He, N_2 , CO_2).

- Un groupe de pompage :

*Pompe primaire (à palettes) : 10^{-2} torr.

*Pompe secondaire (à diffusion d'huile) : 10^{-6} torr.

- Piège à azote liquide.

- Une cellule d'échantillon (en quartz ou en verre).

- Un capteur de pression (type SCHAEFFER PSRE) permettant de mesurer les pressions initiales et à l'équilibre.

- Etalonnage de l'appareil

Afin de déterminer le volume de gaz adsorbé, il est nécessaire d'étalonner l'appareil. Cet étalonnage consiste à déterminer le volume de la croix V_X , le volume total V_T et le volume de la cellule contenant l'échantillon V_c .

La croix X est limitée par les vannes V4, V6, V7 et V8 (figure II.6).

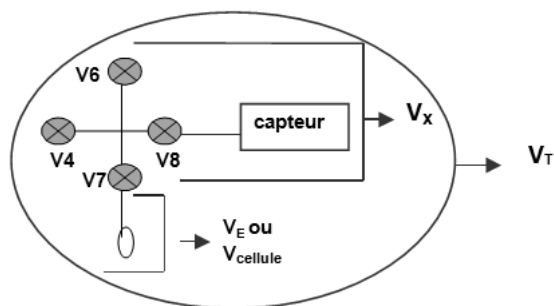


Figure II.6. Schéma de V_X , V_T , et V_c

- Détermination du volume total V_T :

A l'aide de V4, le volume V_T est mis sous vide (10^{-5} torr). De l'hélium est introduit dans V_T sous une pression P_1 . Le volume V_E est isolé par la vanne V7. Le volume V_X est mis sous vide (10^{-4} torr). Le volume V_E est détendu dans V_T . La nouvelle pression est P_2 .

La relation suivante permet de déterminer V_T :

$$V_E \cdot P_1 = V_T \cdot P_2 \quad (\text{II.26})$$

L'opération est répétée 3 fois.

- Détermination du volume V_X :

Le volume V_T étant sous vide (10^{-5} torr), on isole V_E et on introduit de l'hélium dans V_X sous une pression P_3 . On détend le volume V_X dans V_T et la nouvelle pression est alors P_4 .

D'où :

$$V_X \cdot P_3 = V_T \cdot P_4 \quad (\text{II.27})$$

A partir des relations (II.26) et (II.27), on peut en déduire V_X

$$V_X = V_E \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{P_4}{P_3} \quad (\text{II.28})$$

• Détermination du volume de la cellule V_C :

On remplace V_E par la cellule contenant l'échantillon. Le volume V_T étant sous vide, on isole la cellule. On introduit de l'hélium sous une pression P_5 dans V_X . On détend dans V_T et on mesure la nouvelle pression P_6 . On peut déduire le volume V_C par la relation :

$$V_c = V_X \cdot \frac{(P_5 - P_6)}{P_6} \quad (\text{II.29})$$

-Détermination de la surface spécifique :

La méthode utilisée est celle proposée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) [Brunauer1938] qui ont repris la théorie de Langmuir relative à l'adsorption à monocouche et l'ont généralisée pour le cas de l'adsorption multimoléculaire admettant que :

- l'énergie d'adsorption d'une monocouche autre que la première est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.
- L'énergie de disparition d'une couche adsorbée est égale à celle de la formation de la couche précédente.

L'équation BET s'écrit alors :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.30})$$

Avec :

- p/p_0 : Pression relative d'équilibre, c'est à dire rapport de la pression d'équilibre d'adsorption à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.
- V : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression d'équilibre p .
- V_M : Volume de gaz nécessaire par gramme de solide pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).
- C : Constante

En portant les valeurs de $P/((V(P^0-P))$ en fonction de P/P^0 pour les valeurs de pression relative entre 0,005 et 0,35, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à V_M , le volume d'une monocouche qui permet de calculer la surface spécifique du solide en m^2/g . Celle-ci est égale à la surface occupée par une molécule d'azote σ multipliée par le nombre de molécules contenues dans V_M , d'où :

$$S_{\text{BET}} = (V_M \cdot \sigma \cdot N) / V_0 m_e \quad (\text{II.31})$$

Avec :

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat ($16,27 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ pour l'azote)

N : Nombre d'Avogadro

V_0 : Volume occupé par une mole de gaz.

m_e : Masse de l'échantillon en gramme.

D'où on obtient finalement :

$$S = 4,35 V_M \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (\text{II.32})$$

II.3.4. Dosage iodométrique

La méthode iodométrique décrite par Vogel [**Vogel1961**] a été utilisée pour déterminer la teneur en oxygène des différents échantillons et par conséquent d'en déduire l'écart à la stoechiométrie δ et le taux de Mn^{4+} .

Principe :

En présence d'un oxydant, les ions iodures sont oxydés en diiode. Ce dernier est dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Le point d'équivalence est mis en évidence par la décoloration de la solution brune.

Conditions expérimentales et exploitation :

A 0,02 g d'échantillon on ajoute dans l'ordre 10 mL d'une solution d'iodure de potassium (0,1 mol/L) et 10 mL d'acide chlorhydrique (1 mol/L). Une solution brune est ainsi obtenue après dissolution totale de l'échantillon (présence de I_3^-). La solution ainsi obtenue est dosée par du thiosulfate de sodium 0,1 mol/L, jusqu'à décoloration totale. Les différentes équations de dosage et relations sont données dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Récapitulatif des équations de dosage iodométrique et des formules liant le taux de Mn^{4+} (w) dans le sous réseau B à l'écart à la stœchiométrie (δ)

Echantillons	Relations w et $\delta^{(a)}$	Equations de dosage	Formule de $\delta^{(b)}$
$LaMn_{(1-y)-w}^{III}Mn_w^{IV}Al_yO_{3+\delta}$ $y=[0-1]$	$w = 2\delta$	$LaMn_{1-y}Al_yO_{3+\delta}(s) + 2(3+\delta) (H^+,Cl^-)aq \rightarrow (1-y) (Mn^{2+},2Cl^-)aq + (La^{3+},3Cl^-)aq + y$ $(Al^{3+},3Cl^-)aq + (3+\delta) H_2O + \frac{1}{2} (1-y+2\delta) Cl_2(g)$ $(1-y+2\delta) Cl_2(g) + 2(1-y+2\delta) I^-(aq) \rightarrow (1-y+2\delta) I_2(aq) + 2(1-y+2\delta) Cl^-(aq)$ $(1-y+2\delta) I_2(aq) + (1-y+2\delta) I^-(aq) \rightarrow (1-y+2\delta) I_3^-(aq)$ $(1-y+2\delta) I_3^-(aq) + 2(1-y+2\delta)S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 3(1-y+2\delta)I^-(aq) + (1-y+2\delta) S_4O_6^{2-}(aq)$	$\delta = \frac{V_{S_2O_3^{2-}}[S_2O_3^{2-}]M_p - (1-y)}{2 - \left(\frac{V_{S_2O_3^{2-}}[S_2O_3^{2-}].M_o}{m} \right)}$
$La_{1-x}Ln_xMn_{1-w}^{III}Mn_w^{IV}O_{3+\delta}$ où Ln est un cation lanthanide (La^{3+} ou Pr^{3+} ou Eu^{3+}) et $x=[0-1]$	$w = 2\delta$	$La_{1-x}Ln_xMnO_{3+\delta}(s) + 2(3+\delta) (H^+,Cl^-)aq \rightarrow (Mn^{2+},2Cl^-)aq + (1-x)(La^{3+},3Cl^-)aq + x$ $(Ln^{3+},3Cl^-)aq + (3+\delta) H_2O + \frac{1}{2} (1+2\delta) Cl_2(g)$ $(1+2\delta) Cl_2(g) + 2(1+2\delta) I^-(aq) \rightarrow (1+2\delta) I_2(aq) + 2(1+2\delta) Cl^-(aq)$ $(1+2\delta) I_2(aq) + (1+2\delta) I^-(aq) \rightarrow (1+2\delta) I_3^-(aq)$ $(1+2\delta) I_3^-(aq) + 2(1+2\delta)S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 3(1+2\delta)I^-(aq) + (1+2\delta) S_4O_6^{2-}(aq)$	$\delta = \frac{V_{S_2O_3^{2-}}[S_2O_3^{2-}]M_p - 1}{2 - \left(\frac{V_{S_2O_3^{2-}}[S_2O_3^{2-}].M_o}{m} \right)}$

(a) Déterminée à partir de l'électronéutralité.

(b) A partir des quatre équations de dosage pour chaque échantillon et en connaissant le nombre de moles de manganèse initial et le volume de thiosulfate nécessaire pour doser la quantité d'iode formé, il est donc possible de déterminer la valeur de δ . Avec : M_p : masse molaire du $LaMn_{1-y}Al_yO_3$ ($y=0-1$, ligne 1) ou $La_{1-x}Ln_xMnO_3(s)$ ($x=0-1$: ligne 2) ; M_o : masse molaire de l'oxygène (16 g.mol^{-1}) ; m : masse de l'échantillon ($0,02 \text{ g}$).

II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM) sont des techniques basées sur l'interaction électrons-matière, capables de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon.

Principe :

Le fonctionnement de la microscopie est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Un ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (électrons secondaires, électrons retrodiffusés, rayon X, ...). Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation (électrons secondaires) et l'analyse des éléments constituant l'échantillon (électrons retrodiffusés).

Conditions expérimentales d'analyse et appareillage

La morphologie des échantillons a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI S-4500, en opérant en mode de faible vide à 7 kV et sous une pression de $1,9 \cdot 10^{-5}$ mbar.

II.3.6. La thermoréduction programmée (TPR)

Cette technique est utilisée dans le but d'étudier quantitativement et qualitativement la réductibilité du manganèse dans les catalyseurs étudiés.

L'acquisition des thermogrammes des échantillons étudiés a été effectuée en utilisant un appareil TPR/TPD Micromeritics Autochem II 2920. Une masse de 50 mg du solide est prétraitée sous un débit d'air à 500°C pendant une heure puis refroidie sous la même atmosphère à la température ambiante. Après la purge de l'oxygène en excès avec un flux d'argon, les mesures de la thermoréduction sont réalisées entre la température ambiante et 900°C, avec une montée en température de 5°C/mn et sous flux de 25 mL/min d'un mélange H₂/Ar (% vol/% vol : 5/95). L'eau produite durant la thermoréduction est récupérée dans un piège froid formé d'un mélange d'isopropanol et de diazote liquide et placé avant l'entrée du détecteur à conductibilité thermique (TCD). La consommation de H₂ est mesurée à l'aide d'un catharomètre (TCD) et le nombre de moles de H₂ est obtenu par intégration du pic du signal TCD.

Les gaz à la sortie du catharomètre ($m/z=2$ (H_2) ; $m/z=16$ (O) ; $m/z=17$ (OH^-) ; $m/z=18$ (H_2O) ; $m/z=28$ (CO) ; $m/z=32$ (O_2) et $m/z=44$ (CO_2) ; sont parallèlement suivis par un spectromètre de masse GEV 010 Omnistar.

II.3.7. La thermodésorption programmée (TPD)

Cette technique est utilisée dans le but de caractériser les espèces qui désorbent du matériau étudié. Les espèces recueillies par désorption peuvent provenir aussi bien de la surface que de la masse du matériau. Les premières désorbent à plus basse température que les secondes. Dans notre cas, un intérêt particulier est porté à la désorption de O_2 et de CO_2 .

Le solide (100 mg), n'ayant pas subi un prétraitement préalable, est balayé par 30 mL/mn d'hélium entre la température ambiante et $900^\circ C$ avec une rampe de $10^\circ C/min$. A la sortie du réacteur en quartz, les pics correspondant aux gaz O_2 ($m/z=32$) et CO_2 ($m/z=44$) sont enregistrés par un spectromètre de masse GEV 010 Omnistar. Un étalonnage préalable du spectromètre permet de déterminer les quantités de gaz désorbé.

II.3.8. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, parfois aussi appelée ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de la surface d'un matériau.

Principe

Un échantillon, introduit dans une chambre sous ultra vide, est irradié par un rayonnement X. L'énergie cinétique des électrons (exprimé en électrons volts, eV) émis par tous les éléments (à l'exception de H et He) présents à la surface (profondeur analysée entre 1 et 10 nm) est mesurée avec une précision de l'ordre de 0,2 eV. La forme et la position des pics dépendent de l'état chimique de l'élément (cet effet est appelé déplacement chimique). L'aire du pic, corrigé par des facteurs de sensibilité, permet de calculer la concentration molaire d'un élément en surface avec une limite de détection de l'ordre de quelques dixièmes de pour cent.

Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis. Le spectre ESCA est ainsi décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie donnée (par exemple, pic C1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

Conditions expérimentales d'analyse et appareillage

Les analyses par XPS ont été effectuées à l'aide du spectromètre Kratos Axis Ultra DLD fourni avec une radiation monochromatique $AlK\alpha$ (1486,6 eV). Avant tout enregistrement de spectres, l'échantillon est maintenu dans la chambre d'analyse sous une pression résiduelle de 3.10^{-10} bar. Les niveaux de base suivant ont été utilisés : La 3d, Eu3d, Pr3d, O1s, C1s, Al2p, Mn3s et Mn2p. Les niveaux d'énergie étudiés ont été calibrés par rapport au pic du niveau C1s situé à 284,6 eV correspondant au carbone de contamination.

Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel : « Casa XPS ». Les spectres ont été décomposés en utilisant une fonction Gaussienne/Lorentzienne après soustraction du bruit de fond de Shirley. Les fractions atomiques ont été calculées à partir des aires des pics après correction par les facteurs de Wagner [Wagner1981].

II.3.9. Test catalytique d'oxydation totale du méthane

Il s'agit de mesurer, pour chaque catalyseur LMr, LMAy et LLnMx, les taux de conversion de CH_4 à différentes températures.

Appareillage et mesure :

Les réactifs CH_4 et O_2 sont dilués dans l'hélium. Leurs débits sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques (type BROOKS). Le mélange, sous pression totale de 1 bar, est admis dans le réacteur à l'aide d'une vanne à 6 voies V1. Le réacteur en quartz de diamètre un quart de pouce est placé dans un four (ADAMEL-LHOMARGY) dont la température est contrôlée à l'aide d'un régulateur (MINICOR 42). La température du catalyseur est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K (Chromel- Alumel) placé dans le lit catalytique (Figure II.7). L'analyse des mélanges gazeux est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type catharomètre (INTERSMAT-IGC 120ML), couplé à un enregistreur.

Les gaz analysés lors de la réaction de l'oxydation du méthane sont : CH_4 , CO_2 , O_2 et H_2O .

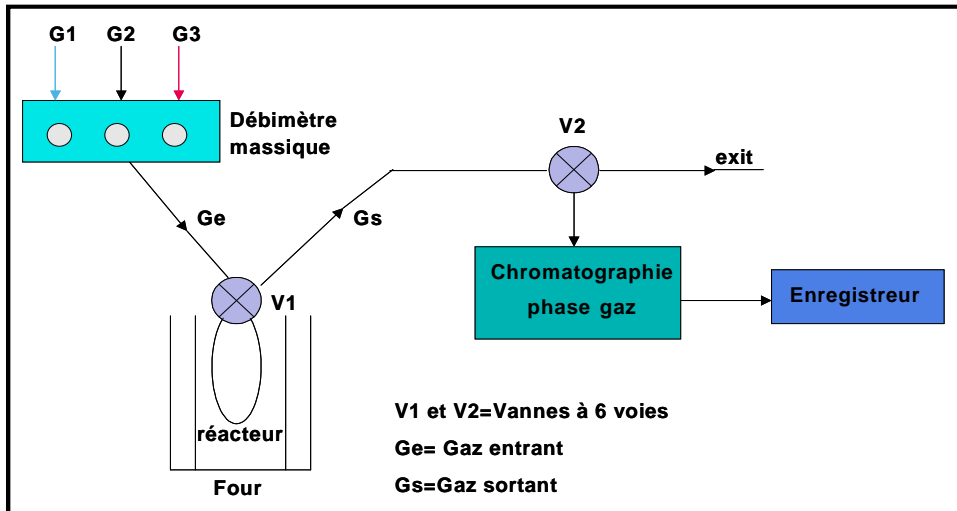


Figure II.7. Schéma du montage du test catalytique

*Vérification du régime chimique de la réaction :

Une série d'expériences est réalisée en considérant une vitesse spatiale constante de $60.000 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ à une température de réaction de 600°C . Les taux de conversion sont portés en fonction du débit total (Fig. II.8). La portion de la courbe où le taux de conversion est constant indique que la réaction est limitée par un régime chimique. Dans ce qui suit, une masse de 0,1g de catalyseur et un débit total de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ seront considérés.

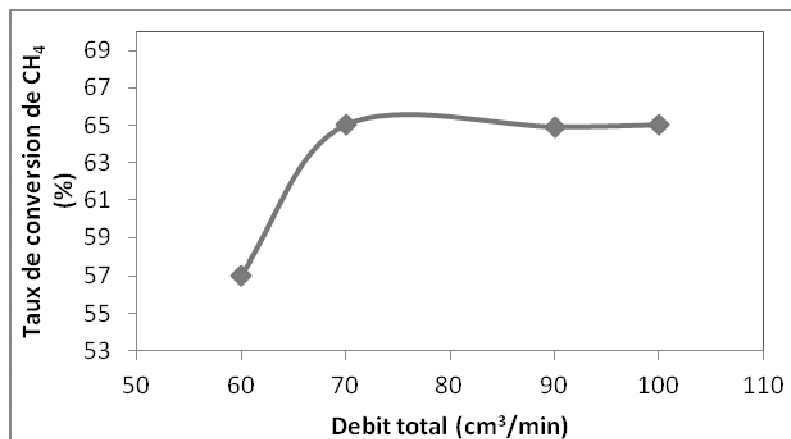


Figure II.8. Etude du régime de la réaction

*Vérification du régime isotherme de la réaction :

Une masse (0,1g) de manganite de lanthane est mélangée avec 1 g d'agent dispersant (la silice). Le test catalytique est réalisé à 600°C avec un débit total de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (1% CH_4 , 4% O_2 , 95% He). Le taux de conversion déterminé dans ces conditions est le même que celui

obtenu en absence d'agent dispersant. Ce qui conduit à conclure que le flux de gaz d'entrée est suffisamment élevé (faible temps de contact) pour dissiper la chaleur produite par la réaction chimique et laisse supposer que dans ces conditions le régime de la réaction est isotherme.

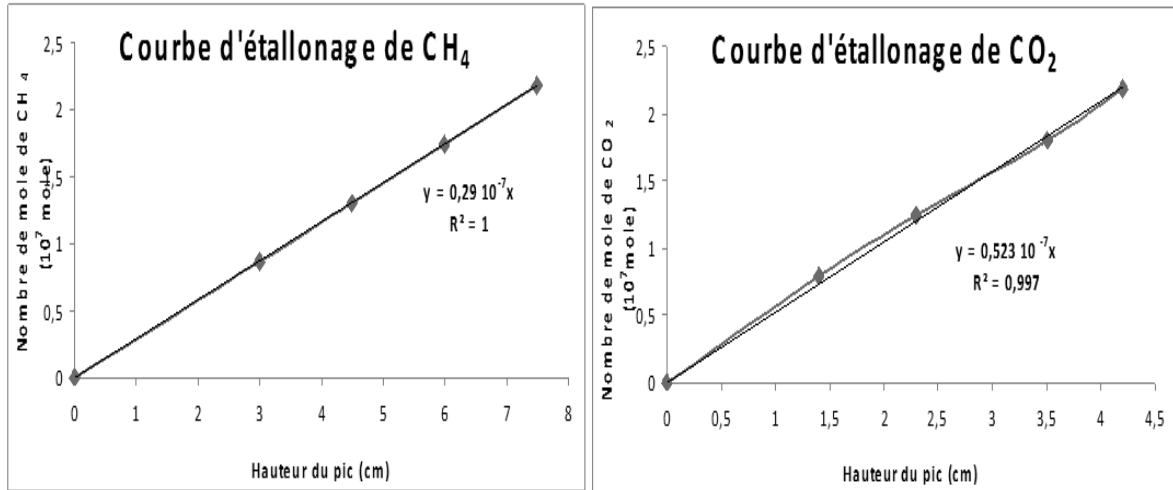
Les conditions expérimentales utilisées après modélisation sont consignées dans le tableau II.7.

Tableau II. 7: Conditions expérimentales utilisées pendant le test catalytique

Température du four	70°C
Température de l'injecteur	150°C
Température du détecteur	130°C
Intensité du détecteur	100 mA
Vitesse du papier de l'enregistreur	5 mm.min ⁻¹
Colonne	Porapaq Q, $\Phi=1/8"$, L=2m
Masse du catalyseur	0,1 g
Granulométrie du catalyseur	100-200 μ m
Dimension du lit catalytique	Epaisseur : 0,6cm, diamètre interne : 1cm
Pression à l'entrée du réacteur	1 bar
Débit du mélange	100 mL.min ⁻¹
Composition du mélange	1 % CH ₄ , 4% O ₂ , 95% He
Débit du gaz vecteur	40 mL.min ⁻¹

Pour déterminer les quantités de CH₄ transformées et celles de CO₂ formées, un étalonnage préalable est nécessaire en utilisant des concentrations en CH₄, CO₂ et O₂ connues.

On trace les courbes d'étalonnage donnant les hauteurs (h) des pics chromatographiques (Figures II.9) en fonction de la quantité de gaz injecté.

Figure II.9 Courbe d'étalonnage de CH₄ et de CO₂

Les performances catalytiques des solides sont évaluées à l'aide du taux de transformation global X en fonction de la température :

$$X(\%) \equiv \frac{(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4})}{n_{\text{CH}_4}^0}$$

Où :

$n_{\text{CH}_4}^0$ et n_{CH_4} sont les nombres de moles du méthane avant et après réaction respectivement

Chapitre III

*Optimisation de la synthèse par
combustion pour l'obtention de catalyseurs*

*LaMnO_{3+δ} actifs dans la réaction
d'oxydation totale du méthane*

Introduction

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés massiques et surfaciales des manganites de lanthane. Dans la première partie, des manganites de lanthane obtenues par différentes voies, dont la méthode par combustion, sont étudiées. L'objectif est de mettre au clair l'influence de l'ajout de la glycine dans le précurseur de départ sur les propriétés de ces solides. La seconde partie est consacrée à l'étude d'une série d'oxydes $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ obtenus en faisant varier le rapport glycine/nitrate dans le précurseur en vue de corrélérer leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques aux conditions de leur préparation.

III.1. Les propriétés des manganites de lanthane obtenues par différentes voies

Les trois solides étudiés dans la suite sont obtenus par trois voies (chapitre II, § II.1.3):

- le premier solide est obtenu en décomposant une solution aqueuse contenant un mélange de nitrate de manganèse et de lanthane. Il est noté LMnit,
- le deuxième est obtenu par combustion d'un gel formé par un mélange stœchiométrique (chapitre II, tableau II.2) de nitrate de manganèse, nitrate de lanthane et de glycine. Ce solide est noté LM0,53.
- le troisième, noté dans la suite LM, est obtenu en traitant LM0,53 sous air à 700°C pendant 10 heures.

III.1.1. Etudes structurale et texturale

Les diffractogrammes des trois solides étudiés (LMnit ; LM0,53 et LM) sont portés sur la figure III.1. Ceux des solides LM et LM0,53 sont caractéristiques de la phase pérovskite de symétrie rhomboédrique (R-3c). Le traitement thermique supplémentaire (solide LM) ne modifie pas d'une manière appréciable la structure mais entraîne une légère diminution de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction. Ce résultat montre que, malgré la courte durée de synthèse (quelques minutes pour LM0,53), la méthode de combustion utilisant un rapport stœchiométrique glycine/nitrates ($r=0,53$) permet l'obtention de manganite de lanthane

crystallisé. L'ajustement de la structure à une symétrie rhomboédrique (R-3c) est réalisé à l'aide de son affinement par la méthode Rietveld (Fig.III.2).

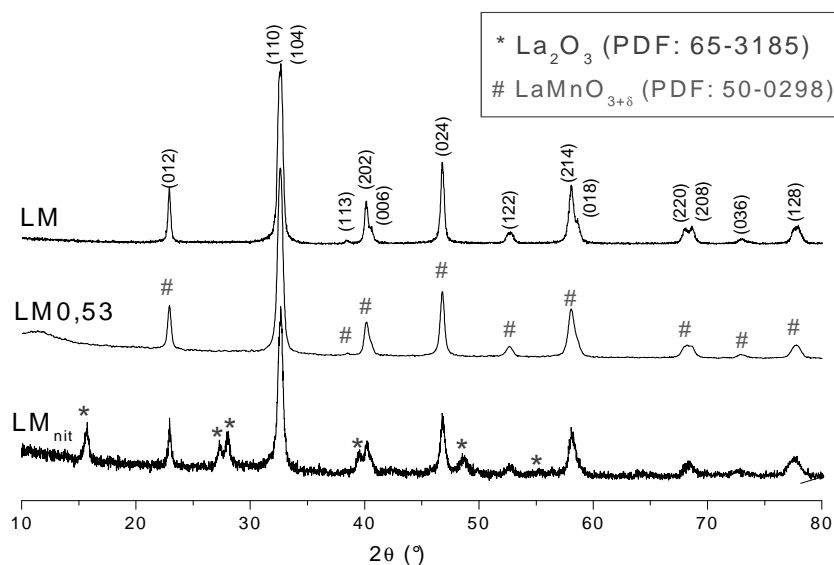


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des solides LM, LM0,53 et LMnit : (#) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (JCPDS :50-0298) et (*) La_2O_3 (JCPDS :65-3185)

En plus du dédoublement des raies situées à $2\theta = 32 ; 41 ; 58$ et 68° résultant de l'abaissement de la symétrie par rapport à celle cubique idéale [Verelst1993], la raie (113) observée à $2\theta = 38,2^\circ$ est indexée dans la symétrie rhomboédrique (R-3c). Le diffractogramme du solide LMnit est différent de ceux de LM et LM0,53. En effet, il indique clairement la présence de la phase pérovskite en plus de la ségrégation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Il semble donc que la présence de la glycine dans la solution contenant les précurseurs de lanthane et de manganèse favorise l'homogénéisation de celle-ci par la formation de complexe mixte de La^{3+} et Mn^{2+} en empêchant ainsi la ségrégation de l'un des éléments métalliques.

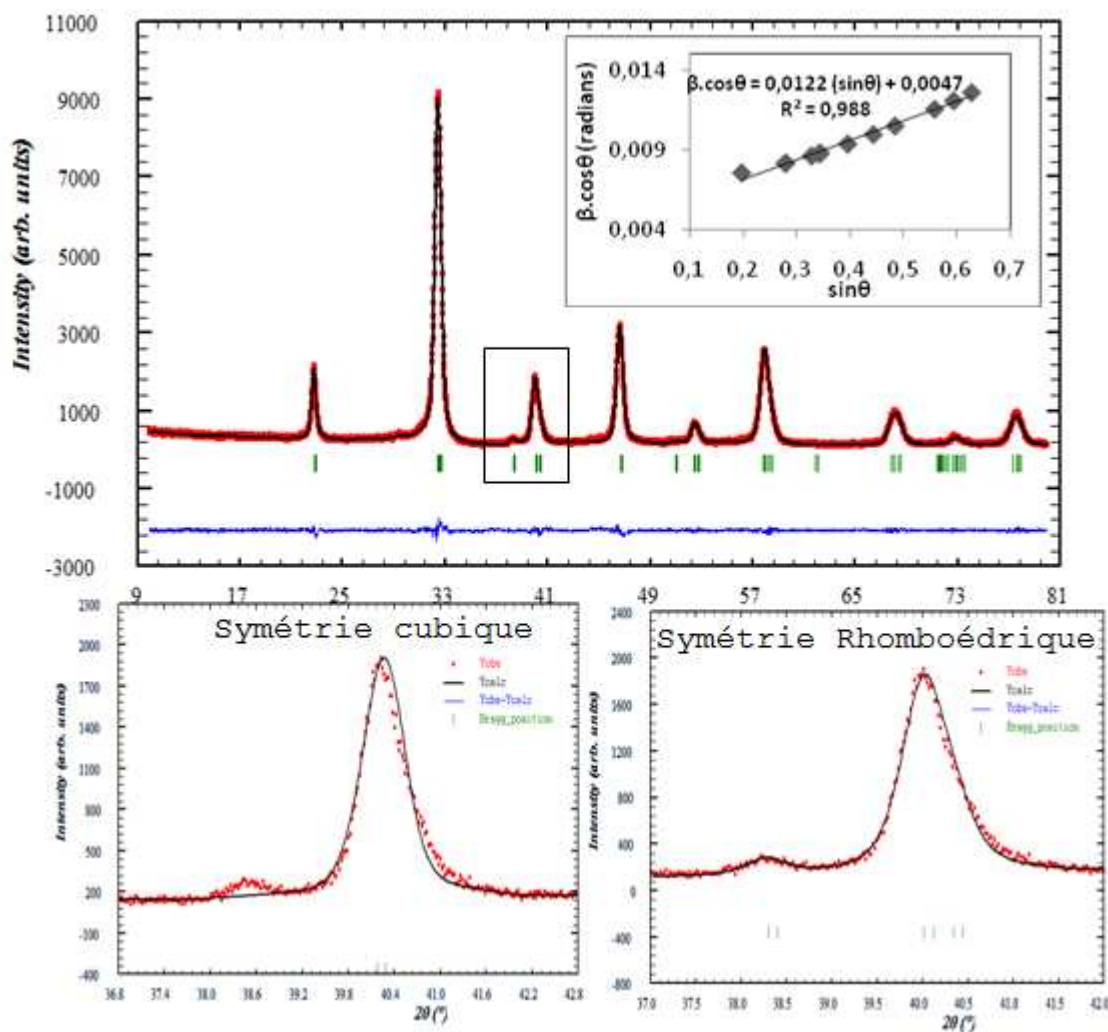


Figure III.2. Diffractogramme de LM0,53 après affinement par la méthode Rietveld

Les paramètres de maille déterminés après affinement par la méthode Rietveld ainsi que le volume par unité formulaire V_f ($Z=6$) sont listés dans le tableau.III.1. Les valeurs obtenues de $\chi^2 = 2,29-2,78$ renseignent sur une bonne adéquation entre le diffractogramme expérimental et celui du modèle cristallographique.

Tableau III.1. Propriétés texturale et structurale des solides

Solides	S_{BET} (m^2/g)	$D_{\text{W-H}}$ (nm)	χ^2	$a=b$ (Å)	c (Å)	V_f (Å ³)	δ	Mn^{4+} (%)
LMnit	9	64	2,78	5,5191(0)	13,474(1)	59,24(5)	- [0,115]	- [23]*
LM0,53	18	28	2,29	5,5198(5)	13,403(0)	58,92(3)	0,12[0,13]	24 [26]
LM	16	55	2,45	5,5095(1)	13,339(5)	58,44(5)	0,15[0,16]	30[32]

* : Taux de Mn^{4+} estimé à partir la relation de Van Rosemalen [Van Roosmalen1994b]

En comparant les valeurs de ces volumes à celles déterminées par Van Roosmalen et al. [Van Roosmalen1994b], on constate qu'elles sont inférieures à celles d'une maille contenant uniquement le manganèse trivalent ($V_f=61,2\text{\AA}^3$). Ceci semble donc indiquer que les mailles pérovskites obtenues sont sur-stœchiométriques en oxygène et que le manganèse est dans deux états d'oxydation Mn^{3+} et Mn^{4+} . Le dosage iodométrique de l'excès d'oxygène indique, en effet que les valeurs de δ dans les formules $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ sont strictement positives. Les taux de Mn^{4+} ($\% \text{Mn}^{4+}=2\delta \cdot 100$) sont portés dans le tableau III.1. Dans le cas du solide LMnit et compte tenu de la présence d'un mélange de phases, le taux de Mn^{4+} est estimé à partir de la relation proposée par van Roosmalen et al. [Van Roosmalen1994b] et reliant l'écart à la stœchiométrie en oxygène (δ) au volume de la maille ($V(\text{\AA}^3)=244,86 - 68,81 \cdot \delta$). Notons que les taux de Mn^{4+} sont conformes à la formation de la structure pérovskite de symétrie rhomboédrique. En effet Wold et Arnott [Wold1959], en étudiant une série d'oxydes $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta < 0,15$), ont reporté un changement de symétrie orthorhombique \rightarrow rhomboédrique pour une valeur de δ supérieure à 0,105 ($[\text{Mn}^{4+}] > 21\%$). Les valeurs de δ estimées (données entre crochets dans le tableau III.1) à partir de la relation de Van Roosmalen et al. [Van Roosmalen1994b] pour les solides LM et LM0,53 sont proches de celles obtenues par dosage chimique et laissent, par conséquent, supposer que la valeur estimée pour le solide LMnit, à partir de cette relation, est fiable.

Le traitement thermique supplémentaire sous air ($P_{\text{O}_2}=0,21\text{atm}$) à 700°C provoque une augmentation de δ de 0,12 pour LM0,53 à 0,15 pour LM. Cette dernière valeur est en accord avec celles reportées pour le manganite de lanthane (0,15-0,16) lorsque celui-ci est mis en équilibre dans ces conditions [Van Roosmalen 1994b, Hammami2009a]. Ce résultat laisse suggérer que les conditions stœchiométriques de glycine/nitrate ($\phi=1$) de synthèse par combustion ne sont pas suffisamment oxydantes pour atteindre l'équilibre $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ dans le sous-réseau B de la structure pérovskite. Par ailleurs, la valeur relativement faible de δ obtenue pour le solide LMnit malgré le traitement thermique prolongé sous air à 700°C suggère que la phase pérovskite est probablement déficitaire en lanthane et pourrait se formuler par $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$. Deux faits militent en faveur de cette hypothèse :

- le diffractogramme des rayons X de cet échantillon révèle qu'une partie du lanthane est ségréguée sous forme d'oxyde simple ;

- il est bien connu que la structure du manganite de lanthane peut tolérer l'existence de vacances cationiques dans le sous réseau A et que la sur-stœchiométrie en oxygène diminue lorsque la proportion de ces vacances augmente [Ferris1995, Hammami2009b].

Les tailles des cristallites ont été déterminées en utilisant la relation de Williamson et Hall [Williamson1953] (Equation II.25). Une extrapolation linéaire du tracé de Williamson et Hall ($\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$), dont un exemple est donné pour LM0,53 (Fig. III.2), permet de déterminer la taille des cristallites (D_{W-H}) à partir de l'ordonnée à l'origine ($K\lambda/D_{W-H}$). Les résultats obtenus montrent que les conditions de synthèse influencent grandement la taille des cristallites des manganites de lanthane. Alors que pour le solide LM0,53 frais, la taille des cristallites est de 28 nm, celle-ci est pratiquement doublée (55 et 64 nm pour LM et LMnit respectivement) lorsque le solide est traité à 700°C.

Les surfaces spécifiques des solides obtenus par la méthode de combustion (18 et 16 m^2/g pour LM0,53 et LM respectivement) sont plus élevées que celles déterminées pour des solides obtenus par des méthodes de préparation plus conventionnelles : Hammami et al. [Hammami2009a] (11,5 m^2/g), Ponce et al. [Ponce2000] (8,8 m^2/g) et Song et al. [Song1999] (12,2 m^2/g). Ce résultat est d'autant plus important qu'un traitement thermique supplémentaire à 700°C (cas de LM) n'entraîne pas une diminution importante de cette surface. D'autre part, la relative faible valeur de la surface déterminée pour LMnit (9 m^2/g) suggère que la méthode de combustion, en plus de ses nombreux avantages soulignés précédemment (Chapitre II), permet d'obtenir des solides dotés d'une texture différente de celle obtenue par d'autres méthodes de préparation. En effet, une comparaison des microstructures des solides LMnit et LM0,53 révèle clairement cette différence (Fig.III.3).

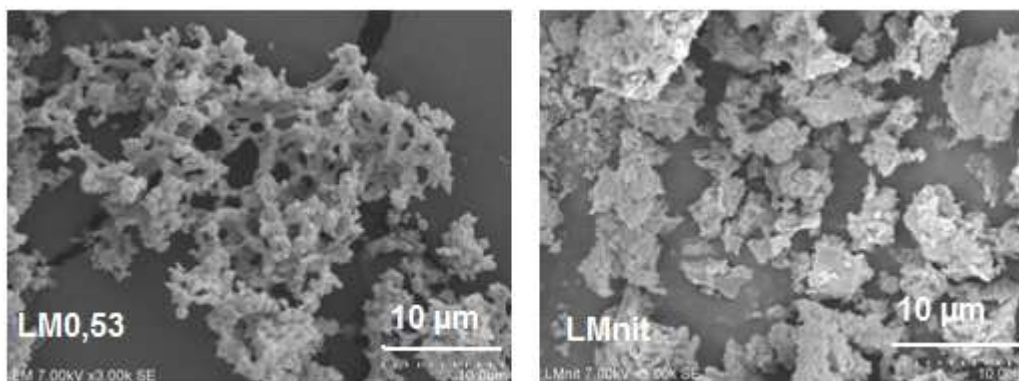


Figure III.3. Images MEB de LM0,53 et LMnit

Le solide synthétisé par la méthode de combustion présente un aspect spongieux dû au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel. Les grains, de forme pratiquement sphérique, apparaissent agglomérés avec une distribution de taille relativement homogène. Les grains du solide LMnit, de forme mal définie, ont une taille plus importante en accord avec la faible surface spécifique de cet échantillon. Cette différence entre les deux microstructures suggère que les mécanismes conduisant au solide final sont différents selon qu'il est obtenu par la méthode de combustion ou la décomposition successive d'un précurseur nitrate. La complexité de ces mécanismes empêche toute spéculation sur les étapes et les intermédiaires réactionnels qui interviennent. Cependant, il apparaît que la présence de la glycine en tant que complexant des cations La^{3+} et Mn^{2+} de la solution de départ est fondamentale pour une germination, au moment de la combustion, d'un produit cristallisé contenant simultanément ces deux cations. Les produits gazeux de la combustion, en s'échappant du gel conduisent à une pulvérisation des grains et la formation de pores.

III.1.2. Propriétés Redox

Les manganites de lanthane se sont révélées comme catalyseurs performants dans plusieurs réactions et en particulier l'oxydation totale du méthane. En plus de l'effet de la surface spécifique, il est bien connu que l'activité catalytique de ces solides est liée à la présence de manganèse sous forme de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et de l'oxygène actif [Hammami2009a, Alifanti2003, Marchetti1998, Patcas2000]. L'activité de toutes ces espèces est tributaire de leur présence dans les premières couches de la surface du catalyseur. La désorption et la réduction à température programmée permettent le tracé du profil d'activité de ces espèces et donc de déterminer qualitativement et quantitativement leur concentration.

L'objectif visé est de comparer les trois solides d'un point de vue existence et activités des espèces sus indiquées.

III.1.2.1. Désorption de l'oxygène à température programmée :

La Figure III.4 montre l'évolution du signal spectrométrique de la masse ($m/z=32$) du dioxygène désorbé des solides LMnit, LM0,53 et LM ainsi que les pics issus de la déconvolution de ce signal.

