



UNIVERSITE IBN ZOHR

CENTRE DES ETUDES DOCTORALES IBN ZOHR
Formation doctorale Chimie fondamentale et appliquée

FACULTE DES SCIENCES AGADIR

MEMOIRE

Présenté par **Bahcine BAKIZ**

pour l'obtention de grade de
DOCTEUR de l'Université Ibn Zohr
Spécialité : Sciences des Matériaux

Étude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu).

Soutenue le 30 octobre 2010, devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

René CÉOLIN

Professeur, Université Paris Descartes (France)

Abdelkrim OUAMMOU
(Maroc)

Professeur, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès

Noureddine EL ALEM

Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)

Examineurs :

Khalifa AGUIR

Professeur, Université d'Aix Marseille (France)

Mohamed ELAATMANI

Professeur, Université Cadi Ayyad Marrakech (Maroc)

Frédéric GUINETON

Maître de conférences, Université du Sud Toulon Var (France)

Encadrants :

Abdeljalil BENLHACHEMI

Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)

Jean Raymond GAVARRI

Professeur, Université du Sud Toulon Var (France)

**Thèse en cotutelle entre
l'Université Ibn Zohr
et
l'Université du Sud-Toulon-Var (France)**

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une cotutelle entre l'Institut Matériaux et Microélectronique de Provence (IM2NP, UMR CNRS 6242), à l'Université de Sud Toulon Var (USTV), et le Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) de la Faculté des Sciences, à l'université Ibn Zohr d'Agadir. Les études réalisées ont en particulier contribué à l'exécution d'un projet de collaboration internationale ARCUS CERES (2008-2010), labellisé conjointement par le Conseil Régional PACA et par le Ministère français de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Un doctorat est avant tout une formation à la recherche et par la recherche, dont le principal guide est le directeur de thèse. Cette lourde tâche a été assumée avec efficacité, rigueur et humanisme par le professeur Jean Raymond GAVARRI (France) et le professeur Abdeljalil BENLHACHEMI (Maroc). Jour après jour, ils m'ont transmis leur passion pour la recherche, et ont toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Pour l'excellence de leur encadrement, leur aide précieuse ainsi que leur soutien et leur confiance dont ils m'ont honoré tout au long de ces années de travail en commun, je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance, qu'ils soient certains de ma gratitude.

Je remercie chaleureusement Mr Frédéric GUINNETON, Maître de Conférences à l'USTV, pour m'avoir assisté et co-dirigé tout au long de ces années. Son expérience, sa disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons eues, m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur René CÉOLIN, Professeur à l'Université Paris Descartes, Monsieur Abdelkrim OUAMMOU, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès et Monsieur Nouredine EL ALEM, Professeur à l'Université Ibn Zohr Agadir, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail, tâche qu'ils ont accomplie avec bienveillance.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Mohamed ELAATMANI, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Khalifa AGUIR, Professeur à l'Université d'Aix Marseille, d'avoir participé à ce jury.

J'adresse mes remerciements sincères à Madame Sylvie VILLAIN, Monsieur Madjid ARAB et Monsieur Jean MUSSO. J'ai pu apprécier leur disponibilité, leur gentillesse, leurs

qualités humaines et leur constante bonne humeur. Ils ont été d'un grand soutien scientifique et moral tout au long de ces années de thèse.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur El Mostafa SAJID, Monsieur Karim SAJID, Monsieur Mohamed SAJID, et tous les membres de leurs familles, pour leurs soutiens financier et moral. Sans eux, ce travail n'aurait jamais pu être réalisé : qu'ils soient certains de ma gratitude.

Certains résultats de ce travail n'auraient pas pu être obtenus sans la contribution de Monsieur Jean Pierre DALLAS, Monsieur Jean Christophe VALMALETTE de l'IM2NP, et Monsieur Olivier CROSNIER du Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés de l'Université de Nantes. Je les remercie très chaleureusement pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Pour leur participation directe ou indirecte à ce travail de thèse, je tiens à remercier tout particulièrement : Mesdames Christine LEROUX, Marie Angèle FREMY, Véronique MADIGOU, Virginie CHEVALLIER, Messieurs Alexandre MERLEN, Pierre SATRE et Claude FAVOTTO.

J'ajouterai un remerciement particulier à Monsieur Christian MARTINO, technicien à l'USTV (IM2NP), pour son apport expérimental, sa disponibilité, ses qualités humaines et son soutien durant ces années de thèse.

Je tiens à associer à ces remerciements toutes les personnes administratives des deux établissements qui ont participé directe ou indirecte à ce travail, en particulier Mina Idrissi Hassani directrice de centre des études doctorales Ibn Zohr.

J'adresse un grand merci à tous les doctorants et ex-doctorants des deux laboratoires (IM2NP et LME) qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passés parmi eux, en particulier, Marjorie DAVID, Lamia BOURJA, Pawel NOWAKOWSKI.

La vie d'un doctorant ne se cantonne pas seulement au laboratoire, c'est pour cela que je voudrais remercier les personnes que j'ai pu rencontrer durant cette période, au cours de moments de détente en particulier : la famille CHARAF (Khadija, Mohamed, Bouchra, Aicha, Abderrahmane...), Sara, Bouchra, Salma, Fatimaezahra, Laila, Hanan, Hicham, Fathallah, Abdellatif, Abdelillah, Mohamed, Rabi3, Said, Hamid, Driss.

Mes remerciements sincères s'adressent à mes parents, ma grand-mère, mes frères, ma sœur, et toute la famille, qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	7
<u>Chapitre I : Systèmes terres rares - H₂O- CO₂ : Étude bibliographique</u>	11
I.1 Oxydes de terres rares	13
I.2 Composés à base de lanthane	14
I.2.1 Généralités sur l'élément lanthane	14
I.2.2 Oxyde de lanthane	14
I.2.2.1 Méthodes d'élaboration	14
I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques	17
I.2.2.2.1 Propriétés structurales	17
I.2.2.2.2 Propriétés électriques	18
I.2.2.3 Applications	20
I.2.3 Hydroxycarbonate de lanthane	20
I.2.3.1 Généralités sur le système "oxyde de terre rare-eau-dioxyde de carbone"	20
I.2.3.2 Méthodes d'élaboration	22
I.2.3.3 Propriétés structurales	23
I.2.3.4 Applications	23
I.3 Dioxyde de cérium	24
I.3.1 Propriétés structurales	24
I.3.2 Méthodes d'élaboration du dioxyde de cérium	25
I.3.3 Propriétés physiques	25
I.3.4 Applications	25
Bibliographie	27
<u>Chapitre II : Systèmes terres rares - H₂O- CO₂ : élaboration et caractérisation</u>	32
Partie 1 : Techniques expérimentales	33
II.1.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)	33
II.1.2 Diffraction des rayons X	34
II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	36
II.1.5 Spectroscopie RAMAN	37

Partie 2 : Système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	39
II.2.1 Élaboration d'hydroxycarbonate, dioxycarbonate et oxyde de lanthane	39
II.2.2 Caractérisation des matériaux élaborés	41
II.2.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie	41
II.2.2.2 Diffraction des rayons X	42
II.2.2.3 Microscopie électronique à balayage	45
II.2.2.4 Microscopie électronique en transmission	49
II.2.2.5 Spectroscopie RAMAN	51
Partie 3 : Système $\text{CeO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	54
II.3.1 Elaboration du mono-oxycarbonate et du dioxyde de cérium	54
II.3.2 Caractérisations	55
II.3.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie	55
II.3.2.2 Diffraction des rayons X	57
II.3.2.3 Microscopie électronique à balayage	61
II.3.2.4 Microscopie électronique en transmission	64
II.3.2.5 Spectroscopie RAMAN	68
Partie 4 : Oxyde de lutécium	69
II.4.1 Elaboration de l'oxyde de lutécium	69
II.4.2 Caractérisations	69
II.4.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie	69
II.4.2.2 Diffraction des rayons X	70
II.4.2.3 Microscopie électronique à balayage	73
II.4.2.4 Microscopie électronique en transmission	75
Bibliographie	76
<u>Chapitre III</u> : Étude des propriétés catalytiques	78
III.1 Dispositif d'analyse des réactions catalytiques	79
III.2 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CO	81
III.2.1 Composés à base de lanthane	81
III.2.1.1 LaOHCO_3	81
III.2.1.2 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ & La_2O_3	84
III.2.1.3 Comparaison de la réactivité catalytique de LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et La_2O_3 sous mélange air-CO	86

III.2.2	Réactivités du dioxyde de cérium et de l'oxyde de lutécium	91
III.2.3	Comparaison de la réactivité catalytique des trois oxydes de terres rares (La ₂ O ₃ , CeO ₂ et Lu ₂ O ₃) sous mélange air-CO	93
III.3	Etude de la réactivité catalytique sous flux air-CH₄ par spectroscopie IRTF	96
III.3.1	Composés à base de lanthane	96
III.3.1.1	Réactivités de La ₂ O ₃ et La ₂ O ₂ CO ₃ vis-à-vis de CH ₄	96
III.3.1.2	Comparaison des réactivités catalytiques de La ₂ O ₂ CO ₃ et de La ₂ O ₃ sous mélange air-CH ₄	100
III.3.2	Réactivités des oxydes de cérium et lutécium vis-à-vis de mélanges air-CH ₄	102
III.3.3	Comparaison des réactivités catalytiques des trois oxydes (La ₂ O ₃ , CeO ₂ et Lu ₂ O ₃) sous mélange air-CH ₄	104
III.4	Simulation des efficacités catalytiques	106
III.4.1	Présentation du Modèle	106
III.4.2	Résultats	109
III.4.2.1	Réactivités catalytiques des composés à base de lanthane sous flux air-CH ₄	109
III.4.2.2	Réactivités catalytiques des composés à base de lanthane sous mélange air-CO	111
Bibliographie		115
<u>Chapitre IV</u>	Étude des propriétés électriques : processus de carbonatation et de décarbonatation	116
IV.1	Étude des propriétés électriques	117
IV.1.1	Généralités	117
IV.1.1.1	Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)	117
IV.1.1.2	Dispositif utilisé pour réaliser les mesures, conditions expérimentales	121
IV.1.2	Résultats de décomposition thermique sous air	122
IV.1.2.1	Composé à base de lanthane	122
IV.1.2.2	Composés à base de cérium	129
IV.1.2.2.1	Dioxyde de cérium (CeO ₂)	129
IV.1.2.2.2	Mono-oxycarbonate de cérium hydraté (Ce ₂ O(CO ₃) ₂ .H ₂ O)	131

IV.2 Étude de la carbonatation et de la décarbonatation des composés à base de lanthane	135
IV.2.1 Carbonatation et décarbonatations, suivies par ATD-TG	135
IV.2.1.1 Processus expérimentaux de carbonatation et de décarbonatation	135
IV.2.1.2 Étude la cinétique de la carbonatation de La_2O_3 à des températures fixes	138
IV.2.2 Carbonatation et décarbonations suivies par la spectroscopie d'impédance électrique	141
IV.2.3 Conclusion	146

Bibliographie	148
----------------------	------------

<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	149
-----------------------------------	------------

<u>Annexe : Publications</u>	154
-------------------------------------	------------

- **B. Bakiz**, F. Guinneton, J. P. Dallas, S. Villain, J. R. Gavarri; « From cerium oxycarbonate to nanostructured ceria: relations between synthesis, thermal process and morphologies»; **Journal of Crystal Growth** 310 (2008) 3055– 3061.
- **B. Bakiz**, K Ouzaouit, A. Benlhachemi, J-R. Gavarri, S. Villain, A.Essoumhi, H. Benyaich; «Multiphase lanthanum hydroxycarbonates and langasite ceramics for gas sensors»; **Journal Physical and Chemical News**, 41 (2008) 55-60.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, S. Villain, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri; « Temperature dependent electrical properties and catalytic activities of $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ phase system»; **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2009); doi:10.1155/2009/612130.
- L. Bourja, **B. Bakiz**, A. Benlhachemi, M. Ezahri, J. C. Valmalette, S. Villain, J. R. Gavarri; « Structural and Raman vibrational studies of $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide system »; **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2009); doi:10.1155/2009/502437.
- **B. Bakiz**, M. Arab, F. Guinneton, L. Bourja, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri ; «Electrical studies of decarbonatation and carbonatation processes in rare earth based systems $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ and $\text{LaOHCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ »; **Inzynieria Materialowa** NR 3 (2010) 787-790.
- M. Arab, F. W. B. Lopez, C. P. Souza, A. Kopia, **B. Bakiz**, J. R. Gavarri; « Catalytic behaviours and electrical conduction changes in BaCeO_3 ceramics synthesized by sol-gel method». **Inzynieria Materialowa**, NR 3 (2010) 517-520.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, S. Villain, P. Satre, J. R. Gavarri; « Carbonatation and decarbonatation kinetics in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ system under CO_2 gas flows». **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2010); doi:10.1155/2010/360597.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri ; « *Elaboration, characterization of LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and La_2O_3 phases and their gas solid interactions with CH_4 and CO gases* ». **M. J. CONDENSED MATTER** 12 (2010) 60-67.
- **B. Bakiz**, M. Arab, L. Bourja, F. Guinneton, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri; «*Simulation of gas solid interaction kinetics in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system*». **Acceptée en 2010 : Journal Physical and Chemical News**.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. Or, le contrôle de la limitation des émissions de polluants dans l'atmosphère impose l'utilisation de capteurs de gaz. S'ils sont aujourd'hui couramment utilisés dans le secteur automobile et, de plus en plus, dans les agglomérations urbaines, on constate que beaucoup ne sont pas encore suffisamment sensibles et/ou sélectifs : un détecteur de monoxyde de carbone ou de fumée va ainsi réagir à un simple spray de nettoyeur ménager par exemple !

Dans ce contexte, la mise en œuvre de nouveaux concepts de détection, et l'élaboration de nouveaux matériaux, plus sensibles et plus sélectifs, permettant de détecter les rejets gazeux de toutes origines deviennent incontournables. Plusieurs concepts de détection font aujourd'hui l'objet de multiples développements : ce sont les concepts de « capteurs catalytiques, capteurs conductimétriques », les multicapteurs capables de réagir avec divers gaz, ou capables d'améliorer la sélectivité par rapport à un gaz précis. La question clé pour ces capteurs est d'assurer leur fiabilité et surtout leur sélectivité.

Notre approche consiste à mettre au point des matériaux évolutifs, pouvant par transformation de phase, être sensibles à des gaz différents selon la température appliquée au système capteur. L'idée serait, en utilisant un seul composé de base, de régler la température du matériau pour capter soit CH_4 (ou CO) soit CO_2 (ou H_2O).

Il est bien connu que l'un des problèmes rencontrés dans les réponses des capteurs de gaz est la présence d'humidité ou de gaz carbonique. Il est donc intéressant de pouvoir séparer, lors de la détection, les effets du gaz toxique ciblé des effets des gaz H_2O et CO_2 présents dans l'environnement.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à des systèmes à base de terres rares de type La_2O_3 , CeO_2 , Lu_2O_3 pouvant réagir avec l'eau et le gaz carbonique, et pouvant être catalyseurs de certaines réactions de conversion de gaz CO ou CH_4 en CO_2 à des températures plus ou moins élevées.

L'oxyde de lanthane est connu pour sa très grande réactivité en présence de vapeur d'eau et de gaz [1]. Il en résulte que le système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (incluant les hydroxycarbonates) est lui-même un système évolutif connu, sensible à l'environnement, capable d'interagir au sein de dispositifs capteurs, de manière sélective selon la température. L'oxyde de lanthane est couramment utilisé pour plusieurs applications industrielles par exemple :

- dans les convecteurs de gaz d'échappement dans l'automobile [2]
- dans les filtres optiques [3]

Le dioxyde de cérium (ou cérine), de son côté, est très largement étudié dans la littérature du fait de ses nombreuses applications (voir chapitre I).

L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 est moins connu du fait de la rareté du lutécium : parmi les quelques propriétés connues, citons par exemple son efficacité dans l'absorption de rayonnements ionisants [4].

La présentation de notre travail de recherche s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un bref rappel sur les propriétés physico-chimiques et quelques applications des matériaux étudiés.

Le second chapitre concerne l'élaboration et la caractérisation structurale et vibrationnelle des composés à base de lanthane, de cérium et plus accessoirement de lutécium. Une nouvelle méthode de synthèse par voie humide en présence de PVP (polyvinylpyrrolidone) a été mise en œuvre au sein du laboratoire afin de synthétiser l'hydroxycarbonate de lanthane LaOHCO_3 . Le dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) et l'oxyde (La_2O_3) ont été obtenus par décomposition thermique sous air de la phase précédente ainsi élaborée. La même méthode a été utilisée pour synthétiser le monoxycarbonate de cérium hydraté, puis par décomposition thermique, la cérine. Par ailleurs, la cérine a également été obtenue à température ambiante, pour la première fois en utilisant une nouvelle méthode. Toutes les phases ont été caractérisées par diffraction de rayons X, microscopies électroniques en transmission et à balayage, et Raman. Les techniques d'analyse thermique (ATD - TG) ont été utilisées pour définir les divers domaines de stabilité.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés catalytiques de toutes les phases élaborées, en présence des mélanges air-CO et air- CH_4 , par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. Un modèle semi-empirique est ensuite proposé afin d'étudier la cinétique d'oxydation de CO et de CH_4 .

Le dernier chapitre, est composé de deux parties : dans la première partie nous allons étudier les propriétés électriques sous gaz et en fonction de la température, des composés à base de lanthane et de cérium. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'évolution de l'oxyde de lanthane sous flux de CO_2 . Cette évolution a été suivie par ATD-TG et spectrométrie d'impédance électrique SIE.

En conclusion de cette étude, nous ferons le bilan et nous évoquerons quelques perspectives.

- [1] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, "Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from b-diketonate precursor"; *Applied Surface Science* 174 (2001) 155-165.
- [2] Gamal A.H. Mekhemer, Basma A.A. Balboul, "Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide"; *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 181 (2001) 19-29.
- [3] S. Wang, W. Wang, Y. Qian, *Thin Solid Films* 372 (2000) 50-53.
- [4] E. Zych, Luminescence and scintillation of inorganic phosphor materials, in: H.S. Nalwa, L.S. Rohwer (Eds.), *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices*, vol. 2, American Scientific Publishers, USA, 2003, ISBN 1-58883-010-1.

Chapitre I :
Systèmes terres rares - H₂O - CO₂ :
Étude bibliographique

I.1 Oxydes de terres rares

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minéral de terre rare Cérite a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé du tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la « cérine. » En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord « ytterbia », puis « yttria ». L'étude de la cérine et de l'yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement analogues [1].

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéro atomique compris entre 57 et 71, du lanthane au lutécium, situés tous dans une même ligne du tableau périodique) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Elles sont caractérisées par leur large rayon ionique (Tableau I.1) qui décroît progressivement des terres rares légères vers les terres rares lourdes et par les similitudes de leurs propriétés chimiques.

La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par [Xe] celle de xénon : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium (tableau I.1).

Tableau I.1 : Propriétés des éléments de terres rares [2-4].

Nom	Symbole	Nombre atomique	Valence	Structure électronique (Z=0)	Structure électronique (Z=+3)	Rayon ionique trivalent (pm)
Scandium	Sc	21	3	[Ar].3d ¹ .4s ²		83,0
Yttrium	Y	39	3	[Kr].4d ¹ .5s ²	[Kr].4d ¹ .5s ²	90,0
Lanthane	La	57	3	[Xe].5d ¹ .6s ²	[Xe].4f ⁰	103,2
Cérium	Ce	58	3,4	[Xe].4f ¹ .5d ¹ .6s ²	[Xe].4f ¹	101,1
Praséodyme	Pr	59	3	[Xe].4f ³ .6s ²	[Xe].4f ²	99,0
Néodyme	Nd	60	3	[Xe].4f ⁴ .6s ²	[Xe].4f ³	98,3
Prométhium	Pm	61	3	[Xe].4f ⁵ .6s ²	[Xe].4f ⁴	97,0
Samarium	Sm	62	3	[Xe].4f ⁶ .6s ²	[Xe].4f ⁵	95,8
Europium	Eu	63	3,2	[Xe].4f ⁷ .6s ²	[Xe].4f ⁶	94,7
Gadolinium	Gd	64	3	[Xe].4f ⁸ .6s ²	[Xe].4f ⁷	93,8
Terbium	Tb	65	3	[Xe].4f ⁹ .6s ²	[Xe].4f ⁸	92,3
Dysprosium	Dy	66	3	[Xe].4f ¹⁰ .6s ²	[Xe].4f ⁹	91,2
Holmium	Ho	67	3	[Xe].4f ¹¹ .6s ²	[Xe].4f ¹⁰	90,1
Erbium	Er	68	3	[Xe].4f ¹² .6s ²	[Xe].4f ¹¹	89,0
Thulium	Tm	69	3	[Xe].4f ¹³ .6s ²	[Xe].4f ¹²	88,0
Ytterbium	Yb	70	3	[Xe].4f ¹⁴ .6s ²	[Xe].4f ¹³	86,8
Lutécium	Lu	71	3	[Xe].4f ¹⁴ .5d ¹ .6s ²	[Xe].4f ¹⁴	86,1

Les éléments de terres rares, ne sont pas si exceptionnellement rares. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre; les terres rares légères, du lanthane à l'Europium sont en quantité supérieure à celle du plomb. Bien que les terres rares lourdes soient moins abondantes. Le plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondant que l'argent. Le terme de « terres rares » a pour origine le fait que les premières extractions ont été réalisées à partir de minéraux alcalino-terreux peu courants.

Les oxydes de terre rare sont des matériaux potentiellement utiles pour différentes applications optiques et électroniques telles que les guides d'ondes optiques, les filtres optiques et les condensateurs [5]. Ils sont très réfractaires : leurs points de fusion sont compris entre 2 300 et 2 500°C [6]. Ceux des éléments lourds sont supérieurs à ceux des éléments légers.

I.2 Composés à base de lanthane

I.2.1 Généralités sur l'élément lanthane

L'élément de lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides : il en est le premier de la série. L'appellation « lanthane » dérive du mot grec " lanthanein", ce qui signifie "cacher". Ce nom a été attribué parce que le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium que l'on a considéré dans un premier temps comme étant une substance pure. Le lanthane a été découvert en 1838 par le chimiste minéralogiste suédois Mosander [7].

I.2.2 Oxyde de lanthane

I.2.2.1 Méthodes d'élaboration

Les méthodes d'élaboration de l'oxyde de lanthane sous forme de poudre ou de couches minces se sont multipliées ces dernières années. Parmi ces méthodes on peut citer :

- La coprécipitation

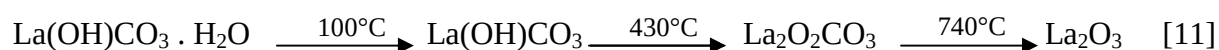
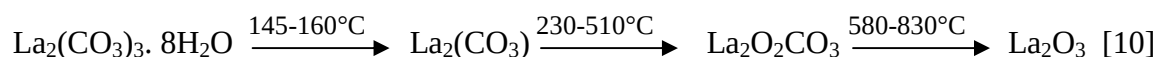
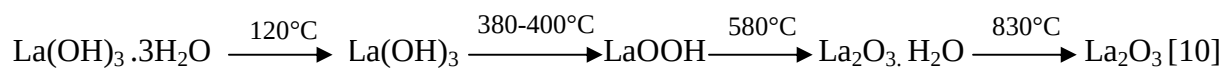
La coprécipitation est le procédé le plus largement employé parmi les méthodes dites de « chimie douce ». Le principe consiste à réaliser une réaction entre deux phases liquides afin d'obtenir un composé insoluble. On peut utiliser des sels solubles de lanthane comme les nitrates ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), les chlorures (LaCl_3), ...avec des solutions alcalines telles que KOH, NaOH ou NH_4OH pour former des précipités d'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$. L'oxyde de lanthane sera ensuite formé par calcination du précipité.

- La méthode « Sol-Gel »

Le procédé « Sol-Gel » est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Le principe est l'élaboration d'un solide à partir du passage d'une solution appelée « Sol » à un état solide appelé « Gel ». L'état « Sol » peut se définir comme une dispersion d'espèces dans un solvant. Il peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales. La transition du « Sol » au « Gel » s'effectue lorsque les espèces présentes en solution s'associent pour former une matrice poreuse imbibée de solvant. L'oxyde est ensuite obtenu par calcination du gel [8].

- La décomposition thermique

L'oxyde de lanthane peut également être obtenu par décomposition thermique de plusieurs précurseurs tels que les hydroxydes, carbonates, hydroxycarbonates, nitrates [9]. Par exemple :



- L'élaboration des couches minces

L'élaboration des couches minces a été utilisée dans un premier temps dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Les avantages de cette méthode lui ont permis, par la suite, de s'étendre à un grand nombre de domaines tels que les films optiques, les biomatériaux et les capteurs. Cette technique permet de réduire l'encombrement et la consommation de matière (la plus souvent onéreuse). Devant la diversité des techniques, nous avons regroupé dans le Tableau I.2 les principales méthodes de dépôt de l'oxyde de lanthane.

Tableau I.2: Techniques d'élaboration de films minces de La_2O_3 .

Techniques	Principe	Précurseurs	Réf.
«Spray-Pyrolysis»	Une solution est pulvérisée sur un substrat chauffé. La réaction entre les précurseurs a lieu à la surface du substrat pour former la phase souhaitée.	Acétylacétonate de lanthane [La(acac) ₃]	[12]
Déposition en vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD)	Le précurseur est vaporisé puis introduit dans un réacteur avec un gaz neutre ou réactif. Le dépôt s'effectue par condensation sur le substrat.	La(tmhd) ₃ , La(tmhd) ₃ -tétraglyme et La(tmhd) ₃ -TETEA	[13]
Ablation Laser (Pulsed Laser Deposition PLD)	Sous l'impact d'un laser excimère, la cible est vaporisée. Il se crée un plasma puis une onde de choc qui éjecte les particules de la cible sur le substrat placé en vis-à-vis.	Cible : LaFeO ₃	[13]
«Dip-Coating»	Dépôt d'un film par trempages successifs dans une solution à viscosité contrôlée puis recuit.	Gel obtenu par la voie «Sol-Gel»	[14]
«Spin-Coating»	Etallement d'une goutte à la surface d'un substrat par la force centrifuge, puis recuit.	Gel obtenu par la voie «Sol-Gel»	[15]

I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques

I.2.2.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de lanthane cristallise dans le système hexagonal, avec un groupe d'espace $\bar{P}3m1$ (n°164). Il y a une unité formulaire La_2O_3 par maille. Les paramètres de maille sont les suivants [16] :

$$a = 387,50 \text{ pm} \quad \text{et} \quad c = 603,12 \text{ pm} \quad .$$

L'atome O (1) occupe les sites octaédriques (entouré par six atomes La), et O (2) occupe les sites tétraédriques (entouré par quatre atomes La). La présence de deux atomes d'oxygène non équivalents suggère que leurs contributions aux propriétés diélectriques de la matière puissent être différentes.

La structure cristalline est représentée sur la figure I.1.

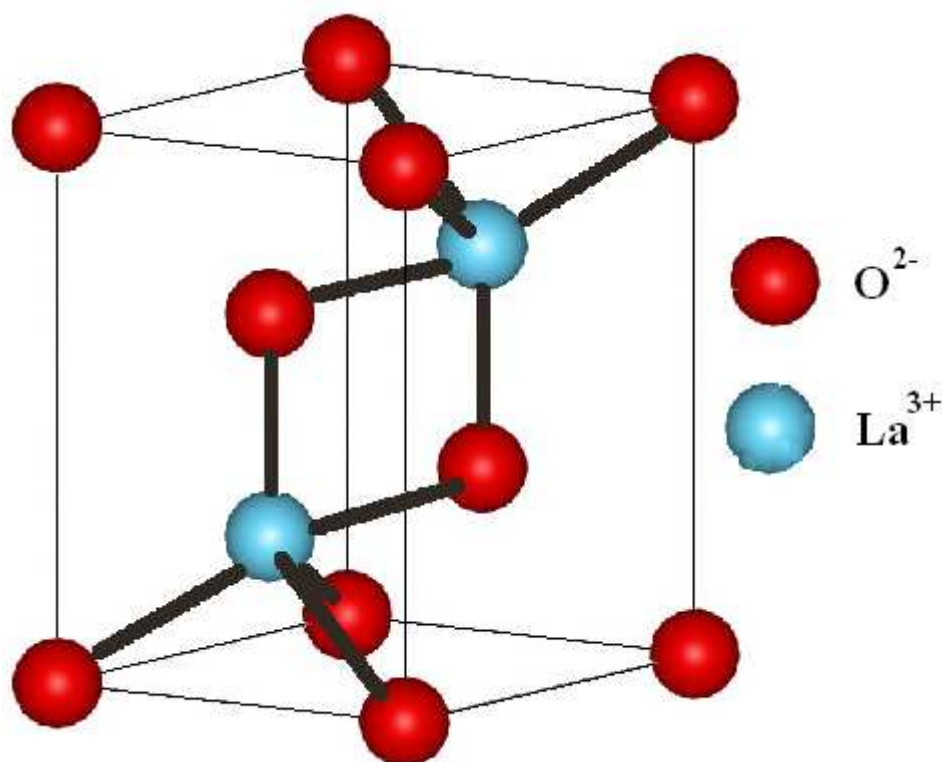


Figure I.1 : Structure cristalline éclatée de La_2O_3 .

I.2.2.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de lanthane (La_2O_3) présente un intérêt majeur en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 27$) [17], sa stabilité thermique sur le substrat de silicium jusqu'à $1\,000^\circ\text{C}$, comparé à d'autres matériaux à haute constante diélectrique (matériaux high-k), en raison de sa large bande interdite [18].

La_2O_3 a la plus large bande interdite (5,5 eV) et la plus basse énergie de réseau (-12687 kJ/mol) parmi les oxydes de terres rares [19], comme le montre la figure I.2.

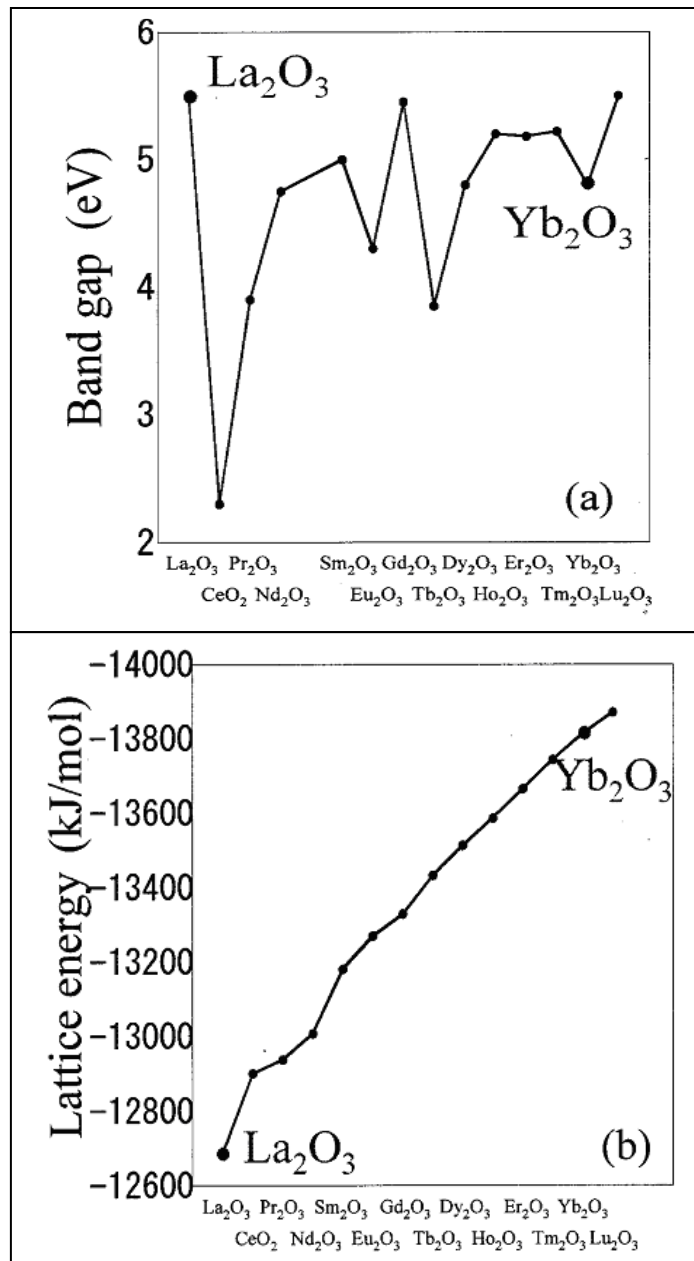


Figure I.2: Propriétés typiques des oxydes de terres rares : bande interdite et énergie de réseau.

Kale *et al.* en 2005 [20] ont étudié la variation de la résistivité électrique en fonction de la température allant de 300 à 600 K sur une couche mince de La_2O_3 préparée par Spray pyrolysis. L'évolution de la résistivité suit une loi d'Arrhenius comme représentée à la figure I.3. Les calculs d'énergie d'activation ont donné respectivement 0,20 et 0,93 eV à basses et à hautes températures.

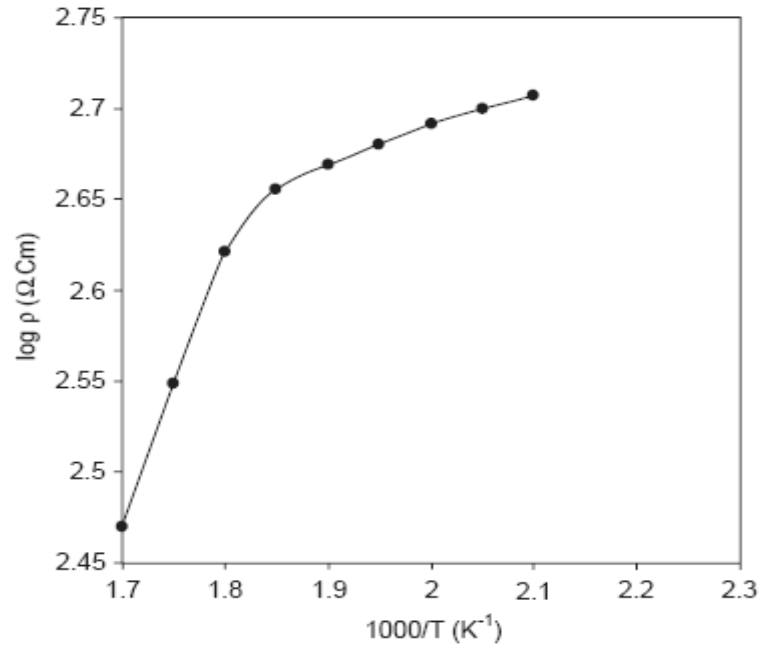


Figure I.3: Variation du logarithme de la résistivité $\log \rho$ en fonction de $(1\,000/T)$ d'une couche mince de La_2O_3 . [20]

Park *et al.* en 2006 [21] présentent la variation de la capacitance (constante diélectrique) en fonction de la température, de 300 à 500 °C (figure I.4).

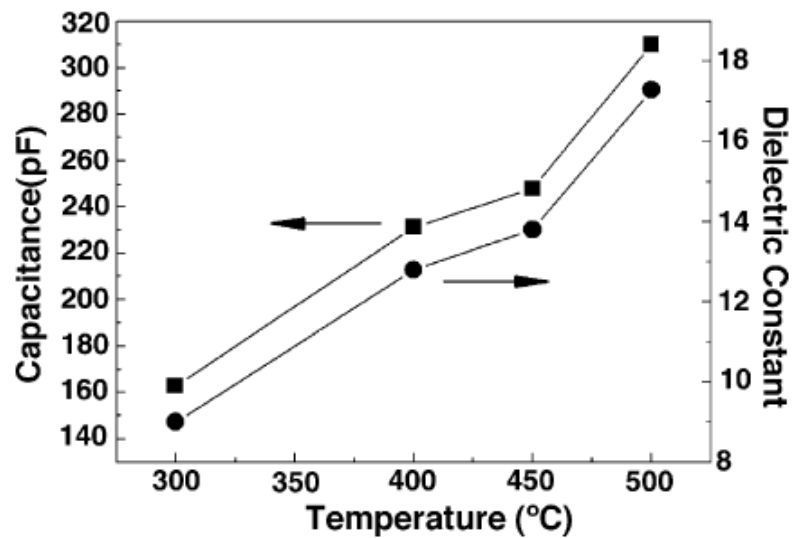


Figure I.4: Variation de la capacitance et de la constante diélectrique de La_2O_3 en fonction de la température [21].

I.2.2.3 Applications

L'oxyde de lanthane présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il peut être utilisé dans les convecteurs de gaz d'échappement [22], comme un matériau prometteur catalytique [23]. L'oxyde La_2O_3 est hygroscopique et instable dans l'air : en présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique environnementaux ; il réagit en surface pour former des mélanges hydroxydes-carbonates [24] et notamment de l'hydroxycarbonate de lanthane. Ces impuretés créent des charges qui nuisent gravement au fonctionnement des dispositifs électroniques type MOS FET [25,26], en modifiant leurs caractéristiques de tension de bande plate. L'oxyde La_2O_3 peut être utilisé dans les filtres optiques [27]. Il est également utilisé comme agent de renfort au sein de matériaux de structure [28].

I.2.3 Hydroxycarbonate de lanthane

I.2.3.1 Généralités sur le système "oxyde de terre rare-eau-dioxyde de carbone"

L'hydroxycarbonate de lanthane, noté LaOHCO_3 est l'un des composés du système ternaire " $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ " où "Ln" désigne un élément terre rare de degré d'oxydation III. Ce système conduit à de nombreuses phases solides qui ont été classées en trois catégories selon que l'anion associé est l'ion oxygène O^{2-} , l'ion carbonate CO_3^{2-} ou l'ion hydroxyde OH^- . Le tableau I.3 rassemble ces différentes espèces et leurs systèmes cristallins. Cette liste n'est pas exhaustive et correspond aux composés qui ont été obtenus directement par action de l'eau et/ou du carbone sur les oxydes du type " Ln_2O_3 ", en l'absence de tout autre agent réactif.