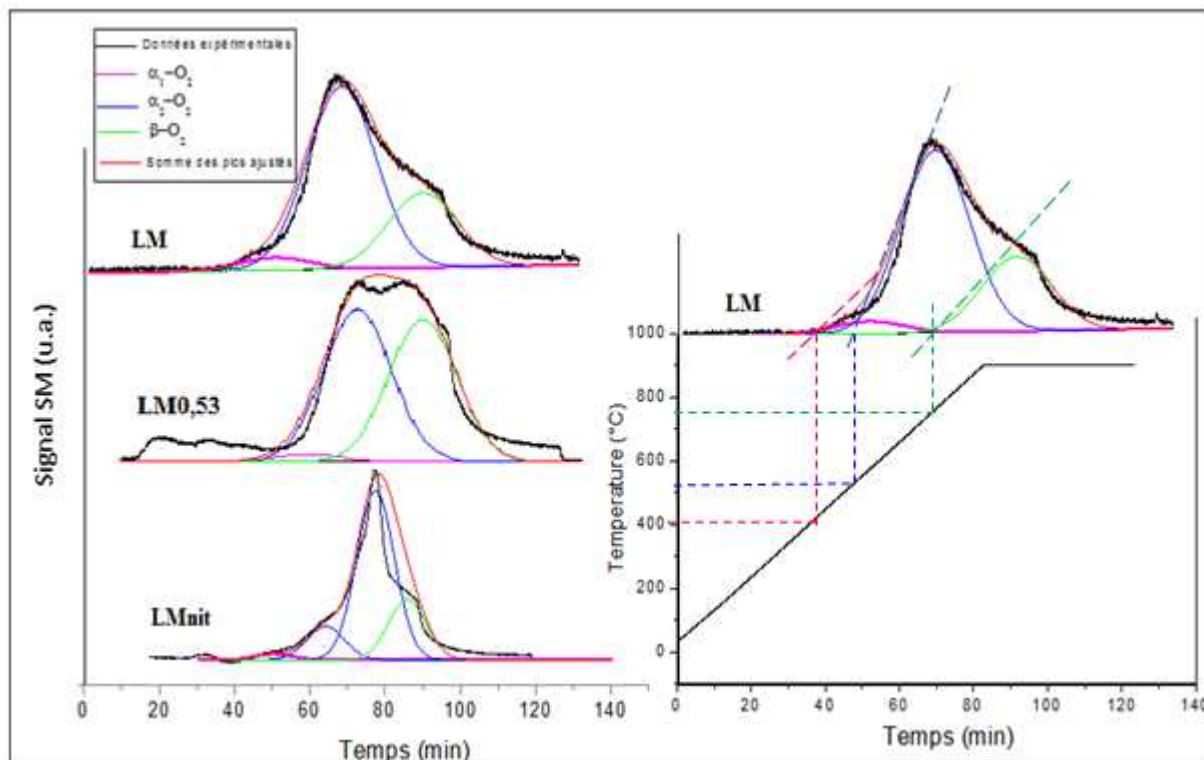
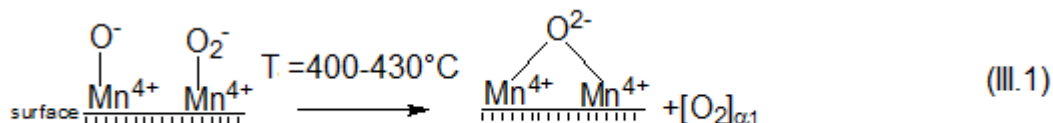


Figure III.4. Profil de thermodésorption de O_2 pour les solides LM, LM0,53 et LMnit (à gauche) et détermination des températures de début de désorption (à droite)

Pour les trois solides, il a été possible de décomposer le signal en trois pics correspondant à la désorption de trois espèces oxygène. Les températures de désorption s'étalent entre 400 et 800°C indiquant que la mobilité de ces espèces est différente. Trois principales régions sont identifiées dont les températures de début de désorption sont de 400-430°C, 510-610°C et 750-780°C. Les travaux entrepris sur l'étude de la désorption de l'oxygène des manganites de lanthane [Lin2001, Royer2005, Lisi1999, Levasseur2008, Fino2003] ont reporté que ces régions sont attribuées à deux formes d'espèces oxygène à savoir l'espèce $\alpha\text{-O}_2$ et l'espèce $\beta\text{-O}_2$. Une classification plus détaillée a été proposée par Royer et al. [Royer2005] qui consiste à subdiviser les espèces $\alpha\text{-O}_2$ en deux sous-groupes, dénommés $\alpha_1\text{-O}_2$ et $\alpha_2\text{-O}_2$ désorbés respectivement à basse et à plus haute température.

Les espèces $\alpha_1\text{-O}_2$ correspondent à de l'oxygène adsorbé à la surface. Etant donné que la diffusion de l'oxygène est un processus thermiquement activé, seul l'oxygène adsorbé sur des vacances anioniques à la surface ou dans les premières couches, est susceptible de désorber à basse température.

En considérant les espèces oxygène liées au manganèse (Mn-O), la désorption des espèces $\alpha_1\text{-O}_2$ peut être représentée par l'équation (III.1)



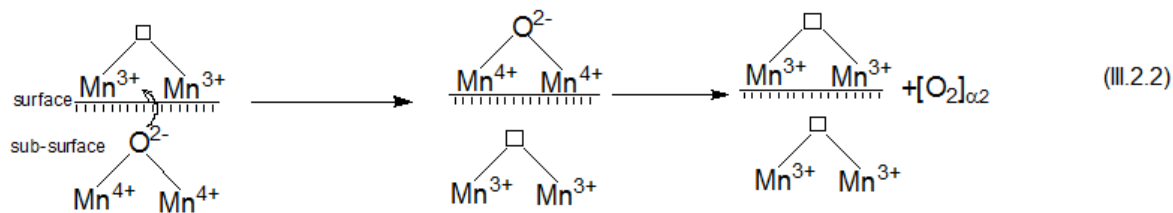
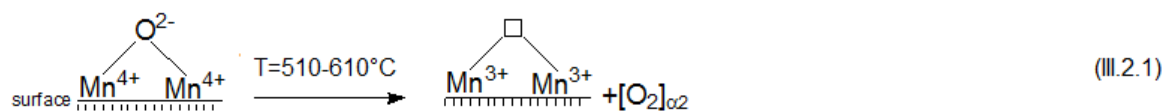
Pour les trois solides, les températures de désorption de cette espèce sont similaires (tableau III.2). En revanche selon les quantités de $\alpha_1\text{-O}_2$ désorbées, les solides peuvent être classés comme $\text{LMnit} < \text{LM0,53} \sim \text{LM}$. Ces quantités sont pratiquement dans l'ordre des valeurs des surfaces spécifiques ce qui confirme l'origine de cette espèce d'oxygène.

Tableau III.2. Quantités et températures de début de désorption de O_2 des solides LM, LM0,53 et LMnit

Echantillons	$\alpha_1\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) ($T_{\text{début}}$ °C)	$\alpha_2\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) ($T_{\text{début}}$ °C)	$\beta\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) ($T_{\text{début}}$ °C)
LMnit	10 (420)	54 (540) 190 (610)	85 (750)
LM0,53	16 (430)	210 (580)	145 (730)
LM	19 (400)	310 (510)	112 (720)

En se référant aux travaux de Royer et al. [**Royer2005**], la désorption d'espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ et $\beta\text{-O}_2$ ayant lieu à plus haute température, s'accompagne d'une réduction du manganèse. Ces espèces correspondent donc respectivement à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} et à la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Par conséquent, la température à laquelle cette désorption a lieu est une indication d'une part sur l'existence ou non de l'espèce et d'autre part sur sa plus ou moins mobilité dans le réseau.

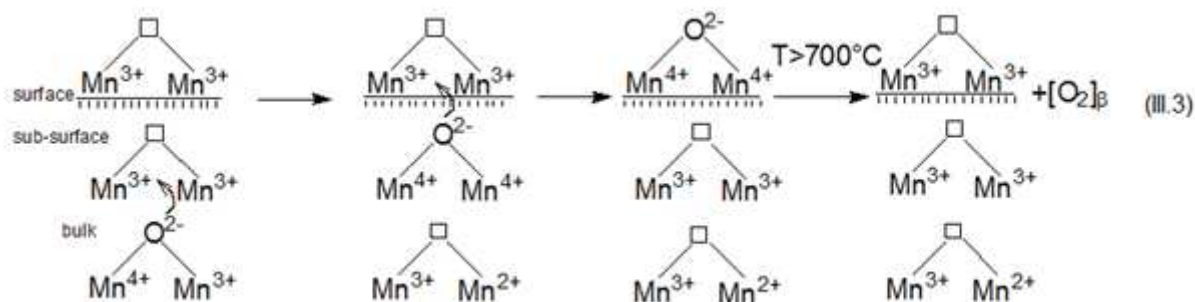
La désorption des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ peut être schématisée par les équations (III.2.1) et (III.2.2).



Il importe de noter que le profil du pic de désorption des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ diffère selon les conditions de synthèse des manganites de lanthane étudiées. Pour le solide synthétisé en absence de glycine (LMnit), la désorption des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ est représentée par deux pics dont les températures du début de désorption sont 540 et 610°C. La présence de deux pics dans cette région de température laisse suggérer que les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ désorbent à partir de deux phases solides différentes contenant le manganèse. La relative faible température de désorption donnée par le premier pic (<500°C) suggère que les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ correspondant proviennent d'une phase oxyde MnO_x . Compte tenu de l'analyse par DRX de l'échantillon LMnit, cette dernière serait dans un état amorphe. De plus, la faible quantité d'oxygène désorbée (54 $\mu\text{mol/g}$) serait une indication de la faible quantité de l'oxyde MnO_x ségrégué.

Le deuxième pic situé à une température de désorption d'environ 610°C est d'allure comparable à ceux observés pour les solides LM et LM0,53 respectivement à 510 et 540°C (tableau III.2). Il correspond à la désorption des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ de la phase pérovskite. L'évolution des quantités désorbées qui sont dans l'ordre LMnit < LM0,53 < LM est en accord avec celle des taux de Mn^{4+} dans ces solides (tableau III.1) et renforce le modèle d'équations III-2-1 et III-2-2 mettant en évidence que cette désorption s'accompagne de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} .

A plus haute température ($T > 700^\circ\text{C}$), les trois profils thermiques montrent la présence d'un pic unique correspondant à la désorption d'espèces $\beta\text{-O}_2$. Cette désorption s'accompagne de la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} comme l'indique le modèle d'équations III-3 ci-dessous.



Dans le but d'analyser les phases présentes à la fin du cycle de thermodésorption à 900°C , les diagrammes de DRX sont enregistrés. Celui de LM0,53 est donné comme exemple (Fig.III-5). Le diagramme révèle le maintien de la structure pérovskite. Cependant, le dédoublement et le déplacement des raies vers les faibles valeurs de θ suggèrent un abaissement de symétrie et une augmentation du volume de la maille par unité formulaire. Toutes les raies observées ont été indexées dans le système orthorhombique (Pnma). Ce résultat peut être expliqué par la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} impliquant une augmentation de la distance B-O et donc la diminution du facteur t de Goldschmidt. Le respect de l'électroneutralité associé à la présence simultanée de ces deux états d'oxydation dans le sous réseau B de la structure type pérovskite impliquent la formation de vacances anioniques.

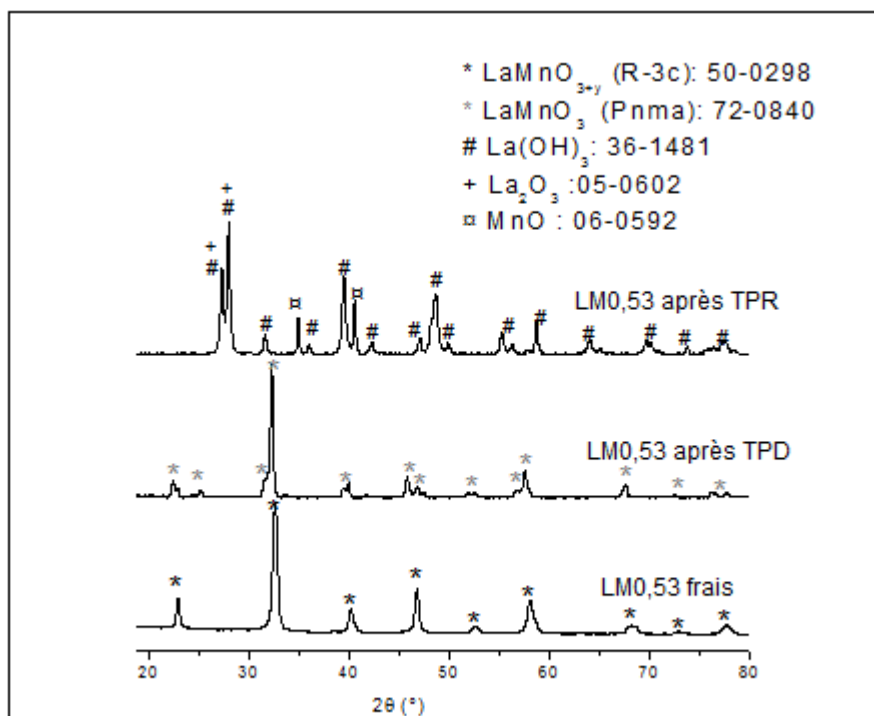
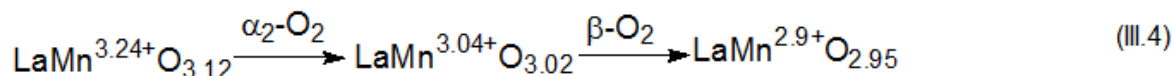


Figure III.5. Diffractogrammes de RX du LM0,53 frais, après TPD et après TPR

Ainsi, sur la base des schémas de réaction III.1 et III.2 et compte tenu des quantités d'oxygène α_2 et β désorbées pour le solide LM0,53, les réactions successives de désorption peuvent être représentées par le schéma III-4 suivant :



III.1.2.2. Thermoréduction programmée sous H_2

La thermoréduction programmée sous hydrogène (H_2 -TPR) est mise à profit pour comparer la réductibilité du manganèse dans les manganites de lanthane étudiés. Les profils de thermoréduction des échantillons LMnit, LM0,53 et LM enregistrés dans l'intervalle de température amb-900°C sont données par la Figure III.6.

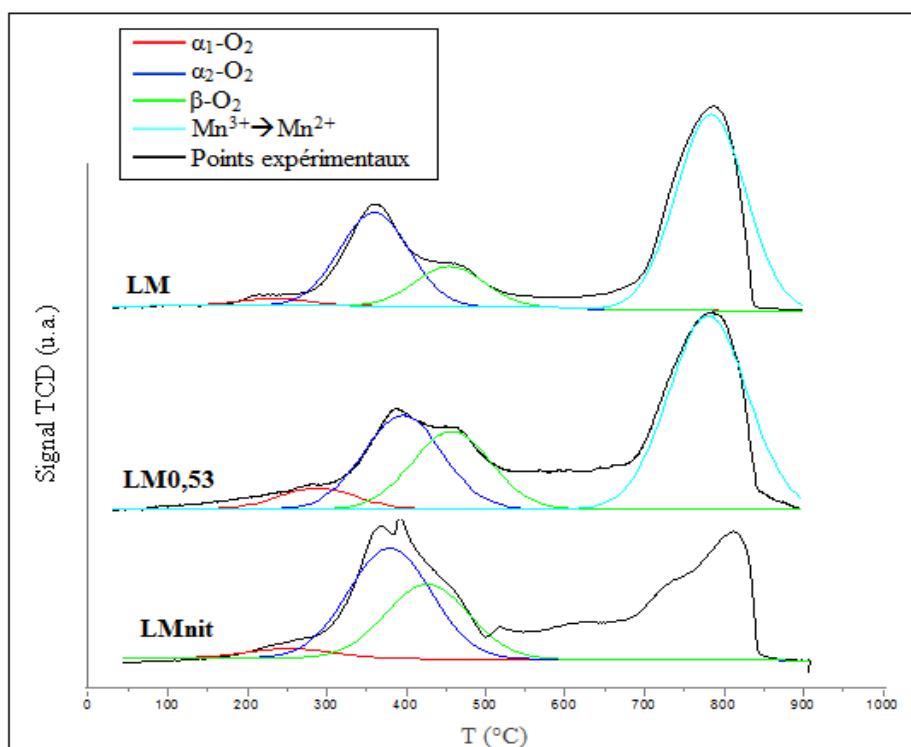


Figure III.6. Profil de thermoréduction des solides LMnit, LM0,53 et LM

Les courbes de thermoréduction des solides LM et LM0,53 sont similaires de point de vue nombre de pics décomposés, alors que le profil du solide LMnit est moins régulier et montre un chevauchement d'un nombre de pics plus important. On peut déjà affirmer, pour ce dernier solide, que la présence probable de plus d'une phase contenant du manganèse, en

accord avec ce qui a été supposé pour la thermodésorption de l'oxygène, est à l'origine de cette succession de pics de réduction. Grossièrement, quatre étapes de réduction sont présentes dans les domaines de température 160-180°C, 245-290°C, 300-360°C et 640-685°C (Tableau III.3).

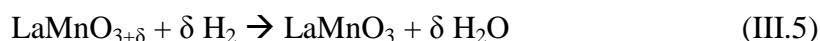
Pour les faibles températures de réduction (160-180°C), la première étape consiste à la réaction du dihydrogène avec les espèces oxygène $\alpha_1\text{-O}_2$ adsorbées sur les vacances anioniques. Les quantités de dihydrogène consommées au niveau de cette étape (ne sont pas reportées dans le tableau III-3) sont relativement faibles.

Tableau III.3. Quantités de H_2 consommées pour les solides LM, LM0,53 et LMnit déterminées à partir des diagrammes TPR

Echantillons	Consommation de H_2 à basse température (mol H_2 /mol Mn) [T _{début} (°C)]		Consommation de H_2 à haute température (mol H_2 /mol Mn) [T _{début} (°C)] $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	Consommation totale de H_2 (mol H_2 /mol Mn)	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$
	$\alpha_2\text{-O}_2$	$\beta\text{-O}_2$			
LMnit	- [260] 0,78	- [300] 0,30	- 1,7	- 2,78	-
LM0,53	0,17 [290] 0,70	0,12 [360] 0,50	0,41 [685] 1,7	0,70 2,9	0,34
LM	0,18 [245] 0,74	0,06 [330] 0,25	0,47 [680] 1,9	0,71 2,89	0,36

Les valeurs en gras désignent la consommation spécifique de H_2 (mmol $\text{H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)

En augmentant progressivement la température (245-290°C), les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ réagissent avec le dihydrogène gazeux conduisant à la réduction du manganèse tétravalent en manganèse trivalent. En supposant que tout le manganèse tétravalent responsable de la sur stoechiométrie en oxygène, se réduit en manganèse trivalent, la réaction peut être schématisée selon l'équation (III.5).



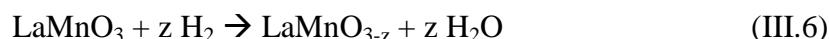
De ce fait la mesure de la quantité de dihydrogène consommée au cours de cette étape serait aussi une mesure de l'écart à la stoechiométrie déjà déterminé par iodométrie (tableau III-1). Les valeurs données dans le tableau III.1 et déterminées à partir des aires des pics, sont surestimées pour le solide LM0,53 (0,17 par TPR et 0,12 par iodométrie) et comparables pour le solide LM (0,18 par TPR et 0,16 par iodométrie). On peut penser que cet écart est à attribuer aux incertitudes dues à l'intégration des pics déconvolués.

Pour LMnit, cette valeur n'a pu être estimée faute de détermination de la masse molaire de ce solide. En revanche, pour les quantités de H_2 consommées par gramme d'échantillon, on peut constater qu'elles sont similaires et de l'ordre de 0,70 mmol $\text{H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$.

Notons que pour LMnit, cette quantité de H_2 comprend aussi bien celle nécessaire pour réduire Mn^{4+} dans la phase pérovskite que celle pour réduire Mn^{4+} dans une éventuelle phase amorphe MnO_x . D'ailleurs, l'allure du signal correspondant à cette réduction et qui comprend deux maxima (Fig.III.6) milite en faveur de cette interprétation. La proximité de ces deux maxima rend difficile la déconvolution pour déterminer séparément les quantités consommées par chaque phase.

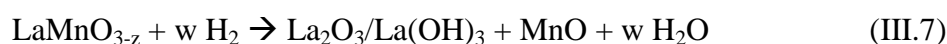
En comparant la température de début de réduction des solides étudiés, celle-ci est la plus faible pour l'échantillon LM et elle est décalée vers les hautes températures pour le solide LM0,53. Ce résultat, qui révèle une plus importante activité oxydante du solide LM, est en accord avec celui enregistré pour la mobilité de l'oxygène des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ étudiée par thermodésorption programmée.

La troisième étape de réduction s'étale entre 300 et environ 600°C (Fig.III.6). Elle correspond à la réaction de H_2 avec les oxygène type $\beta\text{-O}_2$. Cette réaction entraîne la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} selon l'équation (III.6) et la formation d'une structure pérovskite lacunaire en oxygène.



Les quantités de H_2 consommées pour les solides LM et LM0,53 sont dans le même ordre de variation que celles de l'oxygène $\beta\text{-O}_2$ désorbées (tableau III.2).

La quatrième étape de réduction démarre au delà de 650°C pour les solides LM et LM0,53 (Fig. III-6). Cependant, pour le solide LMnit, le signal enregistré est irrégulier et présente plusieurs maxima indiquant, une fois de plus, que cette étape de réduction concerne un système polyphasique. Compte tenu du résultat de réduction au cours de la troisième étape, on peut suggérer que la dernière étape de réduction s'accompagne de la transformation totale de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Dans ce cas, il est difficile d'envisager le maintien de la structure pérovskite avec une concentration importante en lacunes anioniques (0,5 mol/molMn). Pour cela et en accord avec les travaux de Lee et Lisi [**Lee2001, Lisi1999**], on peut proposer que le schéma de réaction III-7 traduit la réaction de réduction correspondante à cette quatrième étape :



Afin de cerner la nature des phases formées et valider les hypothèses traduites par les schémas de réactions III.5-7, une analyse par diffraction des rayons X à haute température (DXHT) sous atmosphère de dihydrogène (3% dans le diazote) est proposée. Les diffractogrammes obtenus pour le solide LM0,53 sont présentés dans la figure III.7.

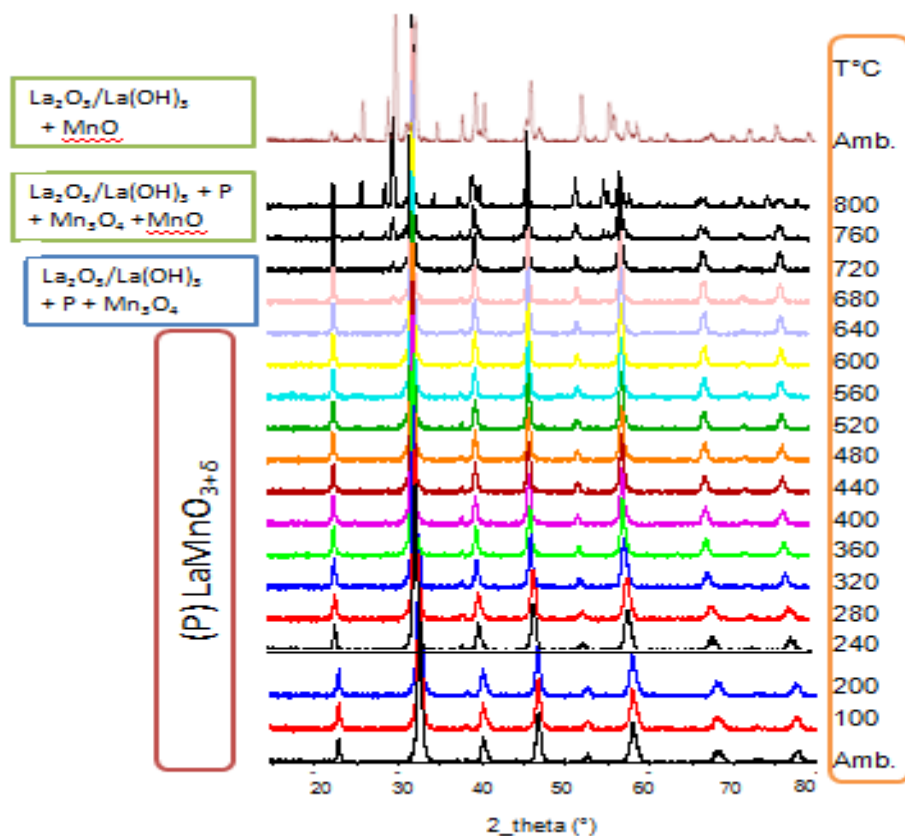


Figure III.7. Diffraction de Rayon X in situ à haute température sous H_2/N_2 (%vol./%vol. 3/97) : cas du solide LM0,53

Cette analyse révèle que la structure type perovskite est maintenue pure jusqu'à 640°C . On peut constater, dans cette intervalle de température (amb- 640°C), un déplacement progressif des raies vers les faibles angles de diffraction en plus d'un dédoublement de certaines raies. Cette évolution traduit un abaissement de symétrie et un accroissement de la distance Mn-O dû à l'augmentation progressive de la taille des ions $\text{Mn}^{4+}(0,53\text{\AA}) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(0,645\text{\AA}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(0,83\text{\AA})$. Ces observations sont en accord avec les équations III.5-6 proposées précédemment pour expliquer la deuxième et la troisième étape de réduction.

Au delà d'une température de 640°C , les diffractogrammes montrent l'apparition d'autres raies qui ne peuvent être indexées dans une structure type pérovskite. L'intensité de

ces raies augmente à mesure que la température de réduction augmente. Leur présence indique la formation d'un mélange de phases contenant $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 et MnO et la destruction de la phase pérovskite. Le diffractogramme final enregistré à température ambiante révèle la présence de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ et de MnO en accord avec le schéma de réaction III-7.

La quantité totale de dihydrogène consommée lors de la thermoréduction et déterminée pour les solides LM et LM0,53 est de l'ordre de $0,7 \text{ molH}_2/\text{molMn}$ (tableau III-3). Cette quantité est supérieure à celle nécessaire pour réduire un solide de formule $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ en MnO ($0,5 \text{ molH}_2/\text{molMn}$). Ce résultat est expliqué par la présence de manganèse dans un état d'oxydation supérieur à 3 en accord avec les résultats des dosages chimiques. La comparaison des quantités spécifiques (par gramme) de dihydrogène consommé montre qu'elles sont pratiquement identiques pour LM et LM0,53 (de l'ordre $2,9 \text{ mmol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$). Celle déterminée pour LMnit est par contre inférieure ($2,78 \text{ mmol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) indiquant que globalement le taux de manganèse dans un état d'oxydation moyen supérieur à 3 est plus faible dans le solide LMnit comparé à LM et LM0,53.

III.1.3. Analyse par XPS :

L'analyse par XPS permet non seulement de caractériser les énergies de liaison des différents éléments mais aussi de déterminer leur proportion relative à la surface des solides concernés. Les spectres des niveaux $\text{Mn}3s$, $\text{C}1s$ et $\text{O}1s$ pour les échantillons LM, LM0,53 et LMnit sont représentés dans la figure III.8. Toutes les énergies de liaisons, sont calculées relativement à celle du pic $\text{C}1s$ situé à $284,6 \text{ eV}$.

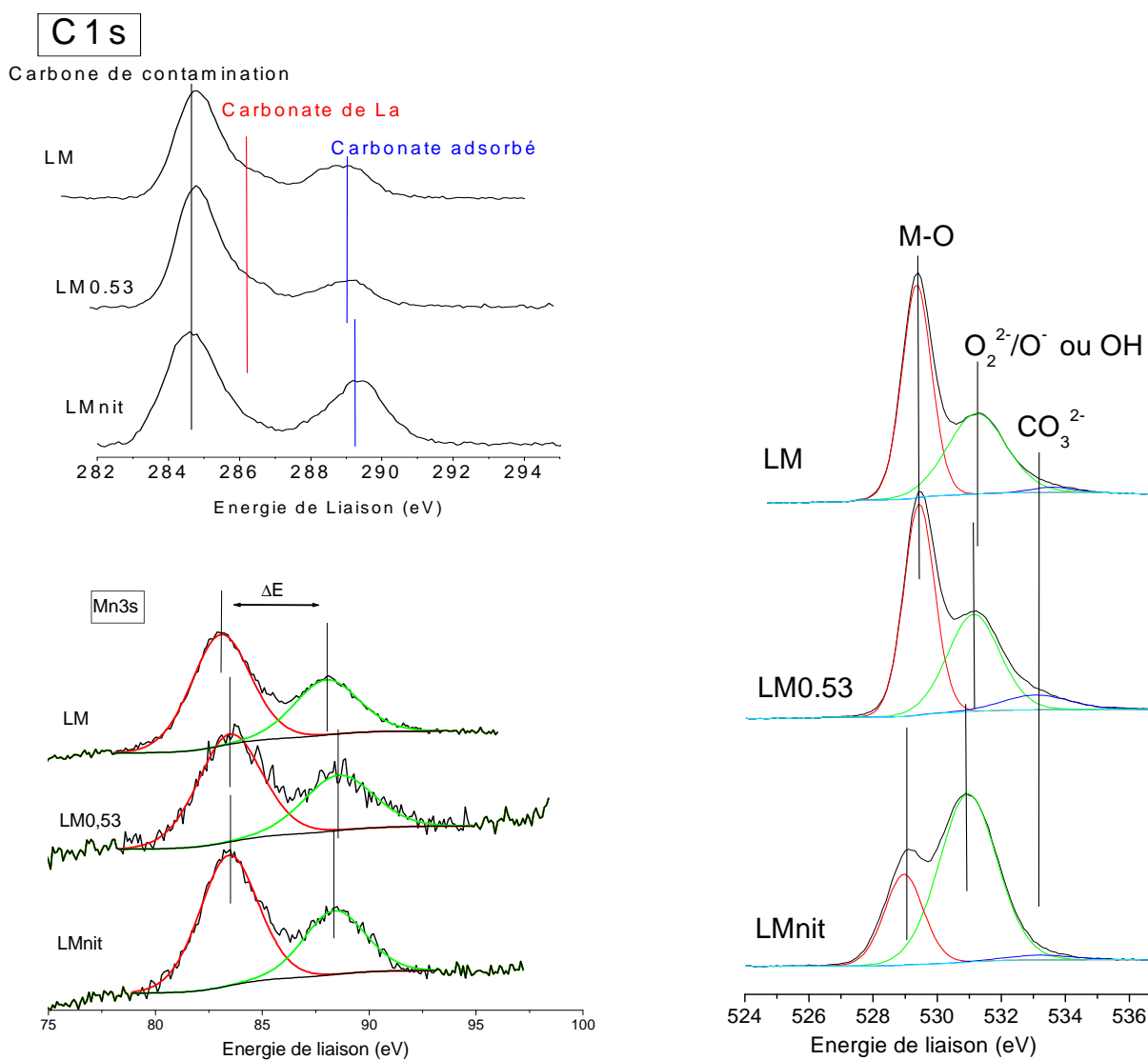


Figure III.8. Spectres XPS des niveaux Mn3s, O1s et C1s

Le Tableau III.4 regroupe les énergies de liaison pour les niveaux $\text{La}3d_{5/2}$, C1s, O1s, Mn3s et Mn2p.

Tableau III.4. Energies de liaison des niveaux C1s, La3d5/2, Mn2p, Mn3s et O1s

Echantillon	C1s	La3d5/2	O1s	Mn2p	Mn3s dédoublément ΔE (eV)	Mn (O.S) ^(**)
LMnit	284,6 (47%)	834,4	529,0 (26%)	642,1	5,02	3,48 [3,23]
	285,9 (28%)	838,3	530,9 (72%)			
	289,3 (35%)		533,2 (2%)			
LM0,53	284,6 (55%)	834,2	529,4 (53%)	641,8	5,10	3,4 [3,24]
	286,6 (24%)	838,0	531,1 (40%)			
	289,1 (21%)		533,0 (7%)			
LM	284,6 (50%)	834,3	529,3 (57%)	642,0	4,98	3,52 [3,30]
	286,4 (33%)	838,2	531,3 (41%)			
	288,9 (16%)		533,4 (2%)			
Mn_2O_3 ^[*]	-	-	-	-	5,5	3
MnO_2 ^[*]	-	-	-	-	4,5	4

[*] [Brabers1983]

[**] Valence moyenne du manganèse à la surface

L'analyse du niveau C1s montre l'existence, outre le pic du carbone de référence (situé à 284,6 eV), d'autre à 288,9-289,3 eV est attribué à la présence de carbonate adsorbé à la surface [Taguchi1995]. L'importance de l'intensité de ce pic diminue dans l'ordre LMnit>LM0,53>LM. Un autre pic apparaissant à 285,9-286,6 eV est proche de celui correspondant à la présence de carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ observé à 286,0 eV [Jorgensen1972]. Ce composé carbonaté voit sa concentration augmenter pour les solides ayant subi un traitement thermique à 700°C (LMnit et LM).

Le spectre du niveau O1s peut être décomposé en trois régions. Le pic de faible valeur d'énergie de liaison (529,0-529,4 eV) est généralement attribué à l'oxygène du réseau (liaison M-O ou O^{2-}). L'intensité de ce pic augmente dans le sens LMnit<LM0,53<LM, ceci est corrélé avec l'augmentation du taux de Mn^{4+} dans la structure pérovskite de ces solides. Le pic de plus forte énergie de liaison (530,9-531,3 eV) est attribué à la présence d'oxygènes adsorbés ($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$) et/ou de groupements hydroxyl [Lee2001,Wang2008]. La concentration la plus élevée de ces espèces notée pour LMnit, peut être appuyée par la présence d'espèces hydroxyles adsorbées à la surface de l'oxyde de lanthane. Enfin, celui situé à 533,0-533,4 eV est dû à la présence d'espèces carbonates [Roberts1989, Gunasekaran1994, Tabata1998]. L'intensité de ce pic étant faible pour LM et LMnit du fait de la décomposition d'espèces carbonates lors du traitement thermique prolongé.

Les valeurs des énergies de liaison pour les niveaux correspondants à $\text{La}3d_{5/2}$ situé à 834,2-834,4 eV et 838,0-838,3 eV et $\text{Mn}2p_{3/2}$ situé à 641,8-642,1 eV sont en accord avec les résultats rapportés dans d'autres travaux [Hammani2009a, Zhang2002]. Signalons que les énergies de liaison du pic principal et du satellite dans l'oxyde de lanthane situées respectivement à 834,4 et 837,8 eV [O'Connell1999] sont proches de celles trouvées pour l'oxyde mixte $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Ceci indique que le lanthane est dans un état d'oxydation +3 quelles que soient les conditions de synthèse utilisées.

Les valeurs des énergies de liaison de $\text{Mn}2p_{3/2}$ sont proches de celles données pour $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (641,9 eV) et $\beta\text{-MnO}_2$ (642,2 eV) [Murray1985]. L'observation d'un pic aux environs de 642,0 eV rend difficile la détermination de l'état d'oxydation du manganèse impliqué dans la liaison Mn-O. De ce fait, l'analyse du niveau $\text{Mn}3s$ représente une alternative intéressante pour déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse. Le spectre $\text{Mn}3s$ présente un doublet qui résulte de l'échange électronique 3s-3d [Brabers1983]. La différence (ΔE) entre les positions des deux pics dépend de l'état d'oxydation du manganèse. Selon Brabers et al. [Brabers1983], cette différence est égale à 6,5 pour Mn^{2+} , 5,5 pour Mn^{3+} et 4,5 pour Mn^{4+} . Les valeurs de ΔE reportées dans le tableau III.4, sont comprise entre 4,98 et 5,10 ce qui indique la coprésence du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ à la surface des solides étudiés. Signalons que ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par dosage iodométrique ou par TPR et qu'elles sont en accord avec l'évolution de la valence du manganèse dans la masse des solides LM et LM0,53. Contrairement à son évolution dans la masse, la valence moyenne du manganèse à la surface du solide LMnit est supérieure à celle de LM0,53. Ceci prouve que le solide LMnit est un mélange de manganite de lanthane et d'autre(s) phase(s) contenant le manganèse d'une valence supérieure à 3. Cette constatation est en accord avec les résultats obtenus par TPD et TPR.

La concentration relative de chaque élément à la surface des solides étudiés est portée dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Composition surfaciale des différents éléments

Sample	La	O	Mn	La/Mn
LMnit	21,0(19,6)	69,8(60,8)	9,2(19,6)	2,28(1,00)
LM0,53	19,9(19,5)	67,0(60,9)	13,2(19,5)	1,51 (1,00)
LM	20,6 (19,4)	62,0 (61,1)	17,4(19,4)	1,18(1,00)

Les valeurs entre parenthèse désignent la composition atomique dans les solides $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Les résultats obtenus montrent que les surfaces de ces solides sont plus riches en oxygène en comparaison avec la composition massique. Ceci met en évidence la présence de différents types d'espèces oxygénées outre celle due à la stœchiométrie. La concentration surfaciale de manganèse est plus faible que celle de la masse. Elle est dépendante des conditions de synthèse de sorte qu'elle augmente dans le sens $\text{LMnit} < \text{LM0,53} < \text{LM}$. En plus, tous les échantillons présentent un enrichissement en lanthane à la surface par rapport à la masse ($\text{La/Mn}=1$). Une des raisons qui explique cette différence a été attribuée à l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G$ des composés oxydes. Tabata et al [Tabata1998] ont reporté les valeurs de $\Delta_f G$ des différents oxydes binaires et ont montré que plus la valeur de l'enthalpie libre est faible, plus la concentration surfacique en métal des oxydes est élevée. A l'aide des données thermochimiques, les valeurs des enthalpies obtenues pour La_2O_3 , Mn_2O_3 , et MnO_2 sont respectivement -1705,8, - 881,1 et -465,1 kJ/mol. Sur la base de ces valeurs on s'attend à une augmentation du déficit en manganèse. Cette explication ne rend cependant pas compte de la différence des concentrations lorsque les conditions de préparation changent. En effet, le rapport La/Mn superficiel anormalement élevé pour l'échantillon LMnit est probablement à relier à la ségrégation de l'oxyde La_2O_3 dispersé à la surface de la phase pérovskite.

III.1.4. Activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane :

L'activité catalytique des différents solides a été mesurée pour la réaction d'oxydation totale du méthane ($\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$) dans la gamme de température 300-700°C avec le même temps de contact pour tous les catalyseurs.

Dans le but d'évaluer la contribution de la réaction homogène, un test catalytique en absence de catalyseur a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. Il importe de signaler que la sélectivité en CO_2 est de 100% et que le bilan carbone est de $100 \pm 2\%$. Les courbes donnant la conversion du méthane en CO_2 ($X(\%)$) en fonction de la température de la réaction pour les catalyseurs LM, LM0,53 et LMnit sont données dans la figure III.9.

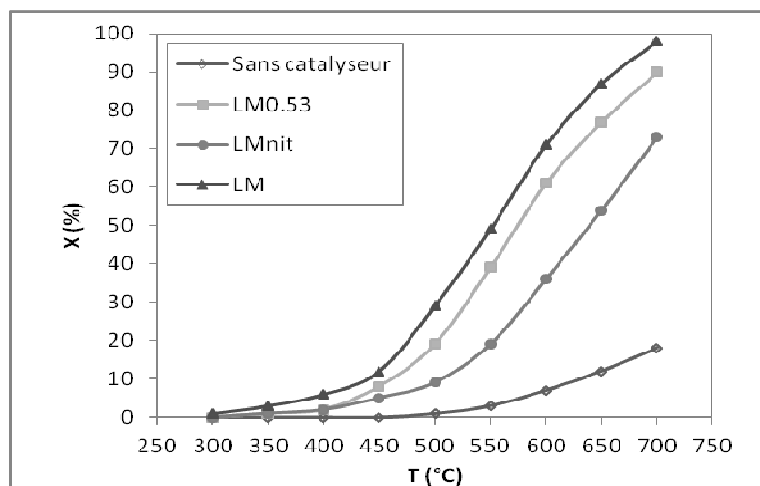


Figure III.9. Variation du taux de conversion de CH_4 en fonction de la température : cas des catalyseurs LM, LMnit et LM0,53

En comparaison avec la réaction homogène, la figure III.9 montre que les catalyseurs sont actifs à partir de 350°C . Le maximum de conversion à 700°C est le plus élevé pour le catalyseur LM, suivi de LM0,53 avec 90%, celle de LMnit avec 73% et seulement 18% pour la réaction homogène. En considérant la température à laquelle 50% de méthane est converti (Tableau III.5), l'activité catalytique des solides peut être classée comme suit : $\text{LM}(550^\circ\text{C}) > \text{LM0,53}(574^\circ\text{C}) > \text{LMnit}(640^\circ\text{C}) \gg$ sans catalyseur. Ceci montre que le comportement catalytique de ces solides est dépendant des conditions de préparation.

On peut penser que la surface spécifique est le premier facteur à faire intervenir pour expliquer cette différence d'activité. Ceci peut être considéré comme vrai dans le cas du solide LMnit ayant la surface la plus faible. Cependant, bien que les solides LM0,53 et LM aient pratiquement la même valeur de surface spécifique, leurs comportements catalytiques sont différents.

Pour une évaluation objective de l'effet de la diminution de la surface spécifique sur l'activité de celle-ci, la détermination des constantes de vitesse spécifique (par gramme de catalyseur) et intrinsèque (par m^2 de catalyseur) est nécessaire. La température de 600°C est choisie pour calculer les constantes de vitesse k et comparer les activités catalytiques des différents échantillons. Ces données sont déterminées à partir des valeurs expérimentales de la conversion en considérant une réaction du premier ordre par rapport au méthane et en appliquant le modèle de réacteur intégral [Alifanti2003, Kirchnerova2002]. Sur cette base, les courbes d'Arrhenius sont tracées. Les énergies d'activation apparentes ainsi que les

constantes de vitesse calculées à 600°C sont déduites et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Caractéristiques cinétiques des solides LM, LM0,53 et LMnit

	LM	LM0,53	LMnit
k_m ($\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$)	843	648	270
k_s ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$)	52	36	28
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	85	88	92

k_m : constante de vitesse spécifique (par g_{cat}) calculée à 600°C

k_s : constante de vitesse intrinsèque (par m^2) calculée à 600°C

E_a : énergie d'activation apparente.