Tableau I.3: Les composés du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ (Ln: élément terre rare). [29]

Classe	Composition	Notation	Système cristallin
Hydroxyde	$\text{Ln}(\text{OH})_3$		Hexagonal
Oxyhydroxyde	LnOOH	M T type rutile type diaspoire type bohemite	Monoclinique Quadratique Orthorhombique Orthorhombique Orthorhombique
Hydroxycarbonate	LnOHCO_3	A type ancylite B type bastnasite	Orthorhombique Hexagonal
Carbonate	$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n=8 lanthanite n=2 à 3 tengérite	Orthorhombique Orthorhombique
Dioxycarbonate	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	I IA II	Quadratique Monoclinique Hexagonal
Oxyde	Ln_2O_3	A B C	Hexagonal Monoclinique Cubique

Une étude du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ [30] a montré que l'environnement ambiant de l'oxyde de lanthane modifie fortement la nature des phases présentes. Elle a montré que la phase hydratée $\text{La}(\text{OH})_3$ peut se former facilement par simple contact avec l'air ambiant. Cette hydratation n'est pas totale car la phase La_2O_3 est toujours majoritaire. La phase $\text{La}(\text{OH})_3$ peut se carbonater partiellement pour donner une phase mixte de type $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ [31-33]. La composition de ces phases varie avec le temps d'exposition à l'air et au réactif.

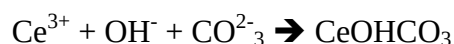
I.2.3.2 Méthodes d'élaboration

On peut distinguer deux grandes catégories de préparation des hydroxycarbonates de terres rares :

- par précipitation à partir des sels de terre rare (chlorures, nitrates).

La voie la plus utilisée est la voie hydrothermale. Les chlorures ou les nitrates des terres rares sont utilisés en présence de thio-urée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) [34-36].

Viricelle [29] en 1994 a réalisé la précipitation de l'hydroxycarbonate de cérium à partir de solution de nitrate de cérium III et d'hydrogénocarbonate d'ammonium en présence d'ammoniaque selon la réaction :



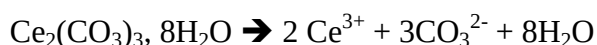
Li *et al.* [37], en 2003, ont développé une nouvelle méthode de synthèse des hydroxycarbonates de cérium à une température relativement basse en présence de PVP (polyvinylpyrrolidone). Ce dernier accélère la précipitation des cristaux de CeOHCO_3 donc accélère la réaction. Ils ont utilisé comme précurseurs le nitrate de cérium et l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ qui se décompose entre 80 et 100°C selon la réaction :



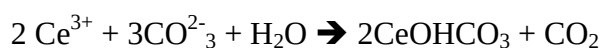
- par hydrolyse, en présence de dioxyde de carbone, d'hydroxydes $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ou de carbonates ($\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$) [29,38].

L'hydrolyse du carbonate se déroule en deux étapes que l'on peut décrire par les réactions :

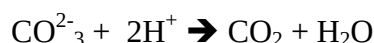
- 1) Mise en solution du carbonate



- 2) Précipitation de la phase hydroxycarbonate ancylite



Le carbonate, mis en dispersion dans l'eau est hydrolysé à 98-100°C pendant 3 h sous courant d'azote pour entraîner le dioxyde de carbone formé. Au cours de la réaction, le pH ayant une valeur initiale de 4,7 augmente. En effet, l'appauvrissement en dioxyde de carbone, dû au barbotage d'azote entraîne le déplacement de l'équilibre vers la droite :



I.2.3.3 Propriétés structurales

L'hydroxycarbonate, parfois appelé "carbonate basique" est un composé mixte qui existe sous deux variétés polymorphiques notées "A" et "B", isomorphes respectivement au minéral ancylite cristallisant dans un système orthorhombique pseudo-hexagonal, et au minéral bastnaésite cristallisant dans un système hexagonal [29].

Han *et al.* en 2004 [34] ont préparé LaOHCO_3 sur un substrat non cristallin par méthode hydrothermale. Ils obtiennent les résultats reportés sur le tableau I.4.

Tableau I.4 : La température d'obtention et les paramètres de mailles des phases d'hydroxycarbonate de lanthane.

système	Température (°C)	Paramètres de maille
orthorhombique	160	a = 503,3 pm b = 859,8 pm c = 740,1 pm
hexagonal	180	a = 1 261 pm c = 1 002 pm c/a = 0,794

I.2.3.4 Applications

Les hydroxycarbonates de terre rare résultent couramment de l'exposition à l'air des oxydes de terre rare. Ils étaient considérés comme des composés indésirables car ils pouvaient désactiver les catalyseurs à base d'oxyde de lanthane. Mais dès 1978, ils ont été étudiés comme matériaux utiles et auront diverses applications.

La morphologie, la taille des cristaux ainsi que la nature physico-chimique de l'oxyde peuvent être aisément contrôlées en utilisant les carbonates ou les hydroxycarbonates comme précurseurs de décomposition.

Les hydroxycarbonates de terre rare peuvent être utilisés comme :

- matériaux générateurs d'hydrogène associés aux dispositifs de conversion de l'eau en hydrogène et oxygène.
- matrices pour matériaux luminescents et précurseurs pour matériaux oxydes phosphorescents.

I.3 Dioxyde de cérium

I.3.1 Propriétés structurales

Le cérium présente deux degrés d'oxydation particulièrement stables : III et IV. Deux oxydes peuvent exister CeO_2 et Ce_2O_3 . La cérine (CeO_2) est la phase la plus stable sous air des oxydes de cérium. Elle cristallise suivant une structure de type fluorite. La maille cristalline est cubique à faces centrées de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Le paramètre de maille vaut $a = 541,134 \text{ pm}$ [39-41]. La maille est formée de quatre unités formulaires CeO_2 (figure I.5).

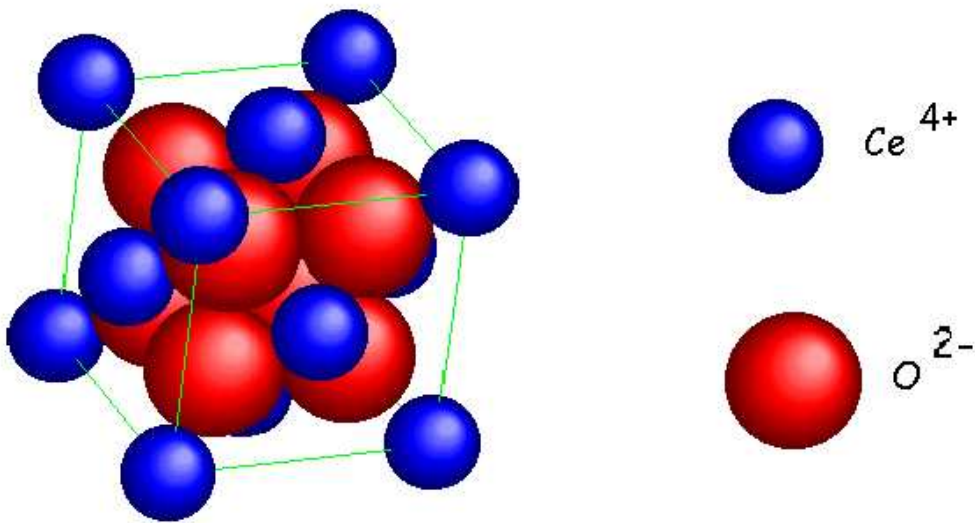


Figure I.5 : Structure fluorite de la maille de cérine CeO_2

I.3.2 Méthodes d'élaboration du dioxyde de cérium

Différentes méthodes ont été utilisées pour élaborer le dioxyde de cérium sous forme de poudre ou de couche mince. Parmi ces méthodes citons :

- Réaction à l'état solide

C'est une ancienne méthode, elle consiste à faire un mélange en proportions stœchiométriques, de poudres des précurseurs sous forme d'oxydes, de carbonates ou de nitrates. Cette méthode est connue pour la préparation des céramiques inorganiques. Le dioxyde de cérium est obtenu par mélange du nitrate de cérium et d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ avec la soude à haute température [42].

- La décomposition thermique

La cérine a été obtenue par ce procédé, *via* la décomposition thermique de certains sels de cérium (nitrates, chlorures, carbonates, sulfates...) [43].

D'autres méthodes ont été utilisées pour la préparation de la cérine : voie sol-gel [44-46], voie humide par coprécipitation [47-49], technique micro-onde [50,51], polymérisation organique [52], synthèse hydrothermale [39,53-55].

I.3.3 Propriétés physiques

La cérine est connue pour tolérer une réduction considérable, sans changement de phase, même à des températures élevées. CeO_2 pur présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge $\text{Ce}(+\text{IV})-\text{O}(-\text{II})$. Par contre CeO_{2-x} est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée [56]. La couleur de CeO_2 est également sensible à la présence d'autres lanthanides ; par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme (Pr) donne une couleur orange attribuée aux transitions $\text{Ce}^{4+}-\text{Pr}^{3+}$ [57]. Le tableau I.5 rassemble certaines propriétés physiques de CeO_2 .

Tableau I.5 : Propriétés physique de CeO₂ [42,56,58]

Propriété	Valeur
Masse molaire	172,12 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,22 g.cm ⁻³
Point de fusion	2 750 K
Conductivité thermique	12 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Chaleur spécifique	460 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Indice de réfraction	2,1 (Visible) 2,2 (Infrarouge)
Constante diélectrique relative (0,5-50 MHz)	11
Module d'Young	165.10 ⁹ N.m ⁻¹
Dureté	5-6

I.3.4 Applications

Le dioxyde de cérium est principalement utilisé dans l'industrie automobile [59]. Il participe activement aux systèmes de pots d'échappement catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote.

Le dioxyde de cérium a été étudié dans les processus liés à la production d'hydrogène pour des piles à combustible [60,61] et la réduction des polluants organiques industriels des eaux usées [62-64]. En outre, il a été utilisé comme matériaux de polissage en optique [65], en tant que composant de capteurs d'oxygène [66] et comme catalyseurs efficaces [67]. Plus récemment, la cérine dopée avec des ions métalliques a révélé de multiples nouvelles propriétés [68].

Bibliographie

- [1] Antônio Idivan Vieira-Nunes, “transport d’ions sous l’effet d’un champ électrique en milieu poreux : application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation”, thèse, Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [2] Henderson, P. (Editeur), 1984. Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry, 2. Elsevier, Amsterdam. 510 pp.
- [3] C. Laveuf, “Les terres rares et le zinc comme traceurs des processus pédogénétiques : application à une séquence de sols issue de calcaires minéralisés”, thèse, Orléans, 2009.
- [4] E. Janots, “Propriétés thermochimiques et relations de phase des minéraux de terres rares : stabilité dans le milieu naturel et application au stockage des actinides en contexte géologique”, thèse, Paris XI, 2004.
- [5] M. Leskela, K. Kukli and M. Ritala, “Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics”, Journal of Alloys and Compounds 418 (2006) 27–34.
- [6] D. Nicolas, “Étude d’agrégats d’oxydes de terres rares”, thèse, Lyon 1, 2007.
- [7] Ivanova A.S., Kalyuzhnaya E.S., Litvak G.S., Moroz E.M., Yunusov S.M., Lenenko V.S, Moroz B.L, Shur V.B. and Likholobov V.A, Kinet. Katal., 45 (2004) 574.
- [8] Xingang Wang, Maolin Wang, Hua Song, Bingjun Ding, “A simple sol–gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders”; Materials Letters 60 (2006) 2261–2265.
- [9] A. S. Ivanova, “Structure, Texture, and Acid–Base Properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Earth Oxides, and Binary Oxide Systems”; Kinetics and Catalysis, 46 (2005) 620–633.
- [10] H. Wakita and S. Kinoshita, “A synthetic study of solid solution in the systems $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ - $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ”, Bulletin of the chemical society of Japan, 52 (1979) 428-432.
- [11] X. Wang, M. Wang, H. Song and B. Ding, A simple sol–gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders, Materials Letters, 60 (2006) 2261–2265.
- [12] J. Jun, J. H. Jun, D. J. Choi, “Study on the precursors for La_2O_3 thin films deposited on silicon substrate”; Journal of Materials Science Letters 21 (2002) 1847 – 1849.
- [13] M. Vignolo, S. Duhalde, M. Bormioli, G. Quintana, M. Cervera, J. Tocho, “Structural and electrical properties of lanthanum oxide thin films deposited by laser ablation”, Applied Surface Science 197 (2002) 522-526.
- [14] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, “Characterization and tribological investigation of SiO_2 and La_2O_3 sol-gel films”, Applied Surface Science 185 (2001) 34-43.
- [15] S. Abhishek, G. Ashish, G. Dipti and K. Satyendra, “Structural, electrical and optical characterization of La_2O_3 thin films”, Transactions of the Indian Institute of Metals; 58 (2005).

- [16] R. Vali and S.M. Hosseini, “a First-principles study of structural, dynamical, and dielectric properties of A-La₂O₃”, *Computational Materials Science* 31 (2004) 125-130.
- [17] J.B Cheng, A.D Li, Q.Y Shao, H.Q Ling, D. Wu, Y.Wang, Y.J. Bao, M Wang, Z.G Liu, N.B Ming, “Growth and characteristics of La₂O₃ gate dielectric prepared by low pressure metalorganicchemical vapor deposition”; *Applied Surface Science* 233(2004)91-98.
- [18] V. Capodieci, F. Wiest, T. Sulima, J. Schulze, I. Eisele, “Examination and evaluation of La₂O₃ as gate dielectric for sub-100 nm CMOS and DRAM technology”, *Microelectronics Reliability*; 45 (2005) 937–940.
- [19] S. Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi, C. Ohshima, H. Ishiwara, and H. Iwai, “Characterization of La₂O₃ and Yb₂O₃ Thin Films for High-k Gate Insulator Application”, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) 134-140.
- [20] S. S. Kale, K. R. Jadhav, P. S. Patil, T.P. Gujar, C. D. Lokhande, “Characterizations of spray-deposited lanthanum oxide(La₂O₃) thin films”, *Materials Letters*, 59(2005)3007-3009.
- [21] N. K. Park, D. K. Kang, B.-H. Kim, S. J. Jo and J. S. Ha, Electrical properties of La₂O₃ thin films grown on TiN/Si substrates via atomic layer deposition, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8506–8509.
- [22] Gamal A.H. Mekhemer, Basma A.A. Balboul, “Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide”; *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 181 (2001) 19–29.
- [23] X. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vanmce, “NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃”; *Appl. Catal., B Environ.* 4 (1994)237–256.
- [24] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, “Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from b-diketonate precursor”; *Applied Surface Science* 174 (2001) 155-165.
- [25] S. Guha, E. Cartier, M.A. Gribelyuk, N.A. Borjarczuk and M.A. Copel, “Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics”; *Appl Phys Lett* 77 (2000) 2710-2713.
- [26] P. Pisecny, K. Husekova, K. Frohlich, L. Harmatha, J. Soltys, D. Machajdik, J.P. Espinos, M. Jergel, J. Jakabovic, “Growth of lanthanum oxide films for application as a gate dielectric in CMOS technology”; *Materials Science in Semiconductor Processing* 7 (2004) 231–236.
- [27] S. Wang, W. Wang, Y. Qian, *Thin Solid Films* 372 (2000) 50–53.
- [28] J.C. Yang, Z.R. Nie, Y.M. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 215 (2003) 87–95.
- [29] J. P. Viricelle, “Etude de la transformation thermique de l’hydroxy-carbonate de cérium III (CeOHCO₃) en dioxyde de cérium IV”, Thèse, Sainte-Etienne, 1994.

- [30] E. Bechade, “Nouveaux matériaux de structure apatite : synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique”, these, Limoges, 2008.
- [31] S. M. A. Rodulfo-Baechler, W. Pernia, I. Aray, et al., “Influence of lanthanum carbonate phases of Ni/La_{0.98}Sr_{0.02}O_x catalyst over the oxidative transformation of methane”; *Catal. Lett.* 112 (2006) 231-237.
- [32] A. Galtayries, G. Blanco, G. A. Cifredo, *et al.*, “XPS Analysis and Microstructural Characterization of Ce/Tb Mixed Oxide Supported on a lanthana-modified Transition Alumina”, *Surf. Interface Anal.*, 27 (1999) 941-949
- [33] S. Bernal, G. Blanco, J.A. Gatica, et al., Chemical reactivity of binary rare earth oxides in Binary Rare Earth Oxides, eds. G. A. Adachi, N. Imanaka, Z. Zang, Kluwer Academic Plenum Press, London, (2004), pp. 9-55.
- [34] Z. Han, Q. Yangb, G.Q. Luc, “Crystalline lanthanum hydroxycarbonates with controlled phases and varied morphologies prepared on non-crystalline substrates”; *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3709–3714.
- [35] Z. Han, P.Xu, K.R. Ratina and G.Q. Lua, “Hydroxide carbonates and oxide carbonate hydrate of rare earths grown on glass via a hydrothermal route”; *Journal of Crystal Growth* 273 (2004) 248–257.
- [36] H. Wakita and S. Kinoshita, “A synthetic study of solid solution in the systems La₂(CO₃)₃.8H₂O-Ce₂(CO₃)₃.8H₂O and La(OH)CO₃-Ce(OH)CO₃”; *Bulletin of the chemical society of Japan*, 52 (1979) 428-432.
- [37] Qing Li, H. Zhaohui, S. Mingwang, L. Xianming, Q. Yitai, “Preparation of cerium hydroxycarbonate by a surfactant-assisted route”; *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 295.
- [38] F.Rorif, J.Fuger and J.F.Desreux, Thermochemistry of selected trivalent lanthanide and americium compounds: orthorhombic and hexagonal hydroxycarbonates *Radiochim. Acta* 93 (2005) 103–110.
- [39] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, Z. Dong, X.L. Sun, “Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles”; *Journal of Materials Processing Technology* 190 (2007) 217–222.
- [40] S. Saitzek, “Systèmes multifonctionnels à base de dioxydes de cérium nanostructurés : nanocomposites catalytiques CeO₂-CuO_x et bicouches CeO₂-VO₂ pour commutation en optoélectronique IR”, Thèse, Toulon, 2005.
- [41] S. Zec, S. A. Boskovic, B. Kalupovic, Z. Bogdanov, N. Popovic, “Chemical reduction of nanocrystalline CeO₂”; *Ceramics International* 35 (2009) 195–198.
- [42] K. Ouzaouit, “Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d’oxydes de cérium, de lanthane et de langasite”, thèse, Toulon, 2007.
- [43] N.Guillou, thèse de l’université de Rennes I (1994).
- [44] Mei Zhang, Honglian Wang, Xidong Wang, Wenchao Li, “Complex impedance study on nano-CeO₂ coating TiO₂”; *Materials and Design* 27 (2006) 489–493.

- [45] A. V. Chadwick , S. L. P. Savin, “EXAFS study of nanocrystalline CeO₂ samples prepared by sol–gel and ball-milling routes” ; Journal of Alloys and Compounds 488 (2009) 1–4.
- [46] F. Pourfayaz, A. Khodadadia, Y. Mortazavia, S.S. Mohajerzadeh, “CeO₂ doped SnO₂ sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH₄”; Sensors and Actuators B 108 (2005) 172–176.
- [47] M.J. Godinho, R.F. Gonçalves, L.P. S Santos , J.A. Varela , E. Longo , E.R. Leite, “Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} powder”; Materials Letters 61 (2007) 1904–1907.
- [48] J G. Li, T. Ikegami, Y.Wang, and T. Mori, “Nanocrystalline Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (0≤x≤0.35) Oxides via Carbonate Precipitation: Synthesis and Characterization”; Journal of Solid State Chemistry 168, 52–59 (2002).
- [49] F. Ye, T. Mori a, D. R.Ou, J. Zou, J. Drennan, “Microstructural characterization of terbium-doped ceria” ; Materials Research Bulletin 42 (2007) 943–949.
- [50] M.L. Dos Santos, R.C. Lima, C.S. Riccardi, R.L. Tranquilin, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, “Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method” ; Matériaux Letters 62 (2008) 4509–4511.
- [51] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, “Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles” ; Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690–1695.
- [52] P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, “Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method” ; Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1711–1721.
- [53] Y. Zhou, M. N. rahaman “Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide”; Acta Material 45 (1997) 3635-3639.
- [54] G. Li and S. Feng, L. Li, “Structural Stability and Valence Characteristics in Cerium Hydrothermal Systems”; Journal of solid state chemistry 126 (1996) 74–79.
- [55] Y. Zhang, Z. Kang, J. Dong, H. Abernathy, M. Liu, “Self-assembly of cerium compound nanopetals via a hydrothermal process: Synthesis, formation mechanism and properties”; Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1733–1738.
- [56] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”; Solid State Ionics 129 (2000) 63-94
- [57] B.T. Kilbourn, Cerium, A Guide To Its Role in Chemical Technology, Molycorp, NY, (1992).
- [58] L. Aneflous, “Systèmes nano- et microstructurés à base de dioxyde de cérium et de sesqui-oxyde de néodyme: propriétés électriques et catalytiques des solutions solides Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ}”, thèse, Toulon, 2005.

- [59] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed; *Applied catalysis B: Environmental* 6 (1995) 325.
- [60] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, *Appl. Catal. B* (2006) 56–57.
- [61] C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.* (2006) 244–248.
- [62] S. Imamura, in: A. Trovarelli (Ed.), “Catalysis by Ceria and Related Materials”, vol. 14, Imperial College Press, London, UK, 2002, p. 431.
- [63] D. Goi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Environ. Technol.* 25 (2004) 1397.
- [64] G. Blanco, M.A. Cauqui, J.J. Delgado, A. Galtayries, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 752.
- [65] V.D. Kosynkin, A.A. Arzgatkina, E.N. Ivanov, M.G. Chtoutsa, *J. Alloys Compd.* 39 (2000) 1023.
- [66] T.S. Stefanik, H.L. Tuller, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1967.
- [67] G.R. Leandro, S.A. Jose, M.L.H. Miguel, *Nano Lett.* 9 (2009) 1395–1400.
- [68] Chuanhui Xia, Chenguo Hu, Peng Chen, Buyong Wan, Xiaoshan He, Yongshu Tian; “Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO₂ nanorods”; *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 794–798.

Chapitre II :
Systèmes terres rares - H₂O - CO₂ :
élaboration et caractérisation

Partie 1 : Techniques expérimentales

II.1.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon (T_e) et une référence (T_r) (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée).

La thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre en continu l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une contrainte thermique. La variation de masse peut être une perte ou un gain de masse.

Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie. L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA 92, il est constitué d'une balance à haute précision avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites) et d'un four pouvant atteindre 1 600°C. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La figure II.1 présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.

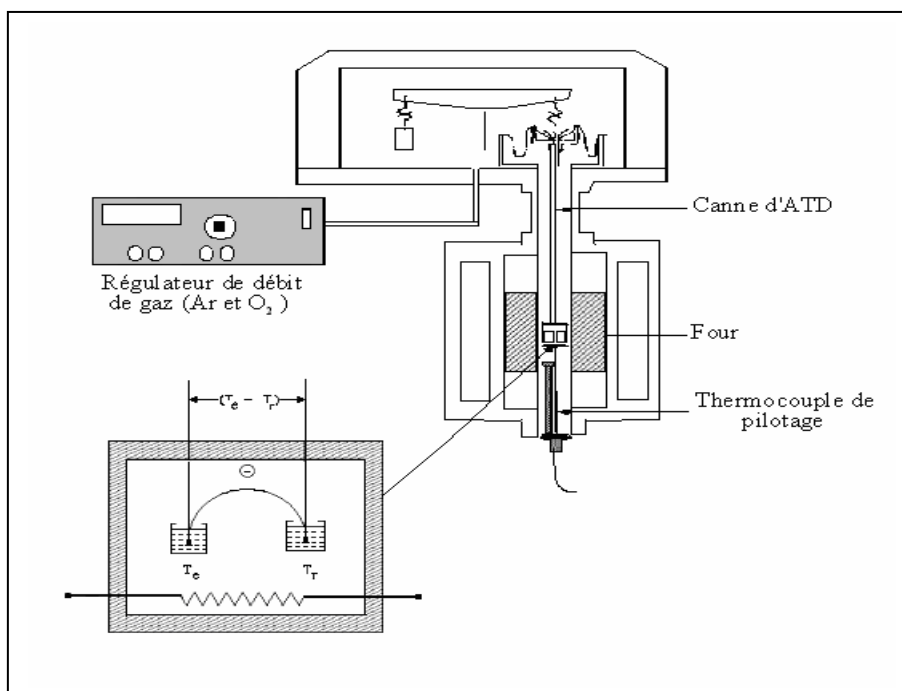


Figure II.1 : Schéma simplifié du dispositif d'ATD-TG couplées

II.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature et la structure des solides cristallisés. L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-SIEMENS D5000 muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda K\alpha_1 = 0,154\,06\text{ nm}$ et $\lambda K\alpha_2 = 0,154\,40\text{ nm}$.

Les échantillons se présentent généralement sous forme pulvérulente ou de pastille de poudre compactée. L'échantillon est soumis à une rotation d'un angle Θ par rapport au faisceau incident tandis que le détecteur tourne d'un angle 2Θ (figure II.2).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en 2Θ dans un domaine angulaire variant de 10° à 100° , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 4 à 20 s. Les diagrammes expérimentaux obtenus ont été comparés aux diagrammes de référence du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [1]. L'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X a été effectuée en utilisant les logiciels Winplotr et Fullprof [2-4] : ces logiciels nous ont permis dans un premier temps de déterminer la position angulaire et la largeur à mi-hauteur de chaque pic, puis dans un second temps de calculer des paramètres cristallographiques.

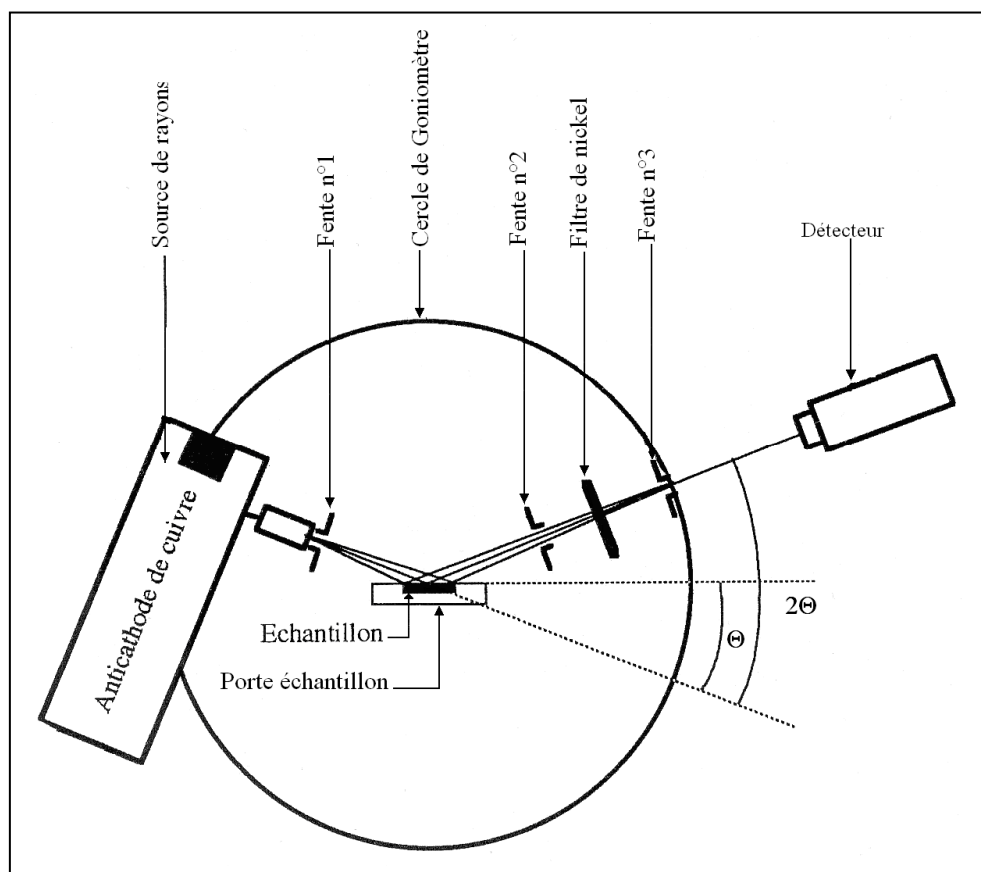


Figure II.2 : Schéma de principe de diffractomètre.

II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet, à partir d'un bombardement d'électrons sur un matériau, d'obtenir des images numériques des morphologies des matériaux. L'appareil utilisé est un PHILIPS XL30. Il est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet de déterminer la composition élémentaire quantitative. Il présente une résolution maximale de 100 nm. Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est isolant une métallisation est nécessaire pour le rendre conducteur (généralement l'or et le carbone sont les plus utilisés). L'utilisation du MEB dans le cas des nanomatériaux est moins efficace car la taille des particules est inférieure à la limite de résolution. La figure II.3 présente un schéma simplifié du dispositif MEB.

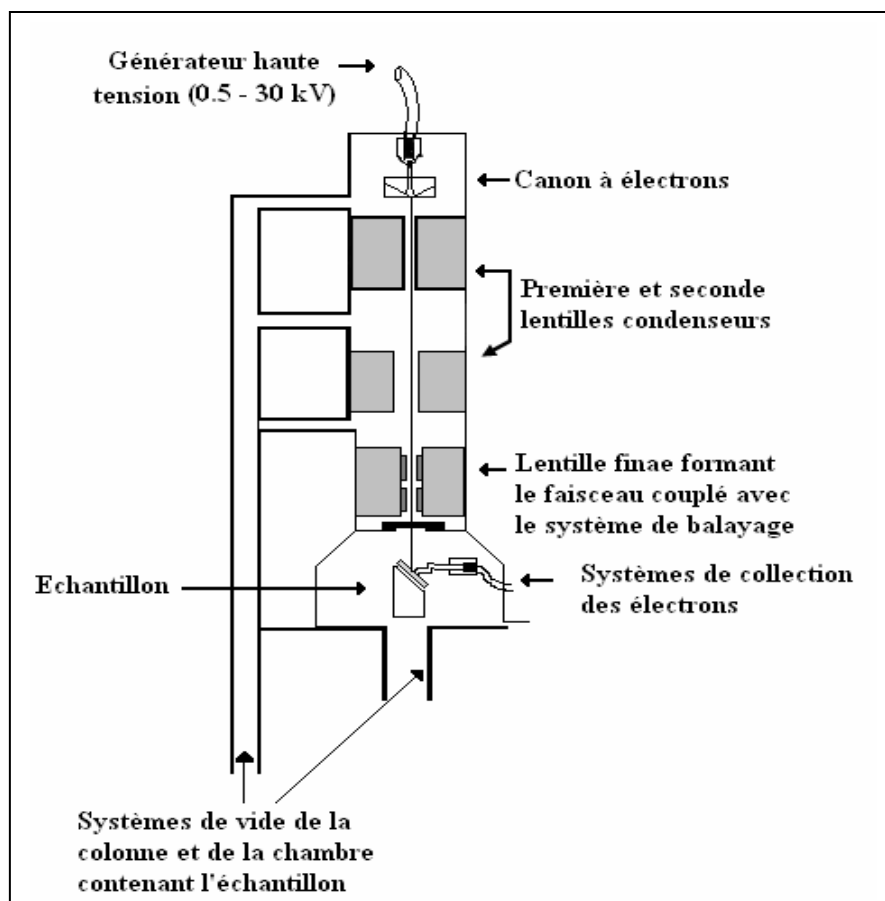


Figure II.3 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

II.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, on s'intéresse aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Cette méthode nous permet d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution. L'appareil utilisé est de type Tecnai G² ayant une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons à pointe de LaB₆ (Figure II.4). L'échantillon sous forme de poudre est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse X de type EDAX permettant d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans les échantillons.

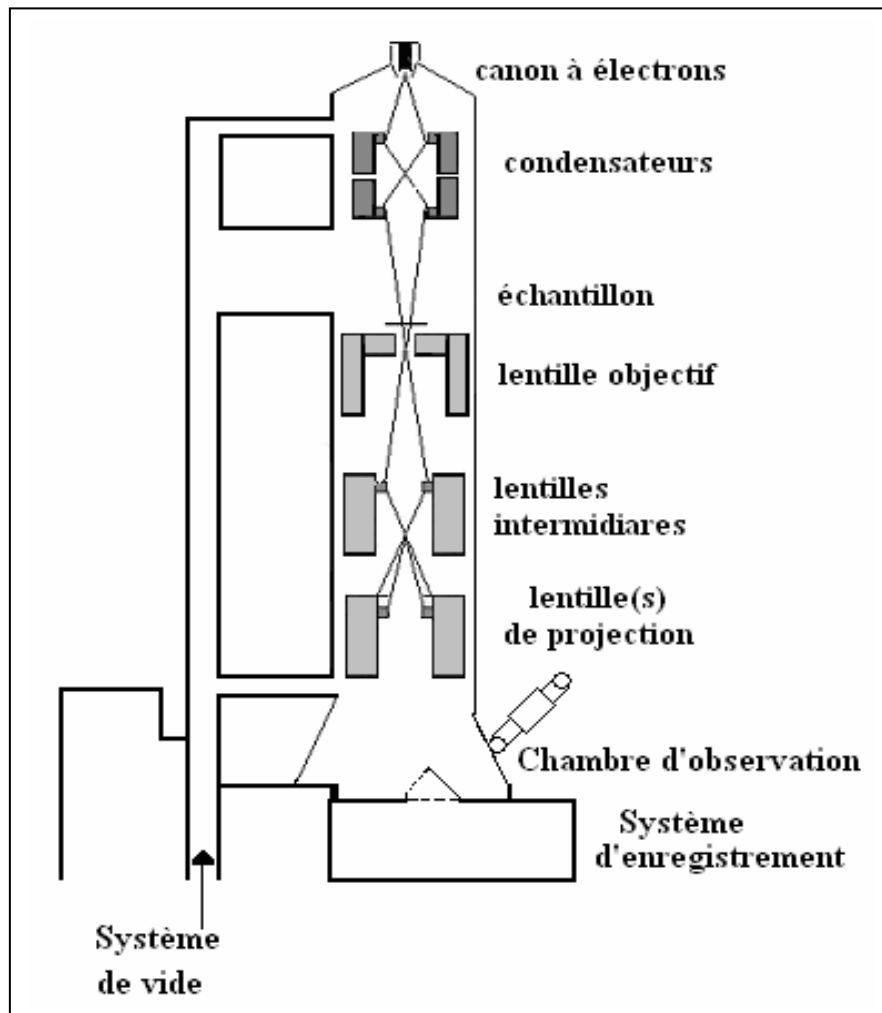


Figure II.4 : Schéma simplifié du dispositif de MET.

II.1.5 Spectroscopie RAMAN

Contrairement à la spectroscopie infrarouge qui est une spectroscopie d'absorption (où un rayonnement incident de longueur d'onde λ est absorbé), la spectroscopie Raman correspond à un effet de diffusion, où les bandes de fréquences ν_i observées résultent de l'interaction entre un rayonnement incident de longueur d'onde unique $\lambda_0 = c/\nu_0$ et des phonons ou des vibrations moléculaires (correspondant à des modes vibratoires d'élongation, de déformation ...) de fréquence ν_i . Les deux techniques conduisent à des informations précieuses sur les vibrations moléculaires et donc sur les environnements atomiques locaux. Les modes vibratoires symétriques ne sont pas observables par spectroscopie infrarouge, tandis que la spectroscopie permet d'accéder aux modes symétriques et antisymétriques, sous certaines conditions liées aux règles de sélection en spectroscopie moléculaire. Ces deux techniques peuvent donc être utilisées, de manière complémentaire, pour caractériser des structures moléculaires locales au travers de leurs vibrations, et, dans le cas de solides cristallisés ou non, préciser certaines configurations atomiques locales.

Le dispositif micro-Raman utilisé pour réaliser les mesures est un spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 résolu spatialement à quelques microns au moyen d'un microscope optique muni d'un objectif 10X. Ce dernier a une double utilité : il permet de focaliser le rayonnement laser sur une zone réduite d'une part et de visualiser la zone de l'échantillon à analyser d'autre part. La figure II.5 présente un schéma simplifié du dispositif de spectroscopie micro-Raman. La fente d'entrée, placée après le filtre, est un diaphragme dont le diamètre peut aller de 1 à 200 μm . Elle permet de ne laisser passer qu'une partie du rayonnement diffusé par l'échantillon analysé. Le miroir sphérique de 800 mm de focale permet de réfléchir le rayonnement diffusé issu de la fente d'entrée vers le réseau dispersif permettant l'obtention de spectre. Dans ce dispositif plusieurs réseaux peuvent être utilisés. Chaque réseau est caractérisé par le nombre de traits qu'il contient (dans cette étude on a utilisé réseau de 600 traits), c'est un paramètre qui détermine la résolution spectrale des résultats obtenus et l'étendue du domaine spectral sondé durant l'acquisition de chaque spectre.

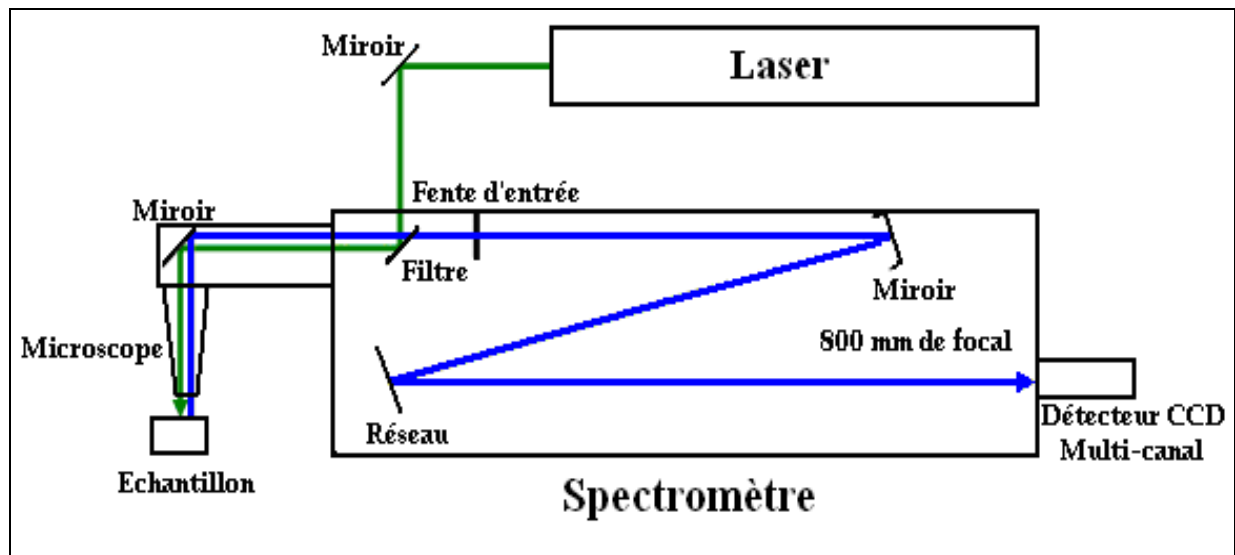


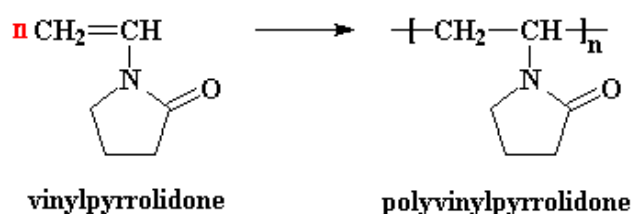
Figure II.5 : Schéma simplifié du dispositif de spectroscopie micro-Raman.

Dans ce travail on a utilisé la spectroscopie micro-RAMAN pour confirmer les phases et changements de phase. La longueur d'onde choisie dans ce travail est $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

Partie 2 : Système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

II.2.1 Élaboration d'hydroxycarbonate, dioxycarbonate et oxyde de lanthane

La méthode hydrothermale est la plus utilisée pour préparer LaOHCO_3 [5-8]. Dans notre travail, nous avons proposé une nouvelle méthode de chimie douce en présence de polyvinylpyrrolidone ou PVP. Le PVP appartient à la famille des polymères vinyliques. Il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère vinylpyrrolidone.



Cette méthode, analogue à celle utilisée pour les composés à base de cérium [9], consiste à dissoudre à température ambiante 2,24 g de nitrate de lanthane hexa hydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99,99%), 2,20 g d'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et 1,2 g de PVP dans 80 mL d'eau distillée.

Le mélange réactionnel subit une agitation mécanique pendant trente minutes, ensuite la solution est chauffée à 80°C pendant 6 h (le système utilisé est présenté dans la figure II.6). Le système de refroidissement à eau a été utilisé pour que les vapeurs soient condensées afin d'éviter la disparition de la solution aqueuse et ainsi maintenir son volume constant. Le chauffage à 80°C vient du fait que l'urée se décompose entre 80 et 100°C selon la réaction suivante :



Le PVP joue un rôle important dans la synthèse de LaOHCO_3 . Son adsorption diminue l'énergie de surface, permettant la précipitation rapide des cristaux LaOHCO_3 , et donc accélère la réaction.



Figure II.6: Montage réactionnel avec plaque chauffante et dispositif de refroidissement à eau.

Le chauffage aboutit à la formation d'un précipité blanc. Ce dernier est lavé trois fois avec l'eau distillée puis une fois à l'éthanol absolu. La pâte obtenue est séchée à l'étuve à 80°C durant 8 h ; la poudre obtenue est broyée à l'aide d'un mortier en agate. Le précurseur ainsi élaboré a été analysé par thermogravimétrie couplé à l'analyse thermique différentielle, puis traité thermiquement à différentes températures durant six heures (figure II.7).

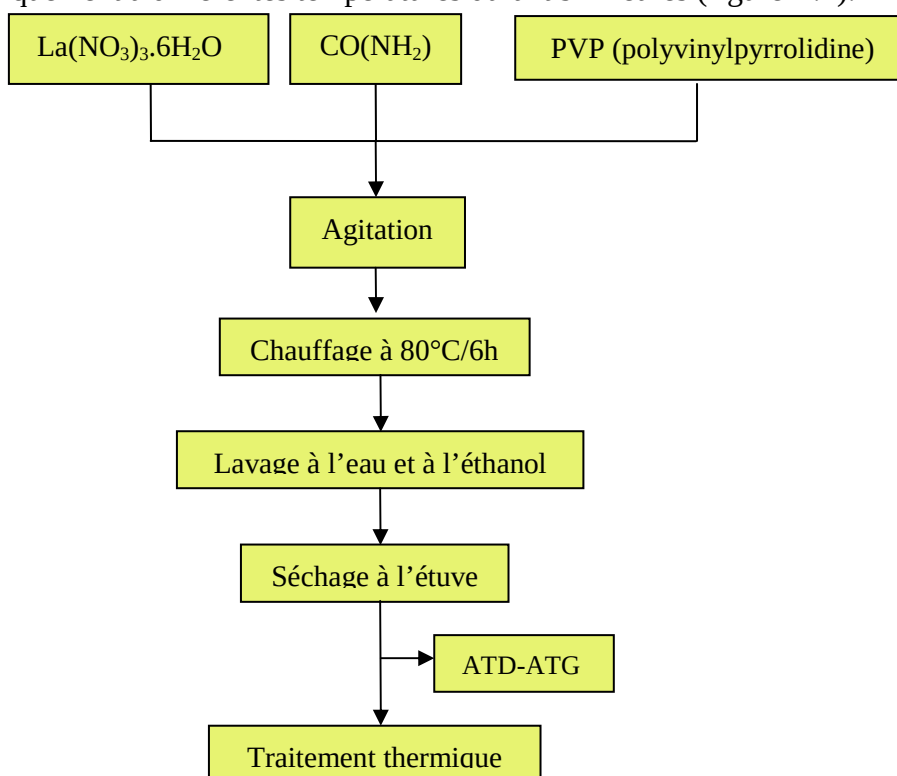


Figure II.7 : Organigramme de synthèse du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

II.2.2 Caractérisation des matériaux élaborés

II.2.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie

Afin d'identifier les pertes de masse liées au traitement thermique, nous avons suivi la décomposition du précurseur par thermogravimétrie couplée à l'analyse thermique différentielle. L'échantillon est analysé sous air dans un creuset en alumine selon la procédure suivante :

- Montée en température de 20°C jusqu'à 1 100°C avec une vitesse de 10°C/min.

Une mesure à "blanc" est effectuée dans les mêmes conditions et les résultats sont corrigés. La courbe obtenue d'ATD-TG de la poudre synthétisée est représentée dans la figure II.8. La masse de départ que nous avons utilisée est de 95,1 mg.

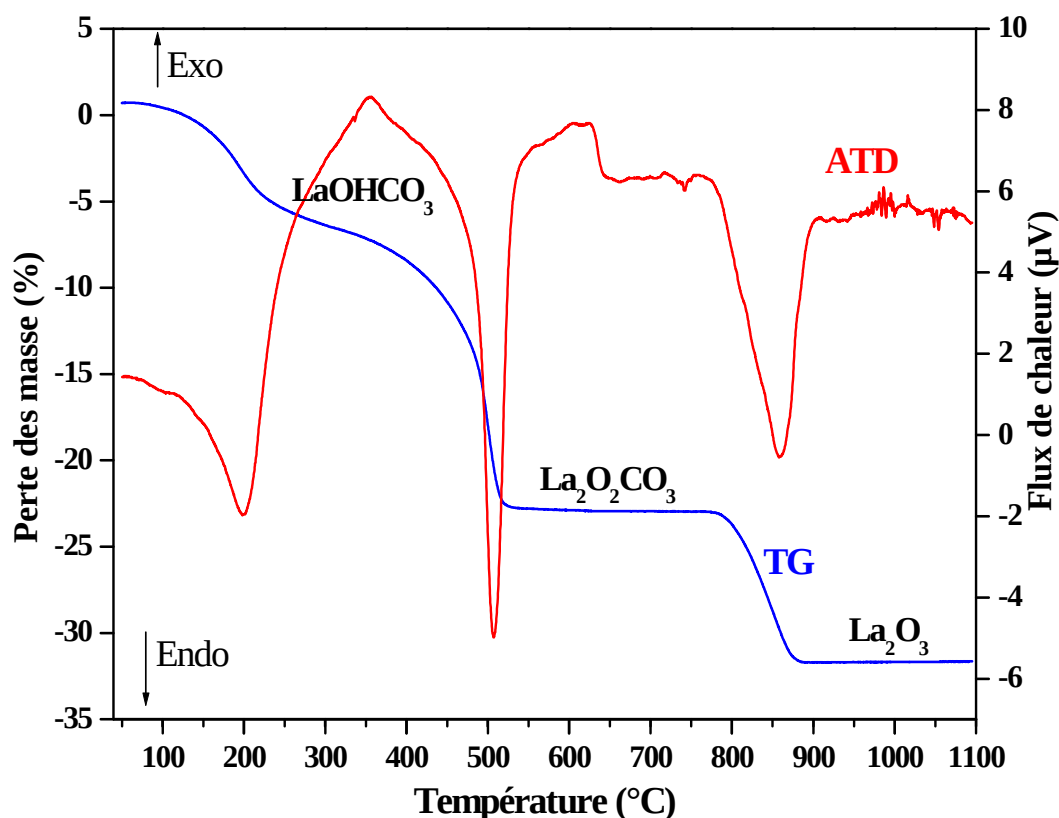
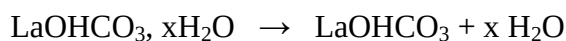


Figure II.8 : Courbe ATD-TG de la poudre synthétisée par la nouvelle méthode.

Le thermogramme montre que la décomposition du précurseur se fait en trois étapes, suivant une perte de masse de 32,26 % de la masse initiale :

- o La première, de 80°C à 250°C, correspond au départ de l'eau du réseau (eau libre). Un phénomène endothermique est associé à cette perte selon la réaction :

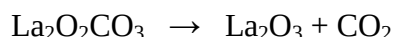


Le degré d'hydratation calculé de l'hydroxycarbonate de lanthane est $x=1$.

- o La deuxième, de 325°C à 525°C, correspond à un départ combiné de CO_2 et H_2O (eau liée). Cette transformation endothermique est représentée par l'équation :



- o La troisième, de 750°C à 875°C, correspond à une perte endothermique de CO_2 et à la formation de la phase d'oxyde, selon l'équation :



Il n'y a plus de perte de masse au delà de 925°C, ce qui correspond à l'obtention de l'oxyde de lanthane.

L'analyse thermique trouve ici son utilité pour caractériser les différents réactifs utilisés, ainsi que pour déterminer, entre autre, les températures de réaction au cours des synthèses.

Les températures de chacune de ces réactions sont relativement variables selon les auteurs [4,10]. Celles déterminées ici : 220°C pour la première perte de masse, 500°C pour la deuxième et 850°C pour la dernière, sont légèrement inférieures à celles citées dans la littérature [11]. On peut résumer la décomposition de la poudre selon le schéma de la figure II.9.

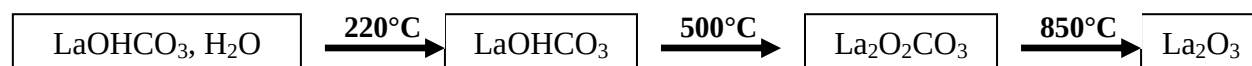


Figure II.9 : Décomposition de l'hydroxycarbonate de lanthane synthétisé par la nouvelle méthode.

II.2.2.2 Diffraction des rayons X

Les poudres synthétisées par la nouvelle méthode (en présence de PVP) sont traitées thermiquement à différentes températures allant de 200 à 750°C pendant 5 h, puis caractérisées par DRX.

La diffraction des rayons X du précurseur obtenu calciné à différentes températures a permis de suivre la décomposition de certaines phases et la formation d'autres. La figure II.10 rassemble les quatre diagrammes de diffraction des rayons X obtenus par traitement thermique du précurseur à différentes températures pendant cinq heures : a) calciné à 200°C, b) calciné à 500°C, c) calciné à 620°C et d) calciné à 750°C.

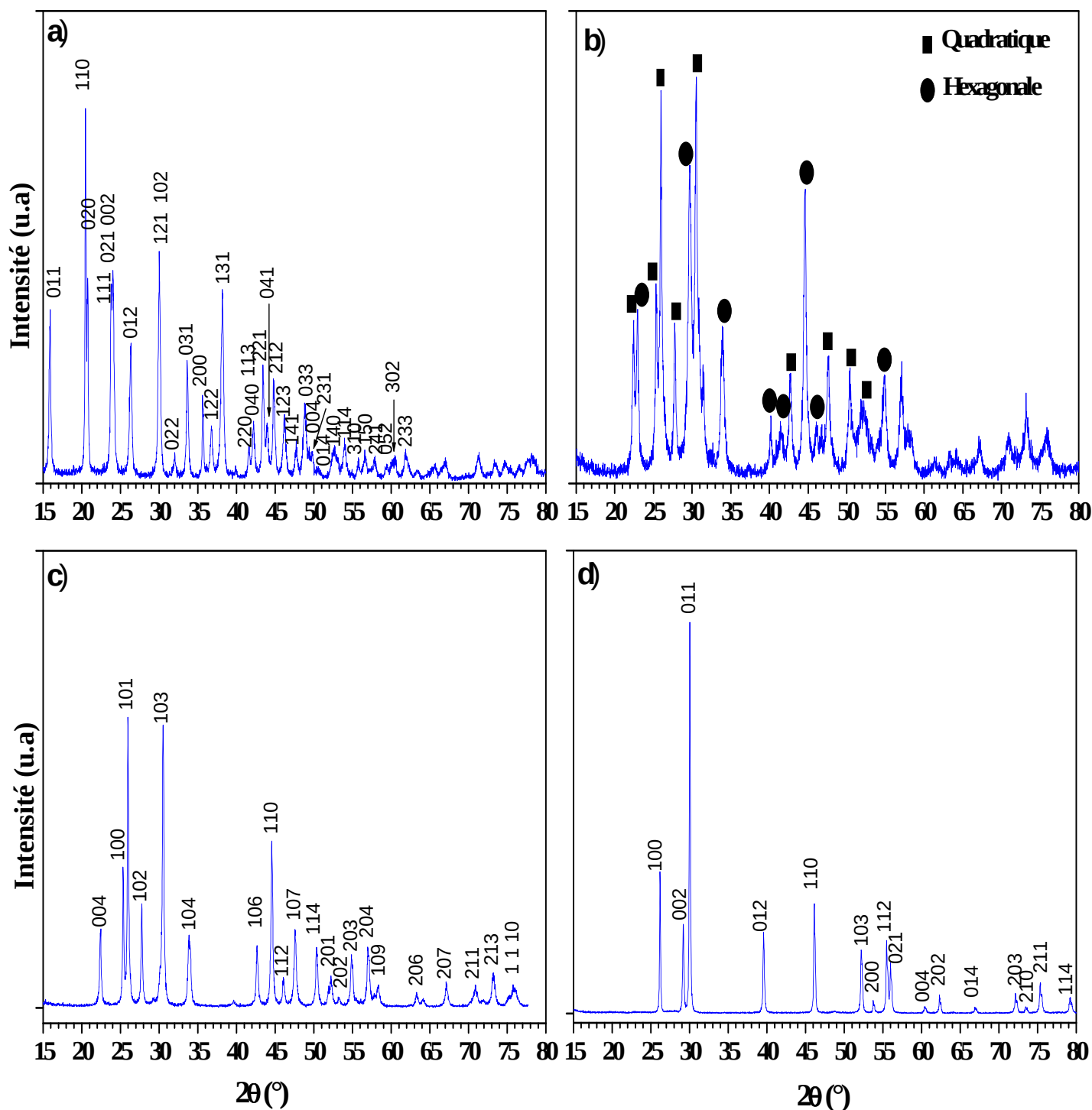


Figure II.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X :

- a) hydroxycarbonate de lanthane (LaOHCO_3) obtenu à 200°C : structure orthorhombique.
- b) dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) obtenu à 500°C : mélange de deux structures (hexagonale et quadratique).
- c) dioxycarbonate de lanthane obtenu à 620°C : structure hexagonale.
- d) oxyde de lanthane (La_2O_3) obtenu à 750°C : structure hexagonale.

L'identification des phases obtenues se fait en comparant les données expérimentales aux données de référence du fichier JCPDS. Le diagramme DRX de la poudre traitée à 200°C (figure II.10.a) est celui de la phase hydroxycarbonate de lanthane ; ce dernier cristallise avec une structure orthorhombique. Les raies sont indexées par référence au fichier standard JCPDS N° 49-0981. La figure II.10.b présente le diagramme DRX du mélange de deux variétés polymorphiques de dioxycarbonate de lanthane, l'une quadratique et l'autre hexagonale (à 500°C) : les raies sont indexées par référence aux fichiers standards JCPDS N° 84-1963 pour la structure hexagonale et N°25-0422 pour la structure quadratique. À 620°C (figure II.10.c) une seule structure de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (hexagonale) a été observée. Le dioxycarbonate de lanthane existe en fait sous trois variétés polymorphiques : monoclinique, quadratique et hexagonale [12-14].

Les paramètres cristallographiques des phases obtenues sont calculés à l'aide du logiciel PARAM [15], à partir des positions angulaires, et ont été comparés à ceux de la littérature. Le tableau II.1 regroupe les paramètres de maille calculés, ceux de la littérature, les systèmes cristallins et les groupes d'espaces des différentes phases obtenues.

Tableau II.1 : Paramètres de maille calculés par PARAM, paramètres de maille de la littérature, systèmes cristallins et groupes d'espaces des différentes phases obtenues.

Phases	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille calculés par PARAM (pm)	Paramètres de maille (Littérature) (pm)	Réf
Hydroxycarbonate LaOHCO_3 à 200°C	Orthorhombique	Pmcn	$a=504,2 \pm 0,7$	$a = 503,3$	[16]
			$b=857,4 \pm 0,9$	$b = 859,8$	
			$c=739,1 \pm 0,8$	$c = 740,1$	
Dioxy carbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à 500°C	Quadratique	I4/mmm	$a=405,9 \pm 0,4$	$a=406,3$	JCPDS 25- 0422
			$c=1\,349,9 \pm 0,6$	$c=1\,350,0$	
Dioxy carbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à 620°C	Hexagonale	$P6_3/\text{mmc}$	$a = 407,6 \pm 0,2$	$a = 407,5$	JCPDS 84- 1963
			$c = 1\,596,4 \pm 0,7$	$c = 1\,595,7$	
Oxyde La_2O_3 à 750°C	Hexagonale	P321	$a = 393,8 \pm 0,1$	$a = 393,7$	[17]
			$c = 612,7 \pm 0,0$	$c = 612,9$	

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser les phases présentées dans les échantillons analysés. Toutes les phases ont été identifiées. Les diagrammes DRX (figures II.10.a, II.10.c et II.10.d) montrent la présence unique des phases hydroxycarbonate, dioxy carbonate et oxyde de lanthane respectivement à 200, 620 et 750°C.

Les paramètres de maille calculés par le logiciel PARAM sont en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature.

II.2.2.3 Microscopie électronique à balayage

La Microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la morphologie et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains et des agglomérats. Le MEB est couplé à une analyse X (EDAX) qui permet en outre de vérifier la composition des échantillons. Les poudres des trois phases ont été répandues sur la face d'un adhésif de

carbone collé sur un support en aluminium. L'ensemble est placé dans un métalliseur, afin de déposer une fine couche d'or sur la poudre.

La figure II.11.a présente les clichés obtenus sur la poudre de l'hydroxycarbonate de lanthane. L'échantillon présente une morphologie homogène avec des cristaux en forme de sphéroïdes prolates ou « navettes », la taille moyenne des cristaux étant de 3 μm . A plus fort grossissement, on constate que ces navettes sont pour la plupart constituées de très fines aiguilles accolées, et qui se sont organisées en navettes. La longueur moyenne des aiguilles est de 3 μm , et leur diamètre est inférieur à une centaine de nanomètres. L'analyse ne montre pas de traces d'impuretés, et les analyses sont homogènes.

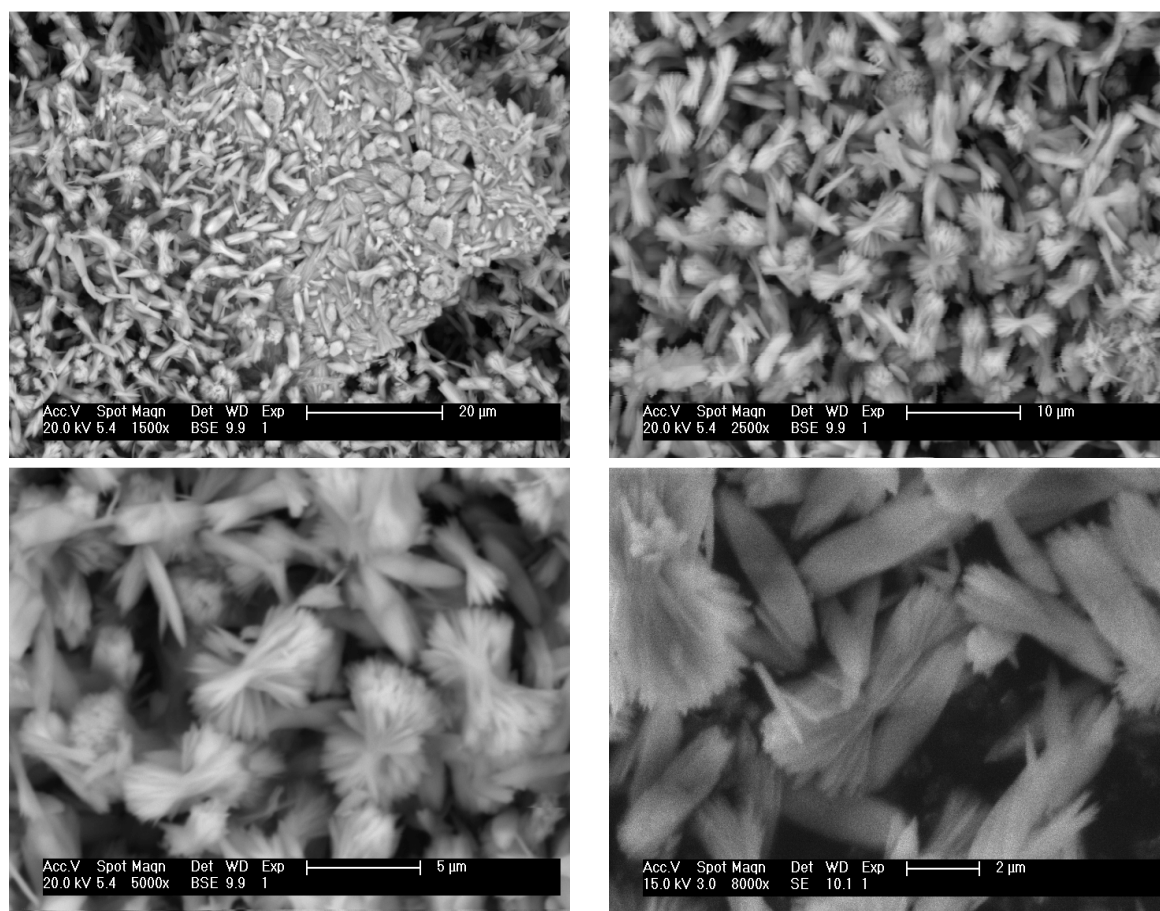


Figure II.11.a : Images MEB de la poudre de l'hydroxycarbonate de lanthane.

Pour le dioxycarbonate et l'oxyde de lanthane (figures II.11.b et II.11.c) les poudres ont au premier abord un aspect de grains cristallins, mais à fort grossissement on s'aperçoit qu'il s'agit d'agrégats d'une poudre très fine. Les agrégats sont de différentes tailles (de quelques dizaines à quelques centaines de microns), et la poudre fine présente une taille

inférieure à la centaine de nanomètres. Là encore, les analyses X sont homogènes et on ne trouve pas trace d'impuretés.

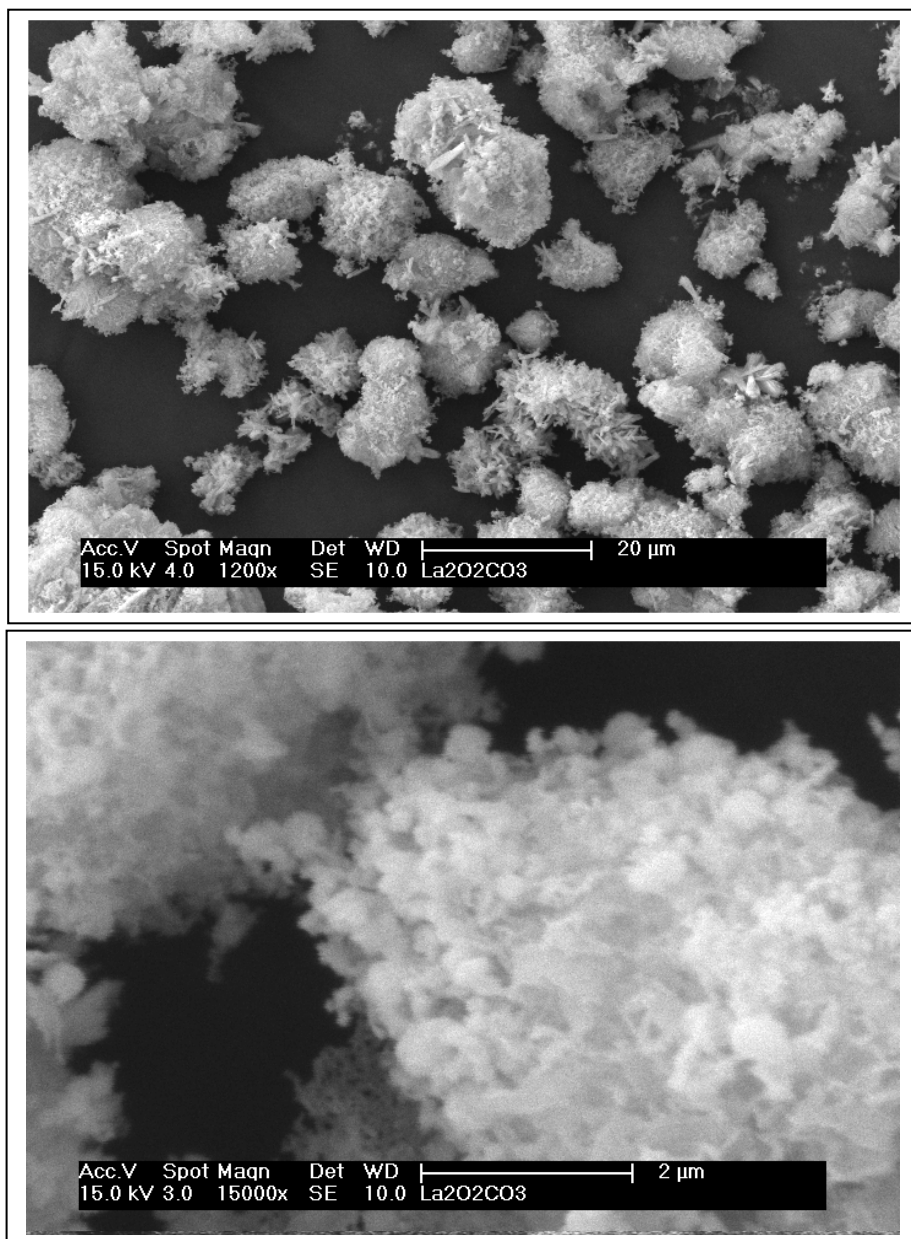


Figure II.11.b : Images MEB du dioxycarbonate de lanthane

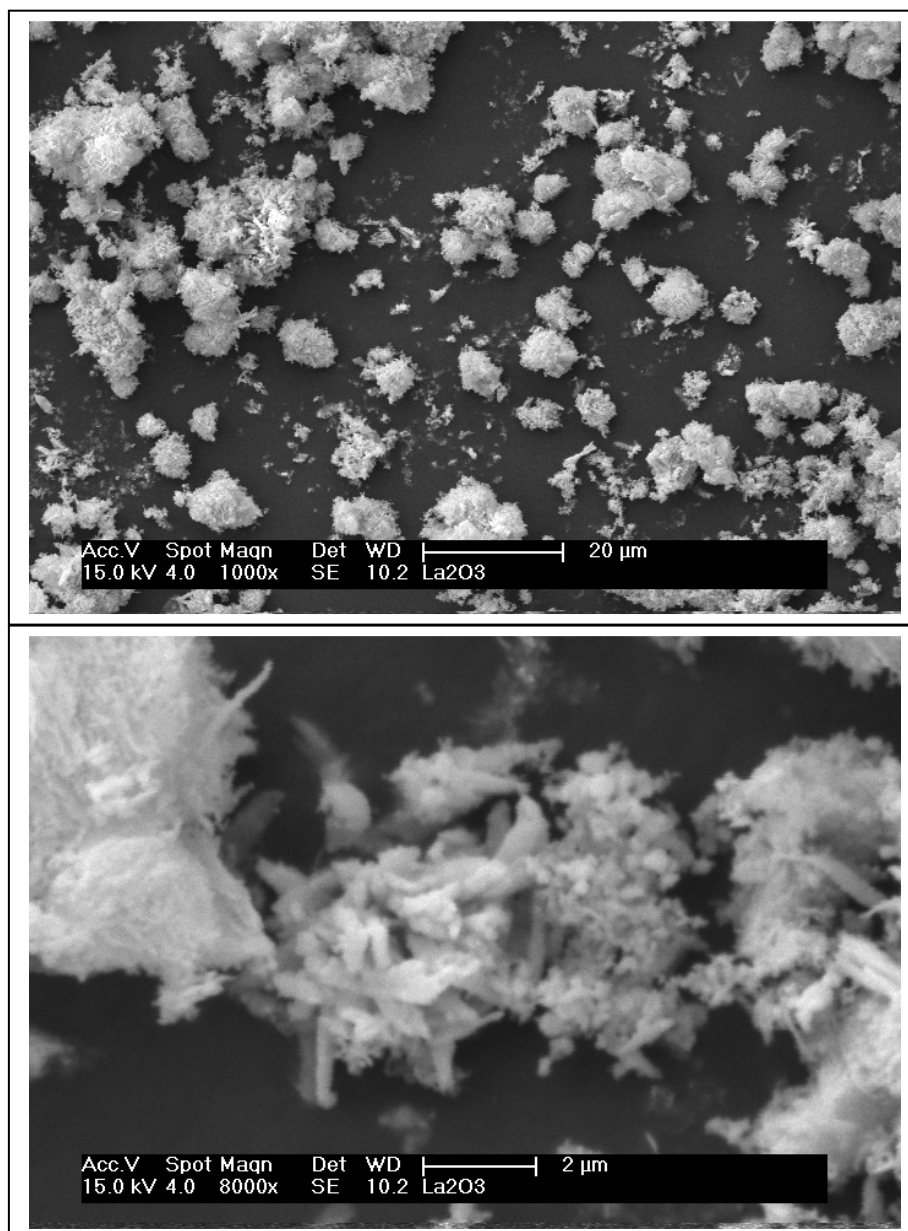


Figure II.11.c : Image MEB de l'oxyde de lanthane

Compte-tenu de l'appareil utilisé, l'analyse MEB ne nous renseigne pas sur la taille des grains nanométriques (problème de résolution). Afin de compléter nos observations, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET).

II.2.2.4 Microscopie électronique en transmission

Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées pour les trois phases obtenues :

LaOHCO₃

Les figures II.12.a (α et β) présentent les images de l'hydroxycarbonate de lanthane LaOHCO₃ obtenu. On observe que la poudre de LaOHCO₃ est constituée de cristaux sous forme de navettes, confirmant ainsi l'observation MEB. La taille moyenne des cristaux est de 2 μm avec un plus grand diamètre de 0,5 μm . Les diffractions électroniques sont réalisées sur les deux extrémités d'une navette (figure II.12.a γ et δ). Les figures de diffraction électronique associées indiquent que la zone étudiée est monocristalline.

On devine sur ces photos que les navettes sont en fait constituées de très petits grains, bien orientés, correspondant sans doute aux aiguilles observées en MEB. La diffraction étant de type monocristalline (absence d'anneaux de diffraction), il est clair que ces petits grains se sont parfaitement auto organisés en navettes.

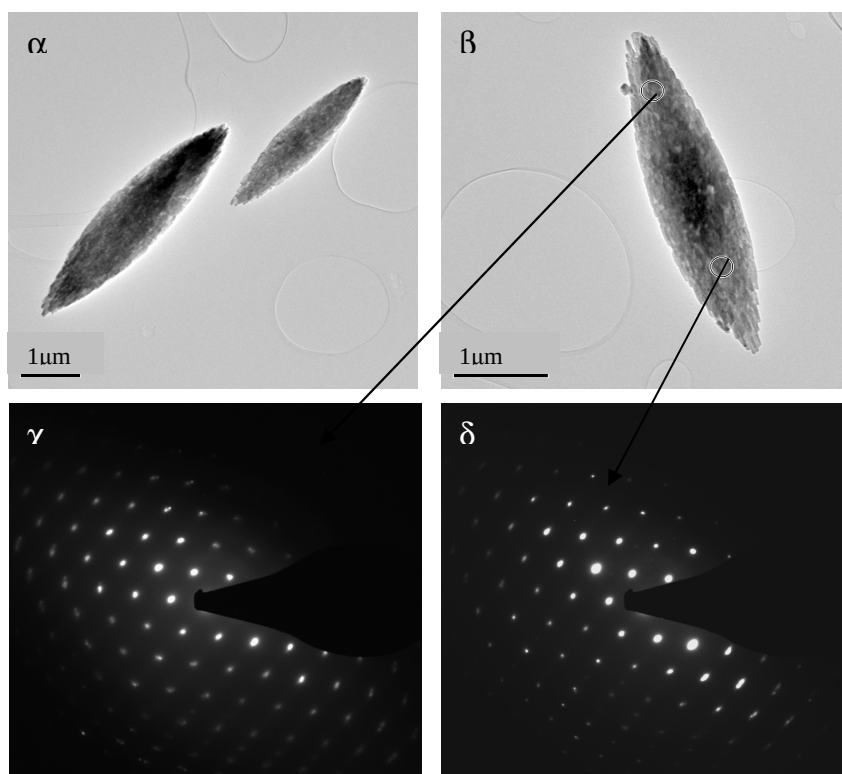


Figure II.12.a : Images MET et clichés de diffraction associé de l'hydroxycarbonate de lanthane.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

La poudre de dioxycarbonate de lanthane est une poudre homogène, elle est constituée d'amas de grains de forme régulière. La taille moyenne des grains est de 150 nm (figure II.12.b). Une diffraction électronique a été effectuée sur un grain (figure II.12.b), d'après le cliché de diffraction obtenu le grain est un monocristal.

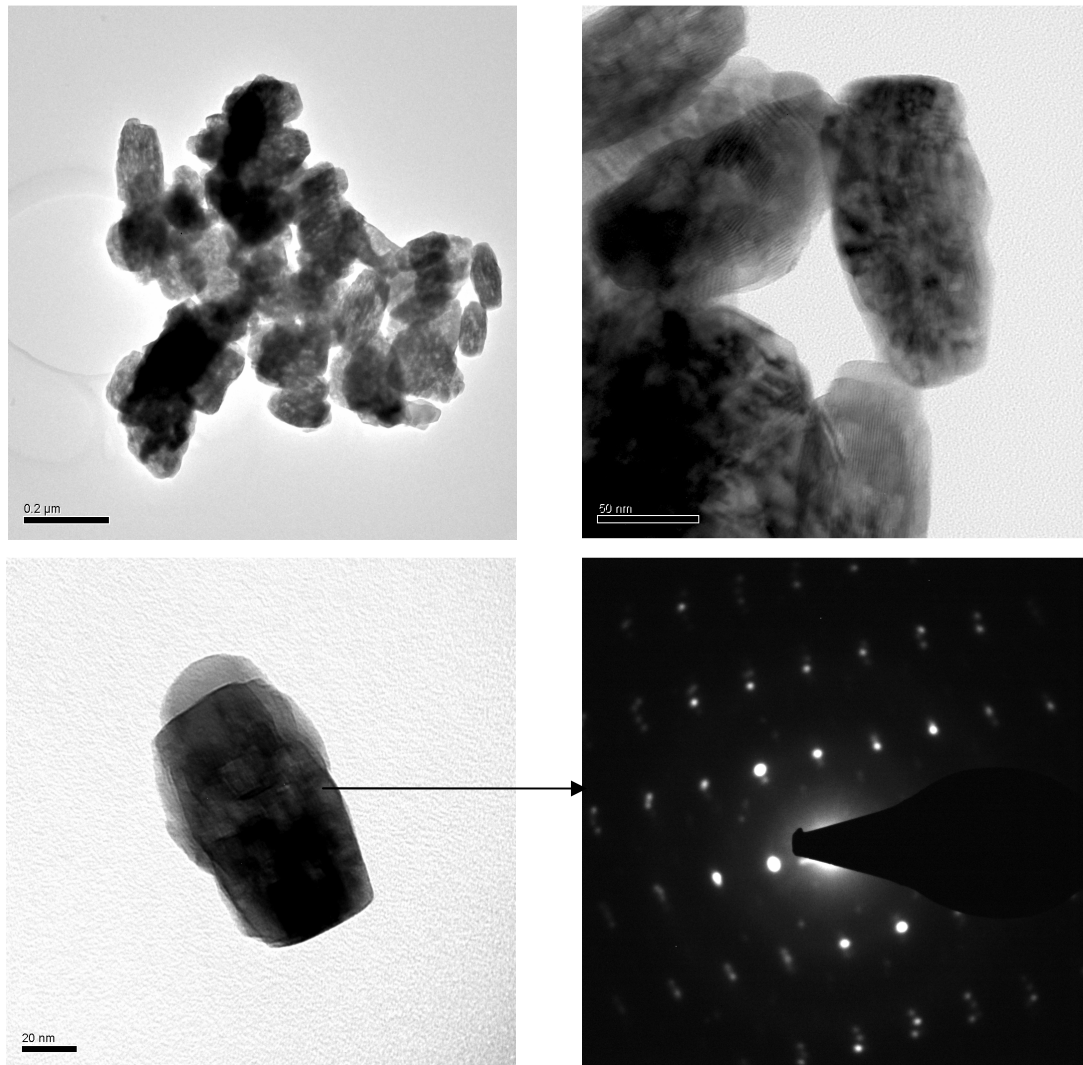


Figure II.12.b : Images MET de dioxycarbonate de lanthane.