Aussi bien l'activité spécifique que l'activité intrinsèque diminuent significativement pour le catalyseur préparé en absence de glycine (LMnit). En considérant l'activité intrinsèque, l'échantillon LM est plus actif que LM0,53 et LMnit. Cette comparaison laisse suggérer qu'aussi bien la surface spécifique que sa composition en sites actifs sont déterminantes pour expliquer le comportement catalytique des solides étudiés.

Les valeurs des énergies d'activation apparente sont en accord avec celles reportées dans d'autres travaux entre 70-100 kJ/mol. [Arai1986, Seiyama1992, Mc Carty1990] pour les manganites de lanthane pures et substituées. Les valeurs ainsi déterminées semblent indiquer que la calcination à différentes températures ne provoque pas de modification de la nature chimique des sites actifs dans la réaction de combustion et que la différence dans les activités catalytiques constatées provient plutôt de la différence des concentrations de ces sites.

Compte tenu des températures auxquelles une activité catalytique appréciable est mesurée ($>500^\circ\text{C}$), on peut penser que l'oxygène actif impliqué dans la réaction catalytique est celui de type $\alpha_2\text{-O}_2$ précédemment détecté lors de la thermodésorption. Notons qu'il est normal que l'activité de ces espèces ait lieu à plus haute température dans les conditions du test catalytique (présence d'oxygène en phase gaz) que dans celles de la thermodésorption (présence d'hélium en phase gaz). De plus, comme la consommation de ces espèces oxygène s'accompagne de la réduction de Mn^{4+} , la présence et la concentration de ce cation dans les premières couches de la surface sont des facteurs déterminants de l'activité catalytique. Sur cette base, il se dégage que les meilleures activités catalytiques sont obtenues avec les solides préparés par la méthode de combustion. Un traitement thermique supplémentaire à 700°C (catalyseur LM) améliore cette activité en améliorant le pouvoir oxydant de la surface (donné par le degré d'oxydation moyen de Mn), la concentration et la mobilité de l'oxygène actif

(donnée par la faible température de désorption) et la concentration du manganèse à la surface (donnée par la faible valeur du rapport atomique La/Mn).

L'amélioration des performances catalytiques après un traitement thermique supplémentaire de l'oxyde frais LM0,53 obtenu dans les conditions stoechiométriques (glycine/nitrates=0,53) laisse suggérer que la température de combustion n'est pas suffisante pour atteindre les propriétés escomptées. Comme cette température est largement déterminée par le rapport glycine/nitrates utilisé, il serait donc intéressant d'étudier l'effet de la variation de ce rapport sur les propriétés des solides.

III.2. Effet du rapport glycine/nitrate

III.2.1. Etude thermodynamique

Une étude thermochimique préalable de la réaction de combustion permet de quantifier l'effet de la variation du rapport glycine/nitrate sur les valeurs de l'enthalpie de la réaction de combustion ($\Delta_c H^\circ$) et la température adiabatique de flamme (T_f). Pour cela, les données thermodynamiques reportées dans la littérature [Perry1975, Dean1979] pour les différents produits et réactifs ont été utilisées (Tableau II.3). Les détails des calculs sont donnés dans le chapitre II. En plus de ces deux données, le nombre de moles de gaz formé (donné par l'équation II.7) et noté g dans la suite, est un autre paramètre dont il sera tenu compte pour expliquer les différences de structure et de texture des solides. La figure III.10, montre l'évolution de l'enthalpie de combustion ($\Delta_c H^\circ$ en valeur absolue), de la température adiabatique de flamme (T_f) et de la quantité de gaz total dégagée (g) en fonction du rapport glycine/nitrates.

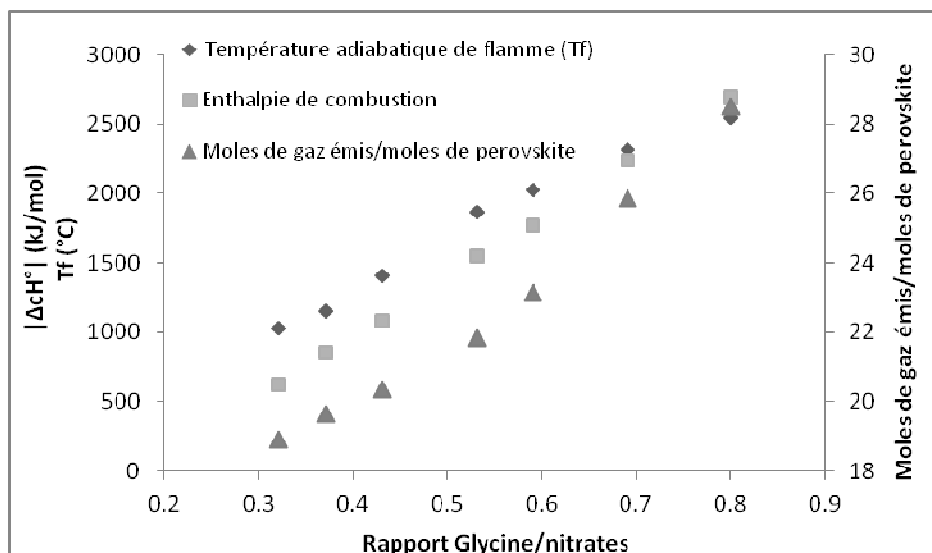


Figure III.10. Caractéristiques thermodynamiques des solides LMr

En faisant varier le rapport r dans les domaines déficitaire en glycine ($r < 0,53$) et riche en glycine ($r > 0,53$), on constate que les trois paramètres augmentent d'une manière monotone avec l'augmentation de r (Fig. III.10).

III.2.2. Etude de la cristallinité des solides LMr

Les diagrammes de diffraction des rayons X des solides LMr sont donnés dans la figure III.11. Ils révèlent que l'état de cristallisation est d'autant meilleur que le rapport r est élevé. Pour les solides LM0,32 et LM0,37, les diffractogrammes obtenus montrent un mélange comportant une phase pérovskite cristallisée et une autre mal cristallisée identifiée comme l'oxo et/ou le dioxocarbonate de lanthane. Il importe de signaler que le régime de synthèse par combustion dépend de la valeur de ϕ : la réaction est lente et a lieu en absence de flamme lorsque ϕ est faible, alors qu'elle est rapide et a lieu simultanément dans tout le volume de la solution pour les valeurs de $\phi \geq 1$. On peut déjà constater que le rapport $r=0,32$ ($\phi=0,6$) est limite pour la cristallisation d'une phase pérovskite. La température adiabatique de flamme résultant de la combustion semble être suffisamment faible pour ce rapport glycine/nitrates pour provoquer la formation de la phase pérovskite. Cependant, un traitement prolongé de l'oxyde LM0,32 à 700°C à l'air, conduit à la formation de la phase $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Il est donc possible de suggérer que, du fait que le manganite de lanthane est un oxyde binaire, la migration des ions, nécessaire pour la formation de la phase pérovskite, demande un temps de séjour minimum à une température suffisamment élevée.

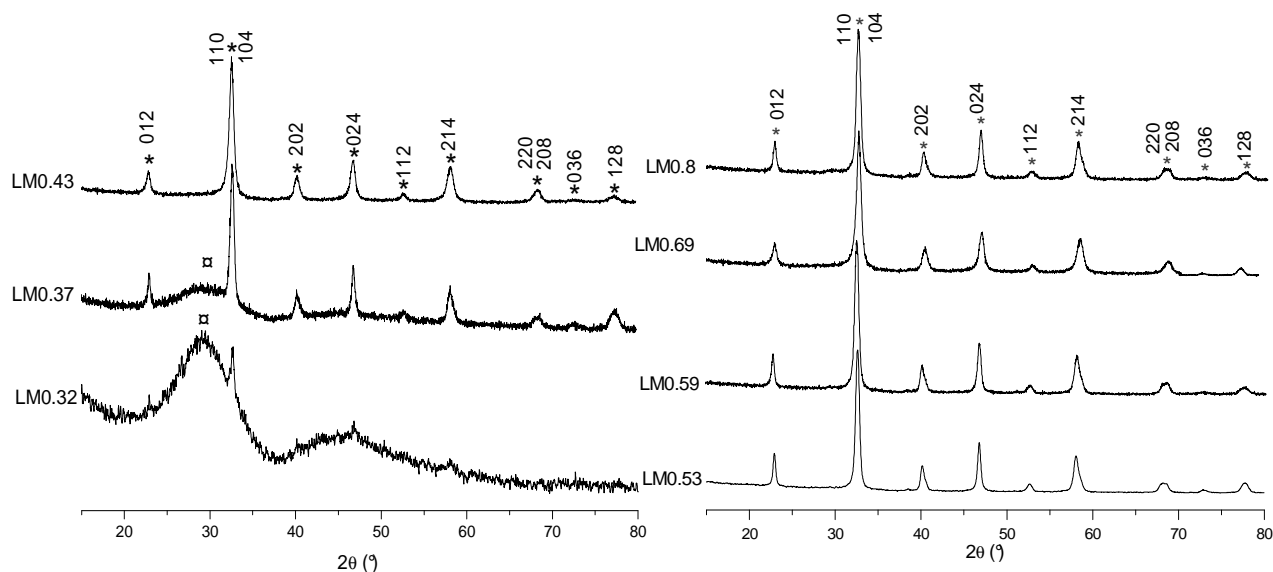


Figure III.11. Diffractogrammes de rayons X des solides LMr (*) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (JCPDS : 50-0298) et (α) $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ (JCPDS : 84-1963) ou $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS : 37-0804)

Pour les valeurs plus élevées du rapport glycine/nitrates ($r \geq 0,37$; $\phi \geq 0,7$), les diagrammes de RX montrent la formation d'une phase cristalline de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Les raies sont indexées en considérant la symétrie rhomboédrique ($R3-c$), comme le montre l'exemple sur LM0,53 (Figure III.2). Cependant, en utilisant des rapports glycine/nitrates similaires, Specchia et al [Specchia2004] ont reporté la formation de manganite de lanthane de symétrie orthorhombique. Malheureusement, les valeurs de l'écart à la stœchiométrie des solides obtenus n'ont pas été reportées pour juger de l'état d'oxydation du manganèse. En effet, la température du four maintenue à 350°C au lieu de 700°C pourrait être à l'origine de cette différence. Il semble à priori, qu'une étude de l'effet de la température du four où a lieu la combustion, sur la structure des manganites serait intéressante pour mieux cerner cet effet.

III.2.3. Propriétés structurale et texturale

Quelques caractéristiques physico-chimiques des solides synthétisés sont résumées dans le tableau III.7. Les solides cristallisés sont sur-stœchiométriques en oxygène ($0,12 \leq \delta \leq 0,19$) en accord avec la symétrie rhomboédrique observée par DRX. L'électroneutralité est maintenue par l'oxydation partielle de Mn^{3+} en Mn^{4+} . Une des conséquences est la diminution progressive du volume de la maille lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente. Cette évolution est conforme à la différence de taille des cations Mn^{4+} ($0,53 \text{ \AA}$) et Mn^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$) [Shannon1976]. Les valeurs de δ déterminées

expérimentalement et à partir de la relation de Van Roosmalen [**Van Roosemalen1994b**] (données dans le tableau III.7 entre crochets) sont très proches. De ce fait, la valeur correspondante au solide LM0,37 a été estimée à partir de cette relation. Notons que l'écart à la stœchiométrie le plus faible ($\delta=0,12$) est obtenu pour le solide LM0,53 préparé dans les conditions stœchiométriques ($\phi=1$).

Tableau III.7 Propriétés texturales et structurales des solides LMr

Echantillon	$S_{BET\pm 2}$ (m^2/g)	$D_{SBET}^{(a)}$ (nm)	$D_{WH}^{(b)}$ (nm)	ε (%) ^(c)	a=b (Å)	c (Å)	$V^{(d)}$ (Å ³)	$\delta \pm 0,01^{(e)}$	% Mn ⁴⁺ $\pm 2\%$ ^(e)
LM0,32	22	-	-	-	-	-	-	-	-
LM0,37	23	~38	16	0,69	5,5105(1)	13,362(9)	350,40(9)	-[0,16]	-
LM0,43	24	35	14	0,65	5,4940(5)	13,378(9)	349,73(4)	0,19[0,18]	38
LM0,53	18	48	28	0,61	5,5198(5)	13,403(0)	353,57(5)	0,12[0,13]	24
LM0,59	28	31	26	0,64	5,5217(7)	13,387(5)	353,49(3)	0,13[0,13]	26
LM0,69	31	28	25	0,51	5,5167(3)	13,375(3)	352,54(1)	0,14[0,14]	28
LM0,8	37	23	20	0,7	5,4942(2)	13,442(3)	351,37(0)	0,18[0,17]	35

- a) Taille des particules
 b) Taille des cristallites déduite de la relation de Williamson et Hall.
 c) Microcontrainte
 d) Volume de la maille
 e) Les valeurs de δ entre crochets sont déterminées par la relation de van Roosemalen [**van Roosemalen1994b**]

Les valeurs des surfaces spécifiques S_{BET} varient entre 18 (pour LM0,53) et 37 m^2/g (pour LM0,8) indiquant que les conditions opératoires de synthèse par combustion influent d'une manière importante sur l'état de division des oxydes étudiés. Comparativement aux résultats obtenus par d'autres méthodes de préparation [**Hammami2009a, Alifanti2003, Ponce2000, Song1999**], ces valeurs sont plus élevées notamment dans les conditions de rapports glycine/nitrates élevés. A partir des valeurs des surfaces spécifiques et en supposant la sphéricité des particules, il est possible de déterminer leur taille des grains (D_{BET}) selon l'équation (III.8).

$$D_{BET} = \frac{6000}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (III.8)$$

Où: D_{BET} est le diamètre équivalent des particules sphériques (nm), ρ est la densité théorique du matériel (g/cm^3) et S_{BET} est la surface spécifique mesurée (m^2/g). La densité théorique est exprimée par $\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N}$, où M est la masse molaire du solide, Z est la multiplicité de la maille

($Z=6$ pour la maille rhomboédrique), V est le volume de la maille et N est la constante d'Avogadro.

Les tailles des particules obtenues ainsi que les tailles des cristallites déterminées par la relation de Williamson et Hall [Williamson1953] (équation II.25), sont données dans le tableau III.7. Leur évolution en fonction du rapport glycine/nitrates est présentée dans la figure III.12.

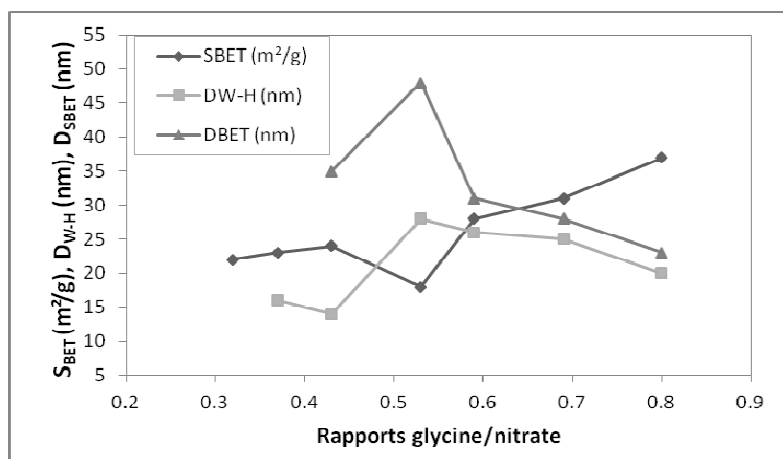


Figure III.12. Evolution de la surface spécifique, de la taille des particules et de la taille des cristallites en fonction du rapport glycine/nitrate

L'évolution de la taille des grains et celle des cristallites est irrégulière pour les solides LMr ($r \leq 0,53$). L'écart important entre les deux courbes D_{BET} et D_{WH} indique que les grains sont polycristallins. En revanche, cette évolution est beaucoup plus régulière pour les solides LMr ($r > 0,53$) montrant aussi que les grains sont monocristallins. Globalement les variations de D_{BET} et D_{WH} sont conformes à la variation de S_{BET} : une augmentation de cette dernière entraîne une diminution de D_{BET} et D_{WH} et vice versa.

L'étude microstructurale des solides LMr se base sur la détermination de leur micro-contrainte (ϵ) à partir du tracé de Williamson et Hall (exemple LM0,53 dans la figure III.2) et dont les valeurs sont portées dans le tableau III.7. Ce paramètre renseigne sur les déformations microstructurales d'un solide dues à l'intervention de plusieurs facteurs tels que : les défauts de structure, les défauts d'empilements, les mouvements de dislocations, le degré de frittage des grains [Karch1987, Collado2005]... Pour les solutions solides, le terme ϵ renseigne aussi sur l'hétérogénéité chimique qui se manifeste par une large distribution du volume de la maille. Des travaux entrepris [Collado2005, Woodward1999] ont montré que

les manganites faiblement défectueux et chimiquement homogènes sont caractérisés par une micro-contrainte $\varepsilon < 0,05\%$. Alors les valeurs de $\varepsilon > 0,1\%$ sont attribuées aux manganites ayant une concentration notable de défauts de structure responsables de l'hétérogénéité chimique de l'oxyde. Les résultats obtenus montrent que la courte durée de préparation n'influe pas sur la microcontrainte des solides LMr qui est maintenue à environ 0,6%. Cette valeur supérieure à 0,1% indique que les manganites de lanthane présentent des défauts de structure responsables de leur hétérogénéité chimique. De plus, la valeur constante de cette micro-contrainte indique que ces défauts de structure sont de même type quel que soit le rapport glycine/nitrate. En effet, le dosage iodométrique a permis de vérifier la sur-stœchiométrie en oxygène des manganites de lanthane dont la compensation se fait par la création des vacances cationiques (V''_{La} et V''_{Mn}) et des trous d'électrons.

Il est intuitif de supposer que la texture des solides obtenus par la méthode de combustion est déterminée par les conditions dans lesquelles les grains se forment à savoir la température du milieu et la quantité de gaz qui s'échappent au cours de la réaction de combustion [Chick1990, Toniolo2005, Najjar2010]. Ces deux paramètres agissent en sens contraire l'un de l'autre sur cette texture. En effet, une augmentation de la température adiabatique favorise l'agglomération des cristallites et l'augmentation de la taille des grains et par conséquent une diminution de la surface spécifique. En revanche, une augmentation du flux gazeux issu de la réaction de combustion a pour effets :

- la dissipation d'une partie de la quantité de chaleur produite par la combustion provoquant ainsi un abaissement de la température du milieu réactionnel et donc un ralentissement de la diffusion de matière et le grossissement des grains,
- l'éclatement des grains en évitant l'agglomération des cristallites.

Ces deux effets participent à l'accroissement de la surface spécifique des solides.

Sur la base de ces considérations, l'évolution des valeurs des surfaces spécifiques ainsi que celles des tailles des cristallites et des grains en fonction du rapport glycine/nitrate peut être expliquée en termes d'un compromis entre les deux effets antagonistes. Pour les solides LMr ($r > 0,53$; $\varphi > 1$), le flux gazeux important ($g > 23 \text{ mol.gaz/mol.pérovskite}$) qui s'échappe brutalement de la solution lors de la combustion favorise la formation de grains mono cristallins de taille de l'ordre de 25nm et une surface spécifique dépassant $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour les solides LMr ($r < 0,53$; $\varphi < 1$), le régime de la combustion est nettement plus lent ; la température est juste suffisante pour l'agglomération des cristallites dont la taille demeure

relativement faible, de l'ordre de 15nm, et donc la formation de grains polycristallins est favorisée. Le cas intermédiaire du solide LM0,53 ($\phi=1$) pour lequel la surface spécifique est la plus faible et la taille des cristallites est la plus élevée de toute la série, semble indiquer que la chaleur produite par la réaction, dans les conditions stœchiométriques, a un effet plus important que sa dissipation par le flux de gaz formés. En effet, l'augmentation de la valeur du rapport $\Delta_c H^\circ/g$ est brusque lorsque la valeur de ϕ passe de 0,8 à 1 (Fig. III.13) alors qu'elle est monotone de part et d'autre de la valeur stœchiométrique.

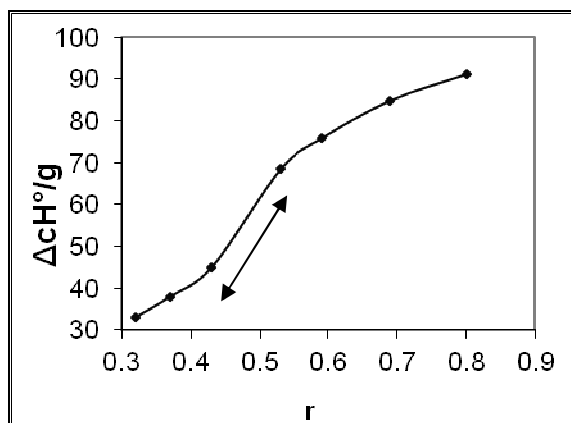


Figure III.13. Evolution de $\Delta_c H^\circ/g$ en fonction du rapport glycine/nitrate (r)

Dans le but d'observer la microstructure des solides synthétisés par la méthode de combustion, l'analyse par microscopie à balayage a été réalisée (Fig. III.14).

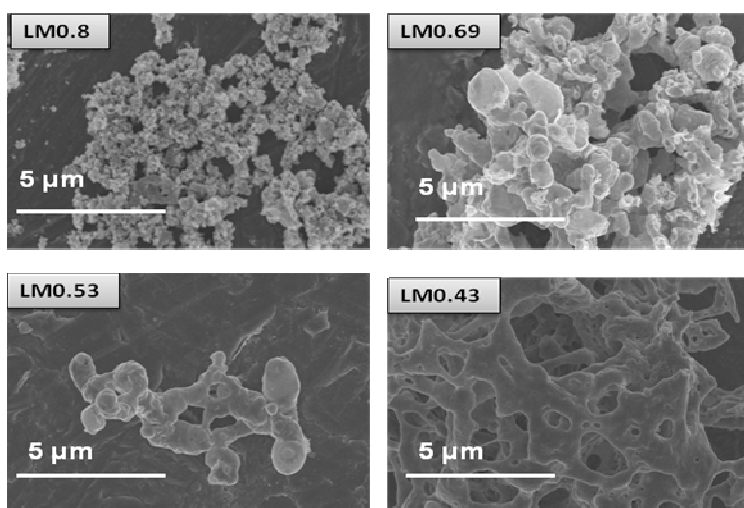


Figure III.14. Images MEB des solides LMr

Cette analyse révèle clairement que la structure spongieuse est plus évidente pour les solides LMr ($r>0,53$). L'importance du flux gazeux qui s'échappe brutalement au moment de

la combustion peut être à l'origine de la formation de cette structure poreuse et le maintien d'une taille de grains relativement faible. En revanche, une agglomération plus importante des grains due à un phénomène de frittage, est observée pour les solides LMr ($r \leq 0,53$) en accord avec les valeurs des surfaces spécifiques relativement plus faibles et les grains polycristallins de ces solides.

III.2.4. Etude des espèces carbonates des solides LMr

III.2.4.1. Etude vibrationnelle

La spectroscopie IR est mise à profit pour identifier les espèces adsorbées à la surface des oxydes synthétisés, en étudiant leurs modes de vibration. Pour cela les spectres ont été enregistrés dans la région $2400\text{-}400\text{cm}^{-1}$ (Fig.III.15).

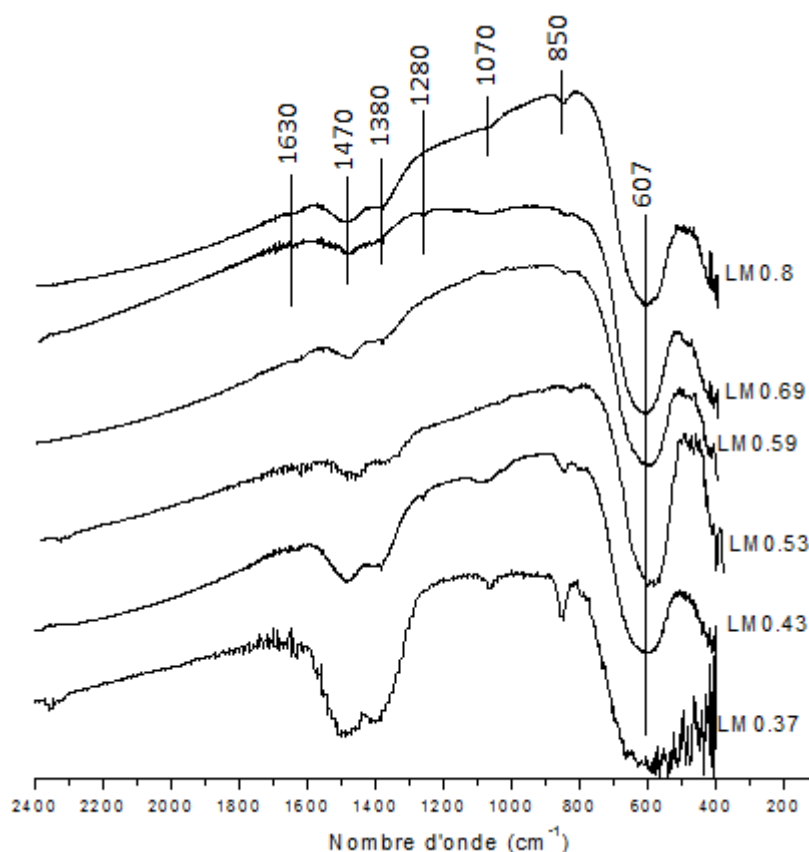
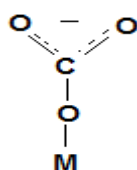


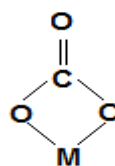
Figure III.15. Spectres infrarouge des solides LMr

Les absorptions observées sont situées aux environs de 1630, 1470, 1380, 1280, 1070, 850 et 607 cm^{-1} . Les bandes à 1470 et 1380 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique d'espèces carbonates. Ces dernières résultent de

l'éclatement du mode de vibration ν_3 doublement dégénérée situé à 1440 cm^{-1} pour l'ion libre CO_3^{2-} [Busca1982]. La différence $\Delta\nu_3$ de 90 cm^{-1} indique que ces carbonates sont de type monodentate. Les bandes à 1630 et 1280 cm^{-1} sont de très faible intensité et ne sont pas systématiquement lisibles sur tous les spectres. La différence $\Delta\nu_3$ de 350 cm^{-1} entre les fréquences de ces deux bandes serait le signe de la présence de faible quantité de carbonates bidentates. Aussi bien les positions des bandes observées que leur attribution sont en accord avec celles obtenues lors de l'adsorption de CO_2 sur divers oxydes tels que LaCoO_3 [Tascon1981], La_2O_3 [Rosynek1977] et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Ponce2000]. La formation d'espèces carbonates laisse supposer la présence de sites basiques à la surface des manganites de lanthane [Milt1996]. De plus l'élargissement des bandes à 1470 et 1380 cm^{-1} serait le reflet de l'hétérogénéité des sites oxydes basiques principalement du type La-O. En effet, il a été montré récemment [Hammami2009b] lors d'une étude combinée expérimentale et théorique que la molécule CO_2 peut s'adsorber sur les sites La-O et Mn-O conduisant à la formation de carbonates. Cependant, l'oxygène du groupe La-O est un site basique nettement plus fort que celui de Mn-O.



Carbonate monodentate



Carbonate bidentate

Par analogie avec les bandes observées sur les spectres des carbonates de lanthane [Caro1972], les bandes situées à 1070 et 850 cm^{-1} sont assignées aux deux modes de vibration d'élongation ν_2 et ν_8 de ces carbonates. L'évolution de l'intensité des bandes à 1470 , 1380 , 1070 et 850 cm^{-1} indique que la présence de ces carbonates est plus marquée dans les oxydes synthétisés avec un faible rapport glycine/nitrates. Ce résultat est en accord avec les observations obtenues par DRX (Fig.III.11).

La région des faibles nombres d'onde est caractérisée par la présence d'une bande intense située aux environs de 607 cm^{-1} . Cette dernière est située dans la région des vibrations de l'octaèdre MnO_6 de la structure type pérovskite [Cousi1972]. Elle est attribuée au mode de vibration d'élongation ν_1 de la liaison Mn-O. Les différences de concentrations de Mn^{4+} et Mn^{3+} dans le sous réseau B de la structure ne semblent pas provoquer, d'une manière

évidente, des déplacements de cette bande. Cependant, son allure sur le spectre de l'oxyde $\text{LM}_{0,37}$ semble indiquer une relative mauvaise cristallisation de la phase pérovskite en accord avec le diagramme de diffraction des rayons X (Fig.III.11).

Cette brève étude IR révèle que des espèces carbonates sont adsorbées à la surface des manganites de lanthane préparés par la méthode de combustion. Il est intuitif de supposer que la formation de ces espèces est le résultat d'une réaction acide-base entre le dioxyde de carbone et des sites basiques surfaciques de type La-O. Le taux de recouvrement de la surface en carbonates est d'autant plus élevé que le rapport glycine/nitrates utilisé pour la préparation de l'oxyde est faible.

III.2.4.2. Thermodésorption de CO_2

L'analyse vibrationnelle précédente a permis d'identifier des espèces carbonates adsorbées à la surface. De plus, la multiplicité et l'élargissement des bandes observées sont le signe du caractère hétérogène de la surface. Il serait donc important d'entreprendre l'étude de leurs forces d'adsorption à la surface en enregistrant les profils de désorption de CO_2 à température programmée des solides LMr. Ces profils, enregistrés entre la température ambiante et 900°C , montrent plusieurs pics de formes et d'intensités différentes (Fig. III.16). On peut supposer que la présence de plusieurs maxima est inhérente à l'existence de plusieurs sites basiques de forces différentes qui réagissent avec CO_2 .

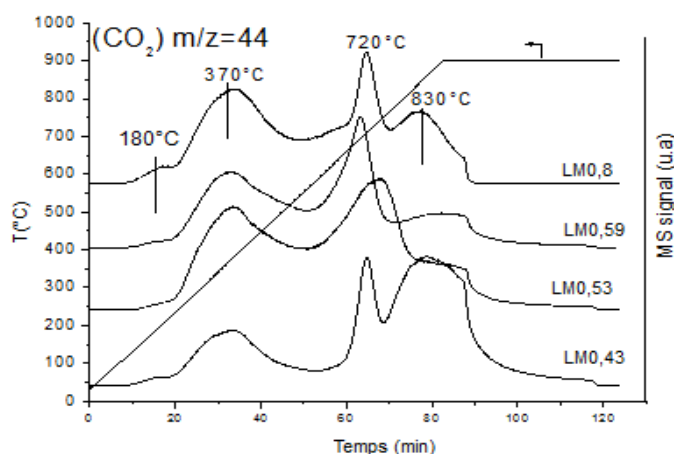
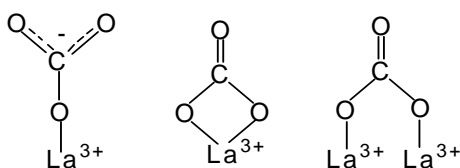


Figure III.16. Thermodésorption de CO_2 des solides LMr

Le premier pic est situé aux environs de 180°C , son intensité est maximale pour $\text{LM}_{0,8}$. Un second pic de désorption, nettement plus intense et plus large, apparaît à 370°C . La largeur et parfois la dissymétrie de ce pic indiquent que les espèces carbonates qui se

décomposent sont en interaction avec plusieurs sites de basicité légèrement différente. Le troisième pic dont le contour est bien défini pour les solides LMr ($r=0,43 ; 0,59$ et $0,8$) est situé à une température de désorption de 720°C . Celui qui apparaît sur le profil de LM0,53 est plus large et est déplacé vers les plus hautes températures. Au delà de 800°C , les quatre profils montrent des différences. Alors que celui de LM0,8 montre un pic d'intensité moyenne situé à 830°C , le profil de LM0,43 montre un large et intense pic dont le contour dépasse la température limite d'enregistrement. Pour les deux solides LM0,59 et LM0,53, ce pic est mal défini probablement par le fait que son maximum est situé au delà de 900°C .

Par analogie avec la décomposition des carbonates de manganèse et de lanthane [Guillemet2005], il est intuitif de supposer que les profils des solides analysés comportent deux paires de pics : la première qui apparaît à une température inférieure à 500°C correspond aux carbonates faiblement adsorbés. La seconde, au delà de 500°C , correspond à des carbonates sur des sites plus basiques vraisemblablement $\text{La}^{3+}\text{-O}$. Ces carbonates sont de type monodentate (décomposition aux environs de 720°C) et bidentate/ponté (décomposition au delà de 800°C). Leur représentation est donnée ci-dessous :



La formation de ces espèces implique l'interaction de CO_2 avec une paire de sites superficiels composée d'oxygène de réseau et de vacance anionique [Tejuca1989a, Rosynek1977]. Le pic correspondant à la désorption des carbonates monodentate et dont le contour est symétrique pour les solides LMr ($r=0,43 ; 0,59$ et $0,8$) indique que la basicité des sites La-O est relativement plus homogène que dans le cas du solide LM0,53. Pour ce dernier, l'existence de sites La^{3+} de coordinence différente pourrait être à l'origine des différents sites basiques. Le profil correspondant à la désorption des espèces bidentate/ponté au delà de 800°C montre des différences de comportement entre les solides. La décomposition d'autres espèces telles que des carbonates et/ou d'oxocarbonates de lanthane est aussi envisageable à ces hautes températures. Ceci est d'autant plus vraisemblable que le solide est préparé avec un faible rapport glycine/nitrates (cf. DRX, §III-2-2). Le pic obtenu sur le profil du solide LM0,43, large et de contour mal défini, indique probablement la superposition de plusieurs phénomènes dont la désorption d'espèces carbonates superficielles et la décomposition d'oxocarbonates/carbonates de lanthane.

En conclusion, l'étude des spectres IR et des profils de désorption de CO_2 à température programmée révèle que des espèces carbonates monodentate, bidentate et/ou ponté sont adsorbées à la surface des manganites de lanthane préparés par la méthode de combustion. La formation de ces espèces résulte de la réaction de CO_2 avec des sites basiques accessibles à la surface. Les carbonates adsorbés sur des sites de faible force basique se décomposent à des températures inférieures à 500°C . Ceux adsorbés sur des sites basiques forts vraisemblablement La-O, se décomposent à des températures supérieures à 700°C .

III.2.5. Propriétés Redox

III.2.5.1. Thermodésorption programmée de O_2

La figure III.17 montre les profils de désorption des espèces oxygène des oxydes LMr enregistrés entre la température ambiante et 900°C .

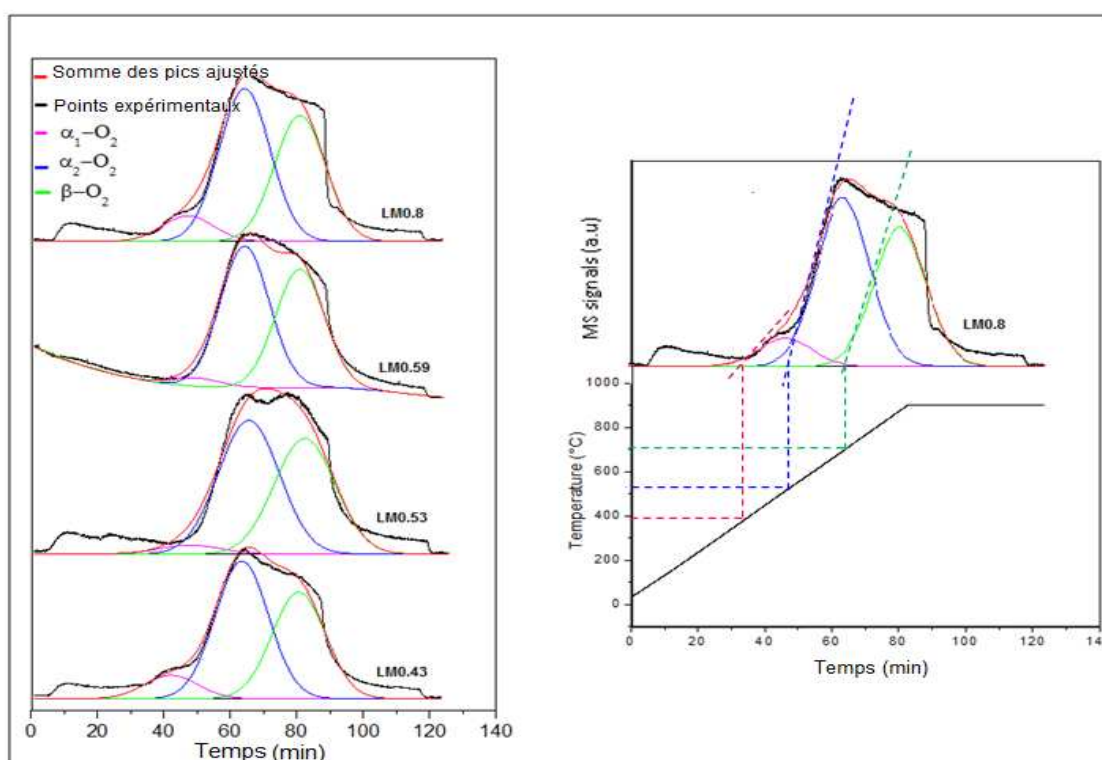


Figure III.17. Profil de thermodésorption de O_2 des solides LMr (à gauche) et détermination des températures de début de désorption (à droite)

Tous les solides présentent des profils similaires comportant un signal qui peut être décomposé en trois pics de désorption correspondant aux trois espèces oxygène α_1 , α_2 et $\beta\text{-O}_2$ discutées précédemment (§III-1-2-1) en plus d'un signal peu intense qui apparaît à faible température ($90\text{-}350^\circ\text{C}$) et qui correspond à la désorption d'une faible quantité d'oxygène très

mobile. Les schémas de réaction de désorption de ces espèces sont donnés précédemment par les équations (III.1.3). Les quantités ainsi que les températures de début de désorption sont portées dans le tableau III.8. Les quantités désorbées sont différentes indiquant que l'activité de l'oxygène est influencée par les conditions de préparation des solides. Cependant, parmi les trois types d'espèces oxygène, la quantité de $\alpha_2\text{-O}_2$, dont la désorption s'accompagne de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} (Eq.III.2), est la plus importante. Son activité est particulièrement marquée pour les oxydes préparés dans des conditions riches en glycine et elle est la plus faible pour l'oxyde LM0,53. Les quantités des espèces $\alpha_1\text{-O}_2$ sont nettement plus faibles que celles des espèces α_2 et $\beta\text{-O}_2$ et sont pratiquement dans l'ordre d'évolution des surfaces spécifiques confirmant leur nature surfaciale. La température de début de désorption de ces espèces d'environ 430°C (Tableau III.8) indique que leur activité est indépendante des conditions de préparation des solides. La désorption des espèces $\beta\text{-O}_2$ débute à une température supérieure à 600°C pour tous les solides. Elle s'accompagne d'une réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} (équation III.3). A la fin du cycle de thermodésorption, l'analyse par DRX révèle la présence d'une phase pérovskite de symétrie orthorhombique. Un exemple de diffractogramme est donné par la figure III.5.

Tableau III.8. Quantité de O_2 désorbé des solides LMr

Echantillons	$\alpha_1\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) [$T_{\text{début}}^\circ\text{C}$]	$\alpha_2\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) [$T_{\text{début}}^\circ\text{C}$]	$\beta\text{-O}_2$ ($\mu\text{mol/g}$) [$T_{\text{début}}^\circ\text{C}$]
LM0,43	28 [430]	285 [570]	194 [690]
LM0,53	16 [430]	210 [580]	145 [700]
LM0,59	22 [430]	283 [550]	166 [695]
LM0,8	38 [400]	325 [520]	187 [690]

III.2.5.2. Thermoréduction programmée de H_2

Les courbes de thermoréduction des solides LMr sont enregistrées entre la température ambiante et 900°C (Fig.III.18).