La₂O₃

La figure II.12.c montre les images de microscopie électronique en transmission obtenues pour la poudre de l'oxyde de lanthane. On observe que cette poudre est constituée des grains de taille moyenne de 150 nm.

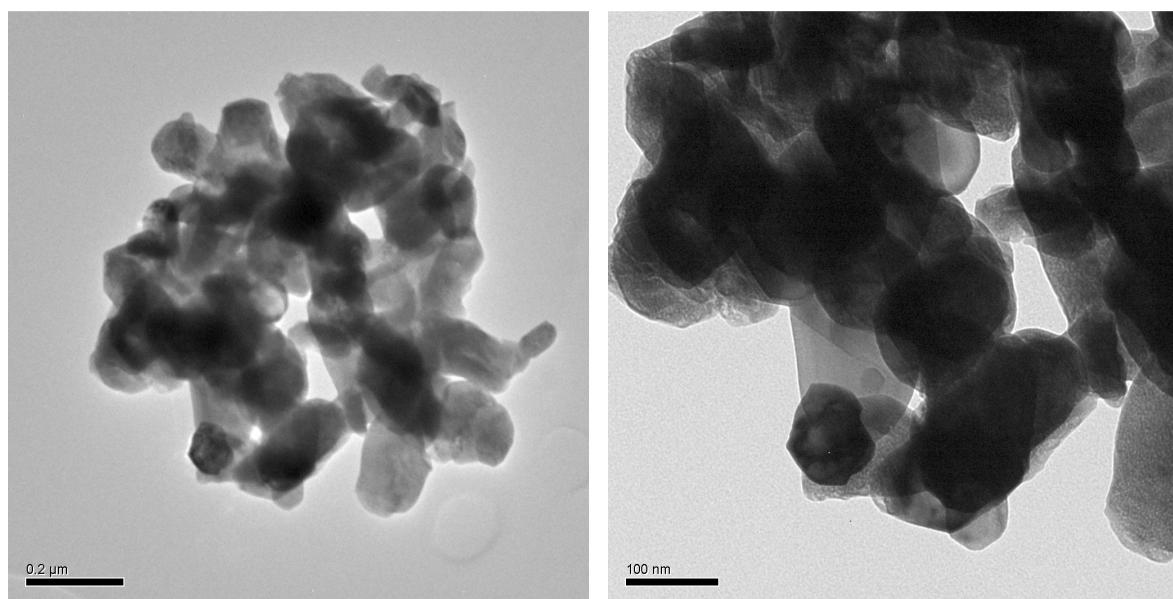


Figure II.12.c : Images MET de l'oxyde de lanthane.

II.2.2.5 Spectroscopie RAMAN

Les trois phases élaborées (hydroxycarbonate, dioxycarbonate et oxyde de lanthane) ont été caractérisées par spectroscopie RAMAN. Les modes RAMAN de LaOHCO₃ n'ont pas pu être observés, à cause d'une fluorescence très importante.

Les figures II.13.a et II.13.b présentent les spectres RAMAN du dioxycarbonate et de l'oxyde de lanthane respectivement. Les modes de vibration de chaque phase ont été identifiés en utilisant les résultats de Cornaglia *et al* [18]. Le spectre Raman de La₂O₂CO₃ présente deux bandes à 363 et 395 cm⁻¹ : ces bandes peuvent être attribuées aux modes fondamentaux de la liaison La-O. On note également la présence de cinq bandes dans la région 500 – 1 500 cm⁻¹, correspondant aux modes de vibration du groupe CO₃²⁻. Le spectre RAMAN de La₂O₃

présente une bande à 406 cm^{-1} qui caractérise le mode La-O. Le tableau II.2 regroupe les données expérimentales, en les comparant à celles de la littérature.

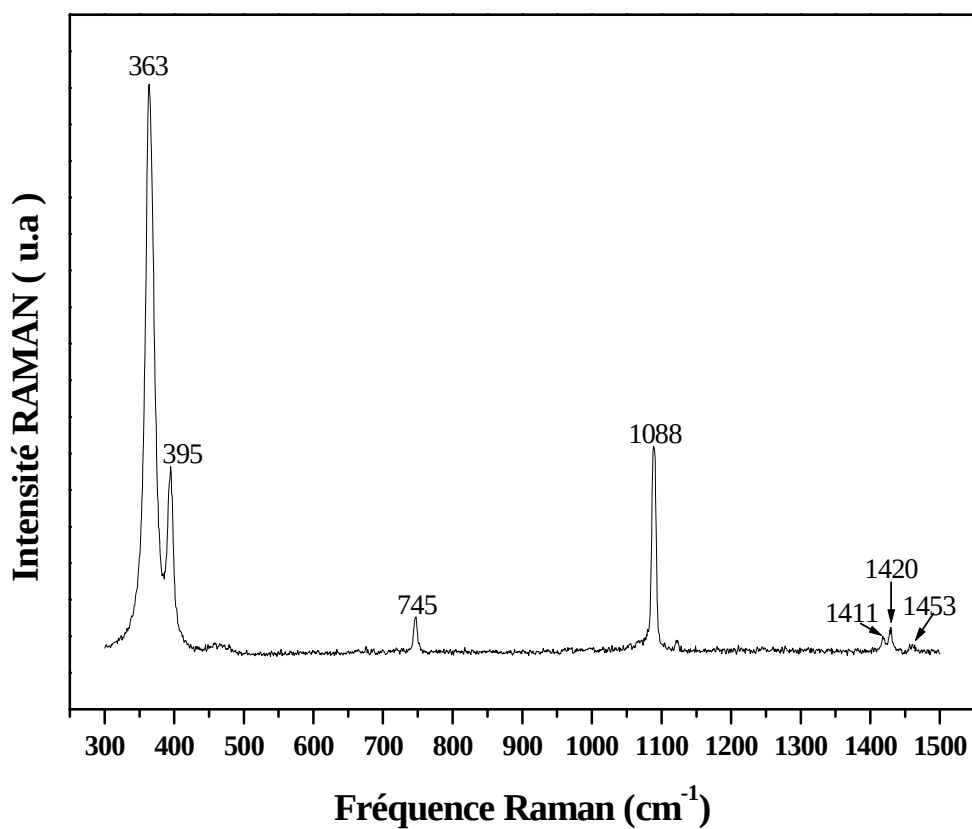


Figure II.13.a : Spectre Raman de dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

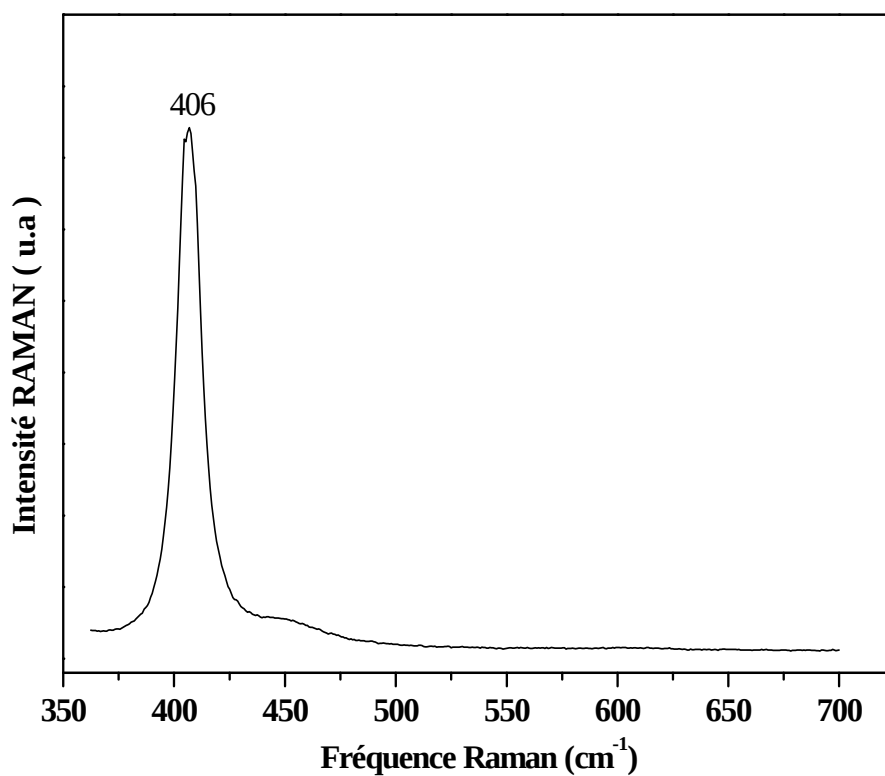


Figure II.13.b : Spectre Raman de l'oxyde de lanthane (La₂O₃).

Tableau II.2 : Comparaison des modes RAMAN expérimentales et celles de la littérature de l'oxyde et dioxycarbonate de lanthane (en cm⁻¹).

La ₂ O ₂ CO ₃	Bandes	La-O	La-O	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
	Notre travail	363	395	745	1088	1411	1420	1453
	Cornaglia <i>et all</i> [18]	358	384	747	1086	1408	1415	1450
La ₂ O ₃	Notre travail	406						
	Cornaglia <i>et all</i> [18]	400						

Partie 3 : Système $\text{CeO}_2\text{--H}_2\text{O--CO}_2$

II.3.1 Elaboration du mono-oxycarbonate et du dioxyde de cérium

Les composés à base de cérium ont été élaborés en utilisant les précurseurs précédents, en remplaçant le nitrate de lanthane par le nitrate de cérium (nitrate de cérium hexa-hydraté, urée et PVP). Dans cette partie deux voies de synthèses ont été réalisées :

Voie A (élaboration de mono-oxycarbonate de cérium) :

Dans un premier temps on a mélangé 1,5g de nitrate de cérium hexa-hydraté, 1,2g d'urée et 0,6g de PVP (polyvinylpyrrolidone), le mélange est dissous dans 80 mL d'eau. Le pH initial est de 3,2. La solution obtenue a été agitée 30 min jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Dans un deuxième temps la solution a été chauffée à 80°C pendant six heures, en utilisant le système de la partie précédente (figure II.1). Le précipité obtenu est lavé trois fois avec de l'eau distillée et une fois avec l'éthanol absolu. Il est séché à l'étuve à 80°C durant 6 h. La poudre obtenue est ensuite broyée et analysée par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie. La pâte est ensuite calcinée à différentes températures pendant six heures puis caractérisée par diffraction des rayons X.

Voie B (élaboration de dioxyde de cérium à température ambiante):

Pour cette deuxième voie on a utilisé la solution initiale (pH=3,2) préparée dans la voie précédente, mais le chauffage a été supprimé et une solution de NH_4OH a été ajoutée. La solution initiale est agitée en permanence, en ajoutant progressivement la solution de NH_4OH , la couleur de la solution devient blanche (juste après l'ajout de NH_4OH). Après trois heures d'agitation, la couleur devient mauve, puis évolue progressivement vers le jaune. Le pH final de la solution est de 8,5. La température de la solution a été contrôlée, elle est restée constante durant l'expérience (température ambiante 25°C). Le précipité obtenu est lavé trois fois à l'eau distillée et une fois à l'éthanol absolu, puis séché à l'air. La poudre obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X. L'organigramme de la figure II.14 résume les deux voies de synthèse.

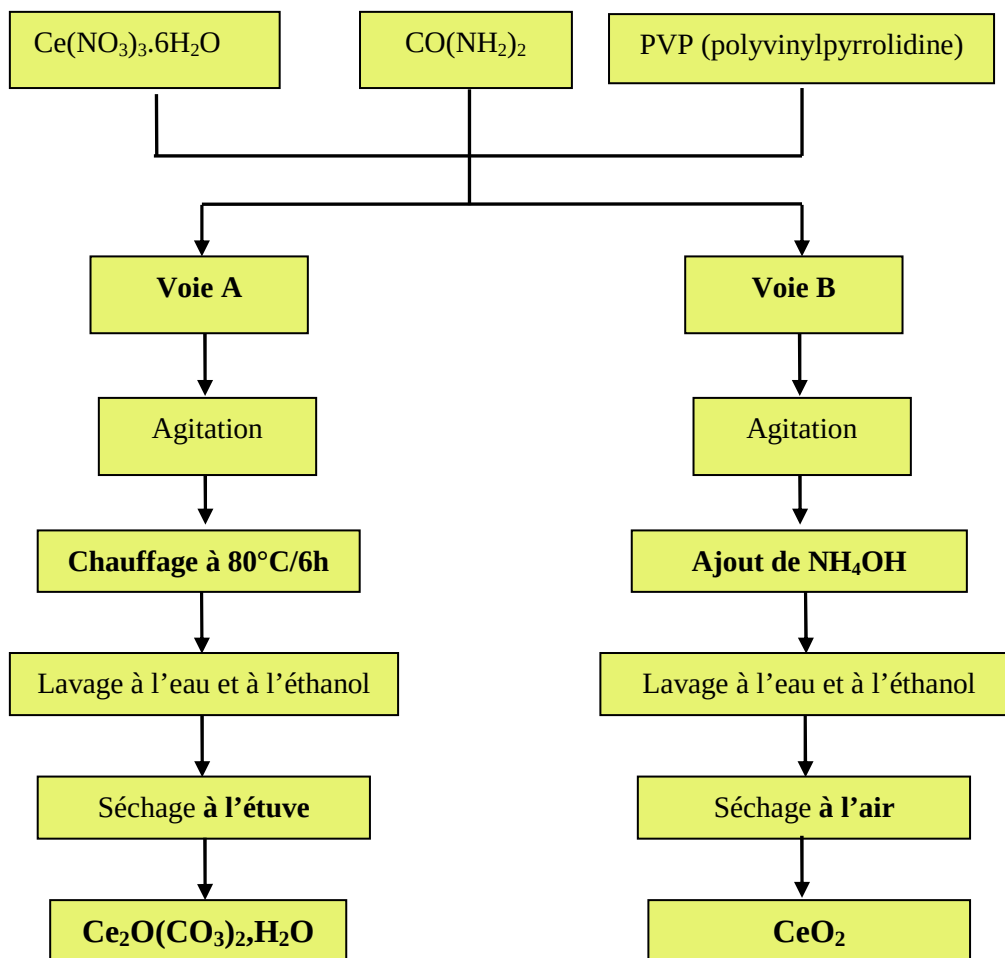


Figure II.14 : Organigramme de synthèse des composés à base de cérium.

II.3.2 Caractérisations

II.3.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie

La poudre synthétisée par la voie A, a été analysée par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie. Les analyses sont réalisées dans les conditions expérimentales suivantes :

- sous air
- dans un intervalle de température de 25 à 1 200°C.
- deux analyses avec deux vitesses de montées différentes 5°C/min et 15°C/min.

La figure II.15.a montre les courbes obtenues, avec une vitesse de 15°C /min sous air. D'après le thermogramme obtenu, la décomposition se fait en une seule étape. On a un départ

simultané d'une molécule d'eau et de deux molécules de CO₂. La courbe ATD présente un pic endothermique, ce dernier est dû à la déshydratation et à la décarbonatation qui se font en même temps. La réaction de décomposition est la suivante :

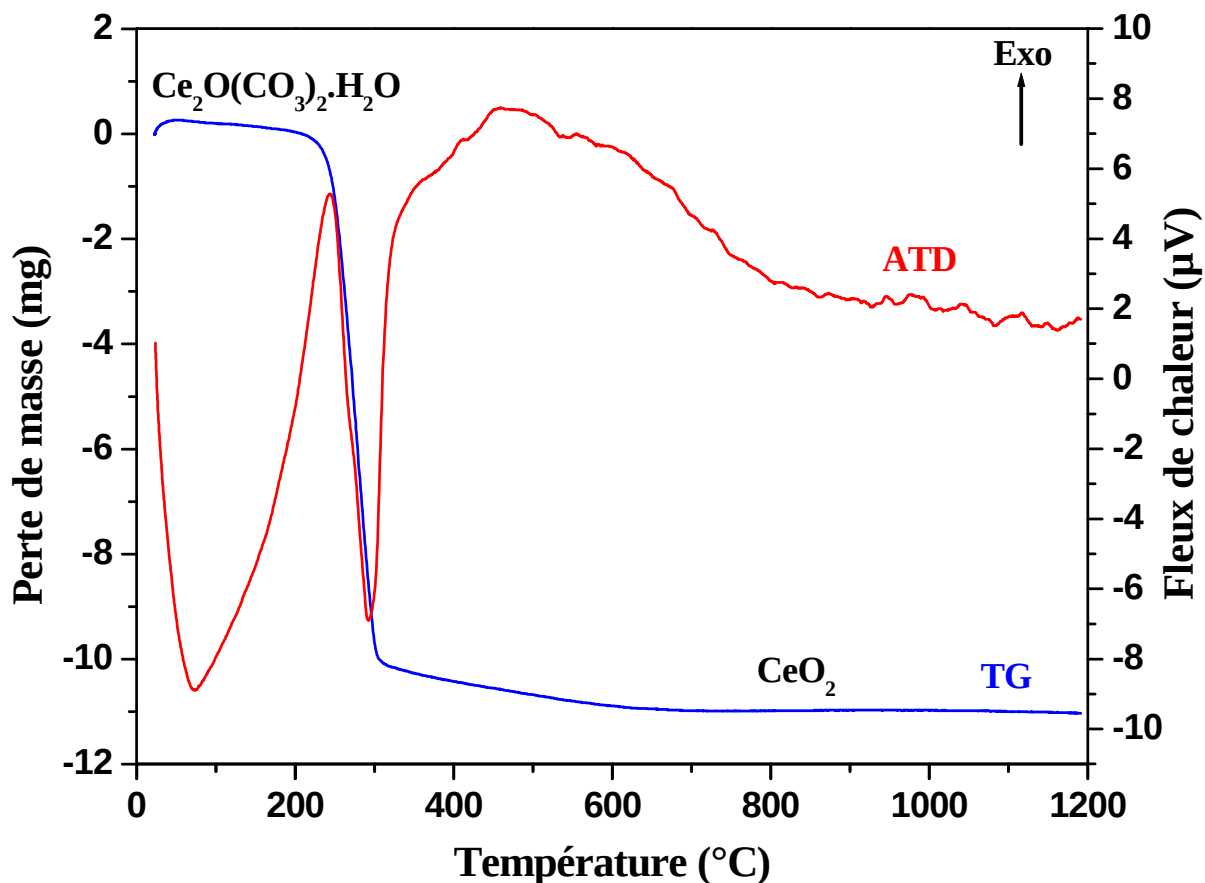
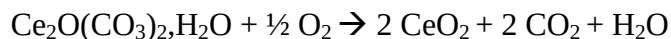


Figure II.15.a : Courbe ATD-TG de la poudre synthétisée par la voie A (15°C/min).

Dans le cas d'une montée avec une vitesse de 5°C/min on observe que la décomposition se fait en deux étapes (figure II.15.b). La masse initiale est de 106,8 mg. Le thermogramme obtenu donne une perte de masse totale de 22,55 mg. Cette dernière est le résultat de trois réactions : la déshydratation, la décarbonatation et l'oxydation de Ce₂O₃ en CeO₂. La courbe ATD présente un pic endothermique large, directement lié à la déshydratation et à la décarbonatation simultanées.

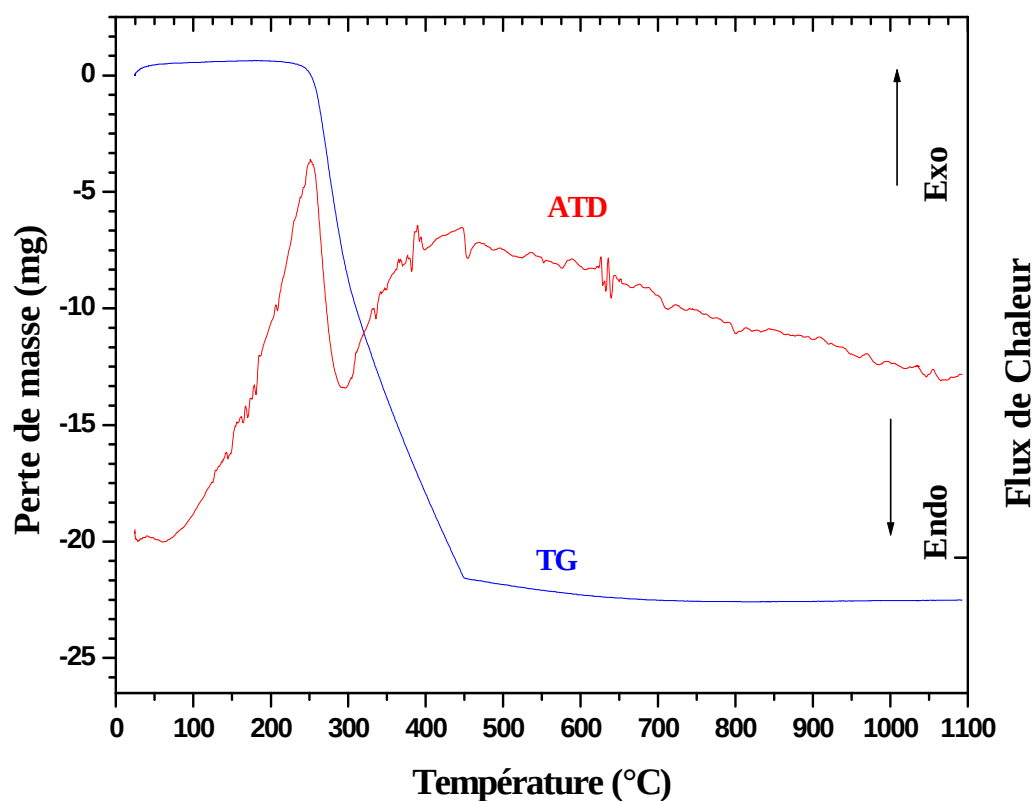


Figure II.15.b : Courbe ATD-TG de la poudre synthétisée par la voie A (5°C/min).

II.3.2.2 Diffraction des rayons X

La poudre synthétisée à 80°C par la voie A, a été analysée par la diffraction des rayons X après séchage à l'étuve à 80°C et sans aucune calcination. La figure II.16.a présente le diagramme obtenu. La phase obtenue est bien la phase pure de monoxycarbonate de cérium hydraté ($\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en comparant avec le fichier standard JCPDS N° 44-0617. Remarquons à ce stade que cette phase pourrait être désignée comme étant de l'hydroxycarbonate de cérium $\text{Ce}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ou CeOHCO_3 de formule chimique identique.

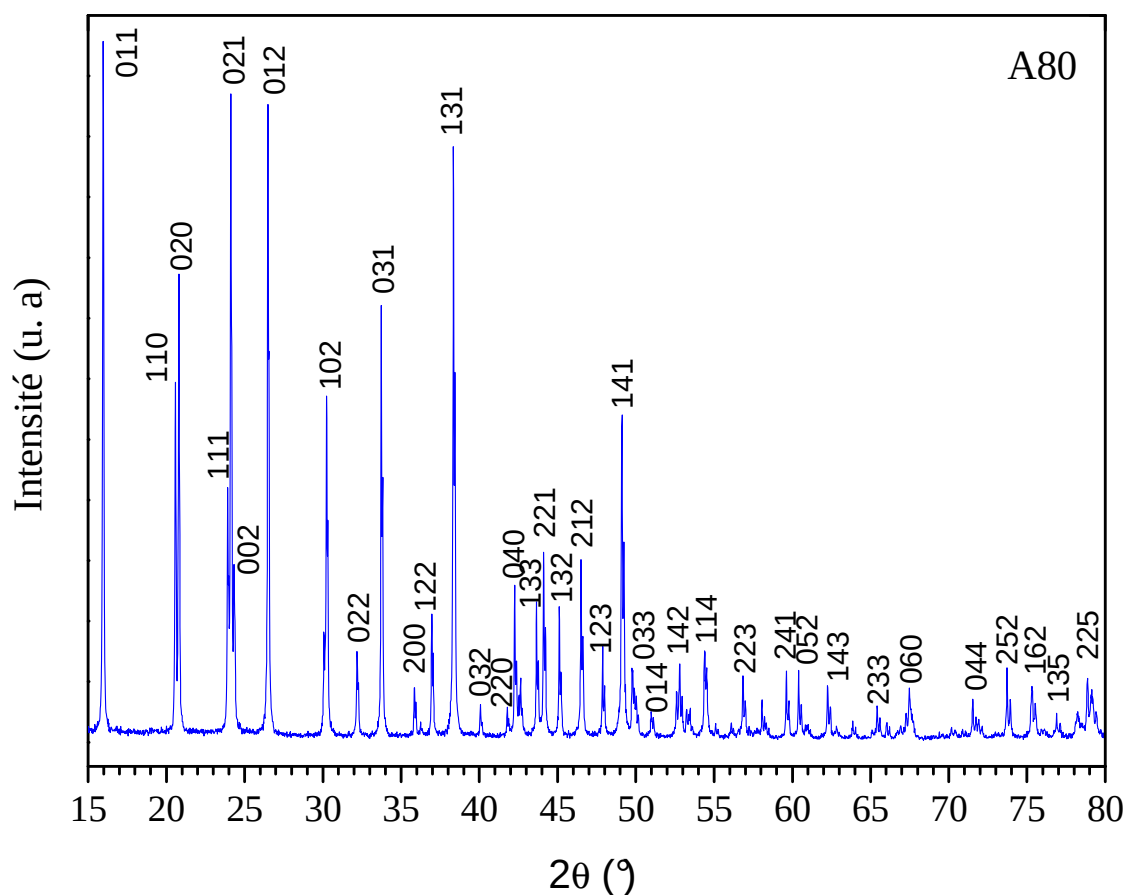


Figure II.16.a: Diagramme de diffraction des rayons X du monoxycarbonate de cérium $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou hydroxycarbonate CeOHCO_3)

Les paramètres de maille de la phase CeOHCO_3 ou $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été affinés par le programme d'affinement PARAM. Les paramètres affinés et ceux de fichier JCPDS N° 44-0617 sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : paramètres de maille calculés par le logiciel PARAM de la phase $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ceux du fichier JCPDS 44-0617.

Paramètres de maille (JCPDS 44-0617)	Paramètres de maille calculés par (PARAM)
$a = 501,9 \text{ pm}$	$a = 501,2 \pm 0,4 \text{ pm}$
$b = 856,7 \text{ pm}$	$b = 855,6 \pm 0,4 \text{ pm}$
$c = 733,2 \text{ pm}$	$c = 732,2 \pm 3,7 \text{ pm}$
$V = 315,3 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$	$V = (314,1 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ pm}^3$

La figure II.16.b rassemble les quatre diagrammes de diffraction des rayons X de poudre synthétisée par voie A sans calcination (A80), puis calciné à 160°C (A160), à 180°C (A180) et à 200°C (A200). Le diagramme de diffraction (A80) présente la phase pure de monoxycarbonate de cérium. Le diagramme (A160) enregistré sur la poudre calcinée à 160°C est le même que celui de (A80), la phase pure de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour la poudre calcinée à 180°C, l'apparition d'un pic supplémentaire est observée à $2\theta = 28,50^\circ$. Ce pic est dû à la décomposition partielle de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CeO_2 (diagramme (A180)). La poudre calcinée à 200°C a été analysée (diagramme (A200)), en comparant avec le fichier JCPDS 34-0394 : seules les raies de la cérine sont observées du fait de décomposition totale directe de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CeO_2 .

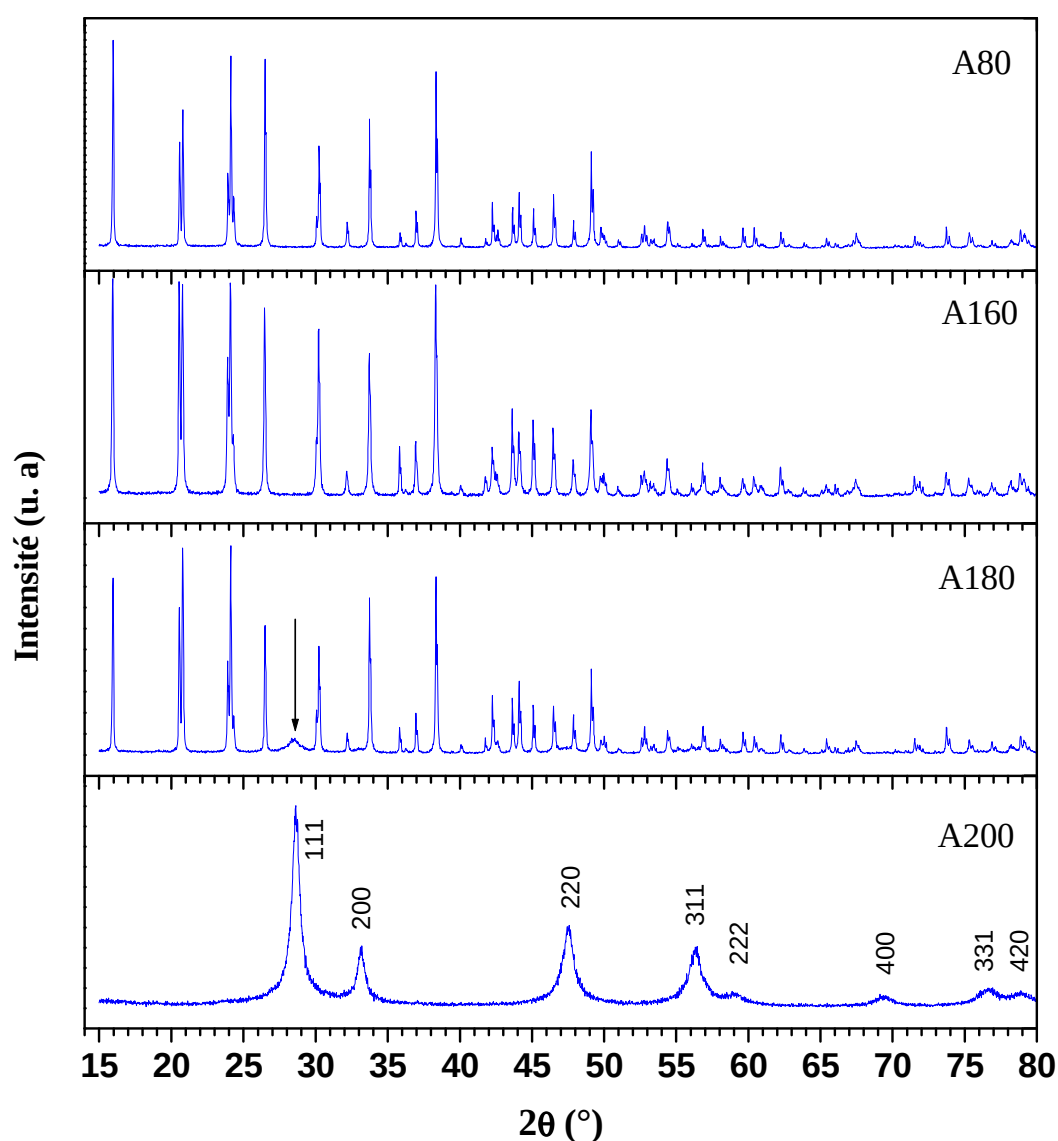


Figure II.16.b : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxycarbonate $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ non traité (A80) et traité 6h à différentes températures : 160°C (A160), 180°C (A180) et à 200°C (A200)

La poudre obtenue par la voie B, après séchage à l'air, a été analysée par diffraction des rayons X. Le diagramme est représenté dans la figure II.16.c (B25). Après identification en comparant avec le fichier JCPDS N° 34-0394, la phase obtenue est le dioxyde de cérium (CeO_2). Ce dernier a été obtenu à température ambiante (25°C) pour la première fois.

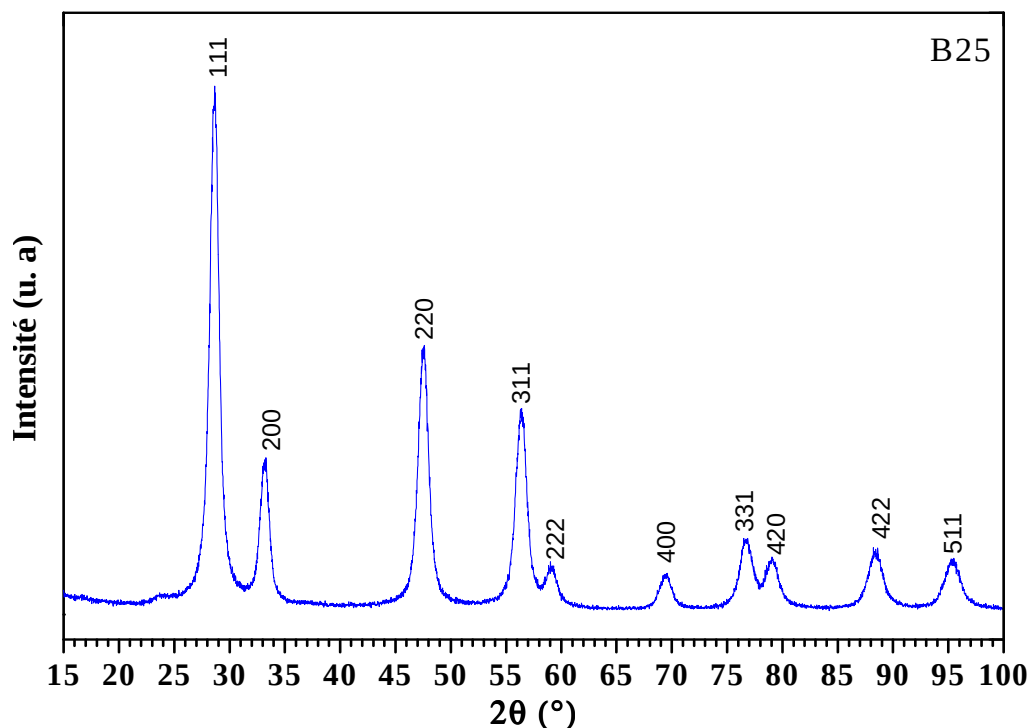


Figure II.16.c : Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de cérium synthétisé par une nouvelle méthode à température ambiante.

Les paramètres de maille du dioxyde de cérium (CeO_2) élaboré par deux voies ont été affinés par le programme d'affinement PARAM. Les paramètres affinés et ceux du fichier JCPDS N° 34-0394 sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Les paramètres de maille de CeO_2 élaboré par deux voies, calculés par PARAM et ceux de fichier JCPDS N° 34-0394.

Paramètres de maille (PARAM)		Paramètres de maille (JCPDS 34-0394)	Réf [19]
Voie A	Voie B		
$a = 541,0 \pm 0,8 \text{ pm}$	$a = 540,9 \pm 0,8 \text{ pm}$	$a = 541,1 \text{ pm}$	$a = 540,9 \text{ pm}$
$V = (158,34 \pm 0,08) 10^8 \text{ pm}^3$	$V = (158,25 \pm 0,09) 10^8 \text{ pm}^3$	$V = 158,46 10^8 \text{ pm}^3$	

Une autre information issue des diagrammes DRX est la taille moyenne des cristallites. En appliquant la relation de Scherrer [20-22] nous avons évalué les tailles moyennes de cristallites:

$$D = \frac{K_f \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec :

D : Taille moyenne des cristallites,

K_f : Facteur de forme, $K_f = 0,9$

$\beta = (\beta_m^2 - \beta_s^2)$: élargissement du pic dû à l'effet de taille et déterminé par rapport à un standard

β_m : largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon

β_s : largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard

θ : Angle de Bragg,

λ : Longueur d'onde du rayonnement RX.

Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel WinPLOTR. Les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) relatives à chaque raie sont déterminées.

Pour le dioxyde de cérium obtenu à température ambiante, la taille des cristallites calculée est de $4,5 \pm 0,5$ nm, et celle de CeO_2 obtenu par décomposition à 200°C est de $4,7 \pm 0,5$ nm.

II.3.2.3 Microscopie électronique à balayage

Une étude par microscopie électronique à balayage, a été réalisée pour toutes les poudres élaborées par les deux voies A et B.

La figure II.17.a présente les images MEB de la phase mono-oxycarbonate de cérium hydraté. La poudre est constituée de cristaux de morphologie homogène en forme de sphéroïdes prolates ou navettes. Les navettes ont des longueurs variant de 9 à 20 μm pour des largeurs allant de 2 à 5 μm .

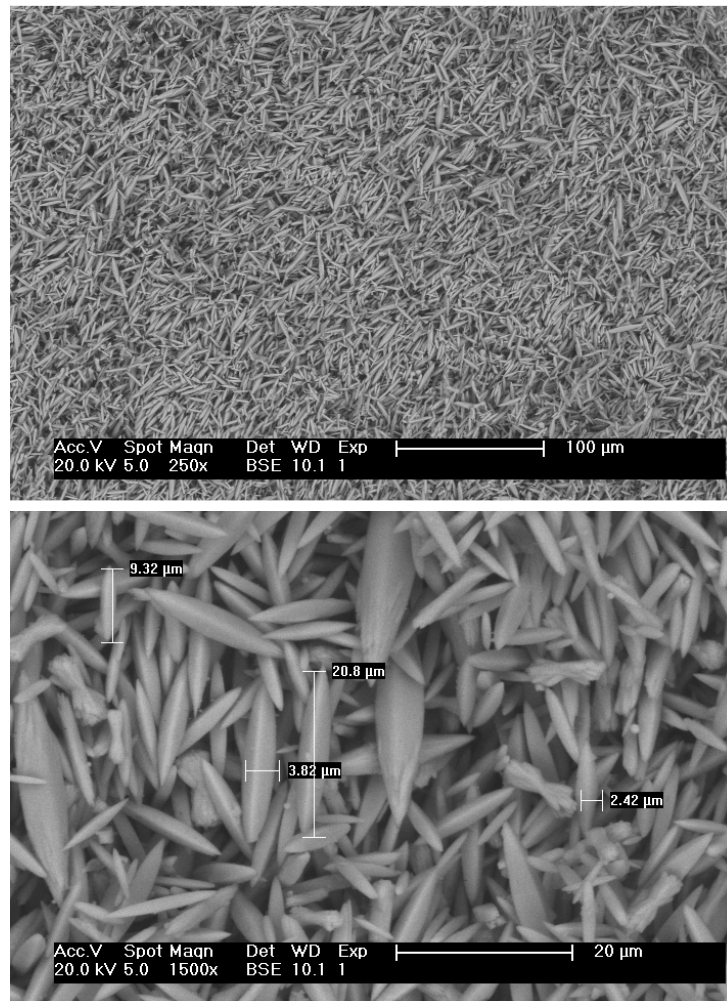


Figure II.17.a : Images MEB de la poudre de mono-oxycarbonate de cérium hydraté ($\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$)

Le dioxyde de cérium obtenu par les deux voies A et B, a été caractérisé par microscopie électronique à balayage. La Figure II.17.b.(α) présente l'image de la cérine obtenue par décomposition thermique à 200°C de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. Des cristaux en forme de bâtonnets de longueur variant de 3 à 5 μm ont été observés. Pour la cérine obtenue à température ambiante par la voie B (Figure II.17.b.(β)), la morphologie est différente. Des amas sont observés.

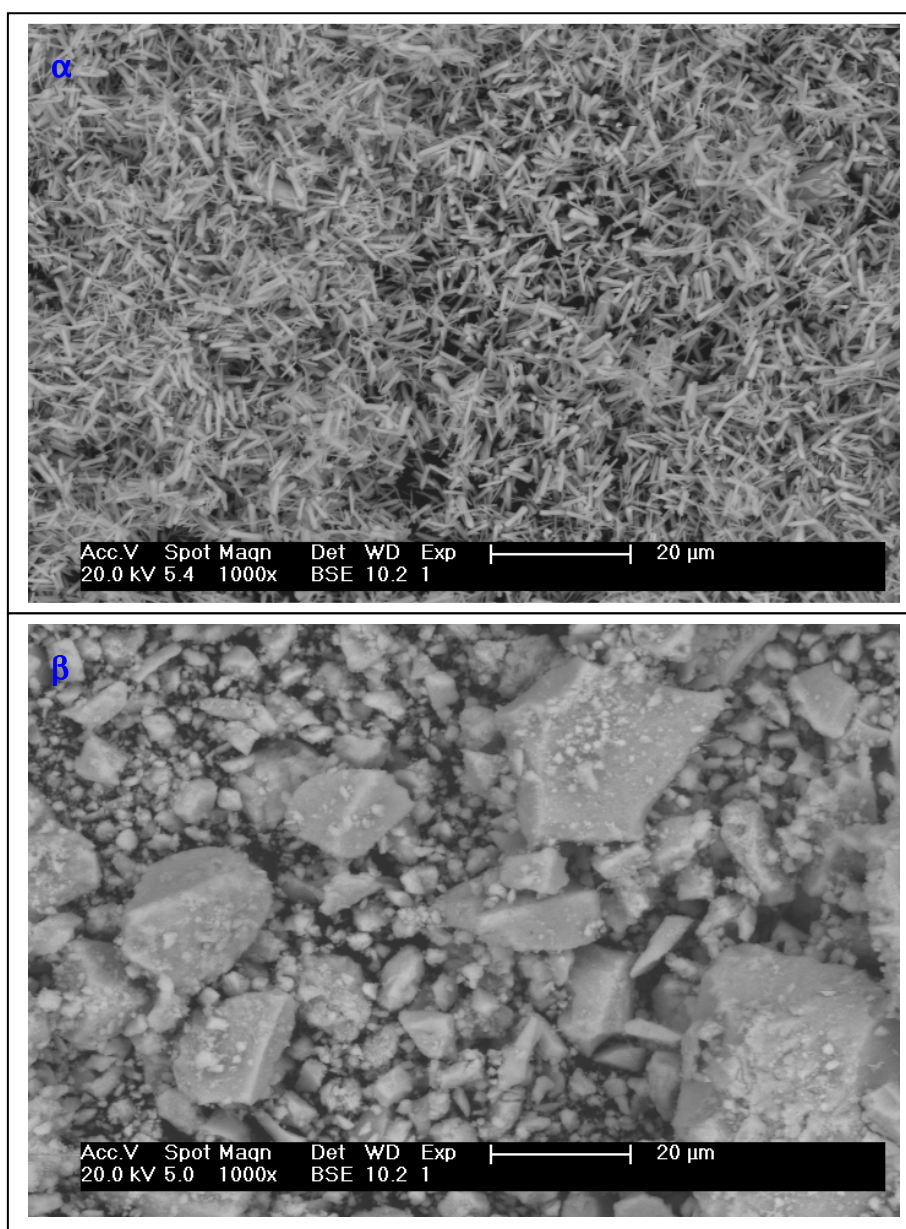


Figure II.17.b : Images MEB de la poudre de dioxyde de cérium (CeO_2) : α) synthétisée par la décomposition thermique de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, H_2O à 200°C , β) élaborée à température ambiante par la voie B.

II.3.2.4 Microscopie électronique en transmission

L'observation du dioxyde de cérium et du mono-oxycarbonate de cérium hydraté par microscopie électronique à balayage, ne nous donne pas d'information sur la taille réelle des grains. Nous ne pouvons pas savoir si les formes obtenues sont des monocristaux de taille micrométrique ou des polycristaux constitués de grains nanométriques. Pour répondre à cette question nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission qui permet de donner des informations à l'échelle nanométrique.

La figure II.17.a (α) présente l'image MET de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. Nous observons comme au MEB des cristaux de forme navette de longueur variant de 9 à 13 μm et de largeur variant de 2 à 3 μm . Les clichés de diffraction pris sur les deux extrémités de la navette montrent que la navette est monocristalline et de taille micrométrique.

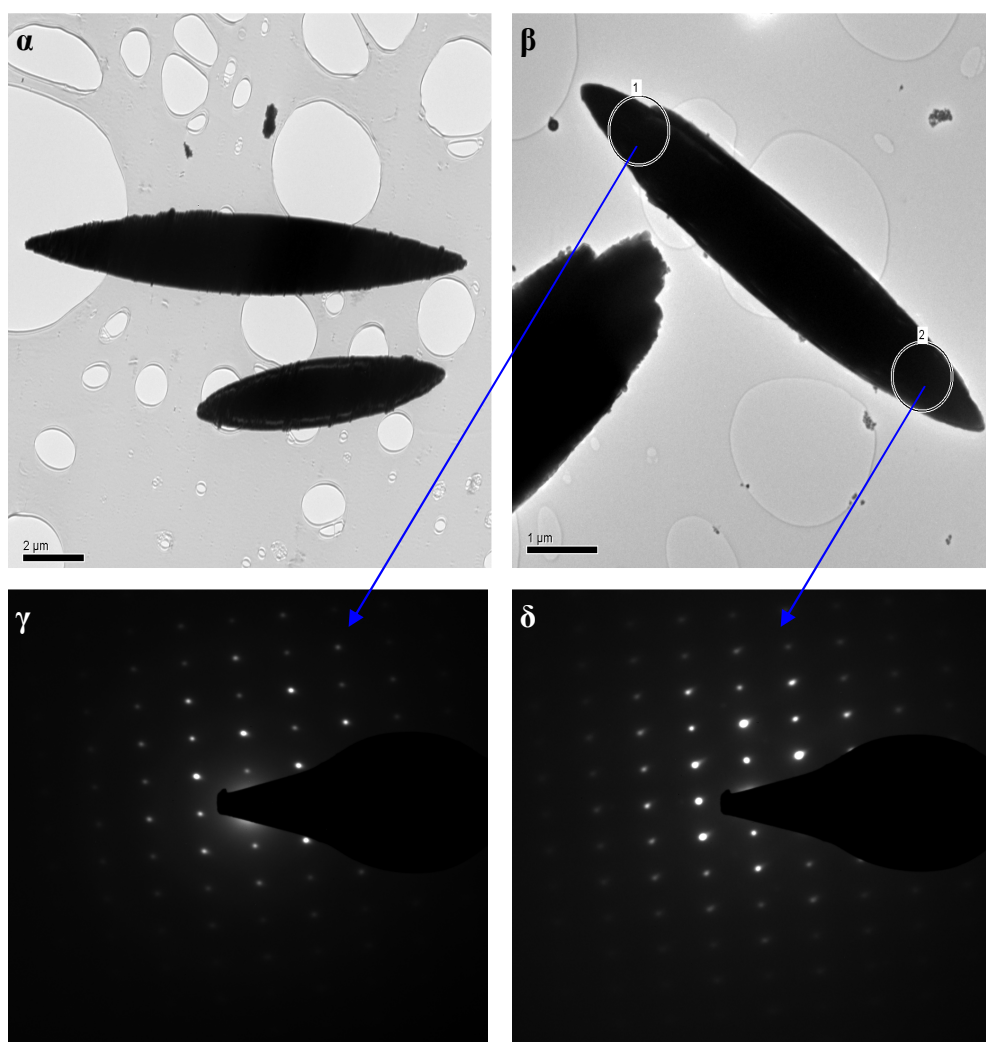


Figure II.17.a : Images MET de la poudre de mono-oxycarbonate de cérium hydraté ($\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$) et clichés des diffractions associés.

Le dioxyde de cérium obtenu par la voie A (à 200°C), a été analysé par microscopie électronique en transmission. La figure II.17.b(α) donne la morphologie de la cérine obtenue. La poudre est constituée de bâtonnets, de tailles variant de 2 à 4 μm et de diamètres compris entre 0,3 et 0,7 μm . Une étude a été réalisée sur un bâtonnet (figures II.17.b (β)) pour déterminer la taille des grains. Les images prises sur les parois du bâtonnet ((figures II.17.b (γ) et (δ)) montrent que ce dernier est polycristallin constitué de grains nanométriques d'une taille moyenne de 9 nm environ. Des clichés de diffraction ont été réalisés sur un bâtonnet (figure II.17.b(ζ)), nous observons que le cliché de diffraction obtenu, est bien celui d'un matériau polycristallin nanostructuré, d'où la présence d'anneaux de diffractions.

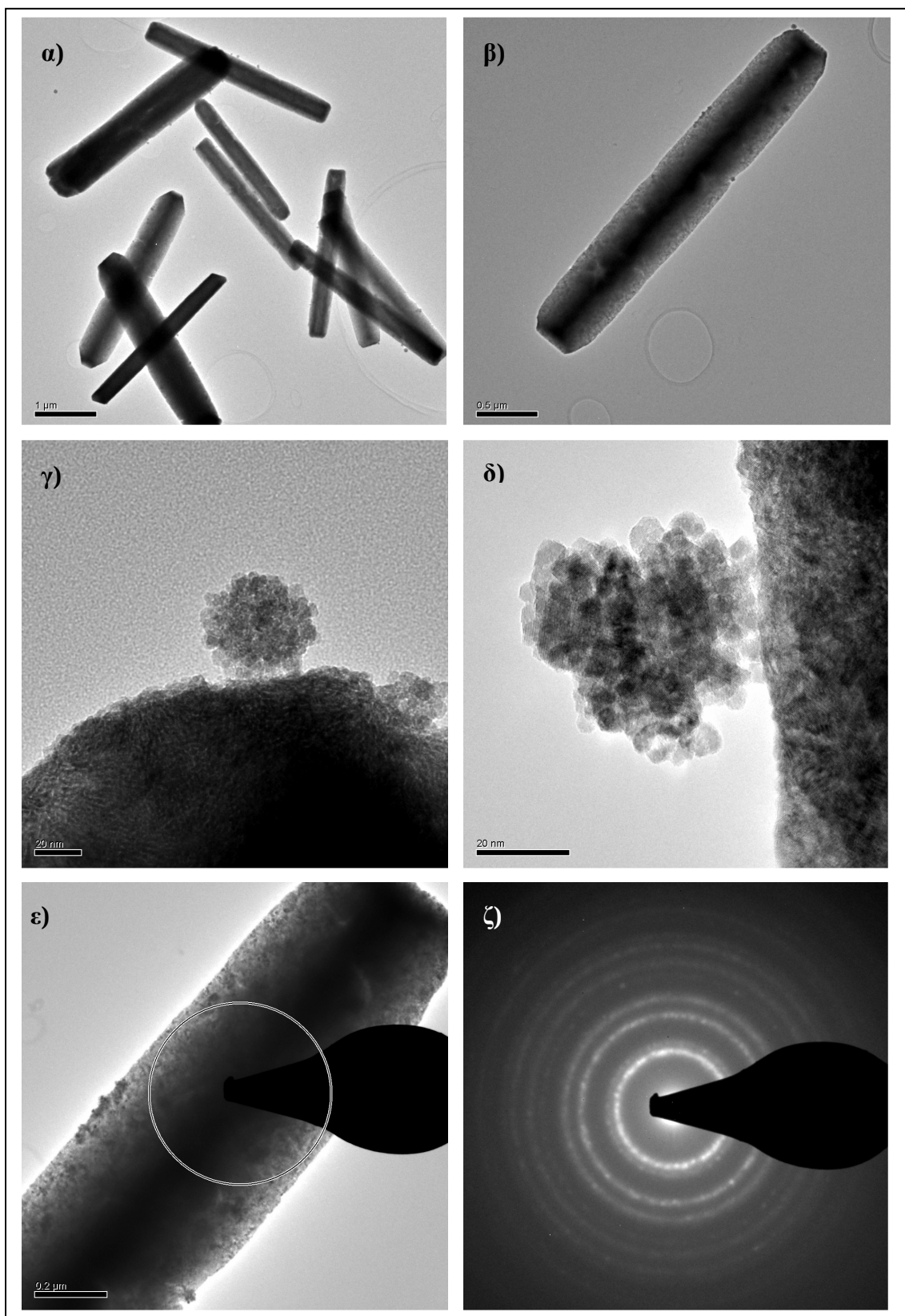


Figure II.17.b. Images MET de dioxyde de cérium synthétisé par la voie A (à 200°C), et son cliché de diffraction.

L'étude de la morphologie de la cérine obtenue à température ambiante (voie B), a été réalisée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. La Figure II.17.c présente les images obtenues et un cliché de diffraction associé. On observe que la poudre de dioxyde de cérium est constituée des particules très fines d'une taille moyenne de 9 nm.

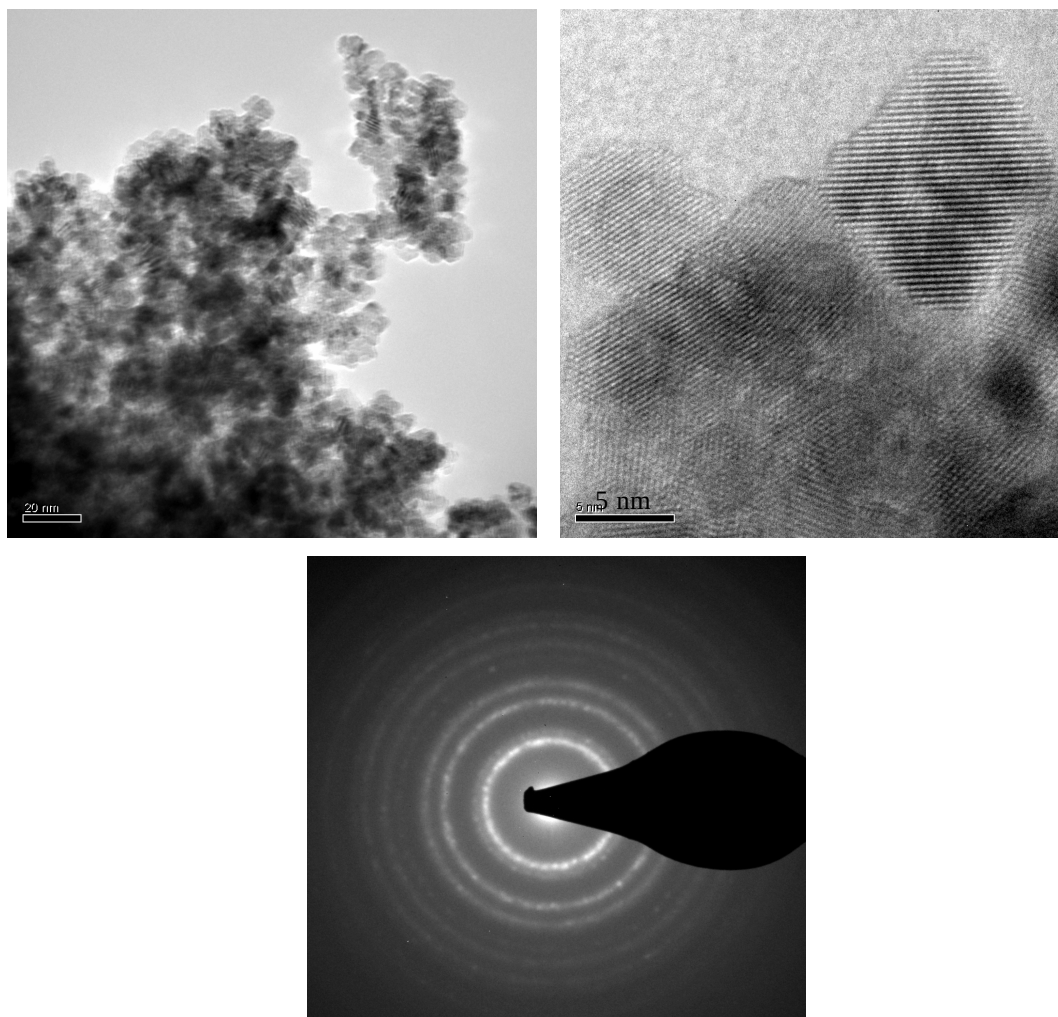


Figure II.17.c. Images MET de dioxyde de cérium synthétisé par la voie B, à température ambiante, et un cliché de diffraction associé.

II.3.2.5 Spectroscopie RAMAN

Le dioxyde de cérium obtenu a été analysé par la spectroscopie RAMAN dans les mêmes conditions que précédemment. La figure II.17 présente le spectre Raman obtenu. Une seule bande à 464 cm^{-1} est observée. Cette dernière correspond au mode Raman associé à l'élongation de la liaison de Ce-O, dans cette structure cubique fluorine, décrit par Kosacki *et al* [23] annoncée à 466 cm^{-1} .

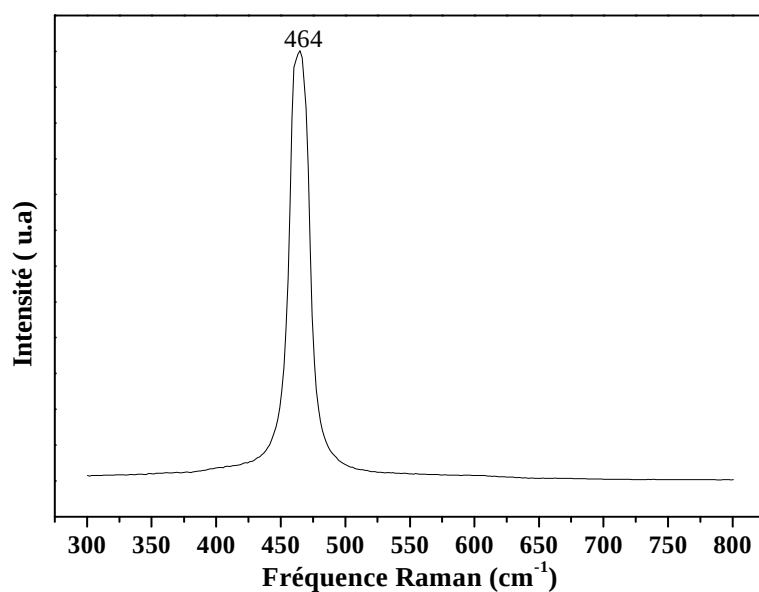


Figure II.17 Spectre RAMAN du dioxyde de cérium.

Partie 4 : Oxyde de lutécium

II.4.1 Elaboration de l'oxyde de lutécium

Dans cette partie, la méthode d'élaboration utilisée dans les deux parties précédentes a été mise en œuvre. Le mélange est constitué de 0,5 g de nitrate de lutécium hydraté ($\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,37 g d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) et 0,2 g de polyvinylpyrrolidone (PVP). L'ensemble est dissous dans 30 mL de l'eau. Après trente minutes d'agitation, la solution est chauffée à 80°C pendant six heures. Le précipité obtenu est lavé et séché à l'étuve à 80°C durant huit heures. Le précurseur est ensuite analysé par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie afin de déterminer les phases qui peuvent se former et leurs températures de formation.

II.4.2 Caractérisations

II.4.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie

La décomposition de précurseur obtenu a été étudiée par ATD-TG sous air, dans la gamme de température allant de la température ambiante à 1 100°C, avec des vitesses différentes de montée en température de 5, 10 et 15°C/min. La figure II.15 présente les courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle du précurseur, obtenues avec une vitesse de 5°C/min. D'après le thermogramme, on observe qu'il n'y a pas de phase intermédiaire se formant au cours de la décomposition, contrairement à ce qui avait été observé pour les composés à base de lanthane. Pour les deux autres vitesses 10 et 15°C/min, nous obtenons les mêmes courbes que celles obtenues à 5°C/min.

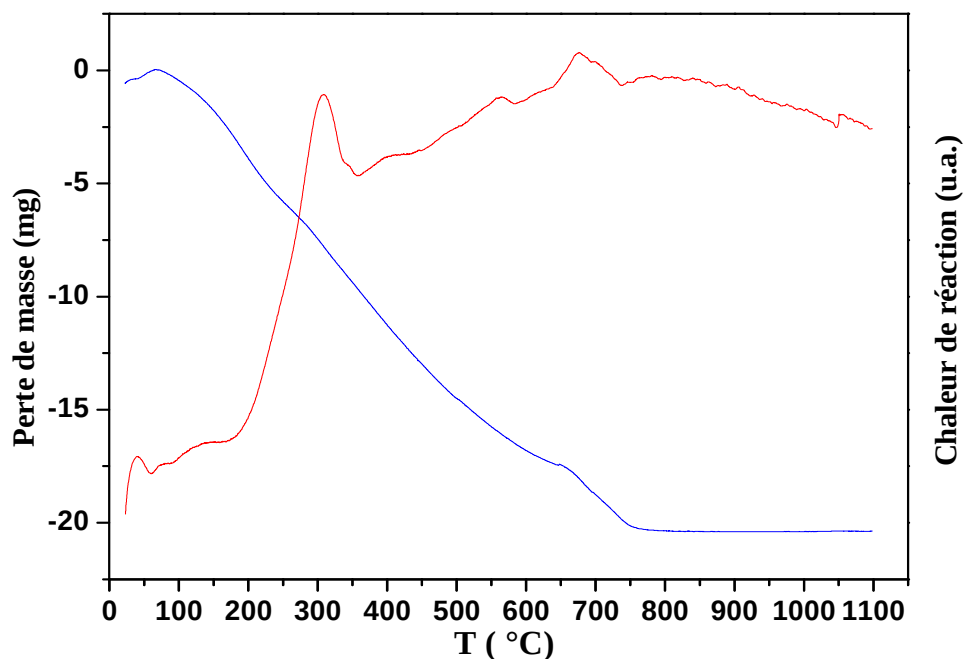


Figure II.15 Courbe ATD-TG de la poudre synthétisée (10°C/min).

II.4.2.2 Diffraction des rayons X

Pour confirmer le résultat obtenu par thermogravimétrie, la poudre synthétisée a été calcinée à plusieurs températures (de 200°C à 750°C), puis caractérisée par diffraction des rayons X. Pour les poudres calcinées à 200, 300, 400 et 550°C, aucune phase cristalline n'a été observée : on a obtenu le même diagramme pour ces quatre températures. Le diagramme DRX obtenu à 550°C est présenté dans la figure II.16.a.

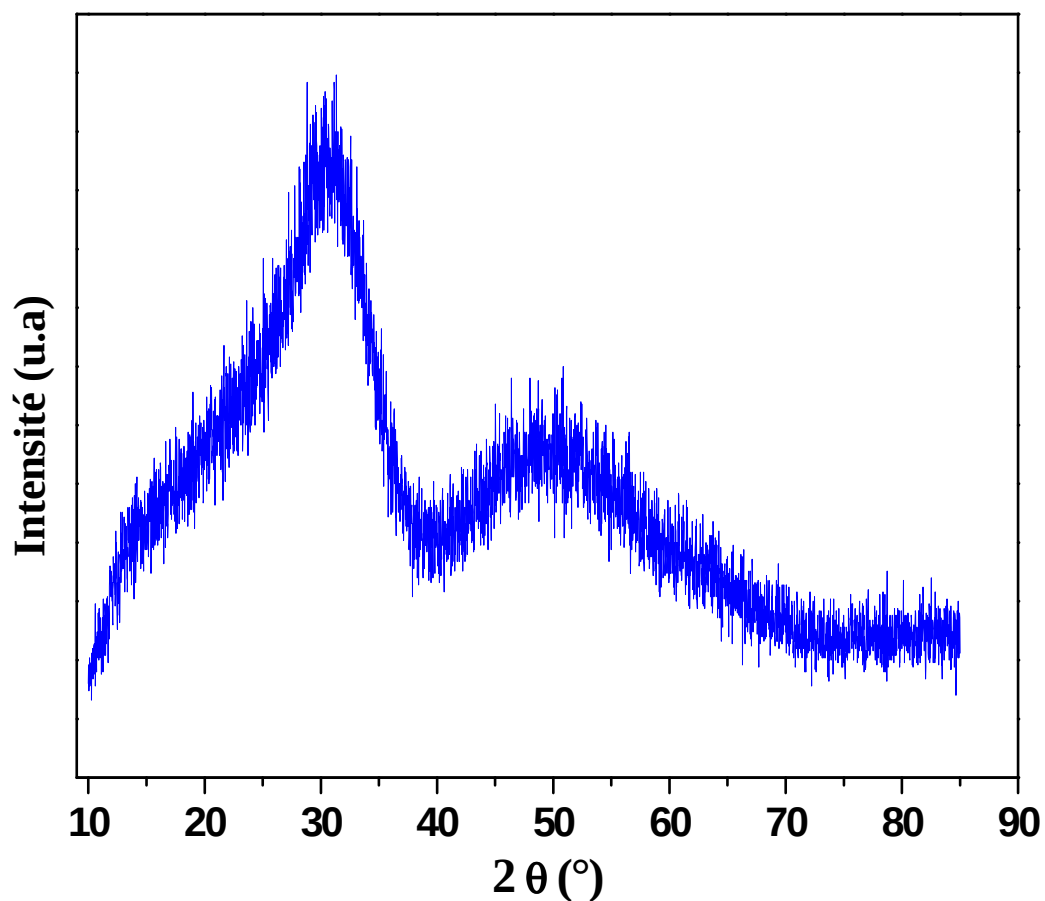


Figure II.16.a: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée calcinée à 550°C pendant 5 h.

La figure II.16.b présente le diagramme DRX de la poudre synthétisée et calcinée à 750°C pendant 5h. L'identification de la phase obtenue se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence (fichier JCPDS). Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase de l'oxyde de lutécium pur (Lu_2O_3) conformément au fichier JCPDS N 862475.

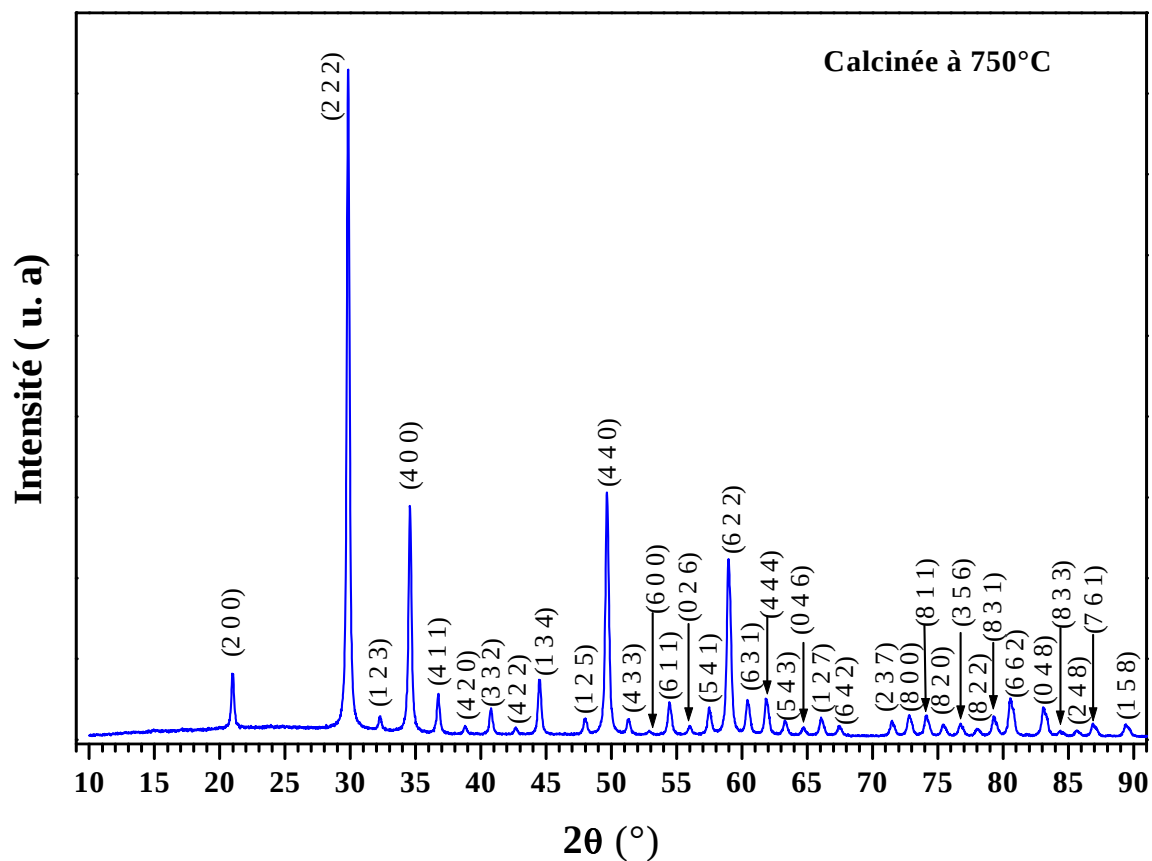


Figure II.16.b: Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde de lutétium obtenu par calcination à 750°C.

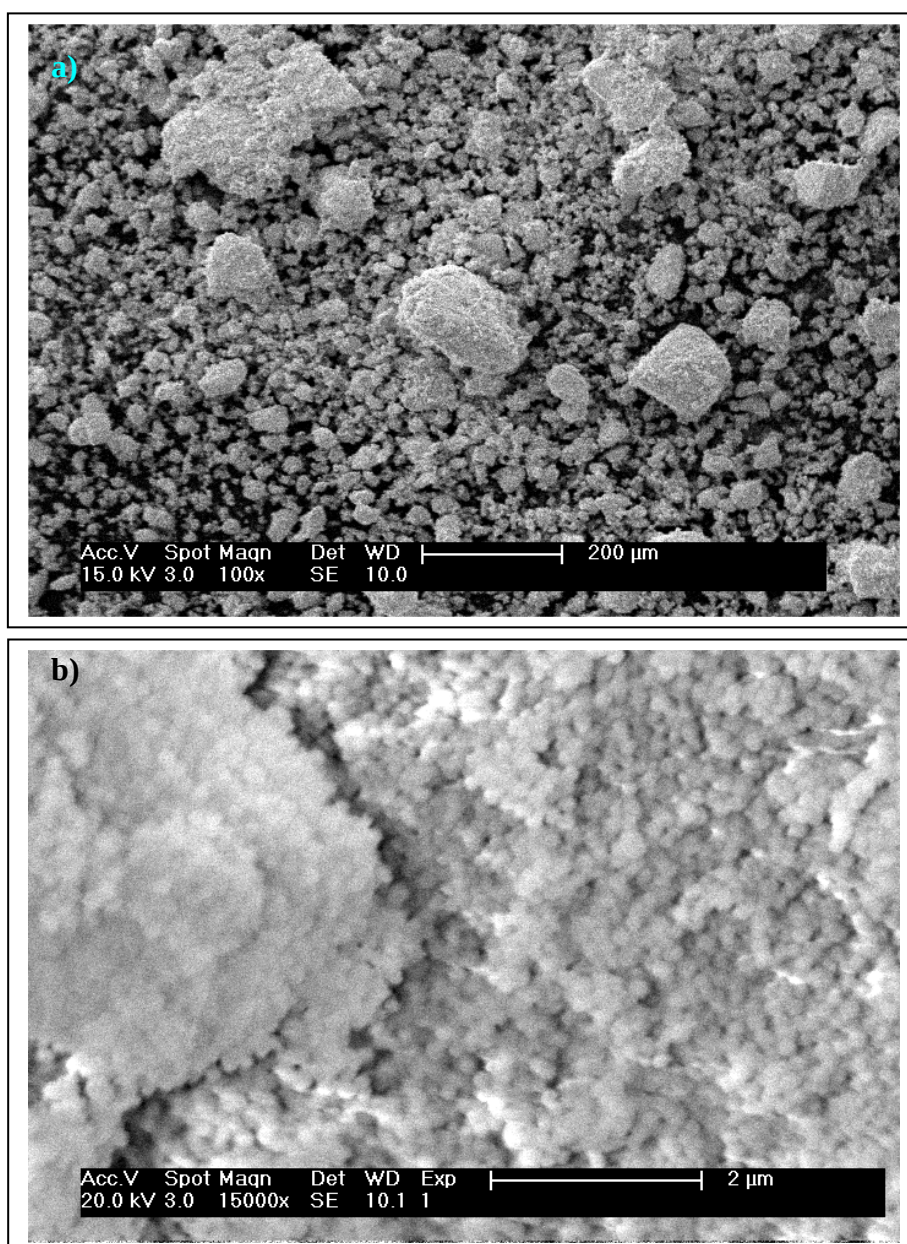
Le paramètre de maille calculé et celui de la littérature sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Le paramètre de maille de Lu_2O_3 calculé par PARAM et celui de la littérature

Phase	Paramètres de maille calculés par PARAM (pm)	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Littérature) (pm)	Réf
Lu_2O_3	$a=1\,038,8 \pm 0,3$	Cubique	Ia3	$a = 1\,039,0$	[24-26]

II.4.2.3 Microscopie électronique à balayage

L'observation de la surface de l'oxyde de lutécium par microscopie électronique à balayage (figures II.17.a, b et c), montre que la poudre est constituée en majorité d'amas de particules très fines. La microanalyse X (figure II.17.d) effectuée de manière statistique sur l'ensemble de la surface, indique la présence des éléments lutécium, oxygène et or (provenant de la métallisation), et l'absence d'impuretés. Les résultats d'analyse sont homogènes.