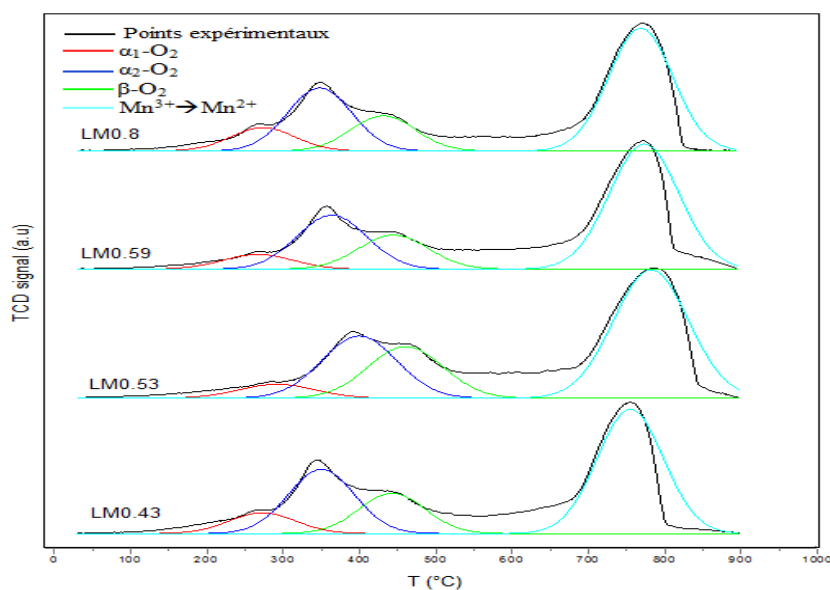


Figure III.18. Profil de H_2 consommé en fonction de la température lors de la thermoréduction programmée des échantillons LMr

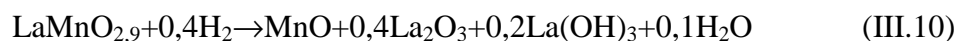
Les signaux enregistrés pour les solides étudiés en fonction du rapport glycine/nitrate sont similaires et comportent quatre étapes dont les températures de début de réduction sont aux environs de 170; 250-290; 342-370 et 665-685°C. Les trois premières de ces quatre étapes correspondent à la réaction de l'hydrogène gazeux avec les trois espèces oxygène observées lors de la thermodésorption. Les quantités d'hydrogène consommées au cours des trois dernières étapes sont données dans le tableau III.9. Les températures de début de réaction des trois espèces α_1 , α_2 et $\beta\text{-O}_2$ sont systématiquement plus basses d'environ 150°C par rapport à celles de leur thermodésorption.

Aux plus basses températures, les espèces $\alpha_1\text{-O}_2$ réagissent à partir d'une température de réduction de 170°C. En accord avec les quantités de ces espèces désorbées, les quantités de H_2 consommées sont faibles. A partir des températures de début de réaction d'environ 250-290°C, l'hydrogène consommé correspond à sa réaction avec les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$. Les différences de températures de début de réduction entre les solides étudiés corroborent les différences de température de début de thermodésorption de ces espèces (Tableau III.8). De plus en supposant que cette réaction s'accompagne de la réduction de tout le manganèse tétravalent (Eq. III.5), il est possible d'estimer la concentration de Mn^{4+} dans chaque solide. Les valeurs déterminées (Tableau III.9) de 34-44% sont largement surestimées comparativement à celles déterminées par dosage chimique (Tableau III.7), de 24-38%. En revanche, l'ordre de variation en fonction du rapport glycine/nitrate est le même pour les deux techniques.

La réaction des espèces $\beta\text{-O}_2$ avec le dihydrogène gazeux débute à une température d'environ 342-370°C. Les quantités consommées sont pratiquement identiques indiquant que la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} (équation III.6) qui accompagne cette réaction et le maintien de la structure type pérovskite (Fig. III.7) sont déterminés par une concentration limite de vacances anioniques pour tous les solides étudiés. En considérant que la réaction de H_2 avec les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ (deuxième étape de réduction) conduit à la formation de l'oxyde LaMnO_3 , la troisième étape de réduction peut être modélisée par le schéma de réaction suivant en assimilant une quantité de H_2 consommée égale à 0,1 mol. H_2 /mol.Mn (Tableau III.9) :



Au delà d'une température de 600°C, les profils de thermoréduction des quatre solides comportent un pic intense qui correspond à la réduction totale de Mn^{3+} et la formation de l'oxyde MnO (Fig. III.7). La quantité de H_2 consommée au cours de cette étape est pratiquement égale pour les quatre solides et est d'environ 0,42 mol. H_2 /mol.Mn (Tableau III.8). Cette valeur est très proche de la valeur théorique de 0,4 mol. H_2 /mol.Mn nécessaire pour la réduction du restant de Mn^{3+} après la troisième étape de réduction. Par conséquent, la quatrième étape de réduction peut être modélisée par le schéma de réaction suivant en tenant compte des produits de cette réaction analysés par DRX (Fig. III.7) :



En conclusion de cette analyse par thermodésorption et thermoréduction à température programmée, il apparaît que l'étape correspondant à la désorption des espèces oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ qui s'accompagne de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} est sensible aux conditions de préparation des oxydes $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Ceux préparés dans des conditions riches en glycine montrent une activité importante de ces espèces oxygène.

Tableau III.9. Quantités de H_2 consommées pour les solides LMr déterminées à partir des diagrammes TPR

Echantillons	Consommation de H_2 à basse température (mol H_2 /mol Mn) [T _{début} (°C)]		Consommation de H_2 à haute température (mol H_2 /mol Mn) [T _{début} (°C)]	Consommation totale de H_2 (mol H_2 /mol Mn)	$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}_{\text{tot}}$
	$\alpha_2\text{-O}_2$	$\beta\text{-O}_2$	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$		
LM0,43	0,22 [265]	0,10 [345]	0,43 [670]	0,75	0,44
LM0,53	0,17 [290]	0,12 [370]	0,41 [685]	0,70	0,34
LM0,59	0,18 [265]	0,12 [345]	0,43 [670]	0,73	0,36
LM0,8	0,19 [250]	0,10 [342]	0,43 [665]	0,72	0,38

III.2.6. Analyse de la surface par XPS

Les niveaux Mn2p, Mn3s, O1s et C1s ont été enregistrés pour tous les solides et les énergies de liaisons sont regroupées dans le tableau III.10. Les spectres XPS des niveaux Mn3s, O1s et C1s sont présentés sur la figure III.19.

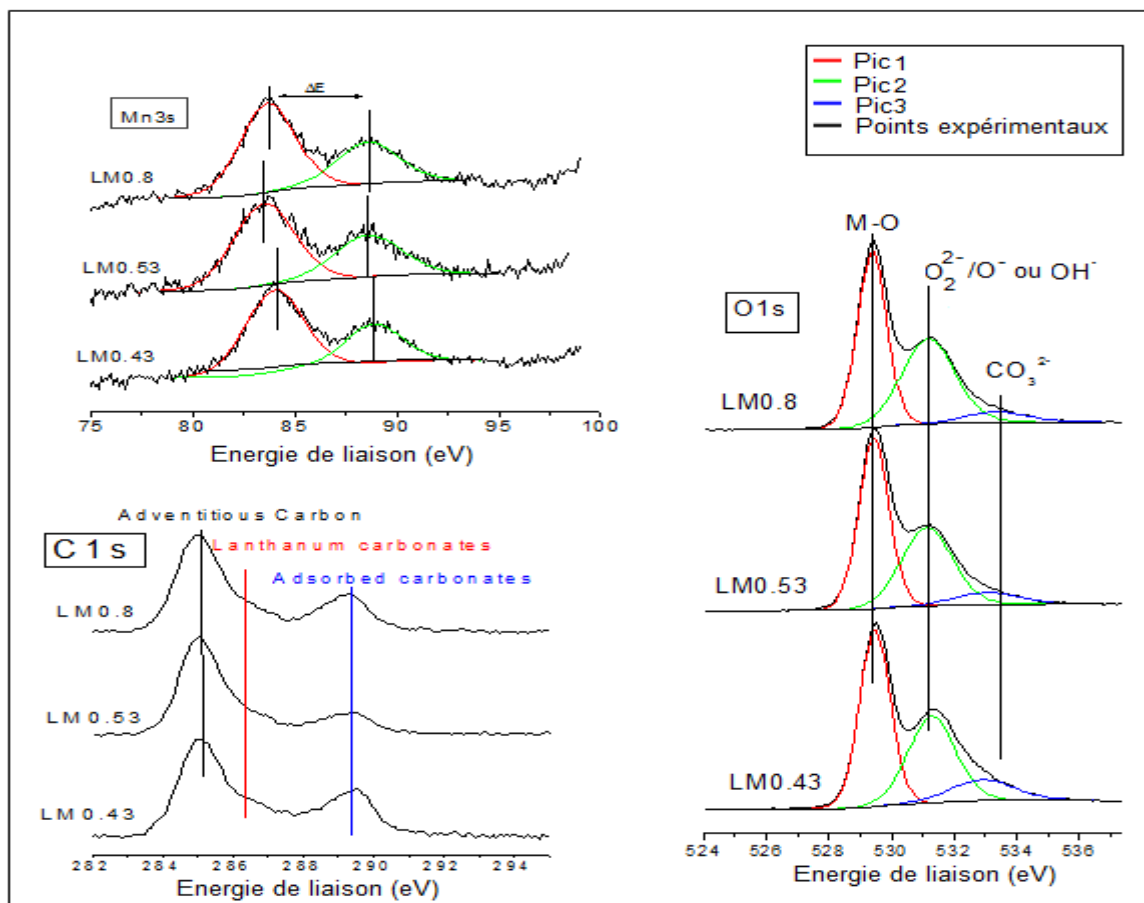


Figure III.19. Spectres XPS des niveaux Mn3s, O1s et C1s des solides LMr

Tableau III.10. Energies de liaison (eV) des niveaux O1s et Mn3s des solides LMr

Echantillon	C1s	O1s	Mn2p	Mn3s dédoublément ΔE (eV)	Mn (E.O) ^(*)
LM0,43	284,6 (45%)	529,5 (49%)	642,1	4,85	3,65 [3,44]
	286,5 (31%)	531,3 (36%)			
	289,4 (24%)	532,8 (15%)			
LM0,53	284,6 (55%)	529,4 (53%)	641,8	5,10	3,4 [3,24]
	286,6 (24%)	531,1 (40%)			
	289,1 (21%)	533,0 (7%)			
LM0,8	284,6 (45%)	529,3 (50%)	642,0	4,90	3,6 [3,38]
	286,1 (29%)	531,1 (44%)			
	289,2 (26%)	533,3 (6%)			

Mn_2O_3 [Brabers 1983]	-	-	-	5,5	3
MnO_2 [Brabers 1983]	-	-	-	4,5	4

(*) E.O: Etat d'oxydation moyen du manganèse. Les nombres entre crochet désignent la valence de Mn déterminée par dosage iodométrique.

Le signal correspondant au niveau C1s est très similaire pour tous les solides. Il comporte trois maxima à des énergies de liaison très proches qui sont attribués à la présence de trois espèces différentes. Hormis le carbone de contamination dont l'énergie est à 284,6 eV, les deux autres pics sont associés à des espèces carbonates : celui à 286,1-286,6 eV correspond au carbonate de lanthane [Jorgensen1972], alors que le pic à 289,1-289,4 eV révèle la présence de carbonates adsorbés à la surface [Taguchi1995] en accord avec l'étude vibrationnelle et de thermodésorption de CO_2 précédemment décrite. La présence de ces espèces a été identifiée à l'aide de l'analyse infrarouge particulièrement pour les solides préparés dans des conditions de faible rapport glycine/nitrate. De plus, le traitement sous vide (10^{-10} bar) qui précède l'analyse ne semble pas suffisant pour désorber totalement ces espèces.

La région O1s montre un signal qui peut aussi être décomposé en trois pics correspondant à trois espèces oxygénées. Les énergies de liaison à 529-533eV suggèrent la présence d'espèces oxygène dans plusieurs états de valence : l'oxygène de réseau $O^{2-}(1s)$ à 529,1-529,4 eV, l'oxygène adsorbé O_2^{2-}/O^- et/ou $OH(1s)$ à 531,1- 531,3 eV et l'oxygène $O(1s)$ sous forme de carbonates CO_3^{2-} à 532,8 eV [Roberts1989, Gunasekaran1994, Tabata1998]. Ces attributions corroborent l'analyse des espèces oxygène par thermodésorption qui a révélé la présence d'espèces adsorbées dénommées α_1-O_2 dont la désorption est modélisée par le schéma de réaction III.1 ainsi que la présence des carbonates révélés par leur spectre IR et le profil de thermodésorption de CO_2 .

En accord avec plusieurs résultats de la littérature [Galtayries1999 ; Burroughs1976; Uwamino1984], le spectre de photoémission de La3d comporte un pic principal situé à une énergie de liaison d'environ 834,2-834,4eV et une structure satellite qui apparaît à une énergie d'environ 3,8-3,9 eV plus élevée (Tableau III.11). Le pic satellite est attribué à un processus de rétrodonation « shake-up » dans lequel un électron est excité de la bande de l'orbitale 2p de O^{2-} vers l'orbitale vide 4f de La^{3+} [Burroughs1976]. Par conséquent, l'emplacement de ce

pic et son intensité comparativement au pic principal $\text{La}3d_{5/2}$ sont vraisemblablement affectés par l'environnement des cations La^{3+} [Herthou1976].

Tableau III.11. Positions des pics du niveau $\text{La}3d_{5/2}$

Solides	$\text{La}3d_{5/2}$ (eV)	Satellite (eV)	Différence (eV)	LMH (eV)
LM0,43	834,4	838,3	3,9	2,70
LM0,53	834,2	838,0	3,8	2,65
LM0,8	834,3	838,2	3,9	2,69
La_2O_3	833,7	838,5	4,8	1,6

En considérant La_2O_3 comme référence, le principal pic et le pic satellite sont observés à 833,7 et 838,5eV respectivement [Boukha2010]. Ceci laisse supposer que l'environnement du lanthane dans les échantillons LMr est différent de celui dans l'oxyde La_2O_3 . Cette conclusion est corroborée par la différence d'énergie entre les deux pics qui est de l'ordre de 3,8-3,9eV pour les solides LMr et de 4,8eV pour La_2O_3 .

Les largeurs à mi-hauteur du pic $\text{La}3d_{5/2}$ des échantillons analysés et celle de la référence sont aussi considérées (tableau III.11). Les valeurs révèlent que les échantillons LMr montrent des pics nettement plus larges suggérant une plus grande hétérogénéité dans l'environnement du lanthane. Cependant aussi bien la différence d'énergie entre le pic principal et le pic satellite que la largeur à mi-hauteur ne permettent pas de considérer un quelconque effet du rapport glycine/nitrate sur l'environnement du lanthane superficiel.

Comme il a été discuté dans le paragraphe III.1.2, le recours au spectre de $\text{Mn}3s$ et la détermination de la différence d'énergie ΔE sont une voie d'accès à la détermination du degré d'oxydation moyen de Mn dans chaque solide. Les degrés d'oxydation moyens du manganèse déterminés sont compris entre 3,4 et 3,65. Ces valeurs, tout en étant dans le même ordre de variation en fonction du rapport glycine/nitrate, sont cependant supérieures à celles déterminées par TPR ou par analyse chimique. Elles révèlent, néanmoins, que pour LM0,8 et LM0,43 le manganèse superficiel est majoritairement dans un état de Mn^{4+} (Mn^{4+} :60% ; Mn^{3+} : 40%) alors que l'inverse est obtenu pour LM0,53 (Mn^{4+} :40% ; Mn^{3+} : 60%).

Le tableau III.12 résume la composition de la surface en chaque élément, des solides LMr ($r=0,43$; 0,53 et 0,8).

Tableau III.12. Composition atomique de la surface des échantillons LMr

Solide	La	O	Mn	La/Mn
LM0,43	20,3(19.3)	64,8(61.5)	14,9(19.3)	1,36(1)
LM0,53	19,9(19.5)	67,0(60.9)	13,2(19.5)	1,51(1)
LM0,8	20,3(19.3)	63,9(61.4)	15,8(19.3)	1,28(1)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations Atomiques déterminées à partir des formules $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

La comparaison des concentrations surfaciques et celles déterminées à partir de la stœchiométrie révèle que la surface est systématiquement enrichie en oxygène et appauvrie en manganèse. Comme la variation de la concentration atomique en lanthane entre la surface et la masse des solides est faible, le rapport La/Mn est systématiquement supérieur à 1. Ce comportement généralement observé pour les manganites de lanthane [Batis2005] pourrait être expliqué par la formation d'espèces carbonates favorisée par la présence de lanthane à la surface.

Par contre, l'analyse de ces résultats en fonction du rapport glycine/nitrates, met en relief une variation importante de la concentration de la surface en manganèse et du rapport atomique La/Mn. Pour la série de solides analysés, LM0,53 montre la concentration en manganèse la plus faible et donc le rapport La/Mn le plus élevé. En revanche, cette tendance est inversée pour le solide LM0,8. Ce résultat renforce l'interprétation des pics de thermodésorption de CO_2 (§III.2.4.2) dans le sens où, comparativement aux autres oxydes de la série, la concentration des espèces carbonates adsorbées sur des sites manganèse de la surface de LM0,8 est élevée alors que celle des carbonates adsorbées sur des sites lanthane est faible.

III.2.7. Activité catalytique et stabilité thermique

Les solides LMr ont été testés dans la réaction d'oxydation totale du méthane entre 300 et 700°C. L'eau et le dioxyde de carbone sont les seuls produits de la réaction. En absence de catalyseur, seuls 18% de méthane sont convertis en CO_2 à une température de réaction de 700°C. Les courbes donnant le taux de conversion du méthane en fonction de la température de la réaction sont représentées dans la figure III.20.

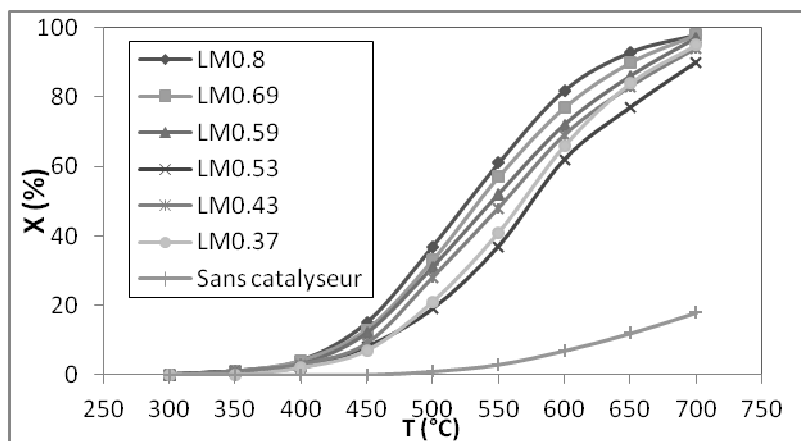


Figure III.20. Taux de conversion du méthane en fonction de la température

Les courbes obtenues sont sous forme sigmoïde et peuvent être subdivisées en trois portions : la première entre 300 et 400°C où le taux de conversion ne dépasse pas 5% ; la deuxième entre 450 et 600°C où le taux de conversion atteint 80% pour le solide le plus actif et enfin une troisième portion entre 600 et 700°C où le taux de conversion varie de 80 à pratiquement 100% pour le solide le plus actif. C'est au delà d'une température de réaction de 400°C que les solides montrent des activités catalytiques différentes. En considérant les températures pour lesquelles 50 (T_{50}) et 90% (T_{90}) de méthane sont convertis, l'activité des catalyseurs étudiés augmente dans l'ordre $\text{LM0,53} < \text{LM0,37} < \text{LM0,43} < \text{LM0,59} < \text{LM0,69} < \text{LM0,8}$. Cette variation en fonction du rapport glycine/nitrates suit la même tendance que celle observée pour les surfaces spécifiques (Fig. III.21).

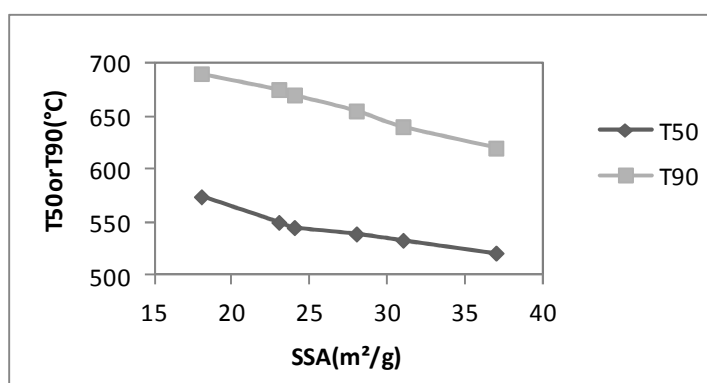
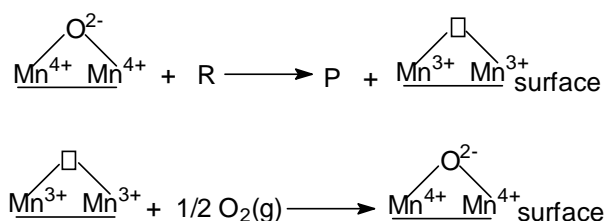


Figure III.21. Evolution de T_{50} , T_{90} en fonction de la surface spécifique des solides LMr

On peut donc considérer que la surface spécifique des solides est un des paramètres qui déterminent l'activité catalytique. De ce fait l'oxyde LM0,8 doté de la surface la plus élevée est le plus actif dans la série. L'inverse est observé pour l'oxyde LM0,53 .

Compte tenu des résultats obtenus par thermodésorption et thermoréduction, il est possible d'attribuer l'activité catalytique des manganites de lanthane étudiés dans le domaine de température 400-700°C à l'activité des espèces oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ où les deux états d'oxydation du manganèse, Mn^{4+} et Mn^{3+} , sont impliqués dans une réaction d'oxydo-réduction. Ainsi, les différences de conversion particulièrement apparentes sur la deuxième et troisième portions des courbes (Fig.III.20) laissent suggérer que les espèces oxygènes intervenant dans la combustion sont de deux types : le premier type, noté $\alpha'_2\text{-O}_2$, est une espèce qui réagit à basse température (<600°C) et qui est caractérisée comme une espèce surfacique ; la deuxième, notée $\alpha''_2\text{-O}_2$, réagissant à plus haute température (>600°C) est caractérisée comme de l'oxygène du réseau. A basse température, l'activité catalytique dépend de l'activité de l'oxygène $\alpha'_2\text{-O}_2$ relativement faiblement lié à la surface. A plus haute température le recouvrement de la surface en ces espèces diminue, alors que l'oxygène du réseau $\alpha''_2\text{-O}_2$ devient actif pour la combustion.

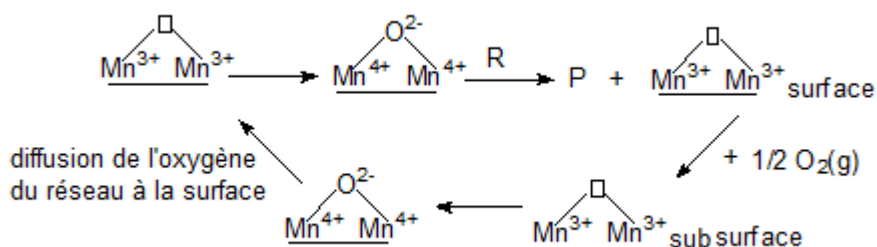
Pour interpréter les courbes de la figure III.20, un bref rappel théorique du mécanisme de réaction décrit dans la littérature est utile. Les réactions d'oxydation catalysées par les oxydes sont souvent décrites à l'aide du modèle de Mars et van Krevelen [Mars1954] qui considère deux étapes réactionnelles du mécanisme rédox : la première est une réaction entre le réactif oxydable (molécule d'hydrocarbure) et l'oxygène actif de la surface ; la seconde est la réoxydation des sites réduits de la surface par l'oxygène gazeux. Pour les manganites de lanthane étudiés, ce modèle peut être appliqué. En effet, les sites actifs étant les ions manganèse, Mn^{4+} et Mn^{3+} , comme la diffusion de l'oxygène dans le réseau est inhibée à basse température (<600°C), la réaction aura lieu à la surface par consommation et régénération des espèces oxygène du type $\alpha'_2\text{-O}_2$. Ainsi, les deux étapes précédentes peuvent être schématisées par les équations suivantes :



où R et P sont respectivement le réactif et les produits de la réaction. Ce modèle laisse supposer que l'oxygène gazeux réagit, au cours de la deuxième étape, avec un site réduit de manganèse. Ceci implique que la présence de Mn^{4+} à la surface est un facteur cinétique

limitant. Dans ces conditions, la réaction du méthane est limitée à la surface externe des particules du catalyseur qui est supposée active en dessous d'une température de 600°C . Les résultats XPS analysés précédemment (§ III-2-5) ont révélé que la surface de l'oxyde LM0,8 est la plus riche en manganèse ; ce dernier étant majoritairement dans un état de valence +4. L'inverse est observé pour le solide LM0,53 dont la surface est la plus déficiente en manganèse de toute la série et où l'état trivalent est majoritaire. En accord avec ce qui est observé pour les activités catalytiques (Fig.III.20), on peut donc supposer que l'enrichissement de la surface en manganèse lorsque le manganite de lanthane est préparé dans des conditions riches en glycine est favorable à une activité catalytique importante.

A plus haute température ($>600^\circ\text{C}$), le processus est similaire au précédent bien que les espèces oxygène type $\alpha_2\text{-O}_2$ qui interviennent soient transportés à travers le réseau. Par conséquent, un facteur important pour la conversion du méthane à ces températures de réaction est la diffusion de ces espèces qui s'accompagne par un processus rédox $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ et où le réseau pérovskite est considéré comme une pompe à oxygène. La réoxydation du manganèse est assurée par l'oxygène gazeux. Ce processus peut être schématisé comme suit :



Ce mécanisme dénommé intrafacial a été proposé par Voorhoeve [Voorhoeve1977], la quantité d'oxygène active est déterminée par l'activité diffusionnelle de celui-ci à travers le réseau.

Il est intuitif de supposer que les différences entre les quantités d'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ déterminées par thermodésorption (tableau III.8) sont responsables des différences d'activités catalytiques à haute température (Fig.III-20). En effet, l'ordre d'activité catalytique $\text{LM0,53} < \text{LM0,37} < \text{LM0,43} < \text{LM0,59} < \text{LM0,69} < \text{LM0,8}$ est pratiquement le même que celui observé pour les quantités d'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ désorbées.

La stabilité thermique des manganites de lanthane préparés par la méthode de combustion est testée en soumettant les solides à des cycles catalytiques entre 300 et 700°C et en maintenant l'échantillon sous mélange réactionnel pendant cinq heures à 700°C entre deux cycles successifs. Les résultats obtenus avec les deux solides LM0,8 et LM0,53 sont donnés par les courbes de la figure III.22.

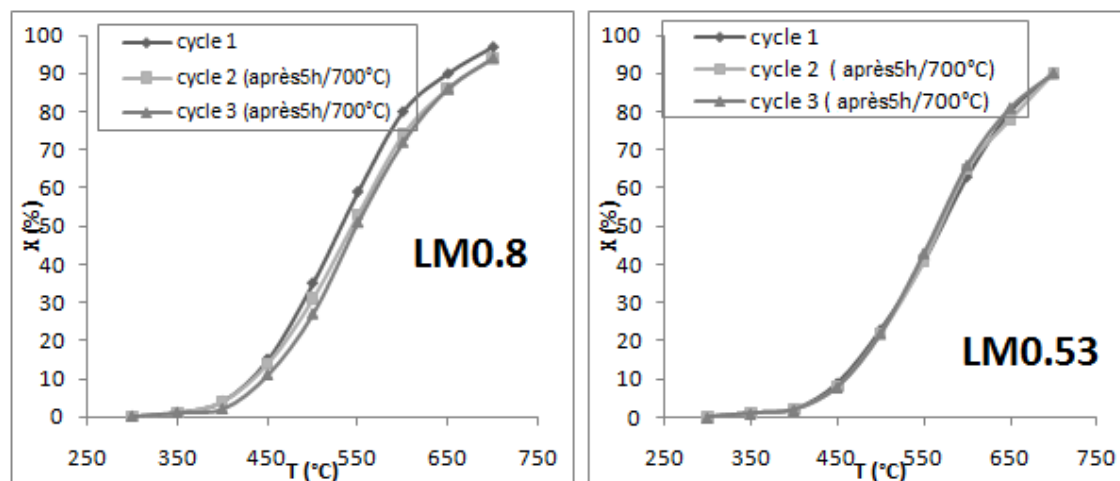


Figure III.22. Test de stabilité thermique de LM0,53 et de LM0,8

Tableau III.13. Caractérisation de la surface des solides LM0,8 et LM0,53 avant et après test de stabilité thermique à 700°C

Echantillon	S_{BET} (m ² /g)		La		Mn		La/Mn		Mn ⁴⁺	
	avant	après	avant	après	avant	après	avant	après	avant	après
LM0,53	18	16	19,1	19,3	13,2	13,3	1,45	1,45	40%	42%
LM0,8	37	23	20,3	19,6	15,8	13,9	1,28	1,41	60%	48%

*Les valeurs en gras désignent les caractéristiques surfaciales de LM0,53 et LM0,8 après le test de stabilité thermique à 700°C.

Alors que les trois courbes successives aux trois cycles d'activité catalytique sont pratiquement superposables pour le solide LM0,53, une légère désactivation après le premier cycle est observée pour le solide LM0,8. Pour ce dernier, la conversion demeure légèrement plus élevée que celle de LM0,53 après le troisième cycle.

Pour comprendre cette évolution du comportement catalytique, quelques caractéristiques physico chimiques, déterminées avant et après test de stabilité, peuvent être comparées (Tableau III.13). Une diminution de l'ordre de 38% de la surface spécifique de LM0,8 comparée à celle beaucoup plus faible de LM0,53 peut être considérée à l'origine de la désactivation catalytique du premier solide. Alors que les concentrations atomiques en lanthane et en manganèse demeurent pratiquement inchangées pour LM0,53, la diminution de

la surface spécifique de $\text{LM}_{0,8}$ est accompagnée d'un appauvrissement non négligeable de la surface en manganèse et une diminution du taux de Mn^{4+} . Toutes ces variations sont défavorables pour le maintien de l'activité catalytique du solide $\text{LM}_{0,8}$ et permettent d'expliquer la désactivation observée. Cependant et malgré cette diminution de l'activité catalytique de l'oxyde $\text{LM}_{0,8}$, les résultats obtenus laissent supposer que les solides préparés par la méthode de combustion sont dotés d'une texture et d'une structure suffisamment stables leur permettant de garder une activité catalytique importante dans la réaction de combustion du méthane.

Conclusion

En conclusion, l'utilisation combinée d'un ensemble de techniques de caractérisation structurale (DRX, DRXHT), texturale (adsorption de N_2 à 77K, MEB), chimique (analyse iodométrique, IR, TPD- O_2 , TPR, TPD- CO_2), surfaciale (XPS, test de combustion du méthane) a permis d'étudier les propriétés d'une série de manganites de lanthane $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ préparés par la méthode de combustion. Les points suivants peuvent être dégagés :

-La combustion d'un mélange de nitrates contenant la glycine comme combustible s'est avérée une voie rapide et économique pour préparer l'oxyde $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Comparativement à une méthode plus conventionnelle qui consiste à décomposer le mélange de nitrates en absence de glycine, l'oxyde obtenu par combustion est bien cristallisé et doté d'une texture lui conférant une bonne activité catalytique.

-Une attention particulière est portée sur l'effet du rapport glycine/nitrate= r sur les propriétés de cet oxyde mixte. Un rapport limite $r=0,37$ en dessous duquel la phase pérovskite ne cristallise que moyennant un traitement thermique supplémentaire à 700°C .

-La variation de la surface S_{BET} dans la gamme $18\text{-}37\text{m}^2/\text{g}$ lorsque r varie de $0,37$ à $0,8$ est expliquée en termes d'un compromis entre la température adiabatique de combustion et le flux de gaz dégagé lors de cette réaction. La valeur minimale de $18\text{m}^2/\text{g}$ est obtenue pour le rapport stœchiométrique $r=0,53$.

-Quelle que soit la valeur du rapport glycine/nitrate, les solides LM_r montrent une activité de plusieurs espèces d'oxygène : des espèces faiblement adsorbées à la surface et d'autres liées au réseau de la structure pérovskite. La désorption de ces dernières est accompagnée d'une activité oxydo-réductrice $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ lorsque la température est inférieure à 700°C et

$\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ lorsque la température est supérieure à 700°C . Quantitativement, l'activité de ces espèces est particulièrement importante pour le solide LM0,8. L'inverse est observé pour LM0,53.

-Tous les solides étudiés sont des catalyseurs actifs dans la réaction d'oxydation totale du méthane. La surface S_{BET} est un paramètre déterminant de l'activité catalytique, donnée par la mesure du taux de conversion à des températures de réaction $400\text{-}700^\circ\text{C}$. Le catalyseur LM0,8 qui est le plus actif de la série étudiée, est doté d'une surface la plus riche en manganèse (La/Mn le plus faible) et donc d'une activité oxydo-réductrice $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ importante.

Finalement, cette étude a montré que la méthode de combustion est favorable pour l'obtention du manganite de lanthane cristallisé et doté de propriétés redox intéressantes lui permettant une activité notable dans l'oxydation totale du méthane. L'utilisation de ce procédé pour l'obtention de ces solides substitués sera donc mise à profit. En raison de la stabilité thermique pour LM0,53, les conditions stœchiométriques de glycine/nitrate ($r=0,53$) seront prises en considération pour la synthèse des manganites de lanthane substitués.

Chapitre IV

*Les manganites de lanthane substituées :
synthèse par combustion et études
structurale et surfaciale*

Introduction

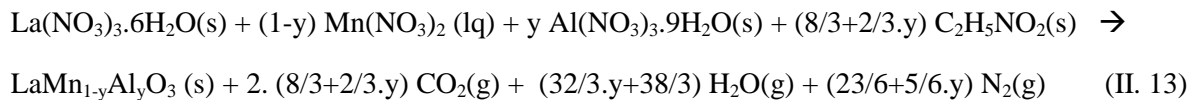
Dans ce chapitre, trois séries de manganites de lanthane substituées $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln : Eu ou Pr ; $0 \leq x, y \leq 1$) sont synthétisées par le procédé de combustion en utilisant le rapport stœchiométrique glycine/nitrates, comme défini dans le chapitre II. Dans la première partie de ce chapitre, on s'intéresse aux manganites de lanthanes dopées par l'aluminium. La substitution par l'euprimum ou le praséodyme fera l'objet de la seconde partie.

Chaque partie de ce chapitre est consacrée d'une part à l'étude de l'effet du taux de substitution sur les propriétés structurales, redox et surfaciales des solides sus-indiqués et d'autre part à une éventuelle corrélation entre les propriétés catalytiques de ces matériaux dans l'oxydation totale du méthane et les propriétés massiques et surfaciales.

IV.1. Les manganites de lanthane substituées à l'aluminium :

IV.1.1. Etude thermodynamique

La réaction de synthèse des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ par la méthode de combustion avec un rapport stœchiométrique glycine/nitrates (chapitre II) est représentée par l'équation (II.13)



La variation de l'enthalpie de la réaction ainsi que celle du nombre de moles de gaz dégagé ont été déterminées en fonction du taux de substitution du manganèse par l'aluminium (fig. IV.1.1). Ces paramètres sont déterminés sur la base de l'équation (II.13) et en utilisant les données thermodynamiques reportées dans le chapitre II pour les différents réactifs et produits.

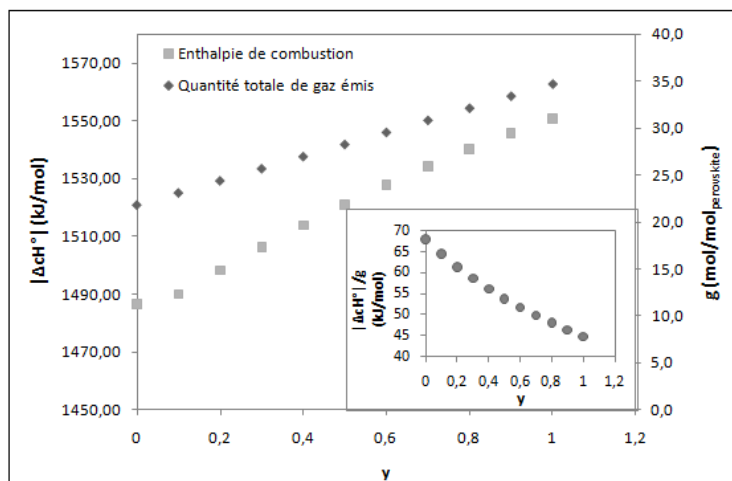


Figure IV.1.1. Evolution de l'enthalpie standard de combustion et de la quantité de gaz émis en fonction du taux de substitution y dans $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$

Une légère augmentation (d'environ 50 kJ/mol) de l'enthalpie standard de la réaction de combustion est déterminée pour $0 \leq y \leq 1$. Cette variation est nettement plus faible que celle observée lors de la variation du rapport glycine/nitrate (quelques milliers de kJ/mol) (Fig.III.10). La variation du nombre de moles de gaz lorsque (y) varie de 0 à 1 est d'environ 10 moles/mole de pérovskite, de même ordre de grandeur que celle observée lors de la variation du rapport glycine/nitrate de 0,32 à 0,8. De ce fait, le rapport $|\Delta cH^\circ|/g$ diminue progressivement lorsque le taux de substitution augmente (insert de la figure IV.1.1). Cette dernière évolution semble suggérer que la quantité de gaz dégagé augmente plus que l'exothermicité de la réaction en fonction du taux de substitution. On pourrait donc prévoir que la structure et la texture des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ serait déterminées principalement par la nature chimique du dopant.

IV.1.2. Propriétés structurales et texturales

IV.1.2.1. Etat de cristallisation

Dans la figure IV.1.2., sont présentés les diffractogrammes des rayons X des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ obtenus par la méthode de combustion et désignés par LMa_y . Nous rappelons que pour cette famille également la combustion est amorcée à 700°C.

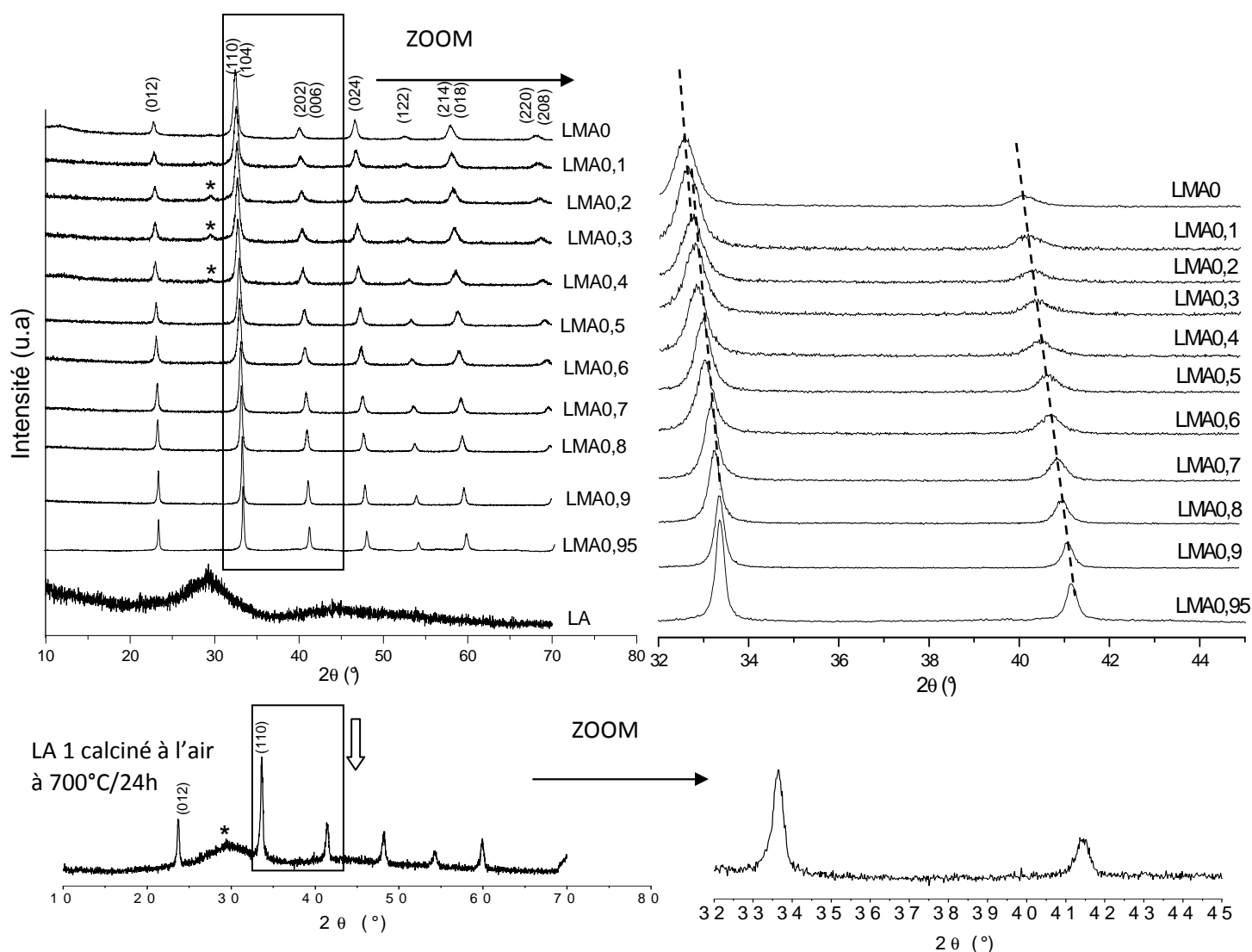


Figure IV.1.2. Diffractogrammes des rayons X des solides LMAy ; P : $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (JCPDS :50-0298) et * : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS :84-1963)

L'examen de la figure IV.1.2 montre la présence d'une phase cristalline de manganite de lanthane (JCDPS 50-0298) sur une large gamme de taux de substitution y allant de 0-0,95. Les raies de la phase pérovskite obtenue sont indexées en considérant une maille rhomboédrique. Nous précisons ici qu'une légère ambiguïté persiste entre la symétrie cubique et rhomboédrique puisque le facteur de tolérance calculé pour LaAlO_3 vaut 1,01. Cependant le dédoublement imposé par la symétrie rhomboédrique semble être mieux adapté à l'asymétrie de certains pics. Aucune raie caractéristique d'oxydes simples (Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3) ou d'oxyde mixte tel que $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ n'a été observée. La diminution progressive de la largeur des pics lorsque la quantité d'aluminium augmente est une indication sur l'amélioration de la

cristallinité des solides $\text{LaAl}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3+\delta}$ et l'augmentation progressive de la taille des cristallites.

Notons que pour les faibles quantités d'aluminium ($y=0,1-0,3$), les diffractogrammes révèlent une raie de faible intensité aux environs de $2\theta \approx 30^\circ$. Elle serait due à la présence de la phase dioxocarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 84-1963).

Le produit de la réaction de combustion obtenu après substitution totale du manganèse ($y=1$) est amorphe. Son diffractogramme montre une large raie à $2\theta \approx 30^\circ$ caractéristique du dioxocarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 84-1963). Un traitement suffisamment prolongé (24h) sous air et à 700°C s'avère nécessaire pour observer les raies caractéristiques de la phase LaAlO_3 (JCPDS 31-0022). Un bruit de fond important ainsi qu'un résidu carbonaté est observé indiquant que la réaction entre les précurseurs d'aluminium et de lanthane n'est pas totale même dans ces conditions de traitement.

Les courbes d'analyse thermique du solide LA (produit de la combustion) sont enregistrées et sont données dans la figure IV.1.3.

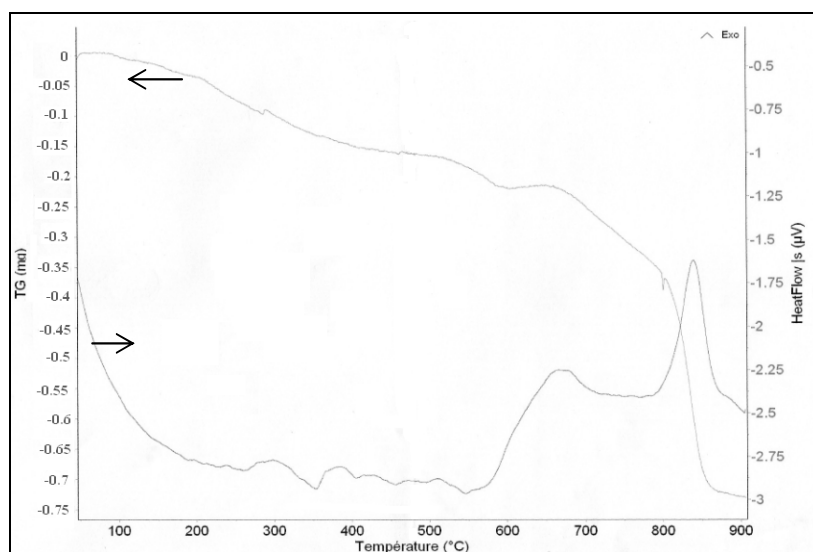


Figure IV.1.3. Courbes thermogravimétriques et différentielles de LA (sous air, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $m=7,9\text{mg}$)

Elles révèlent deux phénomènes exothermiques accompagnés de pertes de masse relativement importantes (2,3 et 4,5%) à des températures de l'ordre de 700 et 850°C . Le dernier de ces deux phénomènes est vraisemblablement dû à la formation du composé LaAlO_3 cristallisé. Il est par contre difficile de spéculer sur la nature chimique des précurseurs intermédiaires. Le grand nombre de composés intermédiaires à base d'aluminium tels que les hydroxydes, les oxy-hydroxydes d'aluminium dont le domaine de stabilité est large peut

expliquer le nombre important de phénomènes endothermiques accompagnés de faibles pertes de masse à des températures entre l'ambiante et 600°C. La réaction conduisant à la formation de l'oxyde mixte LaAlO_3 se produit entre le carbonate de lanthane et un précurseur d'aluminium qui ne se forme qu'à des températures suffisamment élevées. Ce résultat est en accord avec ceux reportés par Chandradass et al. [Chandradass2010], Zhou et al. [Zhou2004] et Taspinar et al. [Taspinar1997] qui n'ont obtenu le solide LaAlO_3 cristallisé qu'après une phase de calcination à partir de 750°C. Il semble donc que le procédé de synthèse par combustion en utilisant des précurseurs nitrates et la glycine comme combustible dans les conditions stœchiométriques ne permet pas l'obtention de la phase LaAlO_3 type-pérovskite cristallisée. Cette discontinuité à $y=0,95$ observée dans la série d'oxydes soulève la question du rôle du manganèse pour l'obtention des solutions solides à l'état cristallisé.

Une tentative de réponse à cette question nous conduit à comparer l'exothermicité des réactions de combustion pour la formation des oxydes simples et mixtes des trois métaux La, Mn et Al. Pour cela, les enthalpies de combustion par mole de gaz dégagé ($|\Delta\text{cH}^\circ/\text{g}$) des oxydes simples Al_2O_3 , La_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , et mixtes LaMnO_3 et LaAlO_3 sont déterminées en utilisant les schémas réactionnels suivants et en considérant les conditions stœchiométriques entre la glycine et les nitrates ($\varphi=1$).

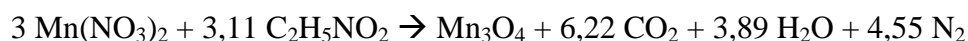
- Al_2O_3 :



- La_2O_3 :



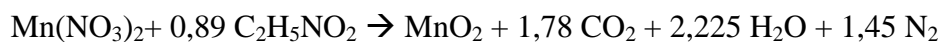
- Mn_3O_4 :



- Mn_2O_3 :



- MnO_2 :



L'histogramme porté sur la figure IV.1.4 permet de comparer les valeurs obtenues.

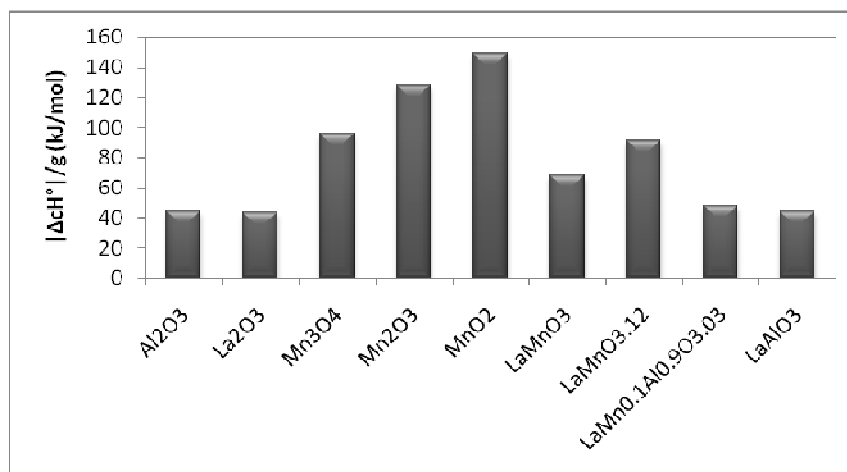


Figure IV.1.4. Enthalpie de combustion par mole de gaz émis déterminée pour certains oxydes simples et mixtes à base de La, Al et Mn.

L'exothermicité de la réaction est nettement plus importante pour les oxydes contenant le manganèse que pour ceux des autres métaux. De plus, ces valeurs sont d'autant plus importantes que la valence du manganèse est élevée. Si ce paramètre thermodynamique est important pour la formation des oxydes à l'état cristallisé, il serait donc favorable à la préparation d'oxydes contenant le manganèse. Les études entreprises pour la synthèse des oxydes simples par combustion ont révélé que Al_2O_3 et La_2O_3 sont amorphes [Toniolo2005, Mentus2007] alors que les oxydes MnO_x sont cristallisés [Yu2010]. Ces résultats semblent être aussi en accord avec les valeurs obtenues pour les oxydes mixtes $LaMnO_3$ et $LaAlO_3$. Une oxydation partielle de Mn^{3+} en Mn^{4+} est en faveur de l'augmentation de l'enthalpie de combustion du solide $LaMnO_{3,12}$. La diminution de la quantité de Mn dans les solides LMa_y (par exemple pour $y=0,9$) diminue l'exothermicité de la réaction.

IV.1.2.2. Etudes structurale et texturale

Dans le but de vérifier la présence du manganèse tétravalent dans les solides $LaMn_{1-y}Al_yO_{3+\delta}$ et de déterminer l'écart à la stœchiométrie ($\%Mn^{4+}=2\delta \cdot 100$), on a eu recours au dosage iodométrique. Les valeurs obtenues ainsi que les formules expérimentales des solides $LaAl_yMn^{3+}_{(1-y-2\delta)}Mn^{4+}_{2\delta}O_{3+\delta}$ sont données dans le Tableau IV.1.1.

Tableau IV.1.1. Propriétés structurale et texturale des solides LMA_y

y	%Mn ⁽¹⁾	SSA (m ² /g)	D _{WH} ⁽²⁾ (nm)	t ⁽³⁾	δ ±0,01 ⁽⁶⁾	%Mn ⁴⁺	n ⁽⁵⁾	Formule expérimentale
0	22,5	18	28	0,97	0,12	24	3,24	La Mn ³⁺ _{0,76} Mn ⁴⁺ _{0,24} O _{3,12}
0,1	20,6	22	20	0,97	0,11	22	3,24	LaAl _{0,1} (Mn ³⁺ _{0,76} Mn ⁴⁺ _{0,24}) _{0,9} O _{3,11}
0,2	18,5	17	24	0,97	0,10	20	3,25	LaAl _{0,2} (Mn ³⁺ _{0,75} Mn ⁴⁺ _{0,25}) _{0,8} O _{3,10}
0,3	16,4	15	28	0,98	0,10	20	3,29	LaAl _{0,3} (Mn ³⁺ _{0,71} Mn ⁴⁺ _{0,29}) _{0,7} O _{3,10}
0,4	14,2	13	32	0,98	0,09	18	3,30	LaAl _{0,4} (Mn ³⁺ _{0,70} Mn ⁴⁺ _{0,30}) _{0,6} O _{3,09}
0,5	12,0	12	36	0,99	0,10	20	3,40	LaAl _{0,5} (Mn ³⁺ _{0,60} Mn ⁴⁺ _{0,40}) _{0,5} O _{3,10}
0,6	9,70	12	46	1,00	0,09	18	3,45	LaAl _{0,6} (Mn ³⁺ _{0,55} Mn ⁴⁺ _{0,45}) _{0,4} O _{3,09}
0,7	7,40	11	51	1,00	0,07	14	3,47	LaAl _{0,7} (Mn ³⁺ _{0,53} Mn ⁴⁺ _{0,47}) _{0,3} O _{3,07}
0,8	5,00	10	57	1,00	0,05	10	3,50	LaAl _{0,8} (Mn ³⁺ _{0,50} Mn ⁴⁺ _{0,50}) _{0,2} O _{3,05}
0,9	2,50	9	63	1,01	0,03	6	3,60	LaAl _{0,9} (Mn ³⁺ _{0,40} Mn ⁴⁺ _{0,60}) _{0,1} O _{3,03}
0,95	1,30	8	68	1,01	0,02	4	3,80	LaAl _{0,95} (Mn ³⁺ _{0,20} Mn ⁴⁺ _{0,80}) _{0,05} O _{3,01}
1 ⁽⁴⁾	0,00	6	91	1,01	0	0	-	LaAlO _{3,00}

- (1) Pourcentage massique de Mn dans les solides LMA_y
 (2) Taille des cristallites déterminée par la relation de Williamson et Hall
 (3) Facteur de tolérance, $r_B = (1 - 2\delta - y) \cdot r_{Mn^{3+}} + 2\delta \cdot r_{Mn^{4+}} + y \cdot r_{Al^{3+}}$
 (4) Après calcination sous air à 700°C pendant 24 heures
 (5) Valence moyenne du manganèse ($n = 3 + \frac{\%Mn^{4+}}{1-y}$)

L'analyse chimique montre que tous les échantillons présentent une sur-stœchiométrie en oxygène pour y=0-0,95. Cet écart à la stœchiométrie est expliqué par la formation de vacances cationiques dans les sous réseaux A et B et par l'oxydation partielle de Mn³⁺ en Mn⁴⁺. Indépendamment de la concentration de l'aluminium dans le sous réseau B, l'état d'oxydation du manganèse dans les solides LaMn_{1-y}Al_yO_{3+δ} est supérieur à +3. La valence moyenne de Mn augmente d'une manière monotone en fonction du taux de substitution (y). La présence de Mn tétravalent a été reportée aussi dans d'autres travaux [Cimino2003,Cordischi2003]. Cependant, la variation de la concentration de Mn⁴⁺ et de l'écart à la stœchiométrie tout au long d'une substitution sur le site B n'a pas été clairement rationalisée. La substitution progressive de Mn par Al provoque une diminution de l'écart à la stœchiométrie (δ) et donc de la concentration du manganèse tétravalent dans le sous réseau B. Cette diminution n'est, cependant, pas proportionnelle au taux de substitution. En considérant les tailles des ions (Mn³⁺ : 0,645Å ; Al³⁺ : 0,535Å et Mn⁴⁺ : 0,53Å), le rayon moyen du site B diminue progressivement (Fig.IV.1.5) et donc les valeurs déterminées du facteur de tolérance t (Tableau IV.1.1) sont conformes avec la déformation rhomboédrique de la maille que nous avons utilisée pour décrire ces phases.

Les diffractogrammes des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ montrent un déplacement progressif de la position des raies vers les hautes valeurs de 2θ lorsque le taux de substitution y augmente (figure IV.1.2). Les valeurs des paramètres de maille déterminées en considérant les différentes raies (hkl) diminuent linéairement avec l'augmentation du taux de substitution (fig. IV.1.5).

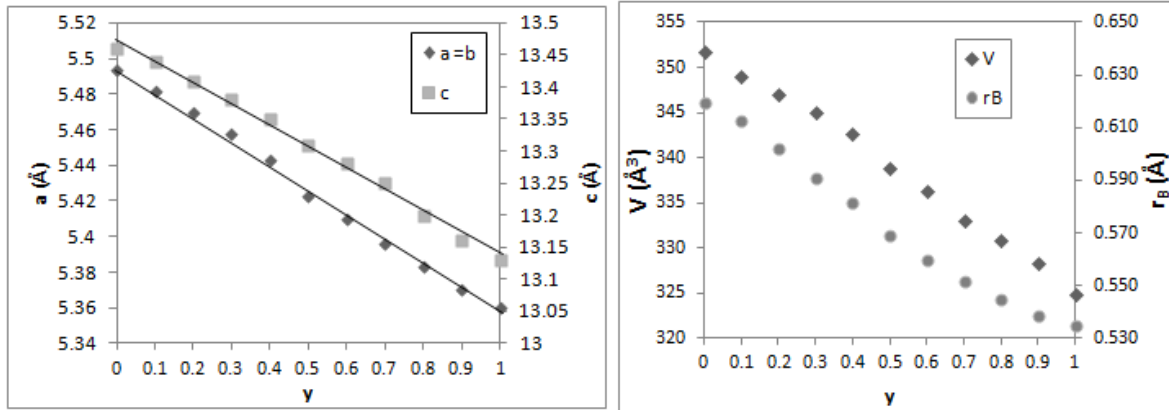


Figure IV.1.5. Evolution des paramètres de la maille des solides LMAy

Les tailles des cristallites (D_{WH}) des solides LMAy sont déterminées à partir de la relation de Williamson et Hall (cf. Chapitre II). Les valeurs portées dans le Tableau IV.1.1 sont comprises entre 20 et 91 nm et montrent un minimum pour $y=0,1$. A partir de ce taux de substitution, la taille des cristallites augmente progressivement. Cette variation peut être corrélée à celle des surfaces spécifiques qui diminuent lorsque le taux de substitution augmente. Cette évolution de la texture des manganites substituées à l'aluminium ne peut être expliquée par l'évolution des conditions thermodynamiques de synthèse (§ IV-1-1) et montre que la nature chimique du substituant ainsi que sa concentration sont vraisemblablement déterminants.

IV.1.3. Propriétés Redox

Le dosage chimique a révélé la présence du manganèse sous forme de Mn^{4+} et Mn^{3+} sur une large gamme du taux de substitution y (0-0,95). Il nous a semblé donc important d'étudier l'évolution de la mobilité de l'oxygène et de la réductibilité du manganèse qui lui est associé par thermodésorption et thermoréduction lorsque le taux de substitution du manganèse varie.

IV.1.3.1. Thermodésorption programmée de O₂

Les courbes de thermodésorption de O₂ des solides LMA_y enregistrées entre l'ambiante et 900°C sont présentées dans la figure IV.1.6. Les quantités de O₂ désorbé et les températures de début de désorption en fonction du taux de substitution (y), sont portées dans le tableau IV.1.2.

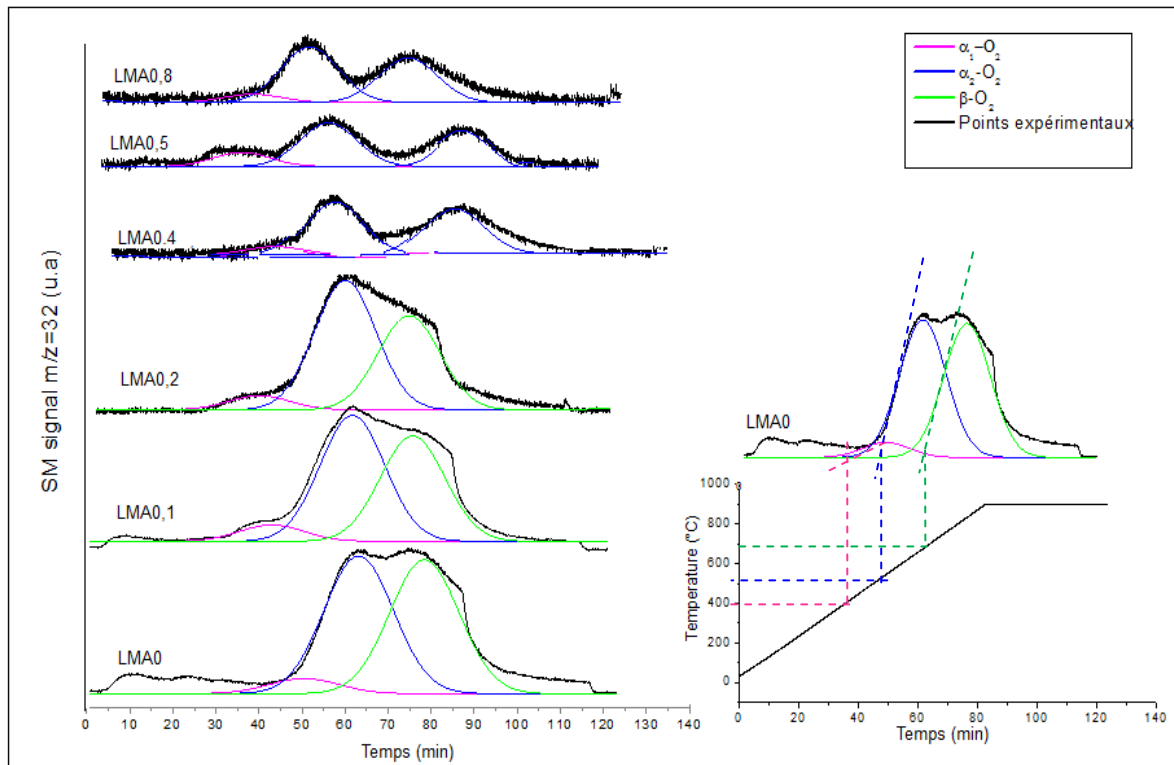


Figure IV.1.6. Courbes de thermodésorption de O₂ des solides LMA_y

Les diagrammes enregistrés sont formés par trois pics de désorption entre l'ambiante et 900°C. Les signaux observés correspondent à la désorption de trois espèces oxygène désignées par α_1 , α_2 et β -O₂ préalablement définies dans le chapitre III. Cependant les profils de ces pics évoluent avec la teneur en aluminium. Les quantités d'oxygène type α_1 -O₂ varient avec le taux de substitution. Cette variation va dans le même sens que celle des surfaces spécifiques des solides et confirment, une fois de plus, l'origine surfaciale de ces espèces qui désorbent à des températures relativement basses (<450°C).

Pour les faibles taux de substitution (y=0-0,2), la thermodésorption des espèces oxygène présente un comportement similaire marqué par le recouvrement des signaux de α_2 et β -O₂. Pour un taux de substitution supérieur à 20%, ces deux signaux deviennent nettement séparés.

Ce comportement est vraisemblablement lié à la différence des intensités de ces deux signaux qui traduisent des quantités d'oxygène désorbé plus importantes pour les faibles taux de substitution. Pour les solides LMA_y (y=0 ; 0,1 et 0,2), les quantités relatives à la désorption des espèces α₂-O₂ (tableau IV.1.2, colonne 3) correspondent à la réduction quasi totale de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ (§ III.1.2.1). Alors que les quantités relatives à la désorption des espèces β-O₂ (tableau IV.1.2, colonne 4) correspondent à la réduction partielle de Mn³⁺ en Mn²⁺. Ces deux étapes de réduction peuvent être représentées par les équations de réaction suivantes en tenant compte des dosages redox et des quantités d'espèces α₂-O₂ et β-O₂ :

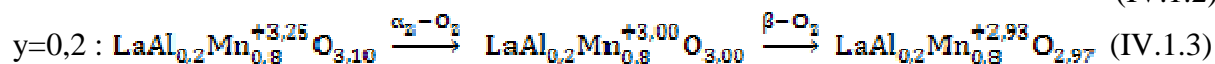
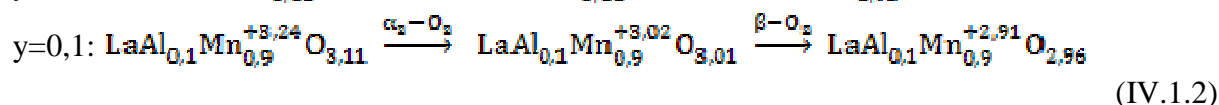
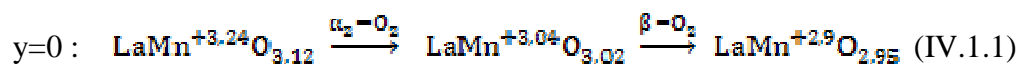


Tableau IV.1.2. Quantités de O₂ désorbées à partir des solides LMA_y

Echantillons	α ₁ -O ₂ (mmol/molMn) (T _{début} °C)	α ₂ -O ₂ (mmol/molMn) (T _{début} °C)	β-O ₂ (mmol/molMn)	Phases après TPD	V _f ⁽²⁾ (Å ³) ⁽³⁾
LMA0	3,9 (16) ⁽¹⁾ [430]	51,2 (210) [580]	35,3 (146) [730]	Perv. (Orth.)	60,8 (3,1%) ⁽³⁾
LMA0,1	5,6 (21) [380]	56,8 (212) [560]	29,6 (110) [710]	Perv. (Orth.)	59,8 (2,7%)
LMA0,2	5,3 (18) [350]	60,5 (203) [545]	18,5 (62) [720]	Perv.(Orth.)	58,9 (1,9%)
LMA0,4	6,2 (16) [320]	74,3 (192) [520;780]		Perv.(Rh.)	57,5 (1,5%)
LMA0,5	6,9 (15) [310]	85,5 (186) [500;790]		Perv.(Rh.)	57,1 (1,0%)
LMA0,8	11,1 (10) [320]	100,3 (91) [440;690]		Perv.(Rh.)	55,6 (0,7%)

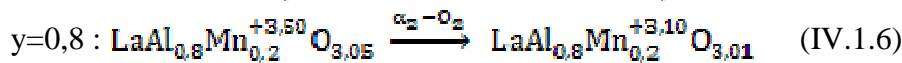
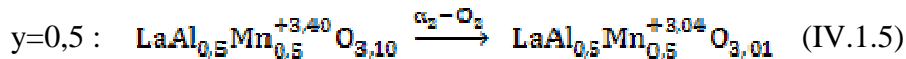
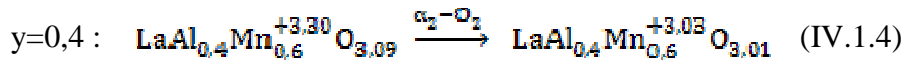
(1) Quantité spécifique de O₂ désorbée (μmol/g)

(2) Volume de la maille par unité formulaire des solides LMA_y après leur thermodésorption programmée.

(3) Taux d'augmentation du volume de la maille des solides LMA_y après la thermodésorption.

Pour les solides LMA_y (y=0,4 ; 0,5 et 0,8), les quantités de O₂ désorbé relatives aux deux pics observés dans l'intervalle de température 500-790°C (tableau IV.1.2, colonne 3) sont inférieures à celles déterminées théoriquement en considérant la réduction totale de Mn⁴⁺ en Mn³⁺. Ce qui laisse suggérer que le dédoublement du pic observé entre 500-790°C (figure

IV.1.6) pourrait être dû la désorption des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ en deux étapes. En effet, les équations de réactions IV.1.4-6 ci-dessous permettent de déterminer des quantités de 75, 100 et 125 mmol/molMn respectivement pour LMA0,4, LMA0,5 et LMA0,8. Cette différence révèle que la substitution de Mn par Al limite fortement la réduction du manganèse qui accompagne la désorption de l'oxygène. Ceci est particulièrement observé pour des taux de substitution supérieurs à 20% et elle est d'autant plus limitée que le taux de substitution augmente.



Ces résultats sont confirmés par dosage chimique des solides LMA0,5 et LMA0,8 après thermo-désorption à 900°C. En effet, l'écart à la stœchiométrie δ ($\delta=0,02$ pour LMA0,5 et $\delta=0,03$ pour LMA0,8) est très proche de celui déterminé par les équations IV.1.5 et IV.1.6. De plus, l'examen des diffractogrammes de RX des solides LMAy récupérés après thermo-désorption à 900°C (Figure IV.1.7), révèle la présence de la phase pérovskite pure (Tableau IV.I.2 colonne5).

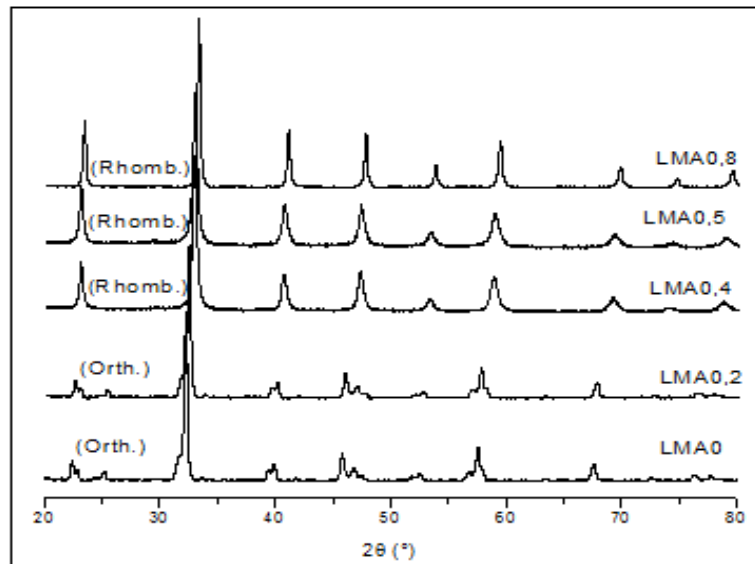


Figure IV.1.7. Diffractogrammes de RX des solides LMAy après TPD-O₂

Pour les faibles valeurs de y (0-0,2), les différentes raies sont indexées dans la symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pnma, indiquant un abaissement de la symétrie rhomboédrique des solides frais. Cette dernière est, par contre, maintenue pour les taux de

substitution $y > 0,2$. Les volumes de maille, déterminés pour tous les échantillons après thermodésorption, sont comparés à ceux des échantillons frais (Fig. IV.1.5). Pour $y < 0,4$, l'augmentation du volume de la maille (de 3,1 à 1,9%) est due à la réduction du Mn^{3+} (0,645Å) en Mn^{2+} (0,83Å). Lorsque le taux de substitution dépasse 40%, l'étape de réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} n'a pas lieu (figure IV.1.6). Par conséquent l'augmentation du volume de la maille est beaucoup plus faible que dans le cas précédent.

L'effet de la substitution de Mn par Al se manifeste aussi sur les températures de désorption de l'oxygène. En effet, alors que pour les faibles taux de substitution, la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} est observée à partir 710°C (tableau IV.1.2, colonne 4), elle demeure limitée à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} à des températures plus élevées pour des taux de substitution supérieurs à 20%.

Le dédoublement du pic correspondant aux espèces α_2-O_2 (tableau IV.1.2, colonne 3) pour les forts taux de substitution pourrait être dû à une hétérogénéité de l'environnement de l'oxygène dans le site B de la structure. Une telle hypothèse mérite d'être validée par l'étude de l'environnement de l'oxygène en fonction du taux de substitution en mettant à profit la RMN ^{17}O .

IV.1.3.2. Thermoréduction programmée sous H_2

La figure IV.1.8 présente les profils de réduction des oxydes mixtes $LaMn_{1-y}Al_yO_{3+\delta}$. Les quantités de H_2 consommées sont normalisées par mole de Mn et portées dans le tableau IV.1.3.

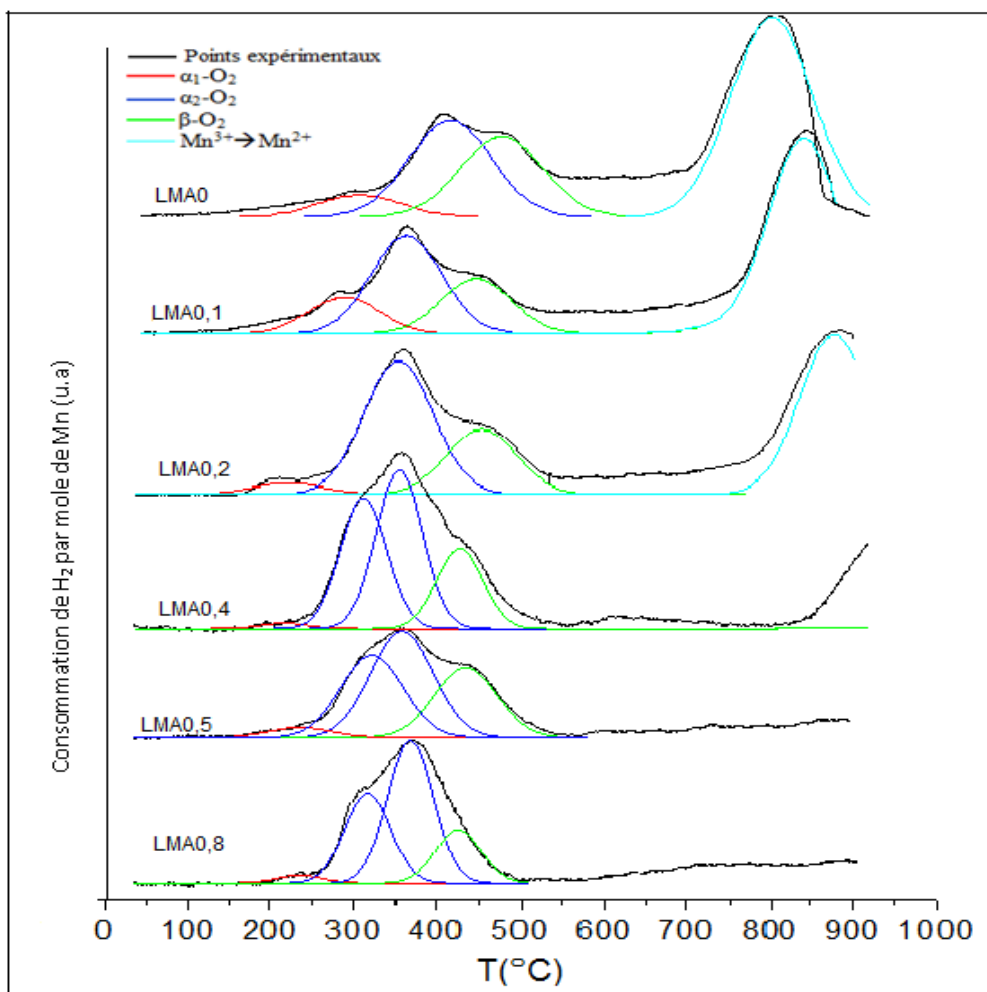

 Figure IV.1.8. Profil de H₂ consommé par mol de Mn en fonction de la température

 Tableau IV.1.3. Quantités de H₂ consommées pour les solides LMAy déterminées à partir des diagrammes TPR

Echantillons	Consommation de H ₂ à basse température (mol H ₂ /molMn)		Consommation de H ₂ à haute température (mol H ₂ /molMn)	Consommation totale de H ₂ (mol H ₂ /molMn)	$\frac{Mn^{3+}}{Mn + Al}$
	α_2-O_2	$\beta-O_2$			
LMA0	0,17 [290]	0,12 [370]	0,41 [685]	0,70	0,34 (0,24) ^(*)
LMA0,1	0,18 [265]	0,11 [360]	0,39 [740]	0,69	0,32(0,22)
LMA0,2	0,19 [250]	0,08 [350]	0,36 [750]	0,63	0,30(0,20)
LMA0,4	0,20[247;275]	0,07 [347]	-	0,41	0,240(0,18)
LMA0,5	0,21[245;280]	0,06[345]	-	0,25	0,20(0,20)
LMA0,8	0,25[255;280]	0,03 [340]	-	0,25	0,05(0,10)

(*) valeurs déterminées par iodométrie

L'analyse des courbes entre la température ambiante et 900°C révèle que la réduction se produit en deux phases distinctes et qu'une première différence apparaît nettement pour les températures supérieures à 650°C. En effet, les profils des solides faiblement substitués (y: 0-0,2) montrent un pic vers 685-780°C. Celui-ci est déplacé vers les températures élevées à mesure que (y) augmente et n'est plus visible sur le thermogramme à partir de y=0,5. Les diffractogrammes des différents solides, enregistrés après thermoréduction sont présentés dans la figure IV.1.9.

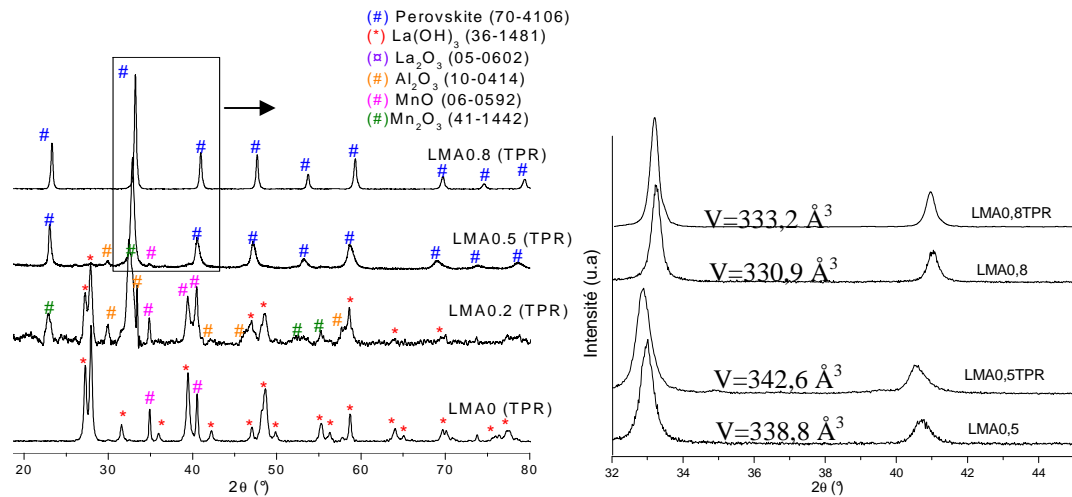
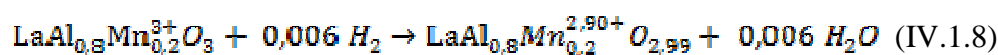
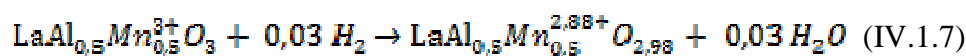


Figure IV.1.9. Diffractogrammes des solides LMAy après TPR

Leur examen révèle que la structure-type pérovskite indexée dans la symétrie rhomboédrique est maintenue pour les solides LMA0,5 et LMA0,8 jusqu'à 900°C. En comparaison avec les solides non réduits, les raies caractéristiques de la structure pérovskite obtenue après TPR sont déplacées vers les faibles valeurs de 2θ (figure IV.1.9). Les volumes des mailles enregistrent une augmentation après réduction plus importante pour le solide LMA0,5 (+1,12%) que pour celui LMA0,8 (+0,70%). Pour les autres échantillons, les diffractogrammes révèlent la présence d'un mélange de phases issues de la dégradation de la structure type-pérovskite. Cela confirme donc une réductibilité limitée du Mn³⁺ lorsqu'il est confiné dans un milieu riche en Al³⁺. En tenant compte des quantités de H₂ consommées (tableau IV.1.3 colonne 2), il est possible de représenter cette deuxième phase de réduction par les équations (IV.1.7-8). Elles révèlent que cette réduction est accompagnée de la consommation des espèces β-O₂ (réduction partielle de Mn³⁺ en Mn²⁺).



La première phase de réduction, située en dessous de 650°C, comporte plusieurs pics qui révèlent un processus à plusieurs étapes. En plus de l'oxygène superficiel du type $\alpha_1\text{-O}_2$ dont la réaction avec l'hydrogène est prévue à basse température (130-180°C), d'autres étapes s'accompagnent de la réduction successive $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ et de la consommation de l'oxygène du réseau (245-500°C). La première de ces deux étapes ($\alpha_2\text{-O}_2$) est vraisemblablement totale alors que la deuxième ($\beta\text{-O}_2$) n'est que partielle.

Le massif situé entre 245 et 500°C se déforme de plus en plus et se déplace vers les basses températures à mesure que le taux de substitution augmente. Ce comportement pourrait s'interpréter en termes d'une amélioration de la réductibilité des solides, particulièrement pour $y=0,1$, par l'incorporation de l'aluminium dans le sous réseau B. Pour $y \geq 0,4$, il est possible de décomposer cette enveloppe en trois pics indiquant que les étapes de réduction sus-mentionnées deviennent complexes. L'environnement cationique de l'oxygène BO_6 devenant de plus en plus hétérogène par l'incorporation de l'aluminium serait à l'origine de l'apparition de deux étapes de la réduction $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Ce qui est en accord avec les allures de thermodésorption de O_2 obtenues pour les valeurs élevées de y .

IV.1.4. Analyse de la surface par XPS

L'utilisation de ces matériaux comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation totale du méthane impose une étude détaillée de leurs propriétés surfaciales. Pour ce faire, l'XPS représente un moyen performant pour l'analyse et la détermination de la composition de la surface des solides LMa_y .

La figure IV.1.10 représente les spectres des niveaux Al2p, Mn3s et O1s. Dans le tableau IV.1.4 sont portées les valeurs des énergies de liaison des niveaux C1s, Al2p, O1s et Mn3s des solides LMa_y .