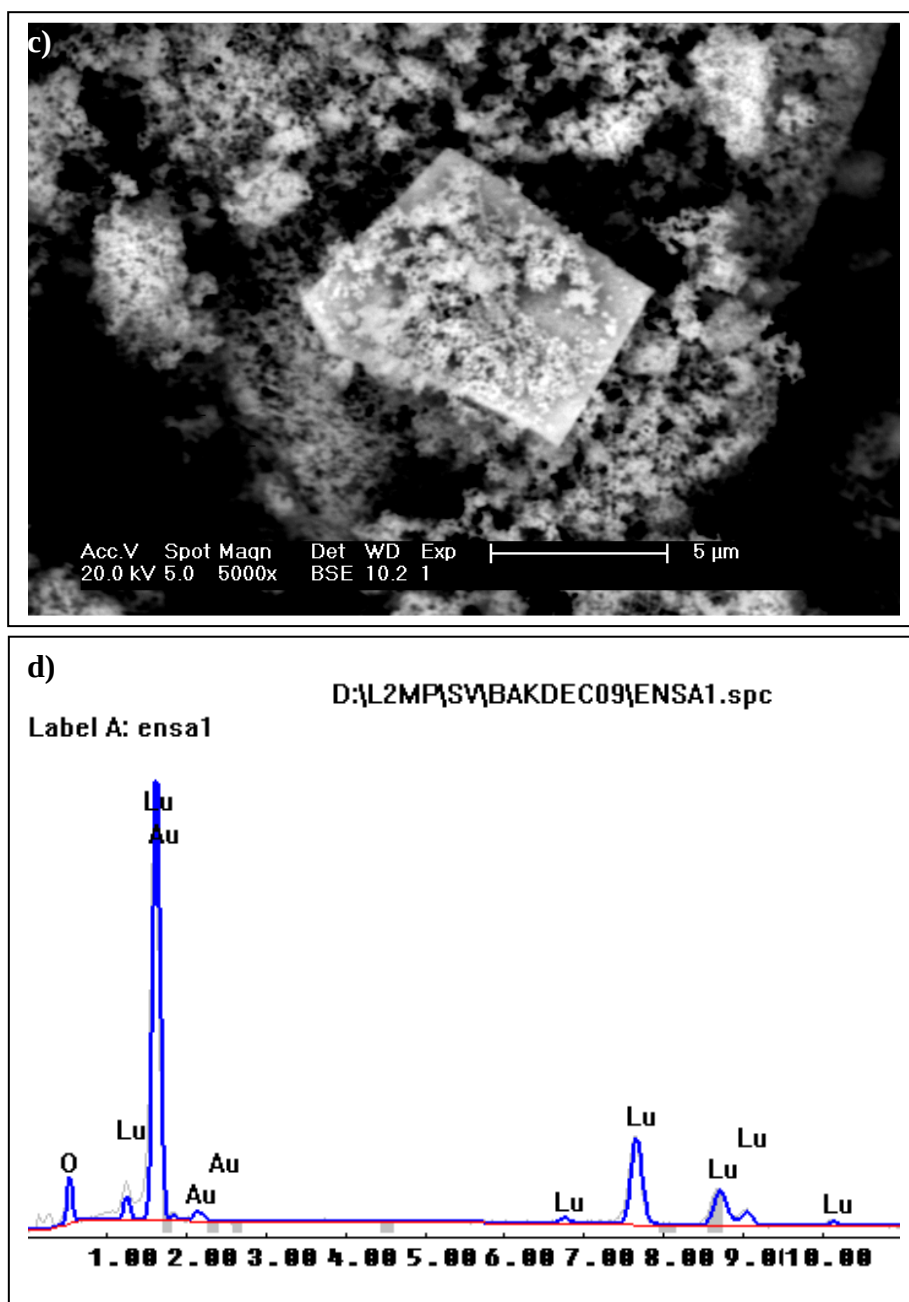


Figure II.17 : Images MEB et analyse X de la poudre de l'oxyde de lutétium (Lu_2O_3) obtenue à 750°C.

II.4.2.4 Microscopie électronique en transmission

Afin de déterminer la taille des grains des poudres, nous avons effectué des observations en microscopie électronique en transmission. La figure II.18 présente les images obtenues. La poudre est caractérisée par des grains de tailles homogènes (Figures II.18.a et b). Les grains ont des tailles de l'ordre 30 nm, avec des formes cristallines à facettes, mais regroupés en agrégats (figures II.18.c et d) ce qui accroît la difficulté d'obtenir des clichés de grains individuels monocristallins.

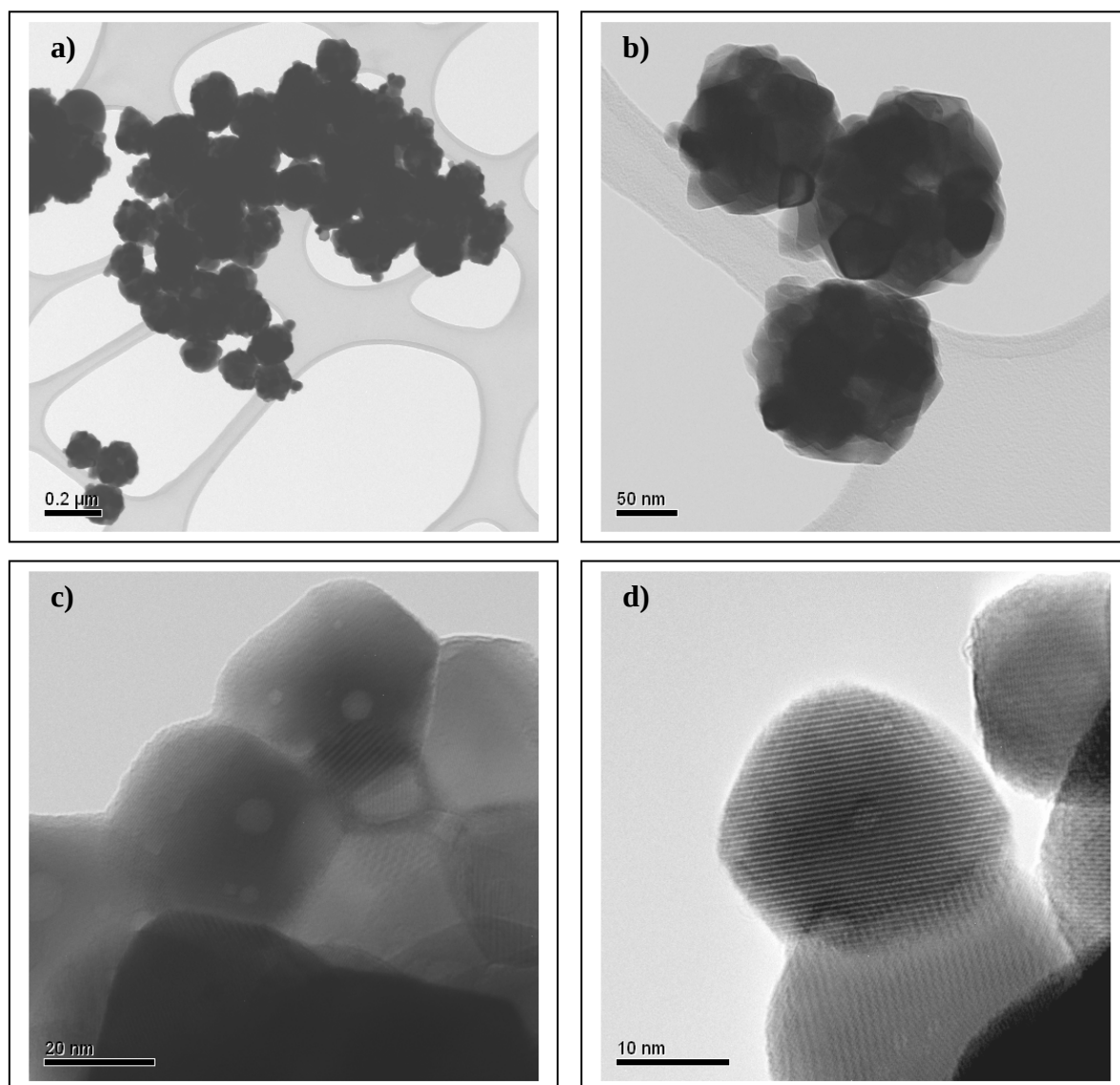


Figure II.18 : Images MET de la poudre de l'oxyde de lutécium (Lu_2O_3) synthétisée à 750°C.

Bibliographie

- [1] J.F.Berar, Ecole Centrale de Paris, 92295 Châtenay – Malabry (1989) Private Communication.
- [2] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal; “WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”; Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118 – 123.
- [3] 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 International Union of Crystallography, Toulouse 1990.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal; Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12 – 19.
- [5] Z. Han, Q. Yangb, G.Q. Luc, “Crystalline lanthanum hydroxycarbonates with controlled phases and varied morphologies prepared on non-crystalline substrates”; Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 3709–3714.
- [6] Z. Han, P.Xu, K.R. Ratinacb and G.Q. Lua, “Hydroxide carbonates and oxide carbonate hydrate of rare earths grown on glass via a hydrothermal route”; Journal of Crystal Growth 273 (2004) 248–257.
- [7] H. Wakita and S. Kinoshita, “A synthetic study of solid solution in the systems $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ - $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ”; Bulletin of the chemical society of Japan, 52 (1979) 428-432.
- [8] O. K. Nikol'skaya and L. N. Dem'yanets, “Hydrothermal crystallization in the systems $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3(\text{BaCO}_3)$ - $\text{R-H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}_2, \text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{KHCO}_3, \text{NaCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$)”; Inorganic Materials, 41 (2005) 1206–1212.
- [9] Qing Li, H. Zhaohui, S. Mingwang, L. Xianming, Q. Yitai, “Preparation of cerium hydroxycarbonate by a surfactant-assisted route”; J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 295.
- [10] P. Jeevanandam, Yu. Koltypin, O. Palchik and A. Gedanken, “Synthesis of morphologically controlled lanthanum carbonate particles using ultrasound irradiation”; J. Mater. Chem. 11 (2001) 869-873.
- [11] O. K. Nikol'skaya and L. N. Dem'yanets, “Hydrothermal crystallization in the systems $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3(\text{BaCO}_3)$ - $\text{R-H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}_2, \text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{KHCO}_3, \text{NaCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$)”; Inorganic Materials, 41 (2005) 1206–1212.
- [12] T. J. Toops, A. B. Walters, M. A. Vannice, “The effect of CO_2 and H_2O on the kinetics of NO reduction by CH_4 over a $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; J. Catal. 214 (2003) 292–307.
- [13] H. Chen, H. Yu, F. Peng, H. Wang, J. Yang and M. Pan, “Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over $\text{Ir/La}_2\text{O}_3$; Journal of Catalysis 269 (2010) 281–290.

- [14] T. J. Toops, A. B. Walters, M.A. Vannice, “The effect of CO₂, H₂O and SO₂ on the kinetics of NO reduction by CH₄ over La₂O₃”; *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 183–199.
- [15] J.F.Berar, Ecole Centrale de Paris, 92295 Châtenay – Malabry (1989) Private Communication.
- [16] Z. Han, Q. Yang, G.Q. Luc, “Crystalline lanthanum hydroxycarbonates with controlled phases and varied morphologies prepared on non-crystalline substrates”; *J Solid State Chem* 177 (2004) 3709–3714.
- [17] R. Vali and S.M. Hosseini, “First-principles study of structural, dynamical, and dielectric properties of A-La₂O₃”; *Comp Mater Sci* 31 (2004) 125–130.
- [18] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo; “Raman studies of Rh and Pt on La₂O₃ catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production”; *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 91–101.
- [19] A.I.Y. Tok, F. Y. C. Boey, Z. Dong, X.L. Sun; “Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles”; *Journal of Materials Processing Technology* 190 (2007) 217–222.
- [20] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, éd. Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98 – 99.
- [21] R.C. Pullar, M.D. Taylor and A.K. Bhattacharya. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1988) 1759-1764.
- [22] Joaquín Bermúdez Polonio, *Difracción de Rayos X, principios y aplicaciones*, Madrid, (1981) 354–362.
- [23] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban; “Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films”; *Solid State Ionics* 149 (2002) 99– 105.
- [24] V. Grover, Ankita Banerji, P. Sengupta, A. K. Tyagi; “Raman, XRD and microscopic investigations on CeO₂–Lu₂O₃ and CeO₂–Sc₂O₃ systems: A sub-solidus phase evolution study”; *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1930– 1935.
- [25] Pietro Delugas, Vincenzo Fiorentini; “Dielectric properties of two phases of crystalline lutetium oxide”; *Microelectronics Reliability* 45 (2005) 831–833.
- [26] E. Zych, D. Hreniak, W. Strek, L. Kepinski, K. Domagala; “ Sintering properties of urea-derived Lu O -based phosphors”; *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 391–394.

Chapitre III :

Étude des propriétés catalytiques

Dans ce chapitre nous présentons le résultat d'études sur les interactions solide-gaz entre les matériaux à base de lanthane, cérium et lutécium et des mélanges air-méthane ou air-monoxyle de carbone. L'efficacité catalytique de ces composés vis-à-vis de ces gaz sera ainsi déterminée à partir de l'analyse par spectroscopie infrarouge des gaz résultant de la réaction catalytique en fonction du temps et de la température.

III.1 Dispositif d'analyse des réactions catalytiques

Pour effectuer les tests catalytiques, un système d'analyse a été mis en place au laboratoire (figure III.1). Il est constitué de trois parties :

- L'alimentation : cette partie contient trois bouteilles de gaz (air, azote N_2 et gaz toxique CO ou CH_4) et une plateforme comportant des débitmètres permettant d'ajuster débits et concentrations.
- Le réacteur catalytique : il s'agit d'une cellule tubulaire en acier inoxydable, placée dans un four tubulaire. Le matériau polycristallin catalyseur est mis à l'intérieur de ce réacteur sous forme de paroi pulvérulente enserrée entre deux séparateurs poreux non réactifs.
- La cellule d'analyse infrarouge : elle est constituée d'une cellule tubulaire en quartz, avec des fenêtres cylindriques de KBr aux extrémités, placée dans l'axe du faisceau infrarouge du spectromètre à Transformée de Fourier (IRTF).

L'appareil utilisé est un spectromètre type UNICAM-MATTSON-RS-FTIR. Les spectres sont enregistrés en transmittance et en absorbance avec une résolution de 8 cm^{-1} dans un domaine de nombres d'onde variant entre $4\,000$ et 400 cm^{-1} .

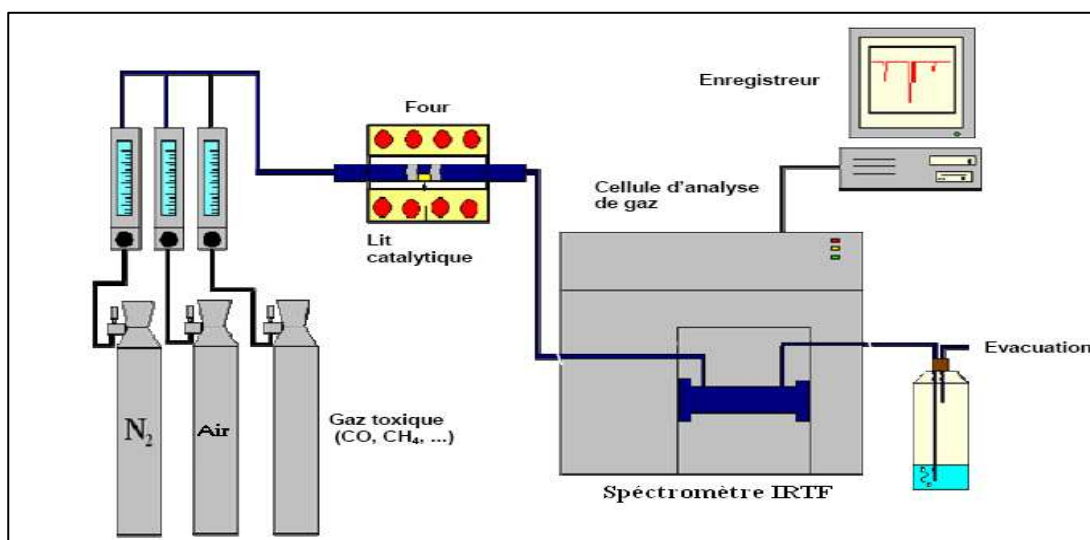


Figure III.1 : Système de mesure catalytique

L'échantillon dont la masse a été préalablement mesurée est placé dans le tube inox (d'abord en position verticale) entre les deux séparateurs inertes (zirrane). Le tube contenant l'échantillon est ensuite placé horizontalement dans le four. Ce réacteur est ensuite connecté au circuit d'alimentation en gaz et au circuit d'évacuation vers la cellule d'analyse infrarouge. L'évacuation des gaz en sortie de l'analyseur IR est ensuite assurée au travers d'un bulleur. Pour effectuer les mesures, il faut d'abord purger l'appareil par un gaz inerte (N₂). L'échantillon est d'abord traité sous flux d'air sec à haute température, au dessus de la température de conversion complète (300°C pour CO et 525°C pour CH₄), pendant 3 h : ceci permet d'éliminer les traces d'H₂O et de CO₂ qui s'adsorbent sur le matériau et s'assurer ainsi que le gaz émis du réacteur n'est pas issu de la décomposition. Après chaque purge de trois heures, un test permettant de vérifier l'absence de toute trace de gaz à la sortie est effectué. Enfin les flux air-CO et air-CH₄ ont systématiquement une composition de 2 500 ppm de CH₄ ou CO, et un débit de 10 cm³min⁻¹. L'acquisition des spectres se fait toutes les 30 s avec un temps d'acquisition Δt de trente secondes.

Définition de l'efficacité catalytique.

Le taux de transformation (ou conversion) de CH₄ ou CO en CO₂ a été supposé directement proportionnel aux surfaces des bandes vibrationnelles de CO₂ (hypothèse classique compte tenu des faibles teneurs en CO₂ dans les mélanges) soit I(CO₂).

Rappelons à ce stade que l'intensité absorbée par un milieu s'exprime selon la loi classique d'absorption (de Beer-Lambert) :

$$I_0 - I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot C) \text{ où } C \text{ est la concentration en CO}_2 \text{ dans le milieu considéré}$$

Si le produit αC est faible par rapport à 1 on peut donc écrire :

$$I_0 - I = I_0 (1 - \alpha.C) \rightarrow I/I_0 = \alpha.C$$

L'intensité I est alors directement proportionnelle à la concentration en CO_2 (soit C).

Cette surface (Fig. III.2.) notée $I(\text{CO}_2)$ a été utilisée pour définir l'efficacité catalytique, enregistrée à l'instant t , pendant le temps Δt , à une température T_{cat} fixée. A chaque température T_{cat} , la grandeur efficacité $I(\text{CO}_2)$ est définie en unités arbitraires et mesurée en fonction de temps. Il faut remarquer à ce stade que le taux de CO_2 issu de la réaction catalytique est nécessairement proportionnel à la surface de matériau au contact du gaz : il sera donc nécessaire de connaître cette surface pour normer les courbes $I(\text{CO}_2)$ et comparer les diverses efficacités. Deux approches seront utilisées : la détermination indirecte des surfaces de grains par microscopie électronique (à balayage puis en transmission), et la mesure d'aire spécifique par technique BET [1,2] (dérivée des noms des trois auteurs qui ont développé cette méthode : Brumauer, Emmett et Teller). Les mesures BET ont été effectuées par le Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés, de l'École d'Ingénieurs de l'Université de Nantes.

III.2 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CO

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la réactivité catalytique des composés à base de lanthane (LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et La_2O_3), de dioxyde de cérium CeO_2 et d'oxyde de lutécium Lu_2O_3 , vis-à-vis du mélange air-CO (2 500 ppm). Dans toutes les expériences réalisées, la masse de catalyseur est de 100 mg et le débit du mélange est fixé à $10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

III.2.1 Composés à base de lanthane

III.2.1.1 LaOHCO_3

La réactivité de l'hydroxycarbonate de lanthane est étudiée sous flux de mélange air-CO. La figure III.2 présente les deux spectres infrarouges obtenus sous un flux continu d'air - CO en présence et en absence de la poudre de LaOHCO_3 (100 mg) à 300°C .

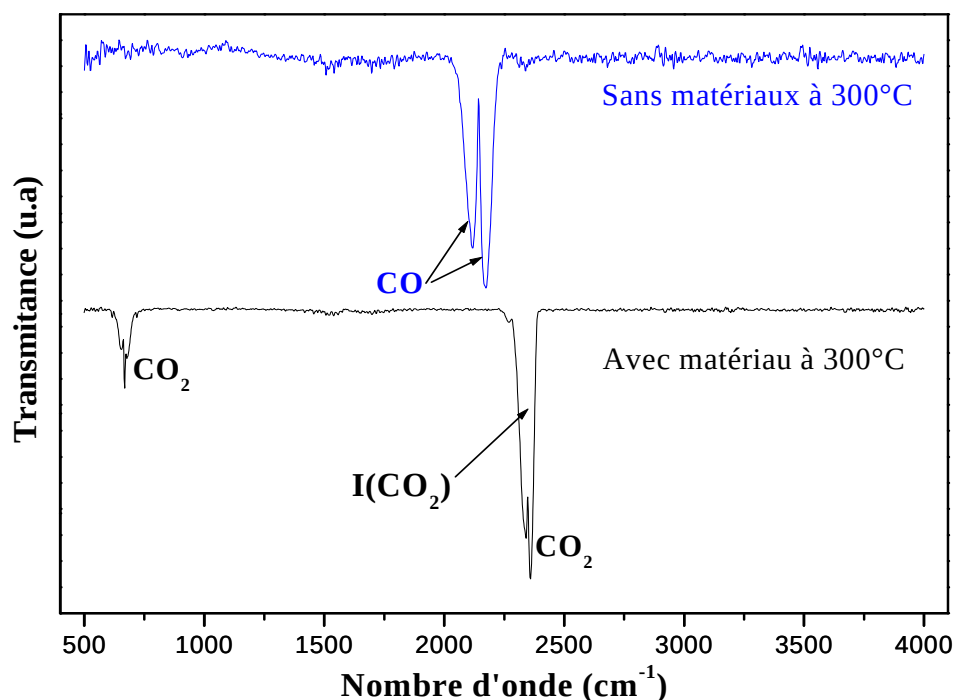


Figure III.2 : Spectres IR des gaz obtenus après passage du mélange air-CO (2 500 ppm) : avec et sans LaOHCO_3 ($m=0,1$ g) à 300°C .

Le spectre obtenu en absence de matériau montre l'existence de deux bandes d'absorption à 2165 et 2115 cm^{-1} attribuées au monoxyde de carbone. En présence de matériau réactif, on constate l'apparition de nouvelles bandes à 2350 et 670 cm^{-1} attribuées au dioxyde de carbone. L'apparition de ces dernières peut s'expliquer par l'oxydation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone lors du passage de CO au travers de la poudre de LaOHCO_3 . La réaction globale est la suivante :



La figure III.3 présente l'évolution de l'efficacité catalytique $I(\text{CO}_2)$ (exprimée ici en u.a.), vis-à-vis de CO, de l'hydroxycarbonate de lanthane en fonction de la température. La conversion de CO en CO_2 démarre à 175°C et atteint un maximum à 300°C . L'efficacité catalytique augmente en fonction du temps. Après 10-15 min environ, elle atteint un palier (niveau de saturation). Cette période correspond à au moins deux types de phénomènes : la pénétration des gaz dans le système et le démarrage des réactions de surface. Le niveau du

palier de saturation augmente avec la température. A 300°C, on atteint la transformation totale de CO en CO₂.

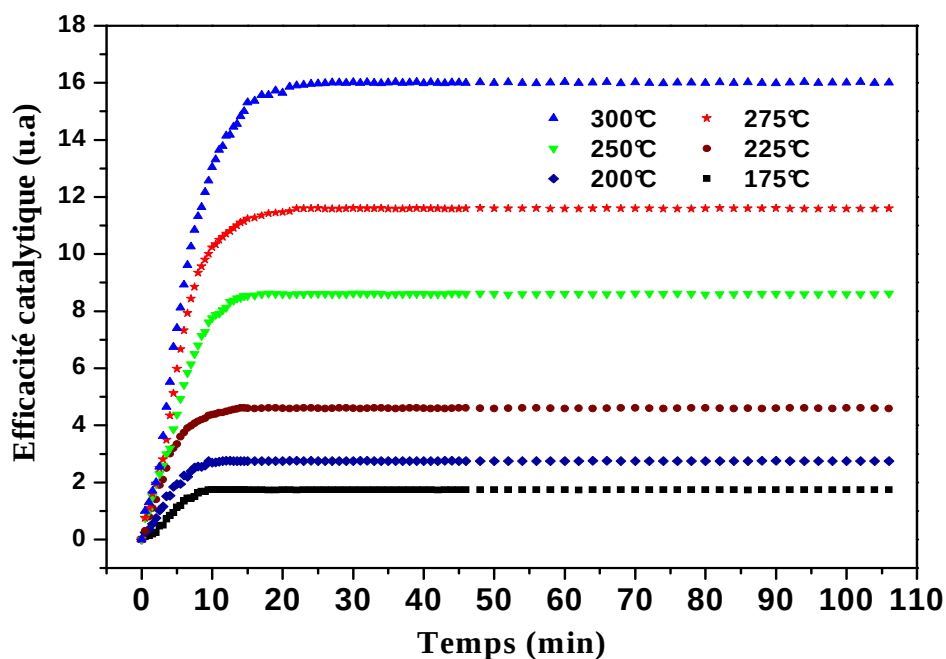


Figure III.3 : Efficacité catalytique de LaOHCO₃ (m=0,1 g) I(CO₂) sous un flux de mélange air-CO (2 500ppm) en fonction du temps et à différentes températures.

La figure III.4 montre l'évolution de l'intensité de CO et de CO₂ en fonction de la température après le passage du flux gazeux air-CO sur l'hydroxycarbonate de lanthane. Lorsque la température augmente, l'intensité I(CO₂) du dioxyde de carbone augmente et celle du monoxyde de carbone diminue, ce qui caractérise bien l'oxydation de CO en CO₂ par l'action catalytique du matériau.

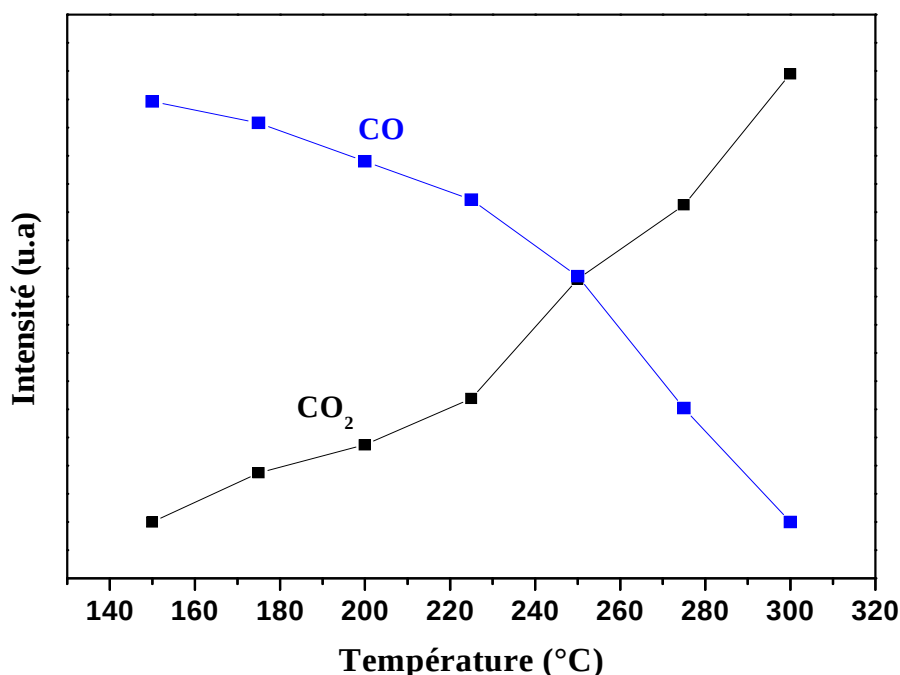


Figure III.4 : Évolution de l'intensité $I(\text{CO}_2)$ et de l'intensité $I(\text{CO})$ après le passage de flux de mélange air-CO (2 500 ppm) sur l'hydroxycarbonate de lanthane en fonction de température.

III.2.1.2 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ & La_2O_3

Les réactivités du dioxycarbonate de lanthane et de l'oxyde de Lanthane ont été étudiées dans les mêmes conditions, avec une masse de 0,1 g sous un flux de mélange air-CO (2500 ppm). Les réactivités catalytiques de La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sont reportées sur les figures III.5 et III.6, respectivement en fonction du temps et à différentes températures.

Sous flux d'air – CO, les réactivités catalytiques de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 démarrent à la même température de 175°C. La transformation complète du CO en CO_2 est obtenue à 300°C pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et 275 °C pour La_2O_3 . On constate ainsi que la catalyse se manifeste de manière significative entre 175 °C et 300°C c'est-à-dire au dessous de la température d'oxydation du CO. Les deux échantillons présentent une réactivité catalytique faible ou moyenne au-dessous de 225 °C. Au delà de 250°C, le rendement de conversion devient significatif pour atteindre la conversion totale de CO en CO_2 à 275 °C.

On peut noter également que l'activité catalytique augmente progressivement durant environ 15 à 20 min avant d'atteindre le palier de saturation. Comme pour le composé précédent LaOHCO_3 , cette période correspond à deux types de phénomènes : la pénétration des gaz dans le système et le démarrage des réactions de surface.

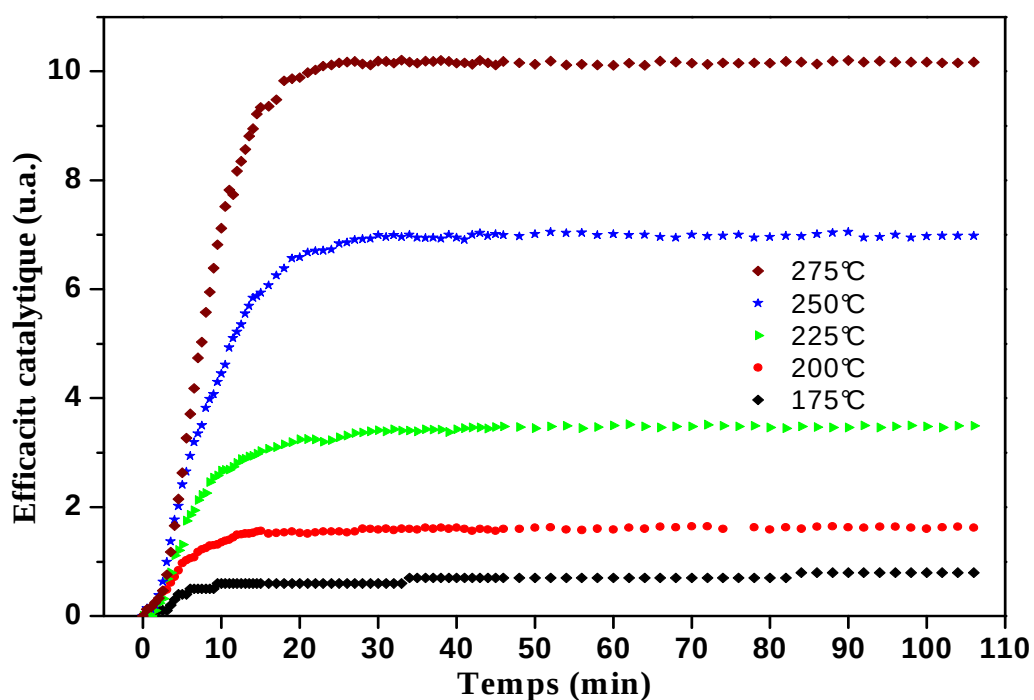


Figure III.5 : Efficacité catalytique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($m=0,1$ g) $\text{I}(\text{CO}_2)$ sous un flux de mélange air- CO (2 500ppm) en fonction du temps et à différentes températures.

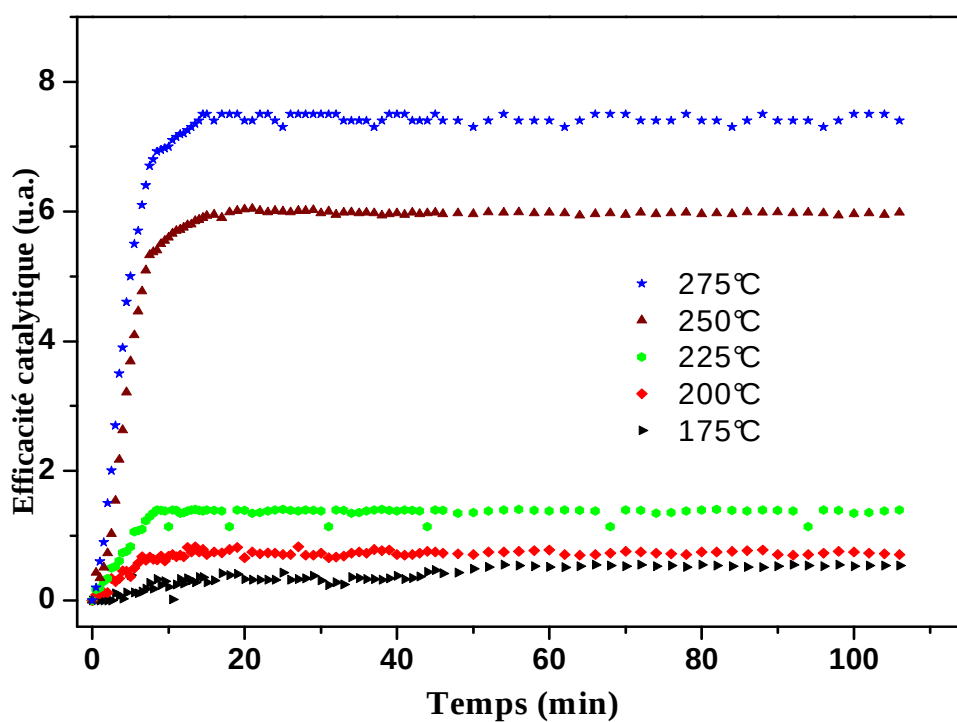


Figure III.6 : Efficacité catalytique de La_2O_3 ($m=0,1$ g) $\text{I}(\text{CO}_2)$ sous un flux de mélange air- CO (2 500ppm) en fonction du temps à différentes températures.

III.2.1.3 Comparaison de la réactivité catalytique de LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et La_2O_3 sous mélange air-CO

Pour comparer la réactivité catalytique des composés à base de lanthane, il faut prendre en considération la surface spécifique de chaque échantillon. Pour répondre à cette analyse. La surface spécifique a été estimée par deux méthodes, en utilisant :

- La Microscopie Électronique en Transmission (MET) qui permet une observation morphologique et une évaluation de la taille moyenne des grains, accompagnée d'une analyse statistique ;
- Les mesures directes de surfaces spécifiques par la méthode BET.

a. Surface spécifique calculée à partir d'imagerie MET

Pour déterminer la surface spécifique à partir des tailles et des formes cristallines à partir d'imagerie MET, nous avons d'abord effectué une analyse statistique sur un grand nombre de grains, en choisissant une forme moyenne de grain (cube, parallélépipède, ellipsoïde, sphère), puis en calculant le volume moyen V_{grain} et la surface moyenne S_{grain} de chaque « grain moyen ». Connaissant la masse volumique μ de chaque phase, nous en avons ainsi déduit une surface spécifique A_s « théorique » en m^2 par gramme comme suit :

$$A_s = (S/V)/\mu \quad (\mu : \text{masse volumique en g/m}^3)$$

LaOHCO_3 :

Les cristaux d'hydroxycarbonate de lanthane ont des formes de « navettes » proches d'un ellipsoïde allongé. Pour calculer la surface et le volume d'une « navette » nous avons utilisé les formules d'un sphéroïde prolata (figure III.7). La surface du sphéroïde prolata est définie comme suit :

$$S = 2\pi b(b + a(\arcsin(e)/e))$$

- e est l'excentricité de l'ellipse, définie comme
$$e = \sqrt{1 - (b^2/a^2)}.$$

Le volume est calculé comme suit :

$$V = 4/3 \pi ab^2$$

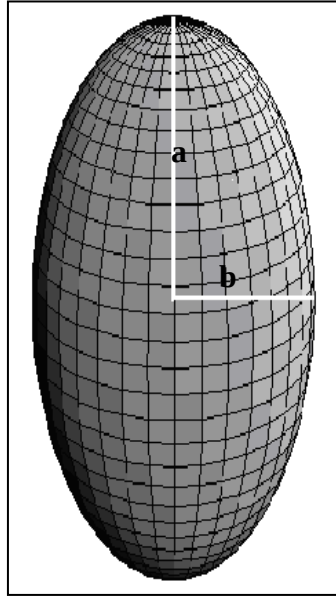


Figure III.7 : sphéroïde prolata

Les « navettes » ont une taille moyenne de $2\ \mu\text{m}$ et un diamètre moyen de $0,5\ \mu\text{m}$. On a donc :
 $a = 1\ \mu\text{m}$ et $b = 0,25\ \mu\text{m} \rightarrow S/V = 8,5 \cdot 10^6\ \text{m}^{-1}$
 et comme $\mu = 4,48 \cdot 10^6\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on obtient : $As = 1,9\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

La₂O₂CO₃

Les grains de dioxycarbonate de lanthane présentent des formes cubiques de côté a . On en déduit : $S = 6a^2$ et $V = a^3$.

Avec une taille moyenne a de $150\ \text{nm} \rightarrow S/V = 40 \cdot 10^6\ \text{m}^{-1}$.

Et comme $\mu = 2,6 \cdot 10^6\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ on obtient : $As = 15,3\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

La₂O₃

Les grains d'oxyde de lanthane ont aussi des formes cubiques avec une taille moyenne dans le plan d'observation de $150\ \text{nm}$; toutefois, une forte population de cristaux semble être en forme de plaquettes ce qui induirait une diminution de taille dans la direction perpendiculaire au plan d'observation, et donc un rapport S/V plus élevé que prévu ; $\rightarrow S/V \geq 40 \cdot 10^6\ \text{m}^{-1}$

Et comme $\mu = 6,51 \cdot 10^6\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on obtient : $As \geq 6,1\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

b. Surface spécifique déterminée par BET :

Le dispositif utilisé pour réaliser ces mesures de surface spécifique est un appareil Quantachrome Nova 4200^e (Université de Nantes). Un dégazage préalable d'au moins une heure sous vide à 120°C a été réalisé avant chaque mesure. Toutes les manipulations ont été doublées afin de vérifier la validité des mesures. Le tableau III.1 regroupe les surfaces spécifiques calculées à partir de MET et déterminées par BET. Les valeurs A_s (MET) = $S/(\mu V)$ calculées à partir des dimensions et formes morphologiques issues des mesures MET, diffèrent des valeurs A_s (BET) issues des mesures BET. Pour LaOHCO_3 et La_2O_3 le désaccord est important avec $A_s(\text{BET}) > A_s(\text{MET})$; pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ les valeurs de A_s sont tout à fait comparables. La différence de valeurs de A_s (MET) < $A_s(\text{BET})$ pourrait être due soit à de fortes dérives expérimentales de mesures BET, soit à l'évaluation des formes et dimensions par MET. Dans le cas de LaOHCO_3 , on voit sur la figure II.11.a du chapitre II que les formes observées ne sont pas tout à fait homogènes : il y a, en plus des navettes, des aiguilles regroupées sous forme de navettes. Il est clair qu'en utilisant uniquement des sphéroïdes prolates pour notre modélisation MET, nous avons sous estimé la surface spécifique réelle de notre échantillon. Dans le cas de La_2O_3 il semblerait que les rapports S/V soient faussés par l'existence d'effets de plaquette avec une épaisseur plus faible perpendiculairement au plan d'observation.