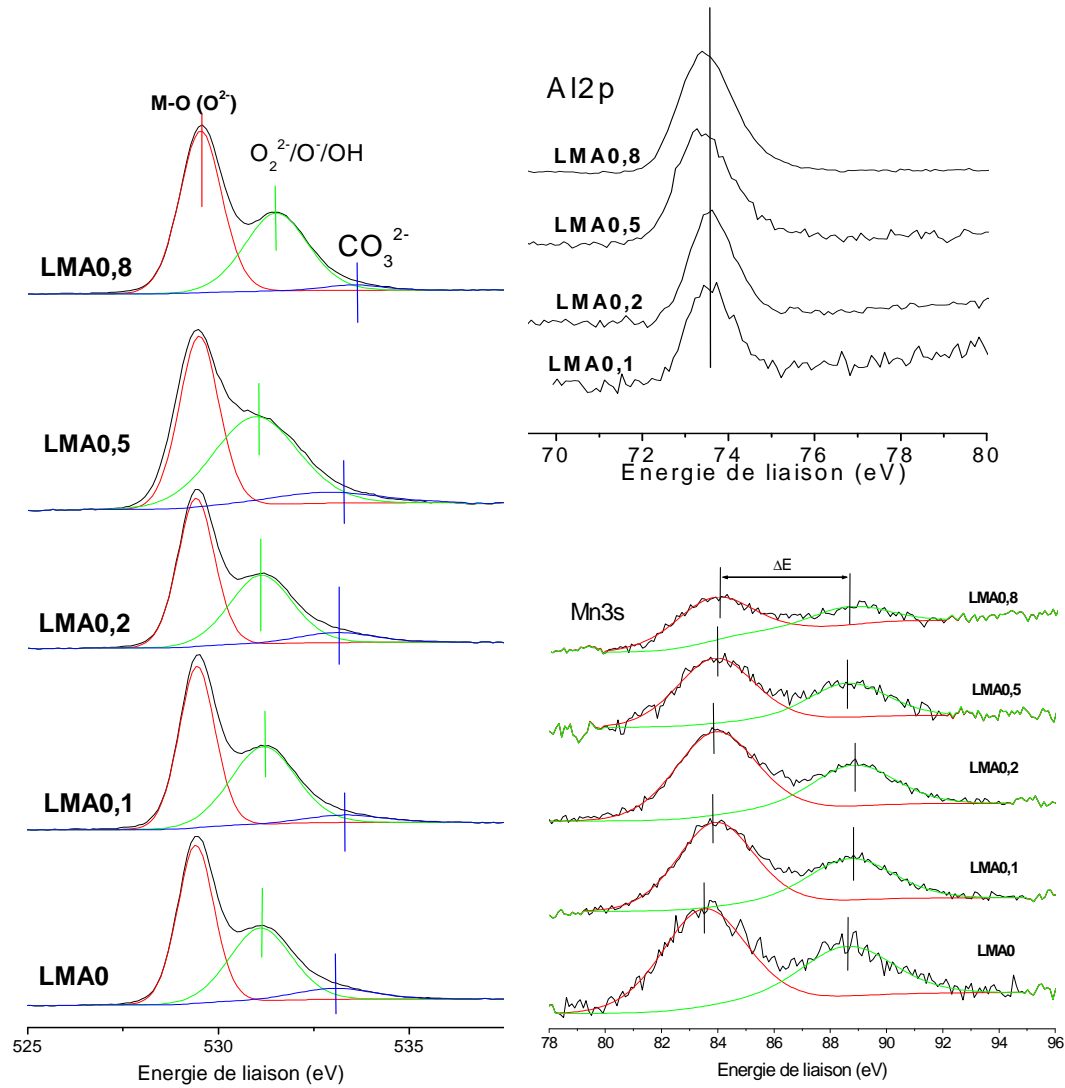


Figure IV.1.10. Spectres XPS des niveaux Al2p, Mn3s et O1s des solides LMAy

Tableau IV.1.4. Energies de liaison (eV) des niveaux C1s, O1s, Al2p et Mn3s des solides LMAy

Echantillon	C1s	O1s	Al2p	Mn3s ΔE (eV)	Valence moyenne de Mn
LMA0	284,6 (55%) 286,6 (24%) 289,1 (21%)	529,4 (53%) 531,1 (40%) 533,0 (7%)	-	5,10	3,40[3,24] ⁽³⁾
LMA0,1	284,9 (55%) 286,5 (32%) 289,0 (13%)	529,4 (51%) 531,2 (44%) 533,3 (5%)	73,5 (1,20) ⁽²⁾	5,05	3,45 [3,24]
LMA0,2	284,9 (50%) 286,0 (31%) 289,2 (19%)	529,5 (52%) 531,1 (41%) 533,8 (7%)	73,5 (1,21)	5,01	3,49 [3,25]

LMA0,5	285,0 (54%)	529,4 (52%)	73,3	4,95	3,55 [3,40]
	286,4 (15%)	531,4 (43%)	(1,54)		
	289,1 (31%)	533,2 (5%)			
LMA0,8	285,0 (72%)	529,8 (52%)	73,3	4,90	3,60 [3,53]
	286,6 (11%)	531,6 (45%)	(1,50)		
	289,5 (17%)	533,6 (3%)			
Mn ₂ O ₃ ⁽¹⁾	-	-	-	5,5	3
MnO ₂ ⁽¹⁾	-	-	-	4,5	4

(1) [Brabers1983]

(2) largeur à mi-hauteur de Al2p

(3) Valence moyenne de Mn déterminée par dosage iodométrique.

L'examen du niveau C1s montre qu'en plus du carbone de contamination (284,6-285,0 eV), les deux autres pics situés à 289,0-289,5 eV et à 286,0-286,6 eV sont respectivement attribués aux carbonates adsorbés à la surface [Taguchi1995] et aux carbonates de lanthane [Jorgensen1982]. La concentration de ce dernier diminue lorsque le taux d'aluminium dans les solides LMAy augmente.

La région spectrale Al2p montre un seul pic situé à 73,5-73,3 eV (Tableau IV.1.4. colonne 4). Celui-ci s'élargit de plus en plus à mesure que le taux de substitution augmente. L'énergie du niveau Al2p déterminée pour tous les échantillons est déplacée d'environ 1eV vers les faibles valeurs par rapport à celle mesurée pour Al₂O₃ (74,5 eV) [Thomas1992]. Le profil de ce pic et son évolution avec le taux de substitution seraient le signe de la présence de l'aluminium à la surface sous forme de plusieurs espèces.

Le signal à 529,4-533,8 eV du niveau O1s peut être déconvolué en trois pics. Ceci est le signe de la présence de plusieurs espèces oxygénées. Ces espèces sont sous forme d'oxygène de réseau O²⁻ (529,4-529,8 eV), d'oxygène adsorbé O₂²⁻/O⁻ et/ou OH⁻ (531,1-531,7 eV) et d'oxygène sous forme de carbonates CO₃²⁻ (533,0-533,8 eV) [Roberts1989, Gunasekaran1994, Tabata1998, Kaliaguine2001]. Cette dernière espèce est en concentration relativement faible. Le pic correspondant à l'oxygène du réseau se déplace progressivement vers les énergies plus élevées lorsque le taux de substitution augmente. Ce déplacement serait en accord avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène sous forme de LaAlO₃ (529,9 eV) [Pradier1998]. L'élargissement du pic aux environs de 531,1-531,7 eV et son déplacement vers les énergies élevées indiquent qu'outre les espèces O₂²⁻/O⁻ dont l'énergie de liaison est aux environs de 530,1 eV [Wang2008], la concentration des

groupements hydroxyles probablement sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$, dont l'énergie de liaison est d'environ 531,5eV [Wagner1982], augmente avec l'augmentation du taux de substitution. Ce résultat est en accord avec l'élargissement du pic Al2p discuté plus haut.

Le spectre de photoémission de La3d comporte un pic principal situé à une énergie de liaison d'environ 834,1-834,4 eV et une structure satellite qui apparaît à une énergie d'environ 3,8-4,0 eV plus élevée (Tableau IV.1.5). Le pic satellite est attribué à un processus de rétrodonation « shake-up » dans lequel un électron est excité de la bande de l'orbitale 2p de O^{2-} vers l'orbitale vide 4f de La^{3+} [Burroughs1976]. L'emplacement de ce pic et son intensité comparativement au pic principal $\text{La}3d_{5/2}$ sont vraisemblablement affectés par l'environnement des cations La^{3+} [Herthou1976].

Tableau IV.1.5. Positions des pics du niveau La3d5/2

Solides	La3d _{5/2} (eV)	Satellite (eV)	$\Delta E_{\text{La}3d}$ (eV)	LMH (eV)
LMA0	834,2	838,0	3,8	2,68
LMA0,1	834,2	838,1	3,9	2,70
LMA0,2	834,2	837,9	3,7	2,69
LMA0,5	834,3	838,0	3,7	2,68
LMA0,8	834,4	838,2	3,8	2,70
La ₂ O ₃	833,7	838,5	4,8	1,60

En considérant La₂O₃ comme référence, le principal pic et le pic satellite sont observés à 833,7 et 838,5eV respectivement [Boukha2010]. Ceci laisse supposer que l'environnement du lanthane dans les échantillons LMAy est différent de celui dans l'oxyde La₂O₃. Cette conclusion est corroborée par la différence d'énergie entre les deux pics qui est de l'ordre de 3,8-4,0eV pour les solides LMAy et de 4,8eV pour La₂O₃.

Les degrés d'oxydation du manganèse à la surface des solides LMAy ont été déterminés à partir de la différence entre la position du pic principal de Mn3s à environ 83,5-83,9 eV et le pic satellite à 88,5-88,8 eV. Les valeurs de ΔE obtenues sont comprises entre 4,9 et 5,1 eV correspondant aux valences moyennes de manganèse (n) entre 3,6 et 3,4. Leur évolution en fonction du taux de substitution (y) varie dans le même sens que celles déterminées par dosage iodométrique (tableau IV.1.1, colonne 8). Le pourcentage de Mn^{4+} (= $(n-3)*100$) à la surface est supérieur à celui de la masse quelle que soit la composition des solides LMAy.

La composition atomique des différents éléments à la surface des solides LMA_y est donnée par le tableau IV.1.6.

Tableau IV.1.6. Composition atomique de la surface des échantillons LMA_y

Ech.	La	Al	O	Mn	La/(Mn+Al)	Al/Mn
LMA0	19,9 (19,5) ^(*)	0 (0,0)	66,9(60,9)	13,2 (19,5)	1,51 (1,00)	0,00 (0)
LMA0,1	20,4(19,6)	2,0(1,9)	62,5(60,8)	15,1(17,6)	1,19 (1,00)	0,13 (0,11)
LMA0,2	20,5(19,6)	4,2(3,9)	62,7(60,7)	12,6(15,7)	1,22 (1,00)	0,33 (0,25)
LMA0,5	20,7(19,6)	10,7(9,8)	60,5(60,7)	9,1(9,8)	1,10 (1,00)	1,32 (1,00)
LMA0,8	21,0(19,9)	17,5(15,9)	58,1(60,2)	3,4(4,0)	1,00 (1,00)	5,40 (4,00)

(*) concentrations atomiques déterminées à partir des formules LaMn_{1-y}Al_yO_{3+δ}

L'analyse de la surface indique que la concentration du lanthane n'est pratiquement pas modifiée par la substitution du manganèse dans le sous réseau B. De plus, elle est légèrement plus élevée que celle dans la masse (Tableau IV.1.6, colonne 2). La concentration de l'aluminium croît (Tableau IV.1.6, colonne 3) et celle du manganèse décroît (Tableau IV.1.6, colonne 5) progressivement lorsque le taux de substitution augmente. De ce fait, le rapport atomique à la surface La/M diminue (Tableau IV.1.6, colonne 6) lorsque le taux de substitution augmente indiquant un enrichissement et un appauvrissement de la surface respectivement en aluminium et en manganèse. L'excès de concentration d'un élément i relativement à la masse peut être exprimé par la relation suivante :

$$\text{Excès}(\%) = \left(\frac{C_{i,s} - C_{i,m}}{C_{i,m}} \right) \cdot 100 \quad (\text{IV.1.9})$$

Où C_{i,s} et C_{i,m} sont les concentrations de l'élément i à la surface et dans la masse respectivement. Les valeurs de C_{i,s} sont données dans le tableau IV.1.6, les valeurs de C_{i,m} sont déterminées à partir des formules des échantillons et sont données entre parenthèse dans le tableau IV.1.6. Les résultats sont portés dans la figure IV.1.11 en fonction du taux de substitution. Deux résultats peuvent être dégagés :

- (i) un déficit en manganèse est systématiquement observé pour tous les échantillons. Ce déficit est relativement important pour le solide non substitué.
- (ii) la différence la plus faible entre la concentration de la surface et celle de la masse est observée pour le solide LMA0,1.

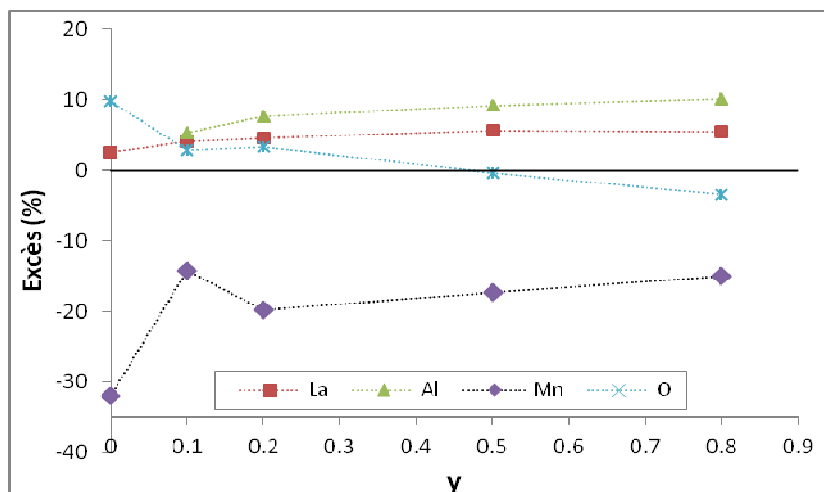


Figure IV.1.11. Evolution de l'excès des éléments La, Al, Mn et O à la surface

IV.1.5. Activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane

Les solides LMAy sont testés dans la réaction d'oxydation totale du méthane ($\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$) entre 300 et 700°C. L'eau et le dioxyde de carbone sont les seuls produits de la réaction. En absence de catalyseur, seuls 18% de méthane sont convertis en CO_2 à une température de réaction de 700°C. Les courbes donnant le taux de conversion du méthane en fonction de la température de la réaction pour les différents solides LMAy sont représentées dans la figure IV.1.12.

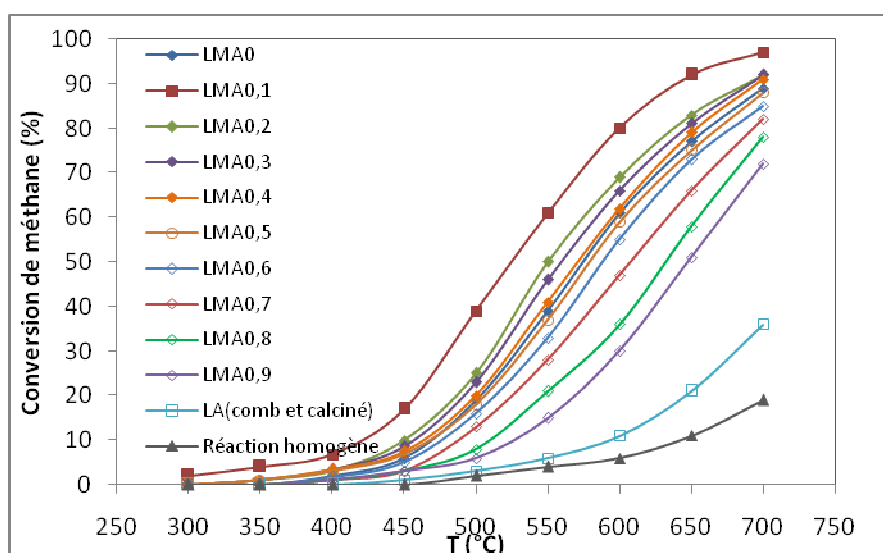


Figure IV.1.12. Taux de conversion de CH_4 en CO_2 en fonction de la température pour les solides LMAy

Les solides exhibent différentes activités catalytiques. LMA0,1, doté de la surface spécifique la plus élevée (Tableau IV.1.1), est le plus actif de toute la série. Cependant, une variation de la conversion du méthane en fonction de la composition des solides est observée. Ceci est mieux illustré par la figure IV.1.13 donnant la variation de la température nécessaire pour la conversion de 50% de méthane en fonction du taux de substitution.

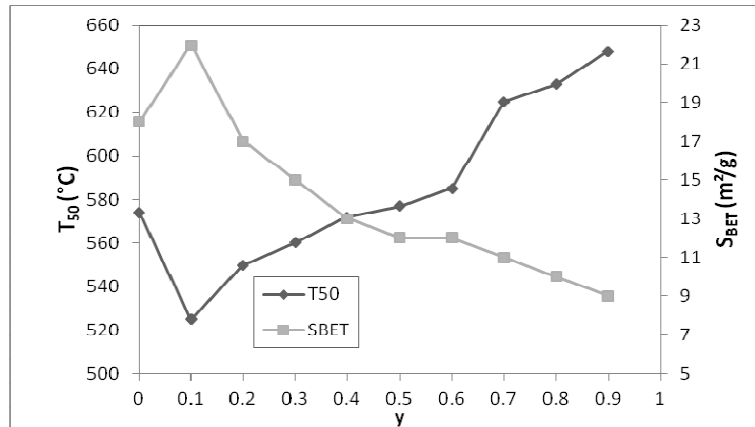


Figure IV.1.13. Evolution de S_{BET} et de T_{50} en fonction de y

L'effet de la surface spécifique sur l'activité catalytique apparaît complexe. Les solides LMA y ($y=0,2$; $0,3$ et $0,4$) ayant des surfaces spécifiques de 17 ; 15 et $13\text{m}^2/\text{g}$ sont plus actifs que le solide LMA0 dont la surface est de $18\text{m}^2/\text{g}$. Donc, pour une évaluation objective de l'effet de la surface spécifique sur l'activité catalytique, l'activité spécifique (par g) et l'activité intrinsèque (par m^2) ont été calculées à 650°C en considérant une cinétique du premier ordre par rapport au méthane et en appliquant le modèle de réacteur intégral [Alifanti2003, Kirchnerova2002]. Les valeurs obtenues sont portées en fonction du taux de substitution y (Fig. IV.1.14).

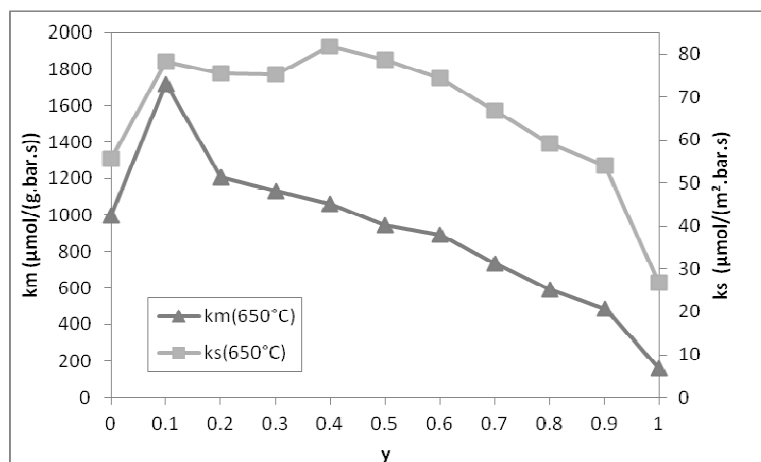


Figure IV.1.14. Evolution des constantes de vitesse spécifique (par g) et intrinsèque (par m^2) déterminées à 650°C en fonction du taux de substitution y

Le classement des solides sur la base des activités intrinsèque et spécifique sont quelque peu différents. Un taux de substitution allant jusqu'à 60% améliore l'activité intrinsèque comparativement au solide non substitué alors que l'activité spécifique est améliorée pour un taux de substitution allant jusqu'à 40%. Le solide LMA0,1 se distingue de toute la série par l'activité spécifique la plus élevée.

Il semble donc que ces changements d'activité catalytique avec le taux de substitution sont, non seulement corrélés à la variation de la surface spécifique mais aussi à la présence du manganèse et à sa concentration à la surface. En effet, la diminution brusque de la conversion du méthane à une valeur de l'ordre de 36% à 700°C pour le solide LaAlO₃ (FigIV.1.12) témoigne du rôle du manganèse dans les performances catalytiques de ces solides. La comparaison entre la concentration du manganèse à la surface et celle dans la masse (Fig. IV.1.11) montre clairement que la présence de l'aluminium dans la composition des solides réduit le déficit de la surface en comparaison avec le solide non substitué. En conséquence, l'activité catalytique des solides LMA_y semble être déterminée par un compromis entre les deux concentrations surfaciques de l'aluminium et du manganèse :

- (i) l'augmentation du taux de substitution entraîne un enrichissement de la surface en aluminium (accroissement du rapport atomique Al/Mn). Cet enrichissement devient nettement important au delà d'un taux de substitution de 40% (Tableau IV.1.6, colonne 7),
- (ii) parallèlement, la concentration surfacique en manganèse passe par un maximum pour y=0,1 (Tableau IV.1.6, colonne 5). L'augmentation de celle-ci entraîne une augmentation de l'activité spécifique (Figure IV.1.15).

De plus, cette évolution laisse supposer que l'activité catalytique des solides LMA_y étudiés dans le domaine de température 400-700°C est liée à l'activité des espèces oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ où les deux états d'oxydation du manganèse, Mn⁴⁺ et Mn³⁺, sont impliqués dans une réaction d'oxydo réduction. En effet, l'activité spécifique k_m déterminée à 650°C augmente avec l'augmentation de la quantité d'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ déterminée par thermodésorption (Figure IV.1.15).

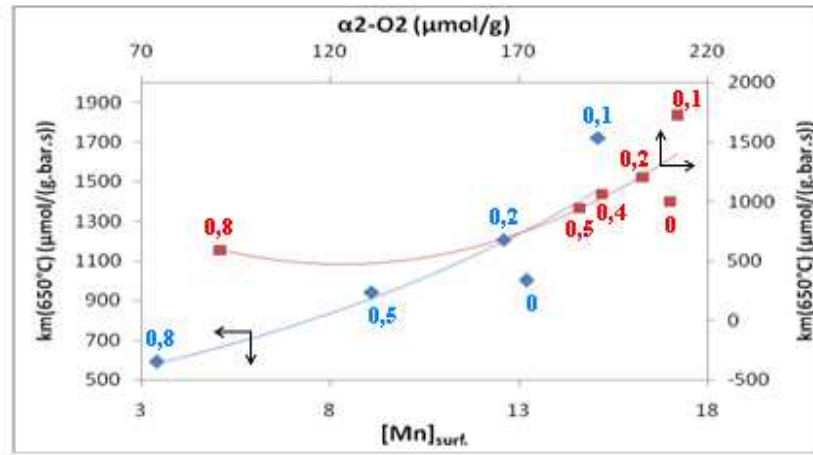


Figure IV.1.15. Evolution de km à 650°C en fonction de la quantité spécifique de α_2-O_2 et de la concentration surfacique de Mn

Les courbes de la figure IV.1.15 indiquent que l'activité catalytique des solides LMA y est améliorée lorsque le taux de substitution est inférieure à 50%. Une augmentation particulièrement importante est obtenue pour un taux de 10%.

Conclusion

Compte tenu des différents résultats obtenus, les conclusions suivantes sont envisagées.

-La méthode de synthèse par combustion s'est avérée efficace pour la préparation d'une série de manganites de lanthane LMA y substituées à l'aluminium dans un large domaine ($y=0-0,95$) de taux de substitution.

- Quel que soit le taux de substitution y , les oxydes $\text{LaAl}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3+\delta}$ sont sur-stœchiométriques en oxygène. Cet écart à la stœchiométrie diminue avec l'augmentation progressive de y . Ces solides présentent un mélange $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. La dilution du manganèse par l'aluminium dans le sous réseau B entraîne l'augmentation de sa valence moyenne de 3,24 à 3,80 lorsque $0 \leq y \leq 0,95$.

-Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 6 et $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Un maximum est obtenu pour $y=0,1$ au delà duquel la surface diminue lorsque le taux de substitution augmente.

-Les profils de thermodésorption et de thermoréduction des solides LMA y révèlent la présence de plusieurs espèces oxygène actives. L'augmentation du taux de substitution du manganèse par l'aluminium diminue la quantité de ces espèces et stabilise la structure type pérovskite.

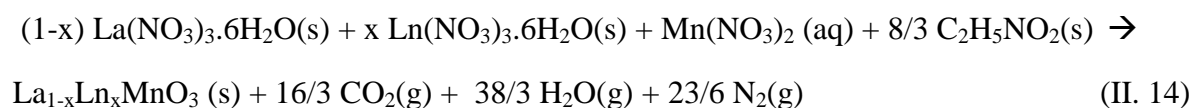
- Tous les solides LMA_y sont actifs dans la réaction d'oxydation totale du méthane. Le catalyseur le plus actif est obtenu pour $y=0,1$. Celui-ci présente la surface spécifique et la concentration surfaciale en manganèse les plus élevées. Au delà d'un taux de substitution $y=0,5$, l'enrichissement de la surface en aluminium augmente entraînant une diminution notable de l'activité de l'oxygène et des performances catalytiques.

IV.2. Les manganites de lanthane substituées à l'euprimum et au praséodyme

Cette partie s'intéresse à la synthèse par combustion des manganites de lanthane substituées dans le sous réseau A par des cations lanthanides tels que Pr^{3+} ou Eu^{3+} . L'objectif principal concerne l'étude de l'effet de cette substitution sur les propriétés structurales, texturales et redox des solides obtenus par combustion.

IV.2.1. Etude thermodynamique

Les solides $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln: Pr ou Eu) ont été synthétisés, mettant à profit la méthode par combustion, avec un rapport stœchiométrique glycine/nitrate ($r=0,53$). Le schéma de réaction est représenté par l'équation (II.14).



En se basant sur ce modèle et en utilisant les données thermodynamiques pour les différents réactifs et produits reportées dans le chapitre II, il est possible de déterminer l'enthalpie standard de combustion ($\Delta_c H^\circ$). Les valeurs de $\Delta_c H^\circ$ sont calculées en fonction du taux de substitution x et les résultats sont donnés par la figure IV.2.1.

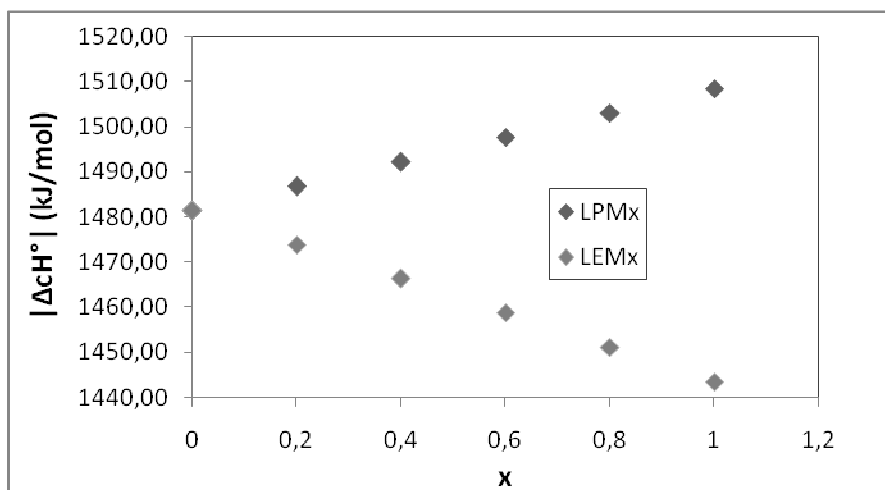


Figure IV.2.1. Evolution de l'enthalpie standard de combustion (en valeur absolue) en fonction du taux de substitution x

Les valeurs d'enthalpie de la réaction de synthèse varient dans deux sens opposés avec le taux de substitution x : elles augmentent pour le praséodyme mais elles diminuent pour l'euprasiolite. Cependant, dans les deux cas cette variation n'excède pas 40kJ/mol lorsque x varie de 0 à 1. Deux conclusions peuvent être déduites de ces calculs :

(i) la chaleur dégagée au cours de la réaction de combustion ne sera, probablement pas un facteur déterminant de la synthèse des solides LPMx,

(ii) l'augmentation du taux de substitution à l'euprasiolite conduit à une diminution de la chaleur de réaction, ce qui pourrait défavoriser la cristallisation des solides LEMx.

IV.2.2. Etudes structurale et texturale

Les diffractogrammes des solides LPMx et LEMx obtenus par le procédé de combustion sont donnés par la figure IV.2.2.

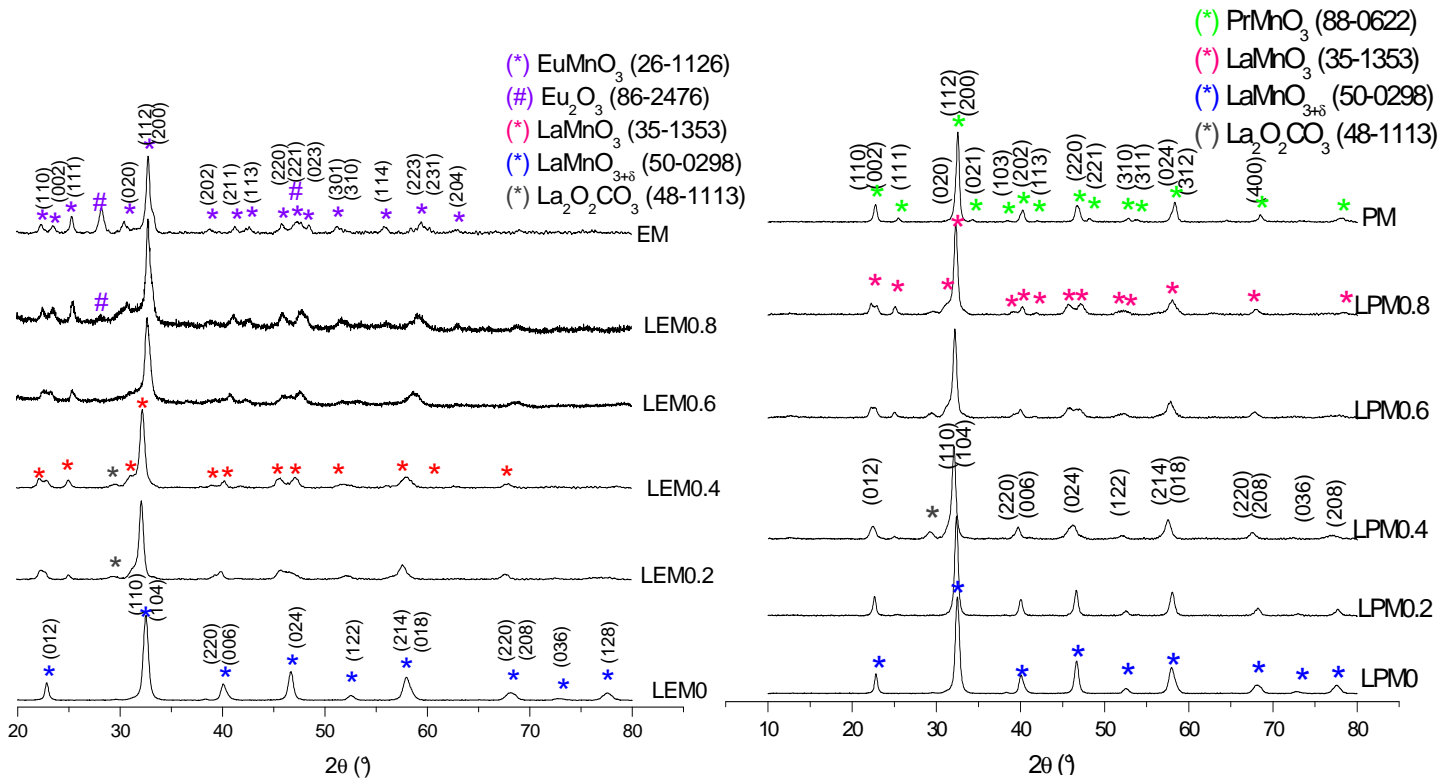


Figure IV.2.2. : Diffractogrammes des rayons X des solides LEMx et LPMx synthétisés par le procédé de combustion

La structure-type pérovskite est obtenue dans tout le domaine de substitution. Cependant, l'état de cristallisation des solides LEMx diminue pour $x \geq 0,6$ et à partir de $x=0,8$, une phase d'oxyde d'euprimum Eu_2O_3 est observée en plus de la phase type pérovskite. Ceci est en accord avec l'évolution de l'enthalpie de combustion pour les deux séries d'oxydes mixtes. Les raies observées sur les diagrammes des solides LEMx ($x > 0$) sont indexées dans la symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Cette dernière n'est observée pour les solides LPMx que lorsque le taux de substitution est supérieur à 0,4.

Tous ces résultats ainsi que ceux qui concernent les surfaces spécifiques, la taille des cristallites et le dosage chimique sont portés dans les tableaux IV.2.1 et IV.2.2 respectivement pour les échantillons LPMx et LEMx.

Tableau IV.2.1. Propriétés structurale et texturale des solides LPMx

x	S _{BET} (m ² /g)	D _{WH} ⁽¹⁾ (nm)	Groupe d'espace	t ⁽²⁾	δ	%Mn ⁴⁺	r _A (Å) ⁽³⁾	r _B (Å) ⁽⁴⁾
0	18	28	R-3c	0,97	0,12	24	1,360	0,611
0,2	20	29	R-3c	0,97	0,12	24	1,352	0,613
0,4	22	27	R-3c	0,96	0,13	26	1,344	0,615
0,6	21	30	Pbnm	0,96	0,11	22	1,336	0,620
0,8	19	31	Pbnm	0,95	0,09	18	1,328	0,624
1	20	33	Pbnm	0,95	0,06	12	1,320	0,631

(1) Taille des cristallites déterminées par la formule de Williamson et Hall

(2) Facteur de tolérance

(3) Rayon ionique moyen du site A

(4) Rayon ionique moyen du site B (manganèse).

Tableau IV.2 2. Propriétés structurale et texturale des solides LEMx

x	S _{BET} (m ² /g)	D _{WH} ⁽¹⁾ (nm)	Groupe d'espace	t ⁽²⁾	δ	%Mn ⁴⁺	r _A (Å) ⁽³⁾	r _B (Å) ⁽⁴⁾
0	18	28	R-3c	0,97	0,12	24	1,360	0,611
0,2	23	25	Pbnm	0,96	0,12	24	1,339	0,617
0,4	22	24	Pbnm	0,95	0,10	20	1,318	0,622
0,6	24	23	Pbnm	0,94	0,08	16	1,297	0,627
0,8	23	21	Pbnm	0,93	0,06	12	1,276	0,631
1	24	20	Pbnm	0,92	0,03	6	1,254	0,638

Les résultats du dosage iodométrique montrent que les oxydes LPMx et LEMx sont sur-stœchiométriques en oxygène ($\delta > 0$). Quelle que soit la nature chimique du substituant utilisé, on note une diminution de δ en fonction de x. Cette diminution est plus importante lorsque le manganite de lanthane est substitué par l'euporium. Les valeurs de δ dans $\text{PrMnO}_{3+\delta}$ obtenues par la réaction solide/solide [Cheraponov1995] ou la mécanosynthèse [Levasseur2008] sont respectivement de 0,072 ou 0,086. Ces valeurs sont proches de celle obtenue par la voie de synthèse adoptée dans ce travail. L'électroneutralité dans ces oxydes non-stœchiométriques est assurée par l'oxydation partielle de Mn^{3+} en Mn^{4+} . La diminution de la concentration de Mn^{4+} avec l'augmentation du taux de substitution entraîne l'augmentation du rayon moyen du site B de la structure type pérovskite. Parallèlement, le rayon moyen du site A diminue suite au plus faible rayon du substituant ($r_{\text{La}^{3+}}(1,36\text{Å}) > r_{\text{Pr}^{3+}}(1,32\text{Å}) > r_{\text{Eu}^{3+}}(1,25\text{Å})$). La conséquence de ces variations est la diminution du facteur de tolérance t, en accord avec l'augmentation de la distorsion de la structure (passage de la symétrie rhomboédrique à la symétrie orthorhombique).

Les paramètres de maille des échantillons LPMx et LEMx ont été déterminés. Leurs variations en fonction du taux de substitution sont données par la figure IV.2.3. Pour comparer l'effet du taux de substitution sur les valeurs de ces paramètres, la maille orthorhombique est considérée pour laquelle le paramètre c_0 est lié à celui de la maille rhomboédrique c_R par la relation $c_0=c_R/\sqrt{3}$.

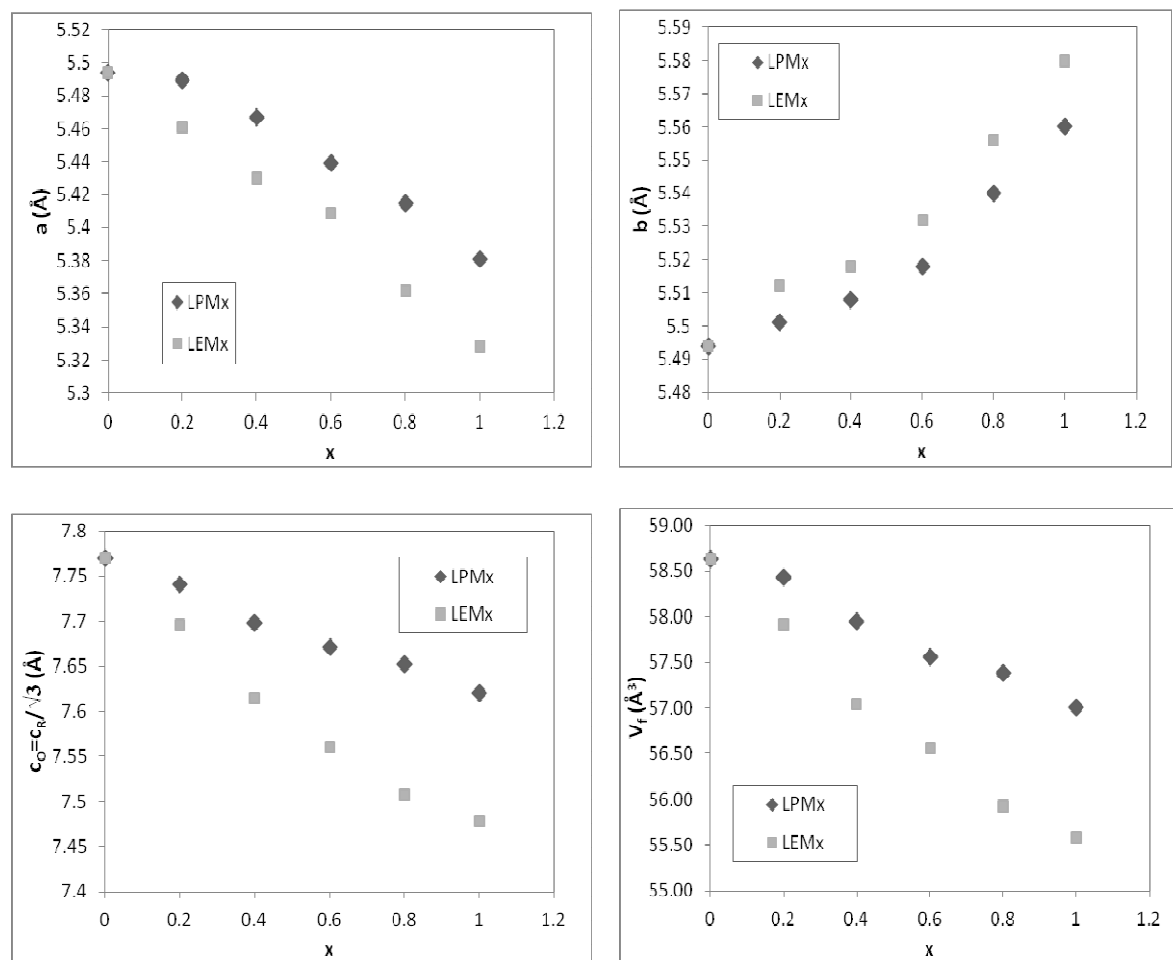


Figure IV.2.3. Evolution des paramètres de la maille des solides LPMx et LEMx

La substitution de La^{3+} (1,36Å) par des cations de plus faible taille Pr^{3+} (1,32Å) ou Eu^{3+} (1,25Å) entraîne une diminution des paramètres a (de 5,494 à 5,381 Å pour LPMx et de 5,494 à 5,328 Å pour LEMx) et c (de 7,770 à 7,621 Å pour LPMx et de 7,770 à 7,478 Å pour LEMx) lorsque x augmente de 0 à 1. Le paramètre b n'augmente que très faiblement (de 5,494 à 5,560 Å pour LPMx et de 5,494 à 5,580 Å pour LEMx) comparativement à la diminution des paramètres a et c . D'après Glazer [Glazer1972], la déformation de la maille suite à l'inclinaison des octaèdres MnO_6 dans les pérovskites de symétrie orthorhombique (Pbnm) est expliquée par la diminution de la taille du site A. La variation du paramètre b qui

découle de cette déformation n'est pas significative. Par conséquent, la diminution progressive du volume de la maille lorsque le taux de substitution augmente (Fig IV.2.3) est due à la diminution sensible des paramètres a et c .

La taille des cristallites des solides LPM x et LEM x obtenus sont déterminées par la relation de Williamson et Hall [Williamson1953] (tableaux IV.2.1 et IV.2.2). La substitution partielle du lanthane par les lanthanides Pr ou Eu ne modifie pratiquement pas la taille des cristallites. Ceci est en accord avec les faibles variations des surfaces spécifiques. Ces dernières sont comprises entre 18 et 22 m²/g et 18 et 24 m²/g respectivement pour la série d'oxydes LPM x et LEM x . La méthode par combustion permet de préparer ces solides avec des surfaces d'environ deux fois plus élevées que celles obtenues par les méthodes de préparation conventionnelles telles que la méthode « citrate » [Ran2005].

Contrairement à la substitution de Mn par Al dans le sous réseau B, il apparaît que les propriétés texturales des manganites de lanthane ne soient pas modifiées suite à une substitution dans le sous réseau A par Eu ou Pr.

IV.2.3. Propriétés redox

Une analyse quantitative et qualitative de l'activité des espèces oxygènes dans les solides LPM x et LEM x est suivie par thermodésorption programmée de O₂ et thermoréduction programmée sous H₂.

IV.2.3.1. Thermodésorption de O₂

Les courbes de thermodésorption de O₂ des solides LPM x et LEM x sont données dans la figure IV.2.4.

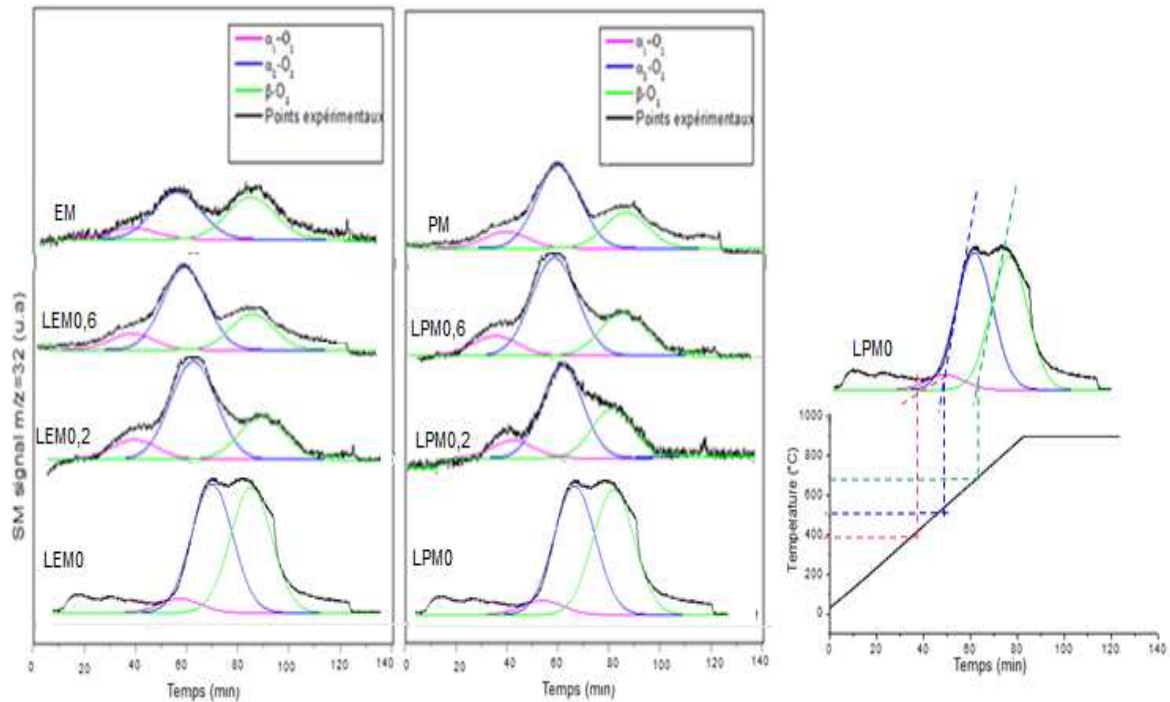


Figure IV.2.4. Courbes de thermodésorption de O₂ des échantillons LEMx et LPMx

Les profils de thermodésorption de O₂ de tous les échantillons sont similaires et ne diffèrent que par les intensités des pics et les températures de début de désorption. Ceci indique que les mêmes espèces oxygène sont présentes et que ni la nature chimique du substituant ni le taux de substitution ne semblent les modifier. Les courbes de thermodésorption peuvent être déconvoluées en trois pics. Les températures de début de désorption se situent à 340-430°C, 440-580°C et 730-740°C pour les solides LPMx et 330-430°C, 420-580°C et 730-745°C pour les solides LEMx. Par analogie au manganite de lanthane pur, ces pics correspondent à la désorption d'espèces oxygènes α_1 , α_2 et β -O₂ dont la description a été discutée dans le chapitre III (§III-1-2-1).

Leurs quantités ainsi que leurs températures de début de désorption sont données dans le tableau IV.2.3.

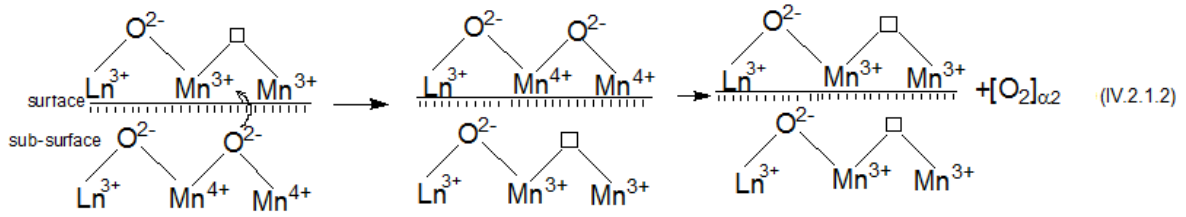
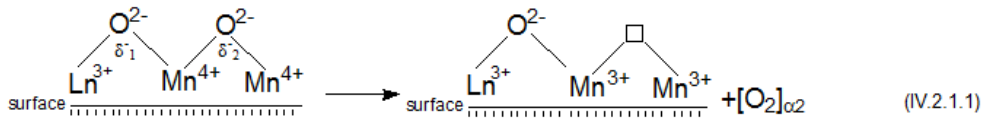
Tableau IV.2.3. Quantités de O₂ désorbé des échantillons LPMx et LEMx

Echantillons	α_1 -O ₂ (mmol/molMn) (T _{début} °C)	α_2 -O ₂ (mmol/molMn) (T _{début} °C)	β -O ₂ (mmol/molMn)	% V _f **
LLnM0	(16) 3,9 [430]	(210) 51,2 [580]	(146) 35,3 [730]	3,1%
LPM0,2	(28) 6,8 [370]	(224) 54,7 [490]	(144) 35,2 [740]	2,8%
LPM0,6	(25) 6,4 [350]	(203) 49,7 [460]	(123) 30,1 [740]	2,2%
PM	(18) 4,4 [340]	(102) 25,0 [440]	(82) 20,0 [740]	1,9%
LEM0,2	(25) 6,2 [360]	(223) 54,9 [470]	(142) 35,0 [740]	2,4%
LEM0,6	(28) 6,8 [350]	(142) 35,6 [440]	(121) 30,3 [740]	1,4%
EM	(12) 3,1 [330]	(38) 9,7 [420]	(48) 12,3 [745]	1,1%

* Les valeurs en gras désignent la quantité spécifique de O₂ désorbé (en $\mu\text{mol/g}$)

** Taux d'augmentation du volume de la maille par unité formulaire après le cycle de thermodésorption

En comparant les températures de début de désorption de l'oxygène, l'écart le plus important est observé pour les espèces α_2 -O₂ (tableau IV.2.3, colonne 3). Pour la désorption des espèces α -O₂, la substitution dans le sous-réseau A de la structure abaisse la température de début de désorption. En étudiant les propriétés redox des manganites de terres rares, Levasseur et al. [Levasseur2008] ont remarqué que la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre le manganèse (1,5 sur l'échelle de Pauling) et le lanthanide ($\chi_{\text{La}}=1,10 < \chi_{\text{Pr}}=1,13 < \chi_{\text{Eu}}=1,19$) dans le site A de la structure type pérovskite, serait responsable de l'évolution de l'ionicté de la liaison Mn-O. Plus $\Delta\chi$ est faible (χ_{Ln} élevé), plus la désorption des espèces α_2 -O₂ est favorisée. Cette constatation apparaît en accord avec la diminution de la température de désorption de l'oxygène sur-stœchiométrique (α_2 -O₂) lorsque le lanthane est substitué par Pr ou Eu (Tableau IV.2.3, colonne 3). Ceci laisse suggérer que l'ionicté des liaisons Ln-O et Mn-O joue un rôle significatif sur l'activité des espèces α_2 -O₂ dont la désorption peut être schématisée par les équations IV.2.1.1 et IV.2.1.2 ci-dessous.



A plus haute température (environ 740°C), la désorption des espèces $\beta\text{-O}_2$ prend part. Cette étape est accompagnée de la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} dans la structure type pérovskite. La substitution du lanthane par Eu ou Pr n'affecte pratiquement pas la température de début de désorption de ces espèces (tableau IV.2.3, colonne 4).

Les quantités, déterminées par intégration des pics, sont nettement plus importantes pour les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ suivies de celles des espèces $\beta\text{-O}_2$ et enfin celles de $\alpha_1\text{-O}_2$. De plus, la substitution du lanthane jusqu'à un taux inférieur à 60%, entraîne une augmentation de la quantité des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$. Comme la désorption de ces dernières est accompagnée de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} , l'évolution des quantités déterminées est en accord avec les concentrations de Mn^{4+} déterminées par analyse chimique (Tableaux IV.2.1-2). Il importe de signaler que les quantités d'oxygène désorbé les plus faibles sont obtenues avec les solides totalement substitués PM et EM qui sont les plus faiblement sur-stœchiométriques en oxygène.

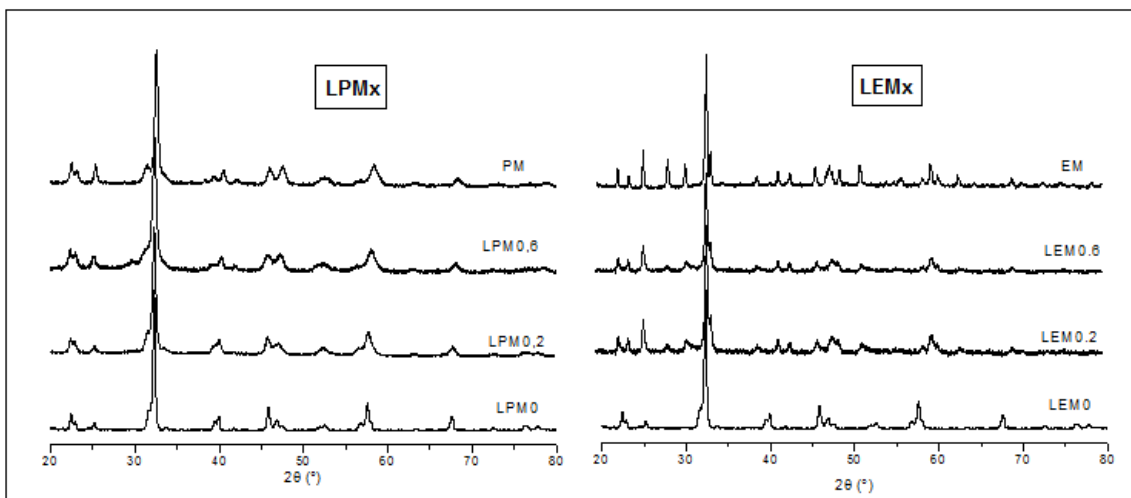
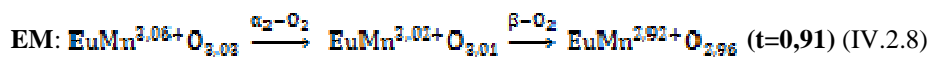
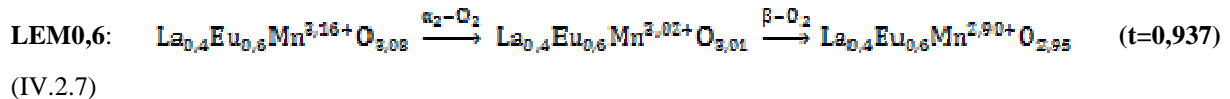
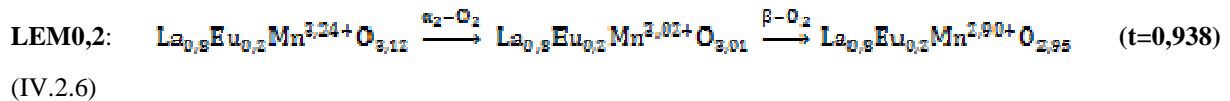
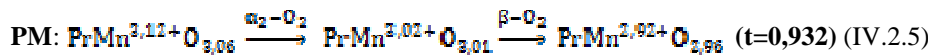
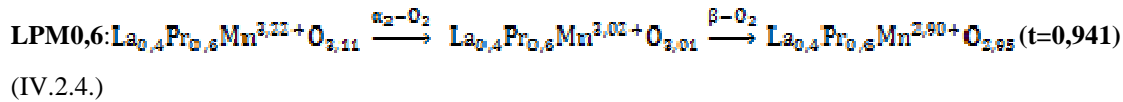
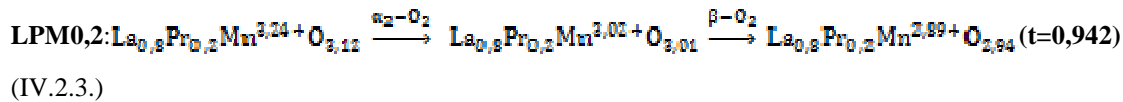
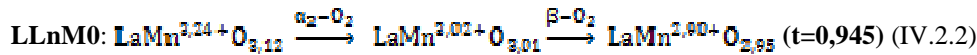


Figure IV.2.5. Diffractogrammes de RX des solides LEMx et LPMx après TPD-O₂

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.2.5) des solides après le cycle de thermodésorption, révèlent une structure-type pérovskite de symétrie orthorhombique. En comparaison avec les solides frais, un abaissement de la symétrie rhomboédrique est uniquement observé dans le cas du manganite de lanthane pur et du composé LPM0,2. Alors que pour les solides LEMx (x=0-1) et LPMx (x>0,4), la symétrie orthorhombique initialement observée pour les solides frais, est maintenue. Par contre, une augmentation du volume de la maille de 1 à 3,1% est enregistrée corroborant la réduction partielle Mn^{3+} (0,645Å) en Mn^{2+} (0,83Å) et donc la diminution du facteur de tolérance t.

Compte tenu des quantités de α_2-O_2 et de $\beta-O_2$ les schémas de réaction de désorption successive de ces deux espèces pour les solides LPMx et LEMx concernés, sont donnés par les équations (IV.2.2-8).



Après désorption, les solides sont sous-stœchiométriques en oxygène ($La_{1-x}Ln_xMnO_{3-\delta}$). Ceci est le résultat de la formation de vacances anioniques en conséquence de la présence d'une fraction de Mn^{2+} dans la structure pérovskite. La substitution du lanthane ne modifie pratiquement pas la concentration de ces vacances ($\delta' \approx 0,05$) après thermodésorption.

IV.2.3.2. Thermoréduction sous H_2

Les courbes de thermoréduction des solides LPMx et LEMx sont enregistrées entre la température ambiante et 900°C (Fig.IV.2.6). Les températures de début de réduction ainsi que

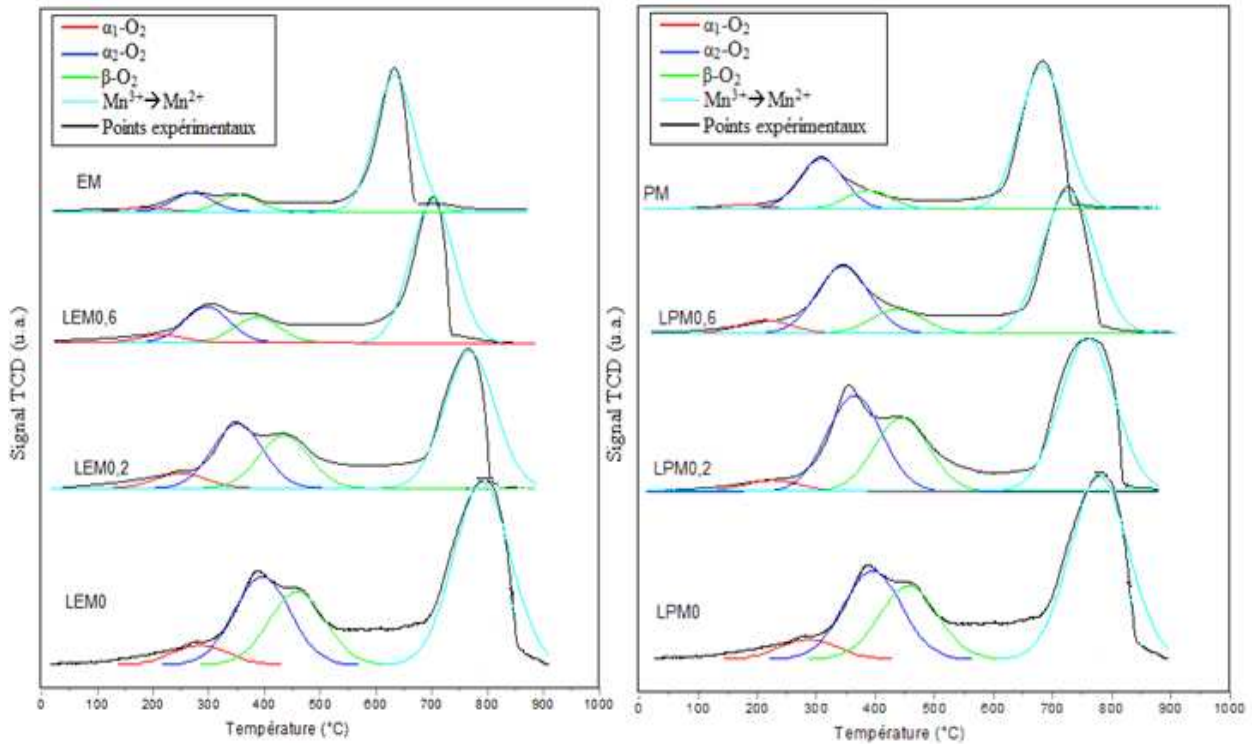

 Figure IV.2.6. Profil de thermoréduction sous H₂ des solides LPMx (à droite) et LEMx (à gauche)

 Tableau IV.2.4. Quantités de H₂ consommées pour les solides LPMx déterminées à partir des courbes de TPR

Echantillons	Consommation de H ₂ à basse température (mol H ₂ /molMn) [T _{max} (°C)]		Consommation de H ₂ à haute température (mol H ₂ /molMn)	Consommation totale de H ₂ (mol H ₂ /molMn)	Mn ⁴⁺ /Mn _{tot}
	α ₂ -O ₂	β-O ₂	Mn ³⁺ → Mn ²⁺	Mn ³⁺ → Mn ²⁺	
LPM0	0,17 [290]	0,12 [370]	0,41 [685]	0,70	0,34[0,24]
LPM0,2	0,18 [240]	0,12 [330]	0,40 [655]	0,70	0,36[0,24]
LPM0,6	0,15 [230]	0,10 [340]	0,41 [630]	0,66	0,30[0,22]
PM	0,08 [220]	0,07 [320]	0,42 [595]	0,57	0,16[0,12]
LEM0,2	0,18 [230]	0,12 [330]	0,39 [650]	0,69	0,36[0,24]
LEM0,6	0,12 [210]	0,09 [310]	0,41 [590]	0,62	0,24[0,16]
EM	0,03 [190]	0,04 [280]	0,46 [545]	0,53	0,06 [0,06]

Quelle que soit la nature chimique du dopant utilisé (Pr ou Eu), les courbes de thermoréduction des solides LPMx et LEMx sont similaires. Quatre étapes de réduction sont observées sur ces profils thermiques dans les domaines de température 130-160°C, 220-290°C, 320-370°C et 595-685°C pour LPMx et 120-160°C, 190-290°C, et 545-685°C pour LEMx. Comme il a été déjà discuté dans le chapitre III (§III-1.2.2), les trois premiers pics correspondent à la réaction de H₂ avec les espèces oxygène α₁, α₂ et β-O₂ identifiées par la

thermodésorption programmée. En comparaison avec les profils de réduction des solides LMA_y ($y \geq 0,4$) (Figure IV.1.7), la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} dans les oxydes LEM_x et LPM_x se fait en une étape quel que soit le taux de substitution x . Ceci suggère que l'environnement chimique de l'oxygène qui désorbe n'est pas modifié par la substitution dans le sous réseau A de la structure type pérovskite.

La concentration de manganèse tétravalent est estimée à partir des quantités de H_2 consommée lors de la réaction de celui-ci avec les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ (Tableau IV.2.4, colonne 6). Tout en étant surestimée par comparaison avec celle déterminée par analyse chimique, cette concentration évolue dans le même sens en fonction du taux de substitution. Les valeurs obtenues indiquent, encore une fois, que le degré d'oxydation moyen du site B de la structure type pérovskite diminue lorsque le lanthane est substitué par le praséodyme ou l'euprimum.

Les trois domaines de températures sont déplacés vers les faibles valeurs en comparaison avec celles de début de désorption de l'oxygène. De plus, la substitution du lanthane par Pr ou Eu provoque systématiquement l'abaissement de la température de la réaction de H_2 avec les espèces oxygène et notamment avec les espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ (Tableau IV.2.4, colonne 2). Ce résultat, qui est en accord avec celui obtenu par la thermodésorption de l'oxygène, indique que cette substitution améliore la réductibilité des oxydes LEM_x et LPM_x . L'emplacement des pics correspondant à la réduction partielle (Tableau IV.2.4, colonne 3) puis totale de Mn^{3+} en Mn^{2+} (Tableau IV.2.4, colonne 4) confirme ce résultat.

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés après thermoréduction révèlent la dégradation de la structure pérovskite (Figure IV.2.7).

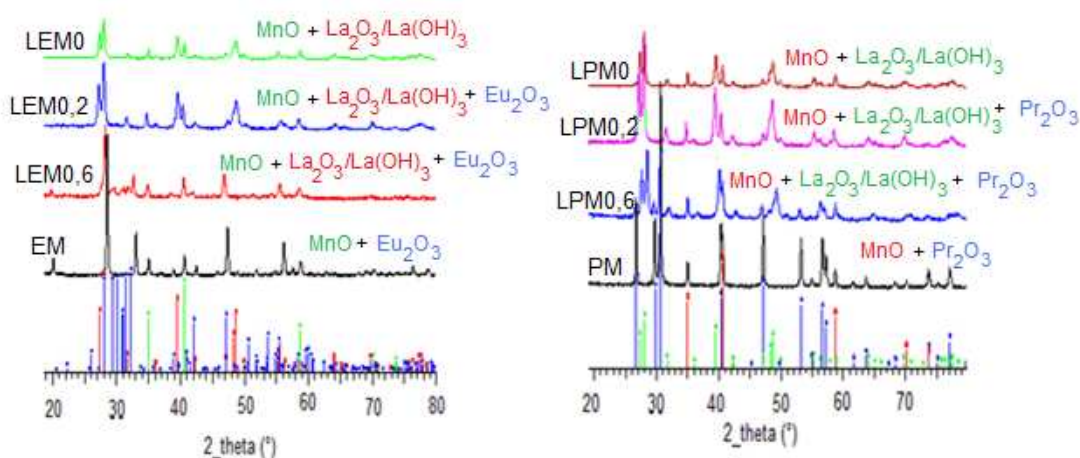
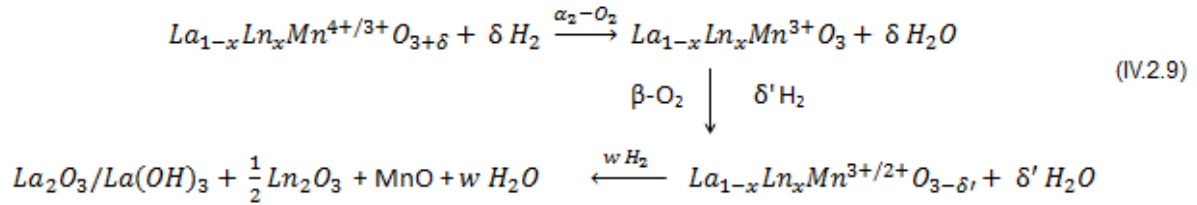


Figure IV.2.7. Diagrammes de diffraction des RX des solides LPM_x et LEM_x après TPR

De ce fait, les différentes étapes de réduction des solides peuvent être schématisées par l'équation suivante :

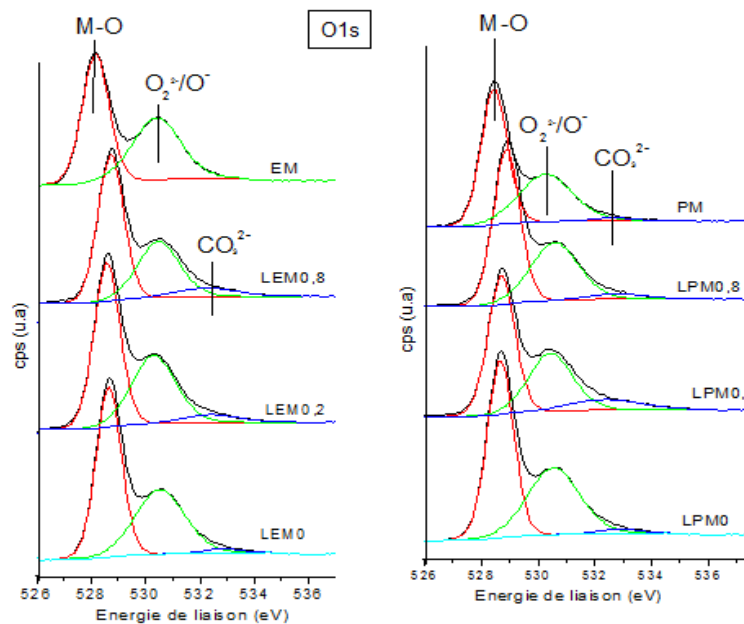


En conclusion, les résultats de la thermodésorption et de la thermoréduction des solides LPMx et LEMx indiquent que la substitution de La par Pr ou Eu entraîne l'augmentation de la quantité d'oxygène désorbé pour les faibles taux de substitution et l'amélioration de la réductibilité par une diminution de la température de début de désorption et de la réaction de H₂ avec les espèces oxygène actives.

IV.2.4. Etude de la surface par XPS

IV.2.4.1. Energies de liaison

Les spectres XPS des niveaux O1s, Mn3s, Pr3d et Eu3d sont donnés dans la figure IV.2.8.



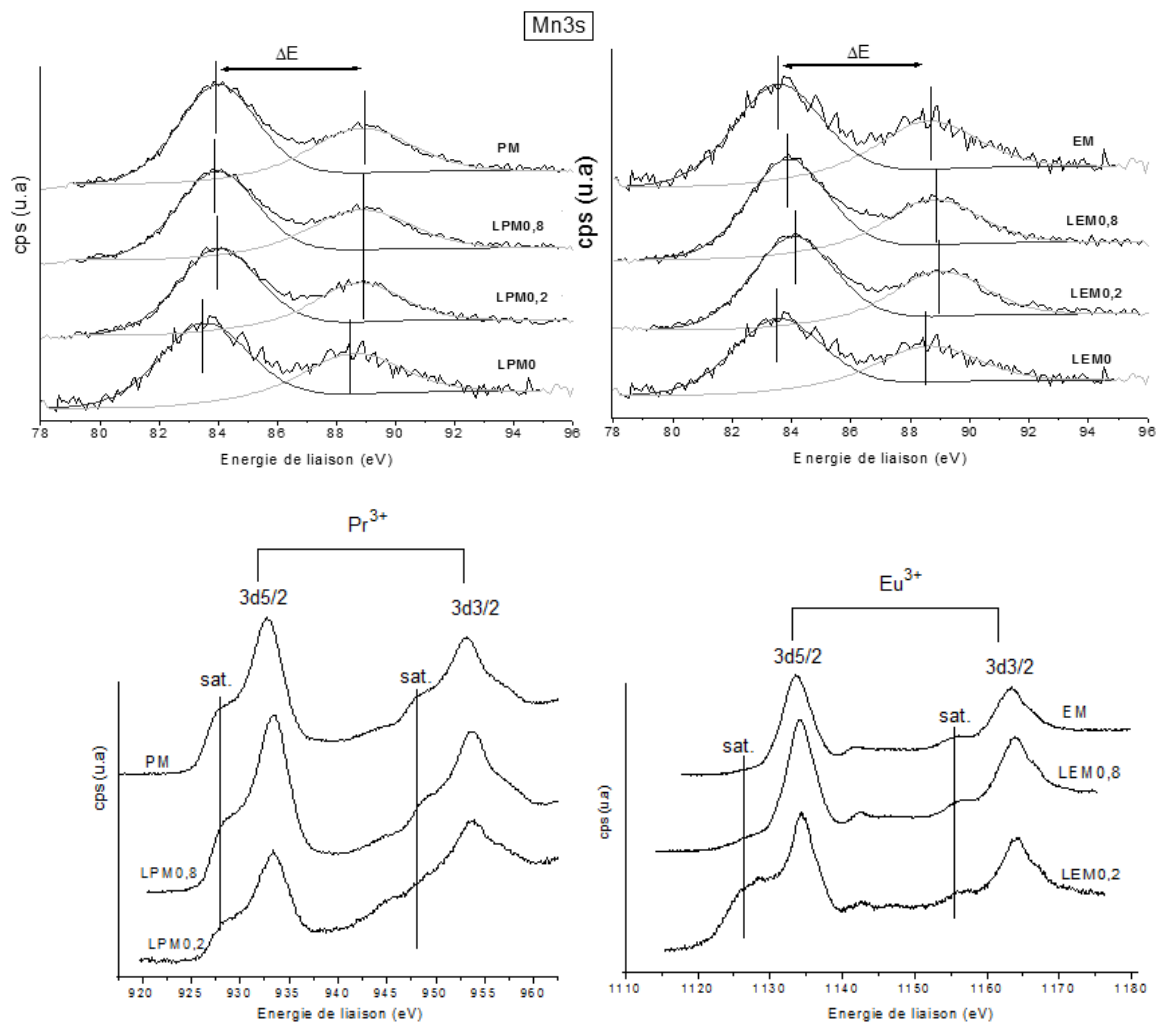


Figure IV.2.8. Spectres des niveaux O1s, Mn3s, Eu3d et Pr3d des solides LPMx et LEMx

Les énergies de liaison des niveaux C1s, O1s et Mn3s des solides LLnMx sont regroupées dans le tableau IV.2.5.

Tableau IV.2.5. Energies de liaison (eV) des niveaux C1s, O1s et Mn3s des solides LLnMx

Echantillon	C1s	O1s	Mn3s dédoublément ΔE (eV)	Mn (E.O) ^[**]
LLnM0	284,6 (55%)	529,4 (53%)	5,10	3,40[3,24]
	286,6 (24%)	531,1 (40%)		
	289,1 (21%)	533,0 (7%)		
LPM0,2	285,0 (55%)	529,6 (56%)	4,96	3,54 [3,24]
	286,6 (18%)	531,1 (38%)		
	288,7 (27%)	533,0 (6%)		
LPM0,8	284,9 (59%)	529,6 (57%)	5,02	3,48 [3,18]
	286,4 (14%)	531,2 (39%)		
	288,9 (27%)	533,4 (4%)		

PM	284,5 (63%)	529,0 (57%)	5,10	3,40 [3,12]
	286,2 (13%)	530,8 (41%)		
	288,5 (24%)	533,3 (2%)		
LEM0,2	285,0 (59%)	529,5 (56%)	4,86	3,64 [3,24]
	286,6 (14%)	531,2 (38%)		
	289,1 (27%)	533,3 (6%)		
LEM0,8	285,0 (62%)	529,5 (57%)	5,06	3,44 [3,12]
	286,4 (12%)	531,3 (41%)		
	289,1 (26%)	533,0 (2%)		
EM	284,5 (65%)	528,8 (55%)	5,16	3,34 [3,06]
	286,1 (10%)	531,5 (45%)		
	288,7 (25%)	-		
Mn ₂ O ₃ ^[*]	-	-	5,5	3
MnO ₂ ^[*]	-	-	4,5	4

[*]: [Brabers1983]

[**] E.O: Etat d'oxydation moyen du manganèse. Les nombres entre crochet désignent la valence de Mn déterminée par dosage iodométrique.

Le signal du niveau C1s des solides LLnMx est similaire à celui du manganite de lanthane pur et révèle la présence de trois espèces carbonées différentes. Celles-ci correspondent d'une part au carbone de contamination situé à 284,5-285eV et d'autre part à la présence d'espèces carbonates : les carbonates de lanthane [Jorgensen1972] et les carbonates adsorbés à la surface [Taguchi1995] dont les énergies de liaison sont respectivement à 286,1-286,6 eV et à 288,5-289,1 eV. L'intensité du pic aux environs de 286eV diminue à mesure que le taux de substitution augmente alors que celle du pic caractéristique des carbonates adsorbés est pratiquement constante (Tableau IV.2.5, colonne 2).

Le signal du niveau O1s est décomposé en trois pics caractéristiques de trois espèces oxygénées. Celui situé à 528,8-529,9 eV est attribué à l'oxygène du réseau M-O. Une substitution totale du lanthane par Pr ou Eu décale la position de ce pic vers les faibles énergies de liaison. En considérant les solides LnMnO₃, l'évolution de la position de ce pic suit l'ordre La(529,3 eV)>Pr(529,0 eV)>Eu(528,8 eV) indiquant que l'ionicité de la liaison Ln-O diminue de LaMnO₃ vers EuMnO₃. Cette évolution est corroborée par celle des valeurs d'électronégativité sur l'échelle de Pauling (La(1,1)>Pr(1,13)>Eu(1,185)).

Le second pic observé à 531,5-530,8 eV est relatif à la présence d'espèces oxygène faiblement adsorbées à la surface (O₂²⁻/O⁻) et/ou des groupements hydroxyles [Wang2008, Mercier2006].

Le troisième pic situé aux environs 533,0-533,4 eV est caractéristique de l'oxygène sous forme de carbonates [Roberts1989, Gunasekaran1994, Tabata1998]. L'intensité de ce pic diminue lorsque le taux de substitution augmente et devient à peine décelable dans le cas de l'oxyde EuMnO_3 .

Les énergies de liaison des niveaux Pr3d et Eu3d sont données dans le tableau IV.2.6.

Tableau IV.2.6. Positions des pics des niveaux Pr3d et Eu3d

Solides	Pr3d (eV)			Eu3d (eV)		
	3d5/2	3d3/2	ΔE_{Pr}	3d5/2	3d3/2	ΔE_{Eu}
LLnM0						
LPM0,2	933,1	953,5	20,4			
LPM0,8	932,9	953,4	20,5			
PM	932,7	953,2	20,5			
Pr_2O_3 [*]	933,4	954,1	20,7			
PrO_2 [*]	935,5	953,3	17,8			
LEM0,2				1134,2	1163,9	29,7
LEM0,8				1134,1	1164,0	29,9
EM				1133,6	1163,2	29,6
Eu_2O_3 [**]				1134,2	1164,2	30,0

[*] [Uwamino1984, Sarma1980]

[**] [Chaika2001]

Les spectres des niveaux Pr3d et Eu3d montrent deux pics situés respectivement aux environs 932,7-933,1eV et 1133,6-1134,2eV pour Pr3d5/2 et Eu3d5/2 et 953,2-953,5eV et 1163,2-1164,0eV pour Pr3d3/2 et Eu3d3/2. Les pic satellites sont situés à des énergies d'environ 4,3 et 7,1eV plus faibles que celles des principaux signaux des oxydes LPMx et LEMx respectivement. Signalons que contrairement au lanthane où la structure satellite « shake up » est située à une énergie plus élevée de 3,9-4,1 eV du pic principal $\text{La}3d5/2$ (834,1-834,4 eV), pour le praséodyme ou l'euporium, le pic satellite est situé à plus faible énergie par rapport au pic principal (« shake off »). Son apparition est expliquée par un changement électronique de l'orbitale 4f suite au phénomène de relaxation [Mercier2006, Schneider1981].

Les différences d'énergies obtenues entre les deux pics, ΔE_{Pr} , ΔE_{Eu} sont de l'ordre de 20,5 et 29,8eV, respectivement. En considérant Ln_2O_3 comme référence, ces différences d'énergie indiquent que le praséodyme et l'euporium sont dans un état trivalent. L'écart entre les énergies des principaux pics dans LPMx et LEMx d'un côté et celles des principaux pics dans Ln_2O_3 de l'autre, indique que l'environnement des substituants dans les oxydes mixtes est différent de celui dans les oxydes simples.

Le degré d'oxydation moyen du manganèse (n) à la surface des solides $LLnMx$ est déterminé par l'analyse du spectre du niveau $Mn3s$ (Tableau IV.2.5, colonnes 4 et 5). Les valences de Mn surfaciques varient entre 3,24 et 3,54 pour $LPMx$ et 3,24-3,64 pour $LEMx$. Elles sont largement supérieures à celles dans la masse obtenues par analyse chimique. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour un taux de substitution de 20%. Cependant elle semble diminuer lorsque le taux de substitution augmente pour atteindre les valeurs les plus faibles pour les oxydes $PrMnO_3$ et $EuMnO_3$.

IV.2.4.2. Composition de la surface

L'analyse de la surface indique que la concentration du lanthane diminue à mesure que le taux de substitution augmente (Tableau IV.2.7). Au contraire, celles de praséodyme et d'euporium croissent avec le taux de substitution de sorte que la concentration totale en lanthanide à la surface des oxydes $LPMx$ et $LEMx$ est légèrement plus élevée que celle du lanthane dans le solide $LLnM0$ non substitué (Tableau IV.2.7 colonnes 2, 3 et 4). La concentration du manganèse accuse une augmentation pour les solides $LPMx$ et $LEMx$ comparativement au solide non substitué (Tableau IV.2.7, colonne 5). Cependant, cette augmentation est plus importante pour les solides substitués à l'euporium. De ce fait, le rapport atomique à la surface $(La+Ln)/Mn$ est supérieur à celui de la masse indiquant un enrichissement et un appauvrissement de la surface respectivement en lanthanide et en manganèse (Tableau IV.1.7, colonne 7). Pour chaque série d'oxydes, un rapport minimum est obtenu pour un taux de substitution égal à 20%.

Tableau IV.2.7. Composition atomique de la surface des échantillons $LLnMx$

Solide	La	Pr	Eu	Mn	O	(La+Ln)/Mn
$LLnM0$	19,9(19,5)			13,2(19,5)	66,9(60,9)	1,51 (1,00)
$LPM0,2$	17,0(16,6)	4,2(3,9)		15,1(19,5)	63,7(61,0)	1,40(1,00)
$LPM0,8$	4,6(3,9)	19,5(15,7)		15,3(19,6)	60,3(60,8)	1,58(1,00)
PM		24,9(19,7)		15,2(19,7)	59,9(60,6)	1,64(1,00)
$LEM0,2$	17,2(15,6)		4,1(3,9)	16,7(19,5)	62,0(60,9)	1,28(1,00)
$LEM0,8$	4,5(3,9)		18,1(15,8)	16,8(19,7)	60,6(61,6)	1,35(1,00)
EM			22,9(19,8)	16,3(19,8)	60,8(60,3)	1,40(1,00)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations atomiques déterminées à partir des formules $La_{1-x}Ln_xMnO_{3+\delta}$

IV.2.5. Propriétés catalytiques dans l'oxydation totale du méthane

Les solides LPM_x et LEM_x sont testés dans la réaction d'oxydation totale du méthane dans les conditions expérimentales indiquées dans le chapitre II. L'eau et le dioxyde de carbone sont les seuls produits de la réaction.