Tableau III.1 : Surfaces spécifiques des composés à base de lanthane calculées à partir de MET et déterminées par le BET.

		Surface spécifique calculée par MET		Surface spécifique déterminée par BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)			
Phase	Densité ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	S/V (μm^{-1})	A_s ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	A_{s1}	A_{s2}	$A_{s\text{moy}}$	$\sigma (A_s)$
LaOHCO_3	4,48	8,5	1,9	7,70	6,9	7,3	0,4
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	2,6 0	40	15,3	14,6	14,4	14,5	0,1
La_2O_3	6,51	40 *	6,1	11,7	11,4	11,5	0,1

*valeur incertaine voir texte

Partant du principe que la surface spécifique déterminée par méthode BET est la plus fiable, nous utiliserons les valeurs obtenues par BET pour comparer les réactivités catalytiques entre elles.

Le tableau III.2 regroupe l'efficacité catalytique normalisée $I^*(\text{CO}_2) = I(\text{CO}_2) / A_s$ des trois phases de lanthane (LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3), sous un mélange air-CO à des températures allant de 175 à 275°C, en prenant en considération la surface spécifique déterminée par BET, sachant que la même masse de produit a été utilisée dans les diverses expériences.

Tableau III.2 : L'efficacité catalytique $I^*(\text{CO}_2)$ maximale, normalisée par rapport à la surface spécifique, de LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 sous mélange air-CO à différentes températures.

Catalyseur	$A_s(\text{BET})$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T (°C)	$I(\text{CO}_2)_{\text{max}}$	$I_{\text{max}}^*(\text{CO}_2) =$ $I(\text{CO}_2)_{\text{max}} / A_s$
LaOHCO_3	7,3	175	1,75	0,24
		200	2,74	0,37
		250	8,62	1,18
		275	11,6	1,59
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	14,5	175	0,8	0,05
		200	1,62	0,11
		250	6,98	0,48
		275	10,16	0,70
La_2O_3	11,55	175	0,54	0,05
		200	0,71	0,06
		250	5,98	0,52
		275	7,4	0,64

L'examen de ces valeurs de $I^*(\text{CO}_2)$ montre que l'hydroxycarbonate de lanthane peut être considéré comme meilleur catalyseur vis-à-vis du monoxyde de carbone par rapport à l'oxyde et au dioxycarbonate de lanthane. La figure III.8 présente l'efficacité catalytique normalisée des trois phases de lanthane en prenant en considération les surfaces spécifiques déterminées par BET, à 275°C, en fonction de temps, sous flux air – CO. Le composé LaOHCO_3 présente une activité catalytique par unité de surface deux fois plus grande que celles de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 .

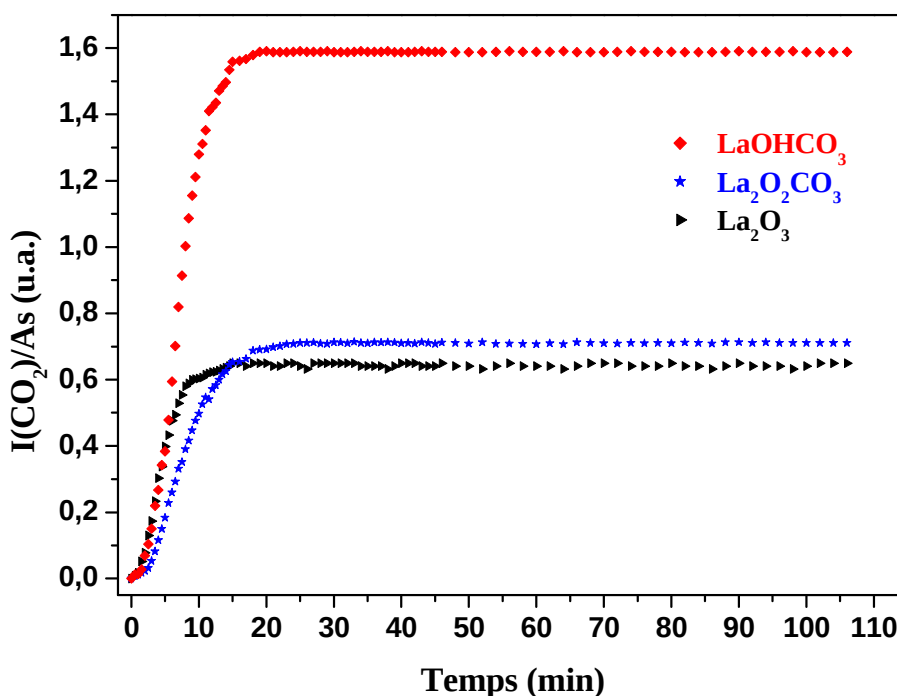


Figure III.8 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées de LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 sous le flux air-CO (2 500ppm) à 275°C.

III.2.2 Réactivités du dioxyde de cérium et de l'oxyde de lutécium

La réactivité catalytique des deux oxydes CeO_2 et Lu_2O_3 est évaluée dans les mêmes conditions que précédemment. Les figures III.9 et III.10 représentent l'évolution de l'efficacité catalytique de CeO_2 et Lu_2O_3 respectivement en fonction du temps et de la température.

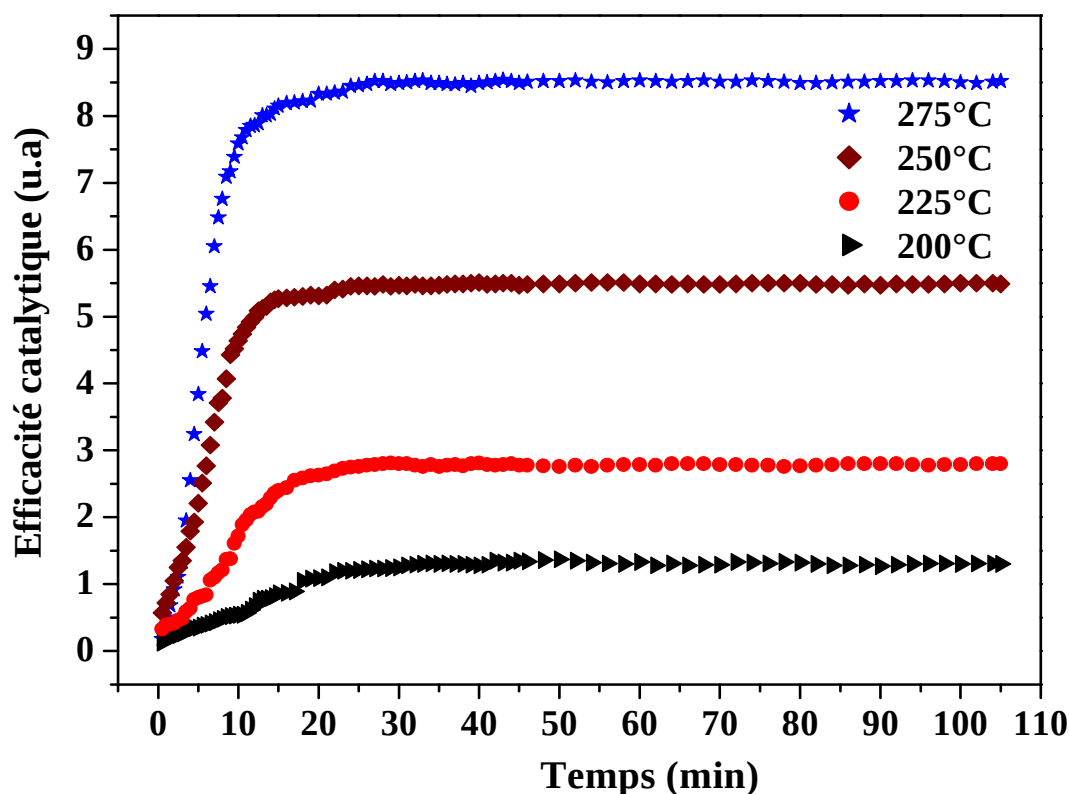


Figure III.9 : Efficacité catalytique $I(\text{CO}_2)$ de CeO_2 ($m=0,1$ g) sous un flux de mélange air-CO (2 500ppm) en fonction du temps à différentes températures.

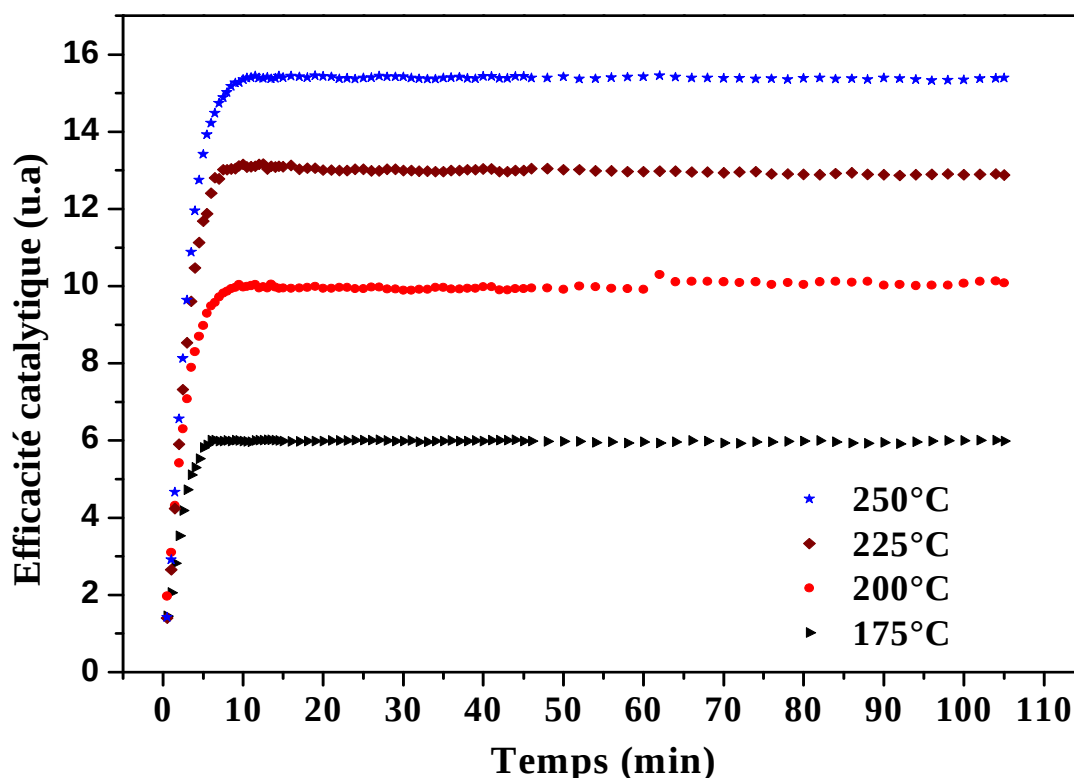


Figure III.10 : Efficacité catalytique $I(\text{CO}_2)$ de Lu_2O_3 ($m=0,1$ g) sous un flux de mélange air-CO (2 500ppm) en fonction du temps à différentes températures.

D'après les figures, on constate que le dioxyde de cérium commence à avoir une action catalytique à partir de 200°C : l'activité catalytique démarre ainsi à une température supérieure à celle des composés à base de lanthane (175°C). Ce décalage est aussi observé lors de la conversion complète du CO, *i.e.* à 275°C au lieu de 250°C pour les oxydes de lanthane.

L'oxyde de lutécium présente un comportement catalytique similaire dans la gamme de température de 175°C à 250°C. On observe un régime transitoire plus rapide que celui observé pour les autres composés.

III.2.3 Comparaison de la réactivité catalytique des trois oxydes de terres rares (La₂O₃, CeO₂ et Lu₂O₃) sous mélange air-CO

Surfaces spécifiques. Les réactivités catalytiques de CeO₂ et Lu₂O₃ ont été comparées à celles de La₂O₃ en prenant en considération les deux types de surfaces spécifiques, théoriques par détermination MET et expérimentales par mesures BET.

Pour le dioxyde de cérium, la taille moyenne des grains trouvée par MET est de 9 nm ; on calcule une surface spécifique $A_s = 6/(\mu \cdot D) = 92,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (D est la taille moyenne des grains et μ la densité de CeO₂).

Pour l'oxyde de lutétium, la situation est complexe. En effet, par MET, on observe des amas de grains quasi sphériques de 150 nm de diamètre, et des grains de 30 nm de diamètre faisant partie de ces amas. Dans le chapitre II sur la figure II.18, on constate bien que les grains de 30 nm ne sont pas isolés mais semblent soudés : dans ces conditions nous avons pris comme dimension caractéristique, pour calculer le rapport S/V, la taille moyenne des amas soit 150 nm, ce qui conduit à une valeur de $A_s \text{ (MET)} = 4,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le tableau III.3 regroupe les surfaces spécifiques des trois oxydes de terres rares (La₂O₃, CeO₂ et Lu₂O₃) déterminées par les deux méthodes. On remarque que les valeurs $A_s \text{ (MET)}$ et $A_s \text{ (BET)}$ pour CeO₂ et Lu₂O₃ sont proches, avec l'anomalie constatée plus haut pour La₂O₃.

Tableau III.3 : Surfaces spécifiques des oxydes terres rares (lanthane, cérium et lutétium) calculées à partir de MET et déterminées par le BET.

		Surface spécifique calculée par MET		Surface spécifique déterminée par BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			
Phase	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	S/V (μm^{-1})	A_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{s1}	A_{s2}	$A_{s\text{moy}}$	$\sigma (A_s)$
La ₂ O ₃	6,51	40	6,1	11,66	11,44	11,55	0,11
CeO ₂	7,2	667	92,6	82,89	81,67	82,28	0,61
Lu ₂ O ₃	9,42	40	4,2	4,98	5,11	5,05	0,06

Réactivités comparées. Pour comparer la réactivité catalytique de La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3 , nous avons pris en compte la surface spécifique déterminée par BET.

Le tableau III.4 regroupe l'efficacité catalytique normalisée ($I^*(\text{CO}_2) = I(\text{CO}_2)/A_s$), en prenant en considération la surface spécifique déterminée par BET des trois oxydes de terres rares (La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3), sous mélange air-CO, à des températures allant de 175 à 250°C (car à 250°C la réactivité catalytique de l'oxyde de lutétium atteint son maximum).

Tableau III.4 : L'efficacité catalytique $I^*(\text{CO}_2)$ maximale normalisée de La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3 sous mélange air-CO à différentes températures.

catalyseur	$A_s(\text{BET})$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T (°C)	$I(\text{CO}_2)_{\text{max}}$	$I_{\text{max}}^*(\text{CO}_2) =$ $I(\text{CO}_2)_{\text{max}} / A_s$
La_2O_3	11,55	175	0,54	0,05
		200	0,71	0,06
		225	1,4	0,12
		250	5,98	0,52
CeO_2	82,28	175	0	0
		200	1,3	0,02
		225	2,8	0,03
		250	5,5	0,07
Lu_2O_3	5,05	175	6,0	1,19
		200	10,01	1,98
		225	12,9	2,55
		250	15,4	3,05

L'oxyde de lutécium se présente comme étant le meilleur catalyseur de la série La_2O_3 , CeO_2 , Lu_2O_3 pour la conversion de CO en CO_2 , dans le cas de mélanges air-CO. La figure III.11 présente l'évolution de l'efficacité catalytique normalisée des trois oxydes de terres rares à 250°C en fonction de temps. Dans ces conditions, Lu_2O_3 est au moins six fois plus actif que les oxydes CeO_2 et La_2O_3 respectivement.

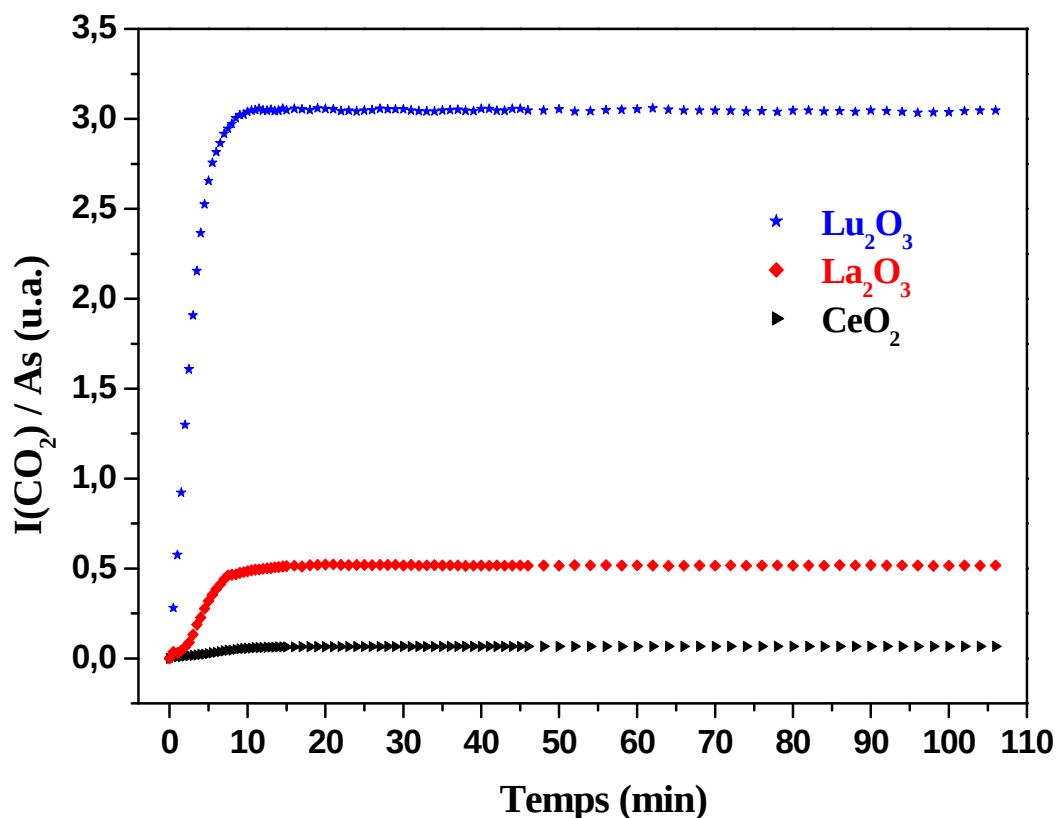


Figure III.11 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées de La_2O_3 , CeO_2 et de Lu_2O_3 sous le flux air-CO (2 500ppm) à 250°C.

III.3 Etude de la réactivité catalytique sous flux air-CH₄ par spectroscopie IRTF

Les réactivités catalytiques des composés à base de lanthane (La₂O₂CO₃ et La₂O₃), de dioxyde de cérium et de l'oxyde de lutécium vis-à-vis du mélange air-CH₄ (2 500 ppm) sont étudiées, en fonction de temps et à différentes températures, comme précédemment. Les tests catalytiques sont réalisés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec la même masse de catalyseur ($m_0 = 100$ mg) et le même débit de flux air-CH₄ 10 cm³/min.

III.3.1 Composés à base de lanthane

La réactivité catalytique des composés à base de lanthane, vis-à-vis du méthane CH₄, démarre à des températures plus élevées que celles observées pour CO, soit à environ 400°C. Dans la mesure où l'hydroxycarbonate n'est stable que jusqu'à 380°C [3,4], ce composé ne pourra pas être utilisé comme catalyseur de CH₄.

III.3.1.1 Réactivités de La₂O₃ et La₂O₂CO₃ vis-à-vis de CH₄

Les réactivités catalytiques de l'oxyde et du dioxycarbonate de lanthane sous un mélange air-CH₄ ont été étudiées en fonction du temps, de la température, comme pour les mélanges air-CO. La figure III.12 présente les deux spectres d'analyse infrarouge sous un flux continu d'air-CH₄ (2500 ppm) en présence et en absence de catalyseur (La₂O₃) à 525°C.

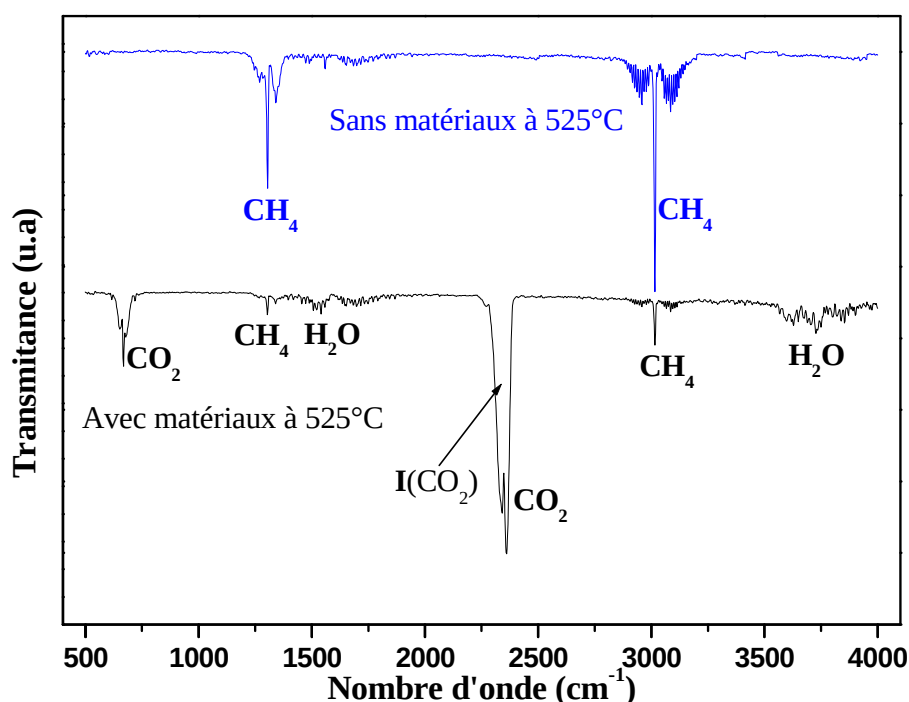


Figure III.12 : Spectres IR des gaz obtenus après passage du mélange air-CH₄ (2 500 ppm) : seul et sur La₂O₃ (m=0,1 g) à 525 °C.

Le spectre sans catalyseur présente deux bandes d'absorption à 3 020 cm⁻¹ et 1 300 cm⁻¹, caractérisant les modes classiques de vibrations (et rotations) de la molécule CH₄. Les bandes intenses d'absorption correspondent aux modes antisymétriques, actifs dans l'IR, de la molécule de méthane. En présence de catalyseur, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 2 350 cm⁻¹ et 670 cm⁻¹ attribuées à la molécule CO₂. Les larges bandes d'absorption (vibration-rotation) observables à 3 730 cm⁻¹ et 1 550 cm⁻¹ caractérisent la molécule H₂O issue de l'oxydation du méthane.

La réaction d'oxydation est la suivante :



Les figures III.13 et III.14 représentent les réactivités catalytiques de l'oxyde et dioxycarbonate de lanthane sous flux d'air-CH₄ en fonction du temps et à différentes températures.

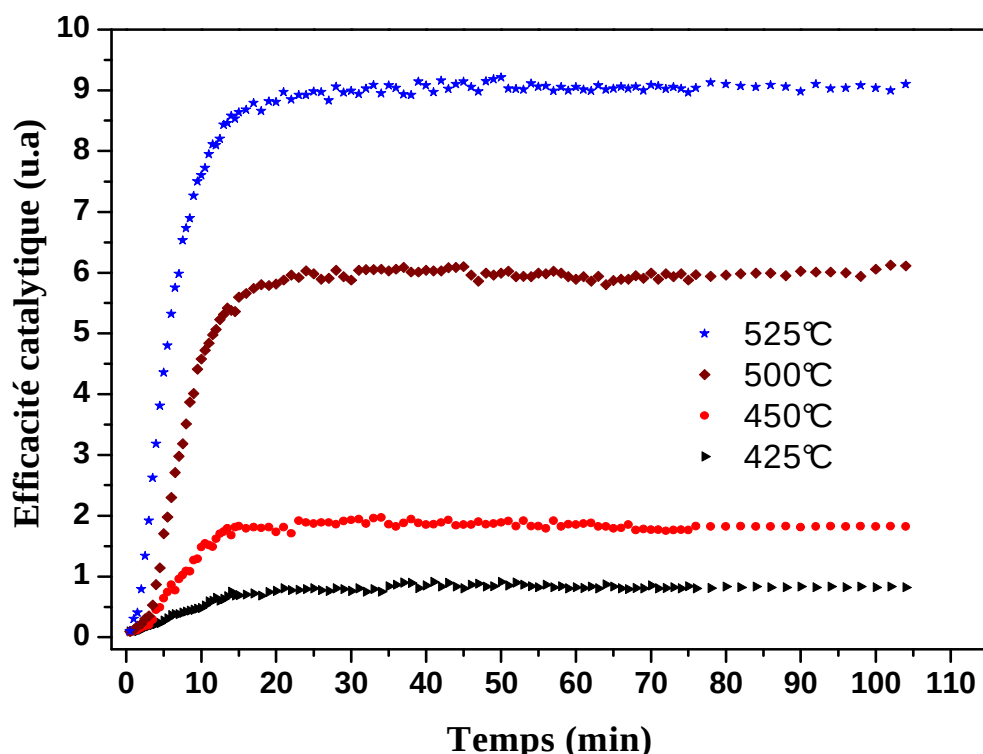


Figure III.13 : Efficacité catalytique de La_2O_3 (m=0,1 g) sous un flux de mélange air- CH_4 (2 500ppm) en fonction du temps et à températures différentes.

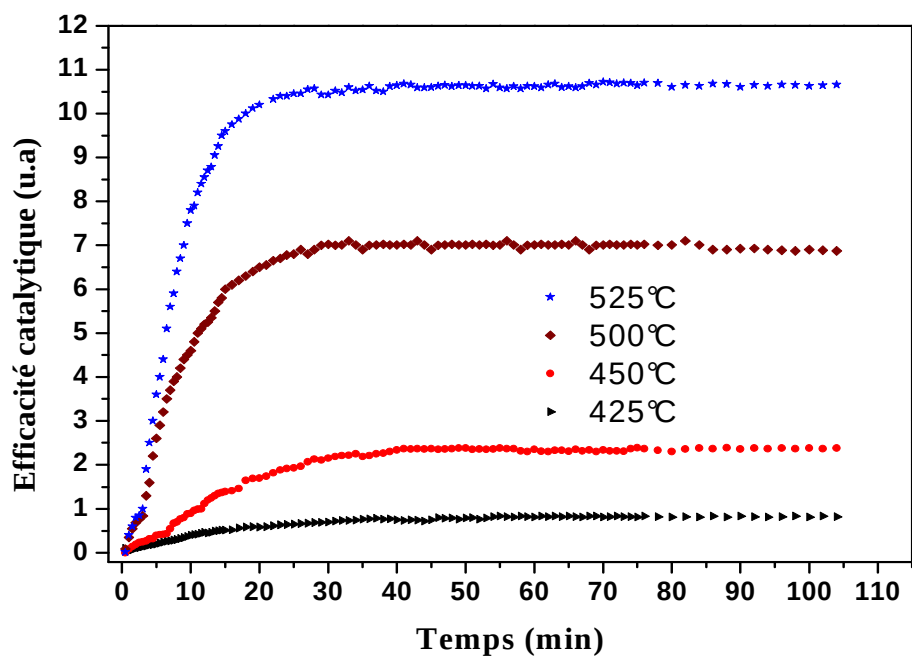


Figure III.14 : Efficacité catalytique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (m=0,1 g) sous un flux de mélange air- CH_4 (2 500ppm) en fonction du temps et à différentes températures.

L'efficacité catalytique des deux phases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et La_2O_3 démarre à la même température de 425°C, et atteint un maximum à 525°C. La réactivité démarre lentement avec une pente $d[I(\text{CO}_2)]/dt$ assez faible au-dessous de 450°C : la période transitoire avant d'atteindre le palier de saturation est de 30 min environ (deux fois supérieure à celle observée dans le cas de flux air-CO). A partir de 500°C, le taux de transformation dépasse les 50 % pour atteindre le maximum 525 °C.

La figure III.15 montre l'évolution des intensités $I(\text{CH}_4)$ et $I(\text{CO}_2)$ en fonction de la température, après le passage de flux air- CH_4 au travers de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. On observe ainsi qu'il y a bien transformation de CH_4 en CO_2 .

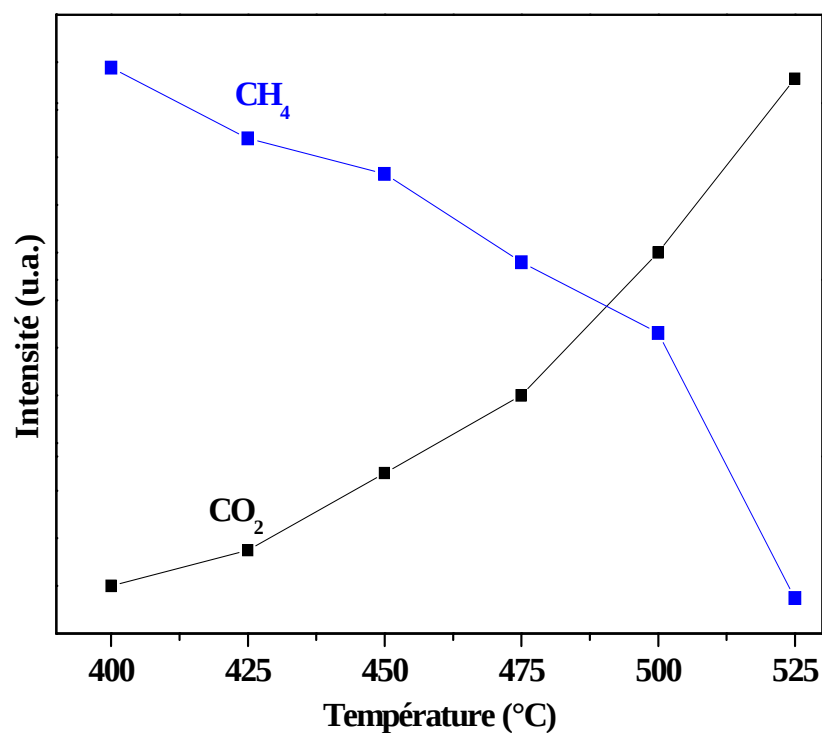


Figure III.15 : Évolution des intensités $I(\text{CO}_2)$ et $I(\text{CH}_4)$ après le passage de flux de mélange air- CH_4 (2 500ppm) sur le dioxycarbonate de lanthane en fonction de température.

III.3.1.2 Comparaison des réactivités catalytiques de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 sous mélange air- CH_4

Les réactivités catalytiques de l'oxyde et du dioxycarbonate de lanthane sous flux air- CH_4 ont été comparées, en fonction de la température, en normant les intensités $I(\text{CO}_2)$ à partir des surfaces spécifiques déterminées par BET. Le tableau III.5 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.5 : L'efficacité catalytique $I^*(\text{CO}_2)$ maximale normalisée de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 sous mélange Air- CH_4 à différentes températures.

Catalyseur	As(BET) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$I(\text{CO}_2)_{\text{max}}$	$I_{\text{max}}^*(\text{CO}_2) = I(\text{CO}_2)_{\text{max}} / \text{As}$
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	14,5	425	0,82	0,06
		450	2,38	0,16
		500	6,88	0,47
		525	10,66	0,74
La_2O_3	11,55	425	0,83	0,07
		450	1,82	0,16
		500	6,11	0,53
		525	9,02	0,78

On constate que, d'après ce tableau, les réactivités catalytiques de l'oxyde de lanthane et du dioxycarbonate de lanthane vis-à-vis de mélange air- CH_4 sont comparables entre elles. La figure III.16 présente l'évolution des efficacités catalytiques normalisées des deux phases (La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) en fonction du temps à 525°C .

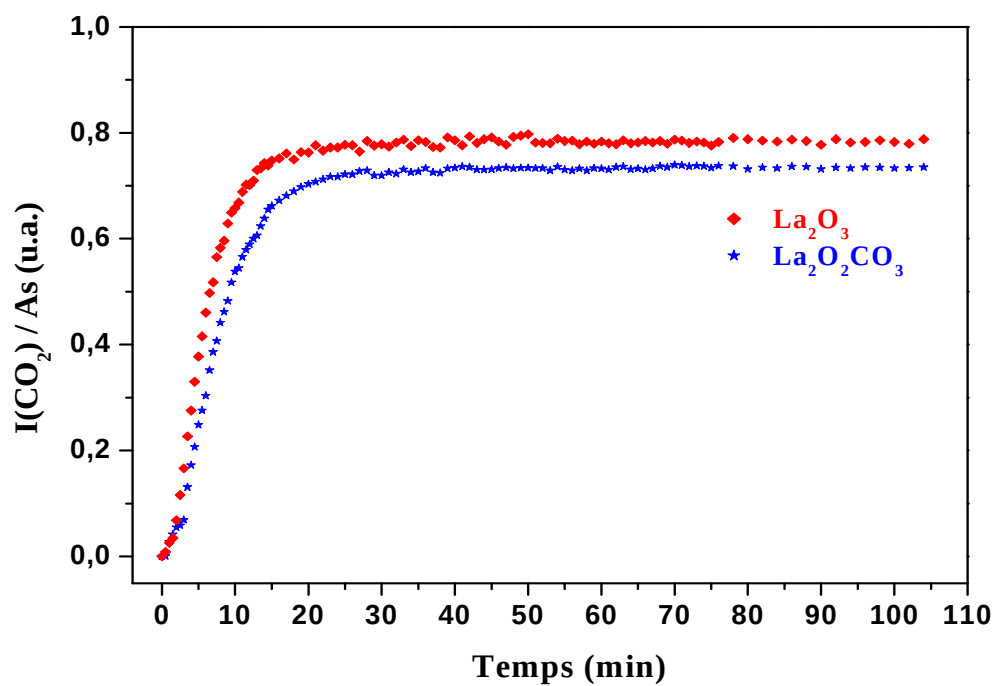


Figure III.16 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de La_2O_3 sous le flux air- CH_4 (2 500ppm) à 525°C.

III.3.2 Réactivités des oxydes de cérium et lutécium vis-à-vis de mélanges air-CH₄

L'activité catalytique des oxydes de cérium et de lutécium sous flux d'air-CH₄ a été analysée dans les mêmes conditions que précédemment pour les composés à base de lanthane. Les figures III.17 et III.18 présentent leurs efficacités catalytiques (en unités arbitraires) en fonction du temps et de la température.

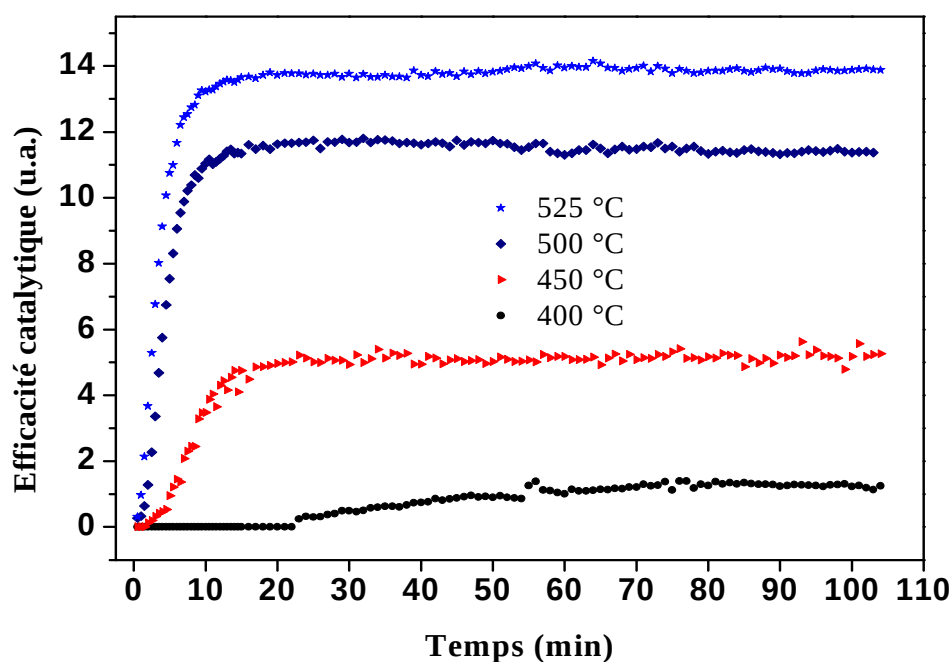


Figure III.17 : Efficacité catalytique de CeO₂ (m = 0,1 g) sous un flux de mélange air-CH₄ (2 500ppm) en fonction du temps et à différentes températures.