Les courbes donnant la conversion de CH₄ en fonction de la température sont présentées dans la figure IV.2.9.

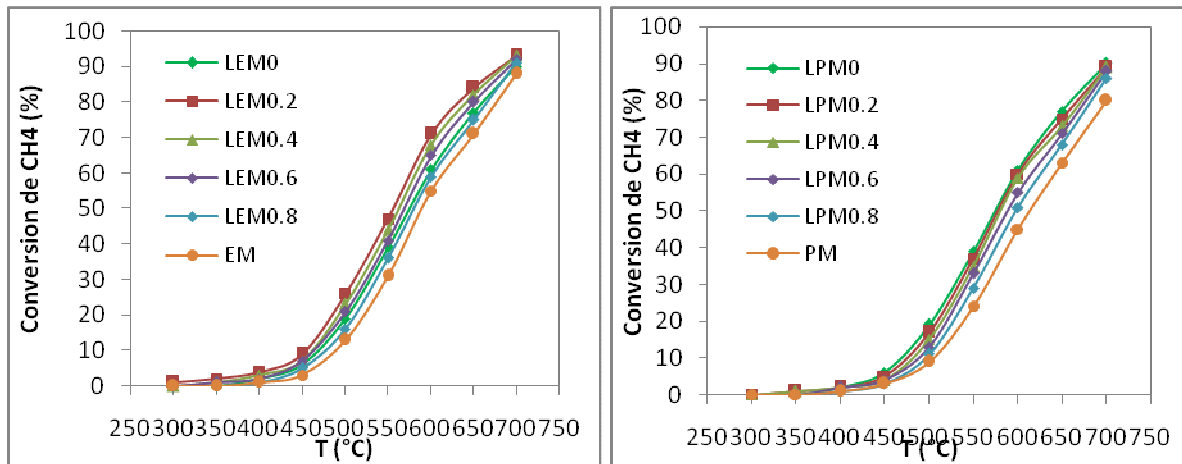


Figure IV.2.9. Conversion de CH₄ en fonction de la température : cas des catalyseurs LLnM_x synthétisés par combustion

Les courbes, sous forme sigmoïde, montrent que tous les catalyseurs LLnM_x sont actifs dans la réaction d'oxydation totale de CH₄. Tout en étant faible pour des températures inférieures à 500°C, la conversion croît rapidement au delà de cette température pour atteindre des maxima à 700°C d'environ 82-90%. En considérant la température à laquelle 50% de CH₄ est converti, T₅₀, les catalyseurs étudiés sont classés comme suit :

EM(590°C) < LEM_{0,8}(578°C) ≈ LEM₀(574°C) ≈ LEM_{0,6}(572°C) < LEM_{0,4}(568°C) ≈ LEM_{0,2}(565°C) pour la série de catalyseurs LEM_x et PM(604°C) < LPM_{0,8}(590°C) < LPM_{0,6}(580°C) < LPM_{0,4}(575°C) ≈ LPM₀(574°C) ≈ LPM_{0,2}(574°C) pour les solides LPM_x.

L'absence totale de lanthane défavorise les performances catalytiques de sorte que les solides PM et EM sont les moins actifs des deux séries. De plus, il importe de signaler qu'à une température donnée, l'écart entre les conversions (ne dépassant pas 10%) n'est pas aussi prononcé que celui observé pour les solides substitués à l'aluminium (Figure IV.1.12). Du fait que la substitution dans le sous réseau A de la structure type pérovskite du lanthane par des cations de même valence ne provoque pas une variation importante de la texture des solides et

notamment de la surface spécifique, les différences entre les activités catalytiques sont probablement dues à la différence de la concentration surfaciale en manganèse et de l'activité de l'oxygène. En effet, en considérant la variation de T_{50} et de la quantité d'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ déterminée par thermodésorption en fonction du taux de substitution (Figure IV.2.10), on constate que pour les deux séries d'oxydes, au delà d'un taux de substitution de 20%, aussi bien la quantité de l'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ que l'activité catalytique, donnée par T_{50} , diminuent. L'augmentation de la concentration du manganèse à la surface particulièrement sous forme Mn^{4+} pour un taux de substitution de 20% serait à l'origine de l'amélioration de l'activité catalytique des solides LPM0,2 et LEM0,2.

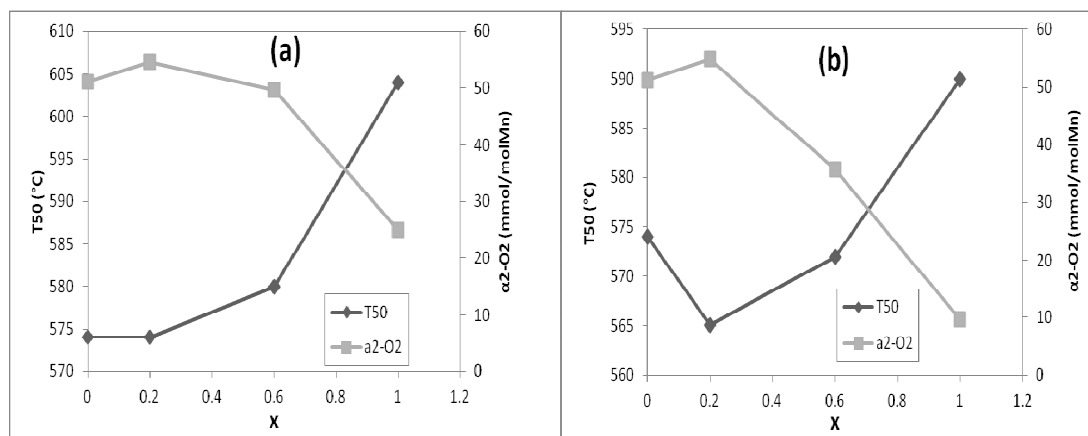


Figure IV.2.10. Corrélation entre T_{50} et $\alpha_2\text{-O}_2$ en fonction de x : (a) : LPM x , (b) : LEM x

Conclusion

Les conclusions suivantes peuvent être envisagées.

-La méthode de synthèse par combustion s'est avérée efficace pour la préparation de deux séries de manganite de lanthane substituées dans le sous réseau A par le praséodyme LPM x et par l'euprédium LEM x ($0 \leq x \leq 1$).

- Quel que soit le taux de substitution x , les oxydes obtenus sont sur-stœchiométriques en oxygène et présentent un mélange $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. L'écart à la stœchiométrie et le taux de Mn tétravalent diminuent avec l'augmentation progressive de x et avec la diminution de taille du cation dopant.

- La réductibilité, donnée par les températures de début de désorption de O_2 ou de réduction avec H_2 , est améliorée par la substitution. Un faible taux de substitution ($x=20\%$) entraîne

l'augmentation de la quantité d'oxygène désorbé notamment celle qui s'accompagne de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} , $\alpha_2\text{-O}_2$ (oxygène sur-stœchiométrique).

- Tous les solides LLnM_x sont actifs dans la réaction d'oxydation totale du méthane. Le catalyseur le plus actif est obtenu pour $x=0,2$. Celui-ci présente l'activité des espèces oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$, la concentration en manganèse et le rapport Mn^{4+}/Mn superficiels les plus élevés.

- Enfin, la comparaison des deux modes de substitution dans les deux sous réseaux A et B de la structure type pérovskite des manganites de lanthane, indique que les solides obtenus en substituant le manganèse par l'aluminium à hauteur d'un taux de 10% et le lanthane par le praséodyme ou l'euporium à hauteur d'un taux de 20%, sont les plus performants dans l'oxydation totale du méthane.

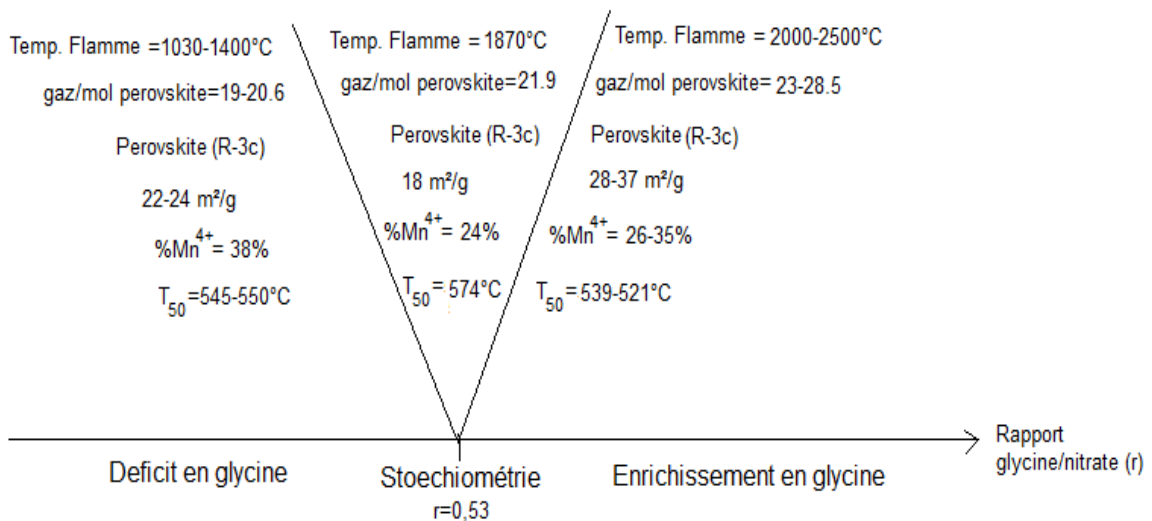
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Des manganites de lanthanes purs et substitués $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 1$; Ln :Pr ;Eu) ont été synthétisés par le procédé par combustion. Ces solides ont été testés en tant que catalyseurs dans la réaction d'oxydation totale du méthane dans le but d'évaluer leurs activités catalytiques. Les propriétés physico-chimiques ont été étudiées en fonction de deux paramètres de la combustion (température adiabatique de la flamme et flux de gaz dégagé). Ceux-ci sont contrôlés par le rapport $r = \text{glycine/nitrate}$ ($0,32 \leq r \leq 0,8$).

Les résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- Les manganites de lanthane cristallisés sont obtenus à partir d'une température de flamme d'environ 1200°C correspondante à un rapport glycine/nitrate=0,37. L'évolution de la texture des solides préparés, déterminée par la mesure de la surface spécifique et la taille des cristallites, est expliquée en termes d'un compromis entre la température adiabatique de la flamme et le flux de gaz dégagé lors de la réaction de combustion (**objectif 1**).
- Tous les solides présentent une activité des espèces oxygène d'autant plus importante que le rapport glycine/nitrates est important. Trois espèces ont pu être identifiées par thermodésorption et thermoréduction : une espèce faiblement adsorbée à la surface ($\alpha_1\text{-O}_2$), une espèce ($\alpha_2\text{-O}_2$) liée à l'oxygène sur stœchiométrique et dont la désorption à $T < 700^\circ\text{C}$, est accompagnée de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} et une troisième espèce ($\beta\text{-O}_2$) dont la désorption à $T > 700^\circ\text{C}$ est accompagnée de la réduction partielle de Mn^{3+} en Mn^{2+} (**objectif2**).
- L'activité catalytique mesurée par la conversion du méthane en fonction de la température montre que celle-ci est supérieure à 80% à 700°C pour tous les solides. Le catalyseur le plus actif, préparé avec un rapport glycine/nitrate=0,8, est doté de la surface la plus riche en manganèse et donc d'une activité oxydo-réductrice $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ importante. La stabilité thermique la plus élevée de ces solides est obtenue pour un rapport stœchiométrique (**objectif2**).

Tous ces résultats sont résumés à l'aide du schéma suivant :



- La méthode par combustion, utilisant les conditions stoechiométriques (glycine/nitrate=0,53), s'est avérée efficace pour l'obtention d'une phase cristallisée de manganite de lanthane substitué de formule $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 1$; Ln :Pr ;Eu) (**objectif 3**).

- Les surfaces spécifiques des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ varient entre 6 et 22 m²/g en fonction du taux de substitution, alors qu'une substitution du lanthane par Pr ou Eu ne modifie pratiquement pas les propriétés texturales des manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (**objectif 4**).

- Les propriétés physico-chimiques (structure, texture, composition massique et surfaciale, propriétés rédox) et catalytiques (oxydation totale du méthane) des solides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ont été étudiées et comparées en fonction du taux de substitution (**objectif 4**).

- Les solides obtenus avec des taux de substitution de 10% dans le sous réseau B et de 20% dans le sous réseau A sont les plus actifs dans la réaction d'oxydation totale du méthane. Ceci est corrélé avec la concentration surfaciale en manganèse et l'activité d'oxygène sur stoechiométrique ($\alpha_2\text{-O}_2$) les plus élevées (**objectif 4**).

Enfin, des perspectives seront envisagées sur deux niveaux.

- Etendre l'utilisation de la méthode par combustion à l'étude de l'effet du rapport glycine/nitrates sur les propriétés des manganites de lanthane substitués. D'autres

molécules combustibles (urée, acide citrique, glycérol...) seront considérées dans cette étude.

- Mettre à profit la méthode par combustion pour la synthèse et l'étude d'autres systèmes catalytiques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- [**Alifanti2003**] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* **245** (2003) 231-243.
- [**Allen1989**] C. Allen, S.J. Harris, J.A. Jutson, J.M. Dyke, *Appl. Surf. Sci.*, **37** (1989) 117.
- [**Allred1961**] A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17** (1961) 215–221.
- [**Alonso1997**] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. MacManus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen, M. T. Fernandez-Díaz, *J. Mater. Chem.*, **7(10)** (1997), 2139–2144.
- [**Alvarez-Galvan2009**] M.C. Alvarez-Galvan, V.A. Pena O'Shea, G. Arzamendi, B. Pawelec, L.M. Gandi, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.*, **92** (2009) 445–453
- [**Arai1986**] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi et T. Seiyama, *Appl. Catal.*, **26** (1986), 265.
- [**Arakawa1980**] T. Arakawa, A. Yoshida, J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 347-352
- [**Arendt2008**] E. Arendt, A. Maione, A. Klisinka, O. Sanz, M. Montes, S. Suarez, J. Blanco, P. Ruiz, *Appl. Catal., A.*, **339** (2008) 1.
- [**Aronson1982**] S. Aronson, *J. Nucl. Mater.*, **107** (1982) 343–346.
- [**Aruna1999**] S.T. Aruna, M. Muthuraman, K.C. Patil, *Solid State Ionics*, **120** (1999) 275–280

B

- [**Barresi2000**] A.A. Barresi, D. Mazza, S. Ronchetti, R. Spinicci, M. Vallino, *Studies. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 1223-1228.
- [**Bellakki2010**] M.B. Bellakki, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, A.S. Prakash, *Mater. Res. Bull.* **45** (2010) 1685–1691
- [**Barbero2006**] B. P. Barbero, J. A. Gamboa, L. E. Cadus, *Appl. Catal. B: Environ.*, **65** (2006) 21–30
- [**Batis2005**] N. H. Batis, P. Delichere, H. Batis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **282** (2005) 173
- [**Bertaut1950**] E. F. Bertaut, *Acta. Cryst.*, **3** (1950)14
- [**Bogush1983**] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko, *Cryst. Res. Technol.*, **18** (1983) 589.
- [**Bosak2000**] A.A. Bosak, O. Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, H.W. Zandbergen, *J. Magn. Mater.*, **211** (2000) 61-66.

[**Boskovic2007**] S. B. Boskovic, B. Z. Matovic, M. D. Vlajic, V. D. Kristic, *Ceram. International* **33** (2007) 89–93.

[**Boukha2010**] Z. Boukha, L. Fitian, M. López-Haro, M. Mora, J. Rafael Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, G. Blanco, José J. Calvino, G. A. Cifredo, S. Trasobares, S. Bernal, *J. Catal.*, **272** (2010) 121–130

[**Brabers1983**] V.A.M. Brabers, F.M. van Setten, P.S.A. Knappen, *J. Solid State Chem.*, **49** (1983) 93-98.

[**Brunauer1938**] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (1938), 309

[**Brunkova2009**] H. Brunkova, L'. Medvecký, J. Mihalik et J. Durisain, *Ceram. Int.*, **35** (2009) 763.

[**Burroughs1976**] P. Burroughs, A. Hammett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **17** (1976) 1686.

[**Busca1982**] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.*, **7** (1982) 89-126.

C

[**Caglioti1958**] C. Caglioti, A. Paoletti, E.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **3** (1958) 223

[**Caro1972**] P.E. Caro, J.O. Sawyer, L. Eyring, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Spectrosc.*, **28** (1972) 1167-1173

[**Carvajal1990**] J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, (1990), p. 127

[**Chandradass2010**] J. Chandradass, K. H. Kim, *Adv. Powder Tech.*, **21** (2010) 100-105.

[**Cheah2006**] M. Cheah, P.J. Saines, B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1775.

[**Cherepanov1995**] V.A. Cherepanov, L.Y. Barkhatova, A.N. Petrov, V.I. Voronin, *J. Solid State Chem.* **18** (1995) 53-61

[**Chick1990**] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas et G.J. Exarhos, *Mater. Lett.* **10** (1990) 6-12

[**Ciambelli2000**] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal. B Environ.* **24** (2000) 243

[**Ciambelli2002**] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal. B: Environ.*, **37** (2002) 231–241

[**Cimino2003**] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, Appl. Catal. B : Environ. **43** (2003) 397-406

[**Civera2003**] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco et V. Specchia, Catal. Today, **83** (2003) 199-211.

[**Collado2005**] J.A. Collado, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M.A.G. Aranda, J. Solid State Chem., **178** (2005) 1949-1958.

[**Conceição2009**] L. Conceição, C.R.B. Silva, N. F.P. Ribeiro, M. M.V.M. Souza, Mater. Charac., **60** (2009) 1417-1423

[**Cordischi2003**] D. Cordischi, M. Faticanti, G. Minelli, M. Occhiuzzi, P. Porta, Phys. Chem. Chem. Phys., **5** (2003) 1467–1473

[**Cordfunke2001**] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochim. Acta, **375** (2001) 65–79.

[**Cui2000**] X.L. Cui, Y. Liu, Chem. Eng. J., **78** (2000) 205.

[**Couzi1972**] M. Couzi et P.V. Huong, « spectres infrarouge des perovskites », **189** (1972) 1340

Ⓞ

[**Dean1979**] J.A. Dean (Ed.), Lige's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw-Hill, NewYork, (1979).

[**Decorse1999**]P. Decorse, G. Caboche, L.C. Dufour, Solid State Ionics, **117** (1999) 161-169

[**Deshpande2003**] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 1149-1154

[**Duan2004**] P. Duan, Z. Chen, S. Dai, Y. Zhou, H. Lu, K. Jin, B. Cheng, Appl. Phys. Lett., **84** (2004) 4741-4743.

[**Dyakonov2006**] V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, A. Szytuła, E. Wawrzyńska, B. Penc, R. Duraj, N. Stüsser, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, K. Dyakonov, J. Pientosa, O. Manus, A. Nabialek, P. Aleshkevych, R. Puzniak, A. Wisniewski, R. Zuberek et H. Szymczak, Phys. Rev. B, **74** (2006) 024418

Ⓔ

[**Elemans1971**] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, B. O. Loopstra, J. Solid State Chem., **3** (1971) 238.

[**Eliseev1986**] A. A. Eliseev, V. A. Efremmov, G. M. Kuzmicheva, E. S. Konovalova, V. I. Lazorenko, Y. B. Paderno, S. Y. Khlyustova, *Kristallografiya*, **31** (1986) 803–805.

[**Eyraud1967**] L. Eyraud, Paris : Gauthier- Villars VIII (1967) p 183

F

- [**Feng2008**] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li ., *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (2008) 967-974
- [**Ferris1995**] V. Ferris, L. Brohan, M. Ganne, M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32** (1995) 131
- [**Fierro1990**] J.L.G. Fierro, *Catal. Today*, **8** (1990) 153.
- [**Fino2003**] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, et V. Specchia, *J. Catal.*, **217** (2003) 367.

G

- [**Galasso1990**] F.S. “Galasso, Perovskites and High Tc Superconductors”, Gordon and Breach, New York, (1990).
- [**Galtayries1999**] A. Galtayries, G. Blanco, G. A. Cifredo, D. Finol, J. M. Gatica, J. M. Pintado, H. Vidal, R. Sporken, S. Bernal, *Surf. Interface Anal.*, **27** (1999)941-949
- [**Glazer1972**] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. B*, **28** (1972) 3384
- [**Goldschmidt1926**] V.M. Goldschmidt; *Skifer Norske Videnskaps; Akad.I.Naturwiss. Klass N°8*; (1926).
- [**Goodenough1974**] J. B. Goodenough, C. N. R. Rao, Ed.; Marcel Dekker: New York, (1974) p 215.
- [**Grundy2004**] A.N. Grundy, B. Hallsted et L.J. Gauckler, *Solid State Ion.*, **173** (2004) 20
- [**Guillemet2005**] S. Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades et A. Rousset, *C.R. Chimie*, **8** (2005), 219-227.
- [**Gunasekaran1994**]N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J.J. Caberty, N. Bakshi et C.B. Alcock, *Solid State Ionics*, **73** (1994) 289-295.
- [**Guo2006**] R.S. Guo, Q.T. Wei, H.L. Li, F.H. Wang, *Mater. Lett.* **60** (2006) 261 – 265

H

- [**Hammami2009a**] R. Hammami, S. Ben Aissa, H. Batis, *Appl. Catal. A: Gen.* **353** (2009) 145–153
- [**Hammami2009b**] R. Hammami, N.H. Batis, H. Batis, C. Minot, *Solid State. Sci.*, **11** (2009) 885.
- [**Harry1955**] L.Harry Yakel, *Acta Cryst*, **8** (1955), 395
- [**Hauback1996**] B.C. Hauback, H. Fjellvag, N. J. Sakai, *Solid State Chem.*, **124** (1996) 43-51

[**Herthou1976**] H. Berthou, C.K. Jørgensen, C. Bonnelle, Chem. Phys. Letters, **38** (1976) 199-206.

[**Hervieu1995**] M. Hervieu, R. Mahesh, N. Rangavital et C.N.R. Rao, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **32** (1995) 79.

I

[**Ichimura1992**] K. Ichimura, Y. Inoue et I. Yasumori, , Catal. Rev. Sci. Eng., **34** (1992) 301.

[**Isupova2008**] L. A. Isupova, E. Yu. Gerasimov, V. I. Zaikovskii, S. V. Tsybul'ya, N. A. Kulikovskaya, N. F. Saputin, **50** (2008) 886-891.

J

[**Jain1981**] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, Combust. Flame, **40** (1981) 71-79.

[**Jorgensen1972**] C.K. Jorgensen, H. Berthou, Chem. Phys. Lett., **13** (1972) 186-189

K

[**Kaddouri2009**] A. Kaddouri, P. Gelin, N. Dupont, Catal. Comm., **10** (2009) 1085-1089

[**Kakihana1999**] M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ideka et Y. Sugitani, J. Alloys and Compos., **283** (1999), 102-105.

[**Kaliaguine2000**] S. Kaliaguine, A. Van Neste, US Patent **6 (017)** (2000) 504

[**Kaliaguine2001**] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A: Gen., **209** (2001) 345-358

[**Karch1987**] J. Karch, R. Berringer, H. Gleiter, Nature, **330** (1987) 556.

[**Kirchnerova2002**] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, Appl. Catal. A, **231** (2002) 65.

[**Krishnan2000**] R. V. Krishnan, A. Banerjee, J. Phys., Condens. Matter., **12** (2000) 3835-3847

[**Ku2004**] H.C. Ku, C.T. Chen, B.N. Lin, J. Magn. Magn. Mater., **272-276** (2004) 85-87

[**Kumar2009**] M. Kumar, S. Srikanth, B. Ravikumar, T.C. Alex, S.K. Das, Mater. Chem. Phys., **113**, (2009), 803.

[**Kuo1989**] J.H. Kuo, H.U. Andersen et D.M. Spalin, J. Solid State Chem., **83** (1989) 52.

[**Kuwata1998**] Y. Kuwata, S. Suga, S. Imada, A. Sekiyama, S. Ueda, T. Iwasaki, H. Harada, T. Muro, T. Fukawa, K. Ashida, H. Yoshioka, T. Terauchi, J. Sameshima, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura, J. Electr. Spectr. Rel. Phen., **88-91** (1998) 281-285.

L

[**Laiho2003**] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, Y.P. Stepanov et V.S. Zakhvalinskii, *J. Phys. Chem. Solids*, **64** (2003) 2313.

[**Landford1996**] J. I. Langford, D. Louer, *Rep. Prog. Phys.*, **59** (1996) 131–234.

[**Leanza2000**] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B: Environ.*, **28** (2000) 55–64

[**Lee1999**] Y. Ng Lee, Z. El-Fadli, F. Sapinä, E. Martinez-Tamayo, V. Corteãs Corberaân, *Catal. Today*, **52** (1999) 45-52

[**Lee2001**] Y.N. Lee, R.M. Lago, J.L.G. Fierro, V. Cortes, F. Sapina, E. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen.*, **207** (2001) 177-184

[**Levasseur2008**] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *J. Solid State Chem.*, **181** (2008) 2953–2963

[**Li2011**] F. Li, Y. Liu, Z. Sun, R. Liu, C. Kou, Y. Zhao, D. Zhao, *Mater. Lett.*, **65** (2011) 406-408

[**Lin2001**] R. Lin, W.-P. Liu, Y.-J. Zhong, M.-F. Luo, *Appl. Catal. A:Gen.*, **220** (2001) 165-171

[**Lisi1999**] L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *J. Solid State Chem.*, **146** (1999) 176-183.

[**Liu2002**] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu et T.Zhang, *Chem. Eng. J.*, **89** (2002) 213–221

M

[**Ma1997**] J. Ma, M. Fang et N. Lau, *Appl. Catal. A: Gen.*, **150** (1997) 253.

[**Malavazi2005**] L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M. Saiful Islam, C.B. Azzoni et G. Flor, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005), 2042

[**Marchetti1998**] L. Marchetti, L. Forni, *Appl. Catal. B : Environ.*, **15** (1998) 179.

[**Marinsek2008**] M. Marinsek, J. Kemperl, B. Likozar, J. Macek, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **13** (2008) 47.

[**Mars1954**] P. Mars, D. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3** (1954) 41.

[**Marti1994**] P.E. Marti, A. Baiker, *Catal. Lett.*, **26** (1994) 71.

[**Mc Carty1990**] J.G. McCarty, H. Wise, *Catal. Today*, **8** (1990) 231.

[**Mentus2007**] S. Mentus, D. Jelic, V. Grudic, *J. Ther. Anal. Calor.*, **90** (2007) 393-397

[**Mercier2006**] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat, *J. Electron Spectro. Rel. Phenom.*, **150** (2006) 21-26

[**Milt1996**] V.G. Milt, R. Spretz, M.A. Ulla, E.A. Zombardo et J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.*, **42** (1996) 57.

[Mizusaki2000] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 167-180

[Moiseev1995] G.K. Moiseev, J. Sestak, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **30** (1995) 23–81.

[Moore1995] J. J. Moore, H. J. Feng, *Prog. Mater. Sci.*, **39** (1995) 243-273.

[Mori2000] M. Mori, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *J. Power Sources*, **86** (2000) 395–400

[Murray1985] J.W. Murray, J.G. Dillard, R. Giovanoli, H. Moers, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49** (1985) 463-470.

N

[Nagabhushana2007] B.M. Nagabhushana , R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, *Mater. Chem. Phys.* **102** (2007) 47–52

[Nagabhushana2008] B.M. Nagabhushana , R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, V. Prasad, C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, *J. Alloys Compds* **450** (2008) 364–368.

[Najjar2010] H. Najjar, H. Batis, *Appl. Catal. A : Gen.*, **383** (2010) 192–201

[Najjar2011] H. Najjar, O. Mentré, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, H. Batis, *Appl. Catal. B : Environ.*, **106** (2011) 149-159.

[Niu2007] J. Niu, J. Deng, W. Liu, L. Zhang, G. Wang, H. Dai, H. He, X. Zi, *Catal. Today*, **126** (2007) 420–429

[Norby1995] P. Norby, I. G. K. Andersen, E. K. Andersen and N. H. Andersen, *J. Solid State Chem.*, **119** (1995) 191.

O

[O'Connell1999] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. HuÈttermann1 et M.A. Morris, *Catal. Today*, **47** (1999) 123-132

P

[Patil2002] K. C. Patil, S.T. Aruna et T. Mimani, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) 507–512

[Pauling1960] L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond”, Cornell University Press, 3rd Edition, (1960) page 92.

[Peña2001] M.A. Peña et J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 1981.

[Perry1975] R.H. Perry, C.H. Chilton, *Chemical Engineers Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, (1975).

[Ponce2000] S. Ponce, M.A. Peña et J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B*, **24** (2000) 193.

[Pradier1998] C.M. Pradier, C. Hinnen, K. Jansson, L. Dhal, M. Nygren, F. Flodstrom, J. Mater. Sci., **33** (1998) 3187-3191

[Prasad1984] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, Catal. Rev. Sci. Eng., **26** (1984) 1.

Q

℔

[Ran2005] R. Ran, X. Wu, C. Quan, D. Weng, Solid State Ionics, **176** (2005) 965– 971

[Rao1998] C.N.R. Rao et B.Raveau, “Transition metal oxides : structure, properties and synthesis of ceramic oxides”, Wiley_VCH, New York (1998) pp38,40.

[Rietveld1967] H. Rietveld. Acta Cryst., **22** (1967)151–152.

[Roberts1989] M.W. Roberts, Chem. Soc. Rev., **18** (1989) 451-475.

[Rosmaninho2010] M. G. Rosmaninho, J. C. Tristão, F. C. C. Moura, R. M. Lago & M. H. Araújo & J. L. G. Fierro, Anal Bioanal Chem., **396** (2010) 2785–2795.

[Rosynek1977] M.P. Rosynek, D.T. Magnuson, J. Catal., **48** (1977) 417-421.

[Royer2005] S.Royer,F.Berube, S.Kaliaguine, Appl.Catal.A, **282**(2005) 273.

S

[Saitoh1995] T. Saitoh, A.E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano, Phys. Rev. B **51**, **13** (1995) 942 ~1995.

[Seiyama1992] T. Seiyama, Catal. Rev. Sc. Eng., **34** (1992), 28.

[Shannon1976] R.D.Shannon, Acta Cryst., **A32** (1976), 751

[Shivakumara2009] C. Shivakumara, M.B. Bellakki, Bull. Mater. Sci., **32** (2009) 443.

[Schneider1981]G.K. Wertheim, E.V. Sampathkumaran, C. Laubschat, G. Kaindl, Phys. Rev. B, **31** (1985) 6836.

[Sinquin2001] G. Sinquin, C. Petit, S. Libs, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environ., **32** (2001) 37–47

[Smirnova2008] I.S. Smirnova, A.V. Bazhenov, T.N. Fursova, A.F. Dubovitskii, L.S. Uspenskaya et M.Y. Maksimuk, Physica B, **403** (2008) 3896.

[Song1999] K.S. Song, H.X. Cui, S.D. Kim, S.K. Kang, Catal. Today, **47** (1999) 155

[Specchia2004] S. Specchia, A. Civera, G. Saracco, Chem. Eng. Sci., **59** (2004) 5091 – 5098.

[Spenser1998] P.J. Spencer, Thermochim. Acta, **314** (1998) 1–2.

[**Spinicci2003**] R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **197** (2003) 147–155

[**Stephan2002**] K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kießling, G. Wendt., *Chem. Eng. Tech.* **25** (2002) 5

[**Szytula2010**] A. Szytula, *Acta Physica Polonica A*, **118** (2010) 303-306

τ

[**Tabata1990**] K. Tabata, M. Misono, *Catal. Today*, **8** (1990) 249.

[**Tabata1998**] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohihi, *J. Mater. Soc.*, **22** (1998) 1882.

[**Taguchi1986**] H. Taguchi, *J. Solid State Chem.*, **63** (1986) 290.

[**Taguchi1995**] H. Taguchi, A. Sugita, M. Nagao, K. Tabata, *J. Solid State Chem.*, **119** (1995), 164-168

[**Taguchi1997**] H. Taguchi, S. Matsu-ura, M. Nagao, *J. Solid State Chem.*, **129** (1997) 60.

[**Taguchi2002**] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002), 69-76.

[**Tascon1981**] J.M.D. Tascon et L.G. Tejuca, *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 591.

[**Taspinar1997**] E. Taspinar, A. Cuneyt Tas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [1] (1997) 133–41.

[**Tejuca1989a**] L.G. Tejuca, *J. Less-Common. Met.*, **146** (1989) 251.

[**Tejuca1989b**] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, *Adv. Catal.*, **36**, (1989), 237.

[**Terakura2007**] K. Terakura, *Prog. Mater Sci.*, **52** (2007) 338

[**Thomas1992**] S. Thomas, P.M. A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2480-2495

[**Tian2007**] Z.Q. Tian, H.T. Yu, Z.L. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **106** (2007) 126–129

[**Toniolo2005**] J.C. Toniolo, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergmann, *Mater. Res. Bull.*, **40** (2005) 561-571.

[**Töpfer1997**] J. Töpfer, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **130** (1997) 117.

[**Tofield1974**] B.C. Tofield, W. R. Scott, *J. Solid State Chem.*, **10** (1974) 183.

[**Troyanchk1997**] I. O. Troyanchuk, A. V. Zubets, E. F. Shapovalova, *Inorg. Mater.*, **33** (1997) 1285-1288

υ

[**Uwamino1984**] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **34** (1984) 67.

v

[**Van Roosmalen1994a**] J.A.M. Van Roosmalen et E.H.P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, **110** (1) (1994) 106.

[**Van Roosmalen1994b**] J.A.M. van Roosemalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmohldt et H.W.Zandbergen, *J.Solid State Chem.*, **110** (1994) 100.

[**Verelst1993**] M. Verelst, N. Rangavittal, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **104** (1993) 74.

[**Vertruyen2002**]B. Vertruyen , S.Hebert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *Crys. Eng.*, **5** (2002) 299–306

[**Villoria2011**] J.A.Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, S.M. Al-Zahrani, P. Palmisano, S. Specchia, V. Specchia, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *Appl. Catalysis B: Environ.* Article in Press

[**Vogel1961**] A.I.Vogel (Ed.) “A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis, Longman”, (1961).

[**Voorhoeve1977**] R.J.H. Voorhoeve, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, NY, (1977) p. 129.

w

[**Wagner1981**] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf Interface Anal.*, **3** (1981) 211–224

[**Wagner1982**] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1982) 933

[**Wang1998**] Z.L. Wang, Z.C. Kang, “Functional and Smart Materials: Structural Evolution and Structure Analysis”, Plenum Press, New York, (1998).

[**Wang2000**] W. Wang, H. Zhang, G. Lin et Z. Xiong, *Appl. Catal. B : Environ.*, **24** (2000) 219

[**Wang2008**] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 15293-15298

[**Wei2010**] Z.X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu, *J. Hazard. Mater.*, **177** (2010) 554–559

[**Williamson1953**] G. K. Williamson, Hall W.H., *Acta. Metallurgica*, **1** (1953) 22

[**Wold1958**] A.Wold, R.J. Arnott et J.B.Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 387.

[**Woodward1999**]P.M. Woodward, D.E. Cox, T. Vogt, C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3529.

X

Y

[**Yahia2003**] M. Yahia, H. Batis, Eur. J. Inorg. Chem., **13** (2003) 2486-2494.

[**Yamazoe1990**] N. Yamazoe, Y. Teroka, Catal. Today, **8** (1990) 175.

[**Yang2005**] J. Yang, Y.Q. Ma, R.L. Zhang, B.C. Zhao, R. Ang, W.H. Song, Y.P. Sun, Solid State Comm., **136** (2005) 268-272

[**Yin2007**] R.Z. Yin, C.H. Yo, J. Mater. Sci. **42** (2007) 660-668

[**Young1993**] R. A. Young. The Rietveld Method. Ed. Oxford University Press, (1993).

[**Yu2010**] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, Mater. Lett., **64** (2010) 61-64

Z

[**Zhang2002**] Y. Zhang-Steenwinkel, J. Bekers et A. Bilek, Appl. Catal. A, **235** (2002) 79.

[**Zhong1995**] Z. Zhong, L. Chen, Q. Yan, X. Fu, Chinese Sci. Bull., **40** (1995) 1703.

[**Zhong1997**] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, Appl. Catal. A: Gen., **156** (1997) 2941

[**Zhong2005**] G.Q. Zhong, H. Xiong et Y.Q. Jia, Mater. Chem. Phys., **91** (2005) 10

[**Zhou2004**] D. Zhou, G. Huang, X. Chen, J. Xu, S. Gong, Mater. Chem. Phys., **84** (2004) 33-36

[**Zwinkels1993**] M.F.M. Zwinkels, S.G. Järäs, P.G. Menon, Catal. Rev. Sci. Eng., **35** (1993) 319.

Résumé

La synthèse par combustion est un procédé simple et économique qui se base sur une réaction d'oxydoréduction entre un combustible (glycine) et un comburant (nitrates). La synthèse d'une série d'oxydes $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ purs a été optimisée en faisant varier le rapport glycine/nitrate r de 0,43 à 0,8. Les surfaces spécifiques obtenues varient de 18 à 37 m^2/g . Différentes espèces O_2 désorbent des solides LMr : celles faiblement liées à la surface ($\alpha_1\text{-O}_2$) et celles associées au réseau $\alpha_2\text{-O}_2$ et $\beta\text{-O}_2$ dont la désorption s'accompagne respectivement de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} et de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Les mélanges riches en glycine ($r > 0,53$) améliorent la surface spécifique et la mobilité des espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ ce qui favorise une activité catalytique importante dans l'oxydation totale de CH_4 . Le solide obtenu avec un rapport stœchiométrique ($r = 0,53$) est le plus stable thermiquement.

La synthèse par combustion s'est avérée aussi efficace pour l'obtention des oxydes $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$). La substitution progressive de Mn par Al dans le sous réseau B de la structure type-pérovskite améliore la mobilité d'espèces $\alpha_2\text{-O}_2$ dans le réseau. Le catalyseur le plus actif est obtenu pour $y = 0,1$ en raison de sa surface spécifique et sa concentration superficielle en Mn les plus élevées.

Le procédé par combustion a été aussi mis à profit pour préparer des solides type-pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln : Pr ; Eu, $0 \leq x \leq 1$) substitués dans le sous réseau A. La mobilité de l'oxygène $\alpha_2\text{-O}_2$ est améliorée par cette substitution particulièrement avec l'euprium comme substituant. Un taux de substitution de 20% s'est avéré optimum pour l'activité catalytique dans l'oxydation du méthane.

Mots-clés : Manganite de lanthane, synthèse par combustion, substitution, catalyse, mobilité de l'oxygène, composition de la surface, oxydation totale du méthane

Abstract

Combustion synthesis is a simple and safe-time process. It is based on redox reaction between fuel (glycine) and oxidant agent (nitrates). A series of nanocrystalline powders $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ were successfully obtained by varying glycine/nitrate ratio (r) from 0.43 to 0.8. The obtained specific areas range in 18-37 m^2/g . Different desorbed oxygen species from these solids were identified: those weakly adsorbed to the surface ($\alpha_1\text{-O}_2$) and those diffusing from the bulk ($\alpha_2\text{-O}_2$ and $\beta\text{-O}_2$). The desorption of $\alpha_2\text{-O}_2$ and $\beta\text{-O}_2$ causes respectively the reduction of Mn^{4+} to Mn^{3+} and Mn^{3+} to Mn^{2+} . The use of fuel rich precursor enhances the specific surface area, the reducibility of manganese and the mobility of desorbed oxygen. This criterion allows interesting catalytic properties in CH_4 deep oxidation. The LM0,53 catalyst obtained in stoichiometric conditions exhibits the best thermal stability.

The combustion synthesis is also useful to obtain $\text{LaMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+\delta}$ oxides in a large range of Al content ($0 \leq y \leq 1$). The Al-substitution for Mn improves $\alpha_2\text{-O}_2$ mobility. The best catalyst is obtained for the optimal fraction $y = 0.1$ of Al due to their higher surface areas and superficial Mn concentration.

A series of substituted lanthanum manganite in the A sublattice of the perovskite-type structure $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln : Pr ; Eu, $0 \leq x \leq 1$) were obtained by combustion synthesis. The $\alpha_2\text{-O}_2$ mobility was improved by this substitution. A fraction of 20% was found to be optimum for catalytic activity in deep oxidation of methane.

Keywords: lanthanum manganite, combustion synthesis, substitution, catalysis, oxygen mobility, surface composition, methane deep oxidation.