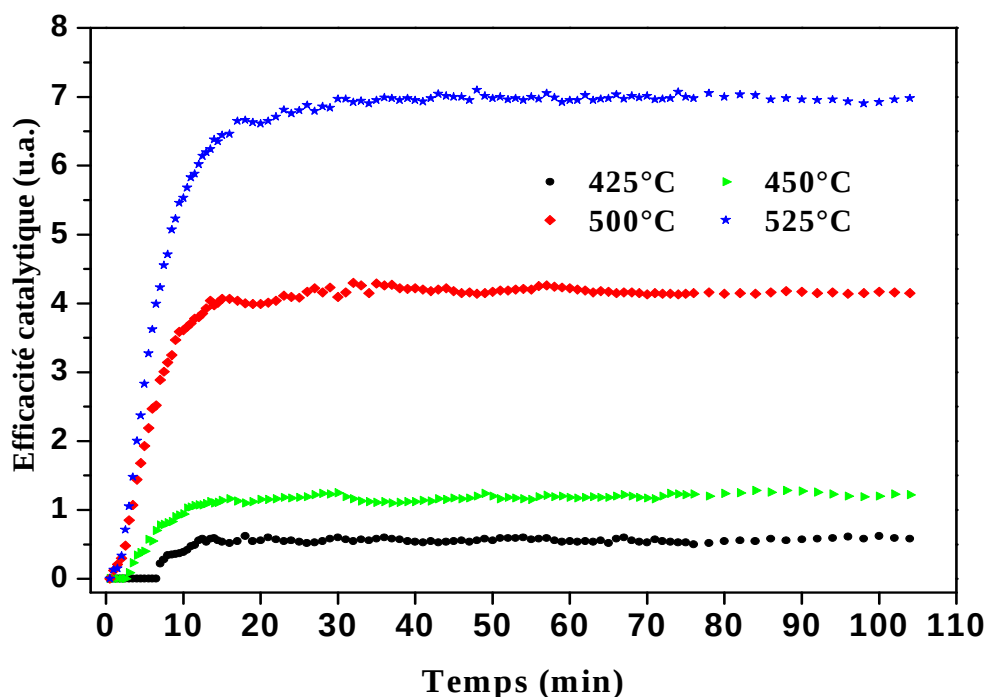


Figure III.18 : Efficacité catalytique de Lu_2O_3 ($m = 0,1$ g) sous un flux de mélange air- CH_4 (2 500ppm) en fonction du temps et à différentes température.

On y constate que l'oxydation du méthane se produit principalement dans la même gamme de température que celle observée pour les composés à base de lanthane. La conversion de CH_4 commence à 400 - 425 °C. La conversion complète est toujours obtenue à 525°C. Les deux oxydes ont quasiment le même comportement catalytique sous CH_4 , avec les mêmes temps de réaction avant la stabilisation (apparition du palier).

III.3.3 Comparaison des réactivités catalytiques des trois oxydes (La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3) sous mélange air- CH_4

L'étude comparative des réactivités catalytiques des trois oxydes (lanthane, cérium et lutécium) a été réalisée en utilisant les surfaces spécifiques BET. Le tableau III.6 regroupe l'efficacité catalytique normalisée ($I^*(\text{CO}_2) = I(\text{CO}_2)/A_s$) dans la gamme de température considérée pour la catalyse (*i.e* de 425 à 525°C).

Tableau III.6 : Efficacité catalytique $I^*(\text{CO}_2)$ maximale normalisée de La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3 sous mélange air- CH_4 à différentes températures.

catalyseur	A_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T (°C)	$I(\text{CO}_2)_{\text{max}}$	$I_{\text{max}}^*(\text{CO}_2) =$ $I(\text{CO}_2)_{\text{max}} / A_s$
La_2O_3	11,55	425	0,83	0,07
		450	1,82	0,16
		500	6,11	0,53
		525	9,02	0,78
CeO_2	82,28	425	1,25	0,02
		450	5,26	0,06
		500	11,37	0,14
		525	13,88	0,17
Lu_2O_3	5,05	425	0,58	0,11
		450	1,22	0,24
		500	4,15	0,82
		525	6,98	1,38

On constate ainsi que l'oxyde Lu_2O_3 possède une réactivité deux fois plus forte que celle de La_2O_3 et quasiment huit fois plus élevée que celle de la cérine. Cette différence de réactivité est bien illustrée par la figure III.19. Elle présente l'évolution d'efficacité catalytique des trois oxydes de terres rares en fonction du temps à 525°C.

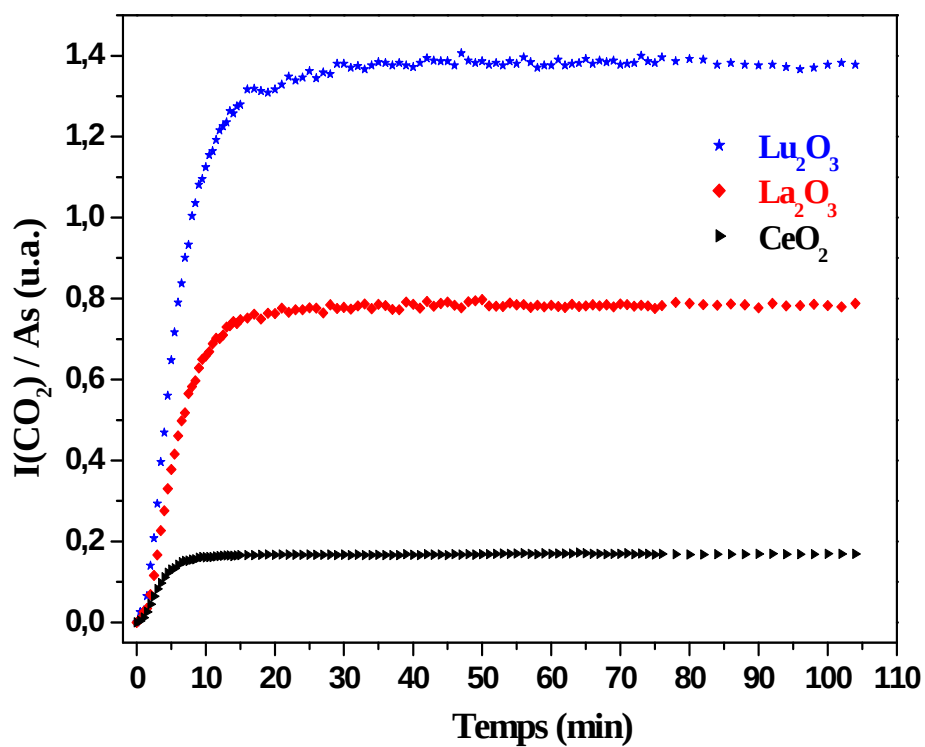


Figure III.19 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées de La_2O_3 , CeO_2 et de Lu_2O_3 sous flux air- CH_4 (2 500ppm) à 525°C.

III.4 Simulation des efficacités catalytiques

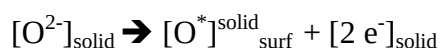
III.4.1 Présentation du Modèle

Dans cette partie nous essayons d'appliquer un modèle permettant de relier les évolutions des efficacités catalytiques observées pour les gaz CH_4 et CO en fonction de paramètres expérimentaux caractérisant les interactions entre les gaz et les solides. Pour étudier la cinétique de la catalyse, le modèle d'Avrami–Johnson–Mell [5-8] a été utilisé. Ce modèle permet de prendre en considération plusieurs paramètres expérimentaux liés au montage lui-même, ainsi que les paramètres liés à l'interaction des gaz avec les oxydes.

Les surfaces des matériaux sont caractérisées par des sites dits actifs, capables d'interagir soit avec l'oxygène de l'air soit avec les molécules de gaz CH_4 ou CO par exemple. Un site actif du solide pourra ainsi libérer une espèce mobile oxygène O^* (O^- ou $(\text{O}_2)^-$ ou O^{2-}) capable d'interagir avec CO ou CH_4 adsorbé. L'oxygène de l'air pourra aussi s'adsorber en surface de solide et générer des espèces capables de restituer des espèces O^* au solide ou de réagir avec les gaz du mélange air-gaz.

Les deux sources d'oxygènes actifs (noté $[\text{O}^*]$) possibles sont :

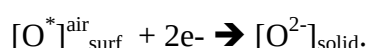
- le solide qui libère des atomes d'oxygène actif à la surface :



- le gaz porteur (air synthétique) qui alimente en oxygène moléculaire :



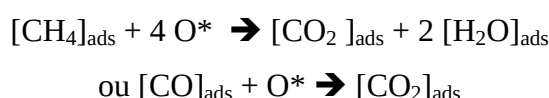
Ce dernier type d'oxygène actif peut échanger les électrons avec le solide :



Les gaz adsorbés (CH_4 ou CO) peuvent donner lieu à diverses réactions transitoires.

Les réactions globales en surface peuvent être ainsi résumées :

- 1) adsorption du gaz CH_4 ou CO et de l'oxygène O_2 (de l'air) sur la surface du solide.
- 2) réaction en surface pour donner



- 3) réaction de régénération du solide due à l'oxygène de l'air adsorbé.

Dans le cas des carbonates ou oxycarbonates, le rôle exact des ions carbonates est actuellement mal connu. Ces ions CO_3^{2-} sont, par nature même, plus mobiles que les ions oxygène O^{2-} . Ils peuvent être sources de réactions de surface complexes.

Dans le modèle d'Avrami semi-empirique, nous avons supposé que la formation d'une molécule de CO₂ devait résulter de deux processus distincts :

- Processus de dégradation de site actif, associé à une surface active notée S_{1act} : ce site actif libère une première espèce active $[O^*]$ qui réagit avec le gaz adsorbé CH₄ ou CO pour former une molécule de CO₂.
- Processus de régénération de site actif par l'oxygène de l'air, en créant de nouveau une espèce $[O^*]_{(O_2)}$, associée à une surface « réactivée » notée S_{2reg} .

Dans les équations suivantes, CO et CH₄ sont représentés par le terme «Gaz». Les symboles [...] désignent des concentrations en sites actifs où les molécules de gaz peuvent être adsorbées et réagir sur le solide.

Le taux de CO₂ formé par réaction catalytique à l'instant t et par unité de temps est proportionnel à l'efficacité catalytique $I(CO_2)$ définie plus haut à partir de mesures IRTF, et peut s'écrire sous la forme :

$$I(CO_2) = [Gaz] \cdot (S_{1active} + S_{2regen}) \quad (1)$$

Dans cette expression on considère que la cinétique de formation de CO₂ est proportionnelle à la population des espèces O^* issues du solide et à celles issues de l'oxygène de l'air adsorbé sur le solide. La formation de CO₂ est aussi dépendante du taux de molécules adsorbées de gaz CH₄ ou CO.

La cinétique d'adsorption d'une molécule de gaz (CH₄ ou CO) peut s'exprimer par une fonction classique liée à un taux limite $[Gaz]^{max}$ de molécules adsorbées sur une surface de catalyseur, $[Gaz]$ étant le taux à l'instant t avant saturation du catalyseur:

$$\frac{d[Gaz]}{dt} = K_0 \cdot ([Gaz]^{max} - [Gaz]) \quad (2)$$

- K_0 est le paramètre cinétique d'adsorption d'une molécule de CH₄ (ou CO) sur un site actif.

On en déduit :

$$[Gaz_{ads}] = [Gaz_{ads}]^{max} \{1 - \exp(-K_0 t)\} \quad (2')$$

Pour décrire les fonctions $S_{1\text{activ}}$ et $S_{2\text{regen}}$, on peut supposer deux différentes lois cinétiques. En faisant appel au modèle d'Avrami-Johnson-Mell la dégradation et la régénération des surfaces $S_{1\text{act}}$ et $S_{2\text{regen}}$ peuvent être exprimées comme suit :

$$- S_{1\text{activ}} = S_1 \cdot \exp(-K_1 t^p) \quad (3)$$

$$- S_{2\text{regen}} = S_2 \cdot (1 - \exp(-K_2 t^q)) \quad (3')$$

Les paramètres K_1 et K_2 correspondent aux cinétiques de dégradation et régénération : ces paramètres sont en général thermiquement activés.

Les deux exposants p et q de l'approche d'Avrami sont directement liés au processus chimiques de dégradation et de régénération des sites actifs.

On obtient l'expression générale suivante :

$$\frac{dCO_2}{dt} = X_0 [1 - \exp(-K_0 t)] \cdot \{S_1 \cdot \exp(-K_1 t^p) + S_2 [1 - \exp(-K_2 t^q)]\} \quad (4)$$

Les paramètres S_1 et S_2 sont successivement proportionnels

- (i) aux surfaces des sites actifs disponibles à $t=0$,
- (ii) aux surfaces pouvant être régénérées, à t infini.

Ces surfaces sont directement liées aux populations de molécules de gaz CH_4 ou CO pouvant être adsorbées et aux populations des atomes d'oxygène pouvant participer à la régénération, et donc à la composition du flux air-gaz interagissant avec le solide.

Dans nos calculs, nous avons ajusté la valeur de l'exposant p , pour obtenir finalement $p = 2$ (valeur jugée satisfaisante). La régénération de la surface est associée à une réaction de premier ordre entre les molécules de surface $[O^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$ (ou de l'oxygène O_2 de l'air) et le solide. Pour régénérer les sites actifs, beaucoup d'espèces O^* (de l'air) sont disponibles sur la surface du solide : aucune migration d'oxygène libre est nécessaire pour interagir avec un site actif. C'est la raison pour laquelle un exposant $q = 1$ (réaction de premier ordre) pourrait être appliqué pour représenter un tel mécanisme. Pour les calculs nous avons fixé les valeurs $p=2$ et $q=1$.

Par conséquent, l'équation (4) peut être exprimée comme suit :

$$I(\text{CO}_2)_{\text{calc}} = X_0 \cdot [1 - \exp(-K_0 t)] \cdot \{S_1 \cdot \exp(-K_1 t^2) + S_2 [1 - \exp(-K_2 t)]\} \quad (4')$$

Le paramètre X_0 correspond au débit de gaz. Dans la mesure où le flux de gaz est fixé dans nos expériences, le paramètre X_0 peut être fixé comme constante d'échelle. Dans le paramétrage de ce modèle, on dispose de cinq paramètres d'adaptation (K_0 , K_1 , K_2 , S_1 et S_2). Mis à part le paramètre X_0 (facteur d'échelle), chaque paramètre peut dépendre de la température. Les paramètres S_1 et S_2 sont directement proportionnels à la surface totale de l'échantillon calculable à partir de la masse et de la surface spécifique BET. Ils dépendent aussi de la nature de la surface et de la densité des sites actifs pour une température donnée.

III.4.2 Résultats

III.4.2.1 Réactivités catalytiques des composés à base de lanthane sous flux air-CH₄

Les figures III.20 et III.21 présentent les courbes expérimentales et modélisées $I(\text{CO}_2)$ et $I(\text{CO}_2)_{\text{calc}}$ de l'oxyde et du dioxycarbonate de lanthane soumis aux flux d'air-CH₄. Les résultats des simulations et les données expérimentales sont en très bon accord.

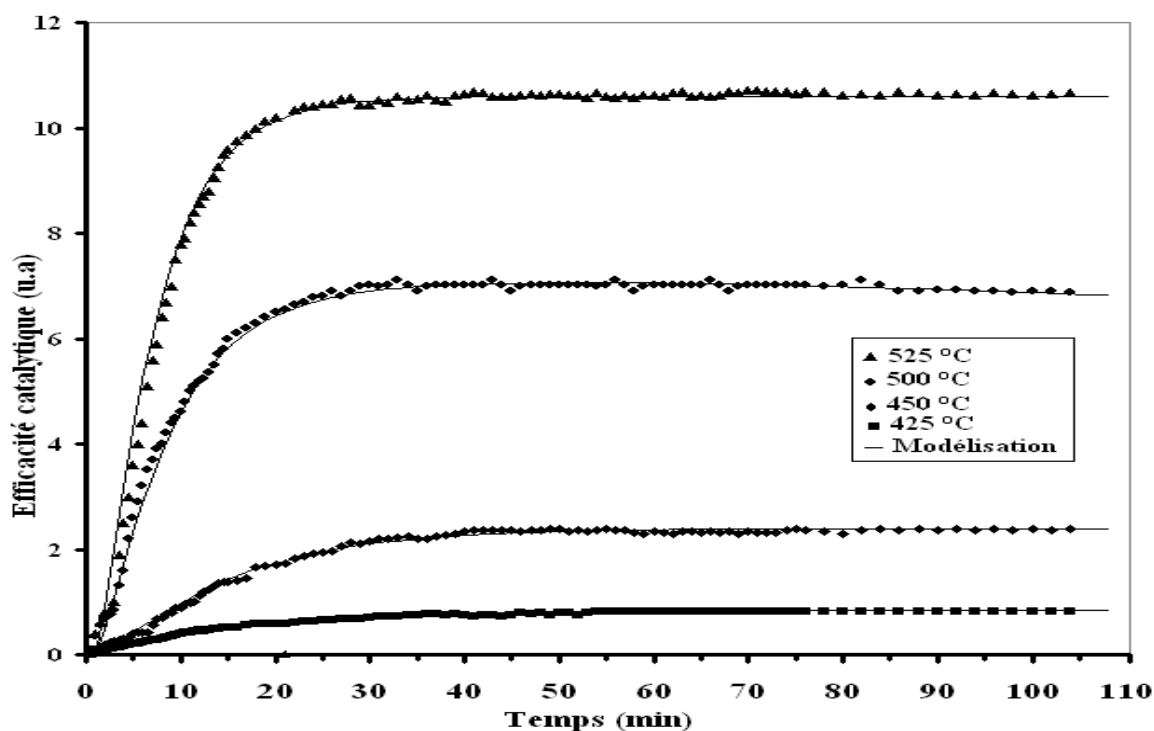


Figure III.20 : Simulation de l'efficacité catalytique $I(\text{CO}_2)_{\text{calc}}$ de $\text{La}_2\text{O}_2\text{O}_3$ vis-à-vis du mélange air- CH₄, en fonction du temps, et à différentes températures.

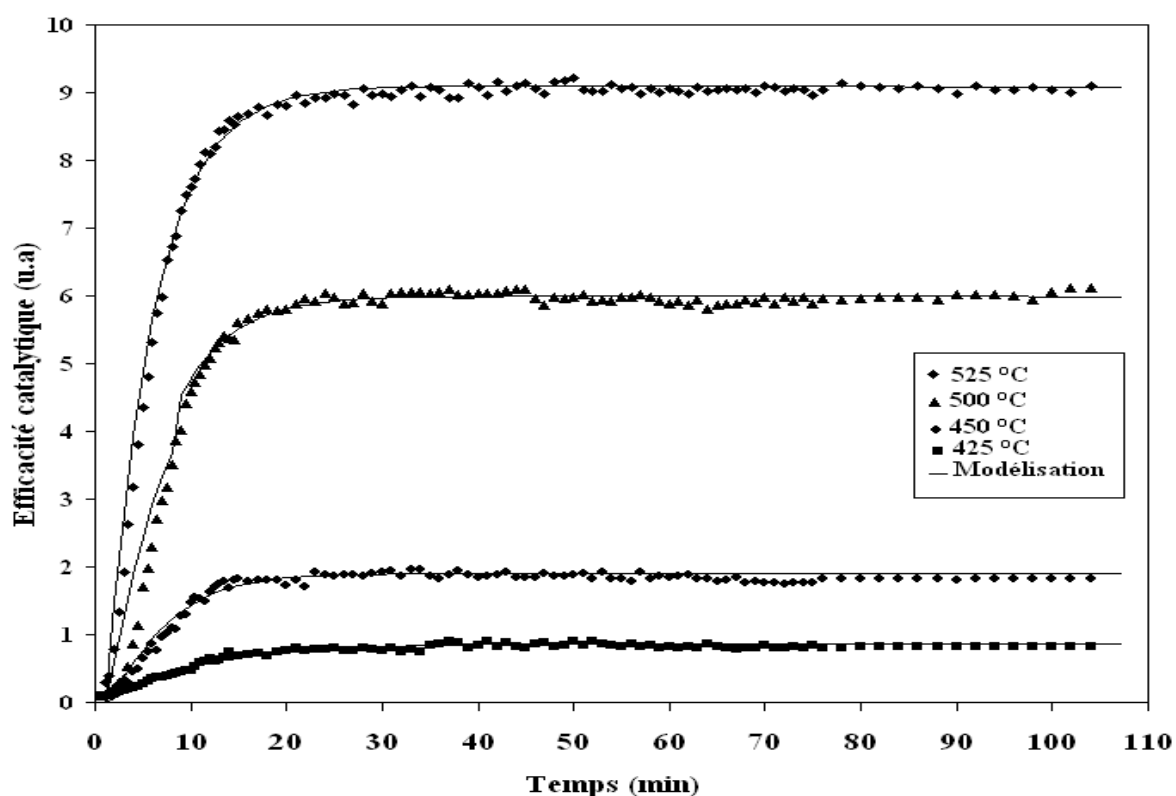


Figure III.21 : Simulation de l'efficacité catalytique $I(\text{CO}_2)_{\text{calc}}$ de La_2O_3 vis-à-vis du mélange air- CH_4 , en fonction du temps, et à différentes températures.

Les paramètres déduits des données expérimentales pour les deux phases (La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.7 : Paramètres de modélisation pour la conversion de CH_4 en présence de La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

	Temperature (°C)	X_0	K_0	K_1	K_2	S_1	S_2
La_2O_3	425	10	0.2	0.001	0.45	5.2	3.5
	450	10	0.38	0.001	0.45	8	11
	500	10	0.38	0.001	0.5	40	20
	525	10	0.4	0.001	0.9	66	25
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	425	10	0.13	0.001	0.2	4.3	4.2
	450	10	0.15	0.001	0.25	12	12
	500	10	0.30	0.001	0.5	30	40
	525	10	0.33	0.001	0.65	40	66

Dans ce tableau, le paramètre de cinétique d'adsorption (K_0) et le paramètre de régénération (K_2) augmentent avec la température. L'évolution de K_0 est liée aux mécanismes d'adsorption et de désorption. En considérant X_0 constant (le débit air-CH₄ est fixe), l'augmentation de paramètres S_1 et S_2 avec la température est liée, pour ce qui concerne S_1 , à l'augmentation du nombre d'oxygènes libres O* disponibles en surface du solide pour l'oxydation de CH₄ adsorbé, et pour ce qui concerne S_2 , l'augmentation de l'activité de l'oxygène de l'air qui adsorbé est plus aisément réduit en O²⁻.

Les différents paramètres obtenus grâce aux simulations montrent que S_1 change plus rapidement en fonction de la température que S_2 pour La₂O₃. Cela pourrait correspondre à un taux de dégradation des sites actifs qui devrait être supérieur au taux de régénération. Pour La₂O₂CO₃, on observe le comportement inverse : S_2 augmente plus rapidement que S_1 , ce qui peut signifier que ce catalyseur est caractérisé par un mécanisme de régénération dominant.

III.4.2.2 Réactivités catalytiques des composés à base de lanthane sous mélange air-CO

Le modèle proposé précédemment a été appliqué aux réactions catalytiques des solides LaOHCO₃, La₂O₂CO₃ et La₂O₃ sous flux air-CO. Les résultats de modélisation obtenus pour l'hydroxycarbonate, le dioxycarbonate et l'oxyde de lanthane sont présentés respectivement sur les figures III.22, III.23 et III.24.

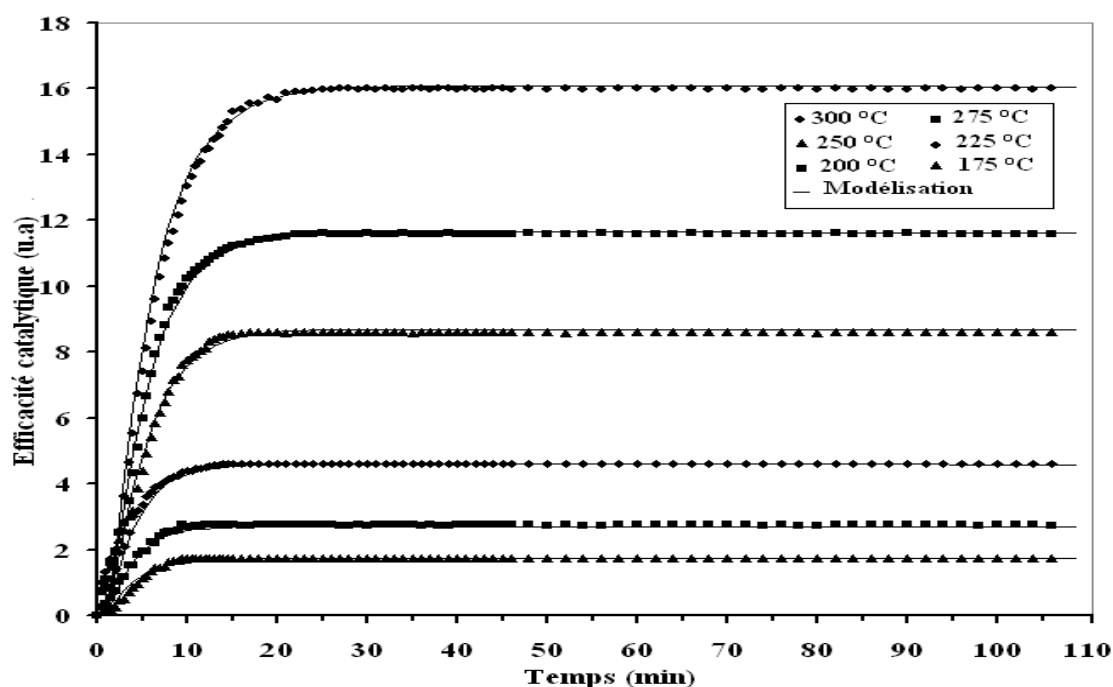


Figure III.22 : Simulation de l'efficacité catalytique de LaOHCO₃ vis-à-vis de mélange air-CO, en fonction du temps, et à différentes températures.

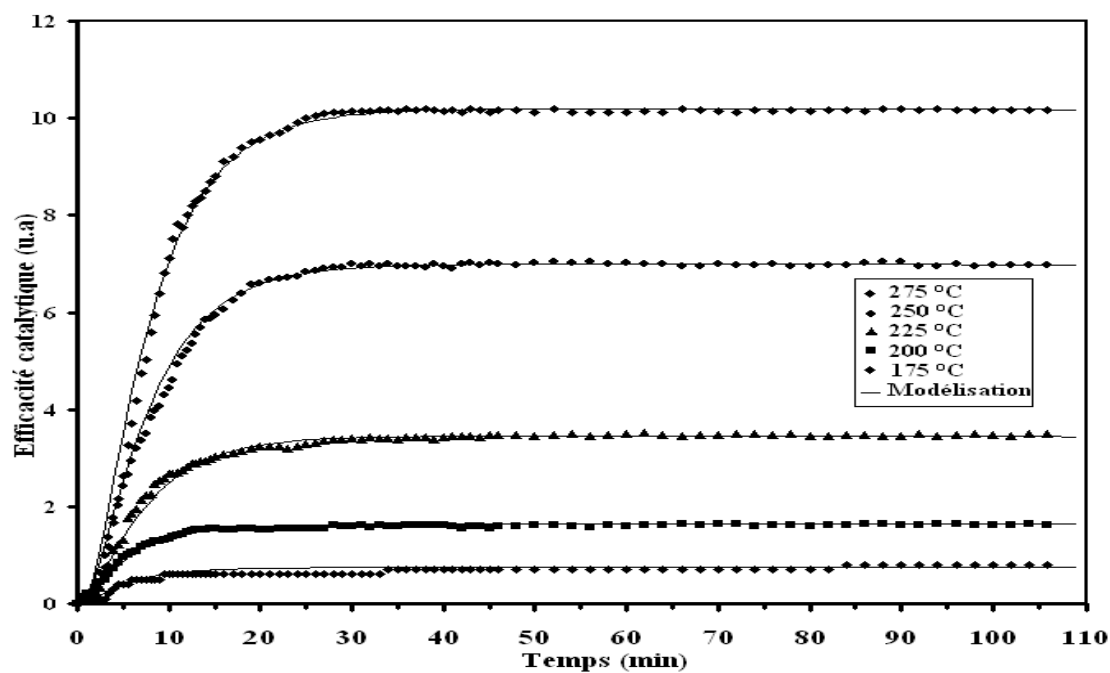


Figure III.23 : Simulation de l'efficacité catalytique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ vis-à-vis de mélange air-CO, en fonction du temps, et à différentes températures.

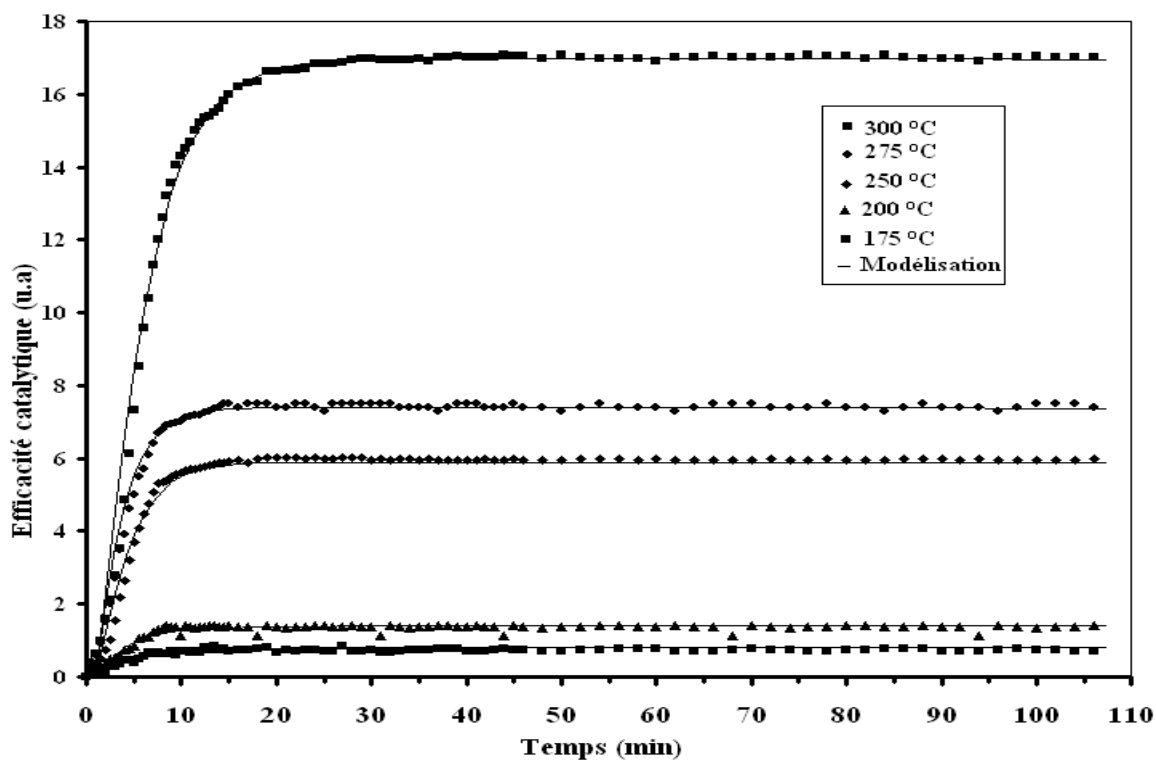


Figure III.24 : Simulation de l'efficacité catalytique de La_2O_3 vis-à-vis de mélange air-CO, en fonction du temps, et à différentes températures.

On observe pour les trois phases un bon accord entre courbes expérimentales et simulées. Les paramètres déduits de cette modélisation sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres de modélisation pour la conversion de CO en présence de La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et LaOHCO_3 .

	Temperature (°C)	X_0	K_0	K_1	K_2	S_1	S_2
La_2O_3	175	10	0.8	0.001	0.3	4	4
	200	10	0.8	0.001	0.3	10	4
	250	10	0.8	0.001	0.6	35	24
	275	10	0.7	0.001	0.6	50	24
	300	10	0.45	0.001	0.6	90	80
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	175	10	0.7	0.001	0.3	3.5	4
	200	10	0.7	0.001	0.3	7.5	9
	225	10	0.4	0.001	0.3	16.5	18
	250	10	0.31	0.001	0.45	32	38
	275	10	0.3	0.001	0.5	50	52
LaOHCO_3	175	10	1	0.001	0.4	10	7.5
	200	10	0.9	0.001	0.5	15	12
	225	10	0.8	0.001	0.5	28	18
	250	10	0.5	0.001	0.6	53	34
	275	10	0.45	0.001	0.8	65	51.5
	300	10	0.4	0.001	0.9	81	80

On observe une certaine contradiction avec les résultats précédents (interaction avec CH_4). Pour la catalyse de CO, les valeurs du paramètre d'adsorption (K_0) diminuent avec la température, alors que les valeurs du paramètre de régénération (K_2) augmentent. Cela peut être interprété de la manière suivante : dans le cas des interactions CH_4 /solide, la molécule de méthane se décomposerait en $\text{CH}_3 + \text{H}$ et $\text{CH}_2 + 2\text{H}$, et cette décomposition est facilitée par

élévation de température. Dans le cas des interactions CO/solide, la molécule CO est reliée au solide par une seule liaison de type O^*-C-O : le lien serait déstabilisé par élévation de température ce qui faciliterait la désorption, et donc induirait une diminution de la capacité d'adsorption. On observe enfin une augmentation des paramètres S_1 et S_2 avec la température, ce qui correspond à des activations thermiques analogues à celles observées lors de la simulation des transformations de CH_4 .

Conclusion :

La simulation des efficacités catalytiques $I(CO_2)$ des systèmes de solides à base de lanthane a pu reproduire toutes les évolutions en calculant des paramètres traduisant l'adsorption des gaz, leur réaction avec des sites actifs et la régénération du solide par l'oxygène de l'air. Ces valeurs de paramètres doivent toutefois être considérées avec prudence dans la mesure où le modèle utilisé nécessite des valeurs d'exposants p et q ajustées aux données expérimentales.

Bibliographie

- [1] S. Brunauer, Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, N.J., 1945.
- [2] S. SALTZKE, “Systèmes multifonctionnels à base de dioxydes de cérium nanostructurés : nanocomposites catalytiques $\text{CeO}_2\text{-CuO}_x$ et bicouches $\text{CeO}_2\text{-VO}_2$ pour commutation en optoélectronique IR”, Thèse, Toulon, 2005.
- [3] O. K. Nikol'skaya and L. N. Dem'yanets, “Hydrothermal crystallization in the systems $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O-CaCO}_3(\text{BaCO}_3)\text{-R-H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}_2, \text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{KHCO}_3, \text{NaCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$)”; Inorganic Materials, 41 (2005) 1206–1212.
- [4] H. Wakita and S. Kinoshita, “A synthetic study of the solid solutions in the systems and $\text{La}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O-Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3\text{-Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ”; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 52 (1979) 428–432.
- [5] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112.
- [6] M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.
- [7] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177-184.
- [8] P. Nowakowski, S. Villain, A. Kopia, I. Suliga, J.R. Gavarri, “Catalytic conversion of air–methane flow by nanostructured ruthenium dioxide: FTIR spectroscopy and modeling” ; Appl Surf Sci 254 (2008) 5675–5682.

Chapitre IV :
**Étude des propriétés électriques :
processus de carbonatation et de
décarbonatation**

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude des propriétés électriques des matériaux à base de lanthane et de cérium, sous air et sous CO₂. Les décompositions thermiques des hydroxycarbonates de lanthane LaOHCO₃ et de cérium CeOHCO₃ (noté par certains auteurs Ce₂O(CO₃)₂.H₂O), en fonction de la température et sous air, ont d'abord fait l'objet d'une étude par spectroscopie d'impédance électrique (SIE) corrélée à l'étude d'analyse thermique et thermogravimétrique classique (ATD-TG). Dans une deuxième étape, nous avons étudié les processus de carbonatation et décarbonatation de ces composés à base de lanthane et de cérium, en suivant ces processus à l'aide de mesures électriques corrélées à l'analyse thermique et thermogravimétrique, sous flux de CO₂.

IV.1 Étude des propriétés électriques

IV.1 .1 Généralités

IV.1.1.1 Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC), ou spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une méthode expérimentale permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif, sur une large bande de fréquence.

Lorsque l'on applique une tension alternative de la forme $U(t)=U_0 \exp(j\omega t)$, où ω est la pulsation, la réponse en régime permanent est de la forme $I(t)=I_0 \exp(j\omega t+\varphi)$, où φ est le déphasage courant/tension.

L'impédance complexe se définit par:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ'' \quad (\text{IV-1})$$

Les déterminations expérimentales de $|Z|$ et φ en fonction de ω permettent de tracer les diagrammes de Bode. Il est de même possible de tracer la représentation dite de Nyquist dans le plan complexe ($X= Z'$, $Y= -Z''$) : cette représentation des mesures d'impédance électrique consiste à tracer dans le plan complexe d'Argand les variations de $-Z''(\omega)$ en fonction de $Z'(\omega)$ pour différentes valeurs de la pulsation ω .

L'interprétation des courbes de spectrométrie d'impédance électrique ou SIE se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique.

Dans le cas d'un matériau conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle :

$$Z = R, \quad Z' = R \quad \text{et} \quad Z'' = 0.$$

La représentation de Nyquist est alors, dans le cas idéal, une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur R. En réalité, dans ce cas, on voit également l'influence de l'inductance L des fils de mesure, et il s'ensuit que la représentation de Nyquist est une droite verticale, comprise dans le quart des Z'' positifs et coupant l'axe des réels à la valeur R. On a ainsi dans ce cas :

$$Z = R + jL\omega \quad \text{avec} \quad Z' = R \quad \text{et} \quad Z'' = L\omega$$

Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{1}{jC\omega}, \quad Z' = 0 \quad \text{et} \quad Z'' = \frac{-j}{C\omega}$$

La représentation se traduit par une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs.

Dans le cas d'un matériau semi conducteur, le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle. Avec :

$$1/Z = 1/R + jC\omega \tag{IV-2}$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad Z'' = -\frac{RC\omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \tag{IV-2'}$$

En regroupant Z' et Z'' , on obtient une équation (Z'', Z') :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \tag{IV-3}$$

Ceci est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon $R/2$ et de centre $(R/2, 0)$ (figure IV.1).

La figure IV.1 présente les évolutions de $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ pour des matériaux semi-conducteur, conducteur parfait (cas idéal) et isolant parfait.

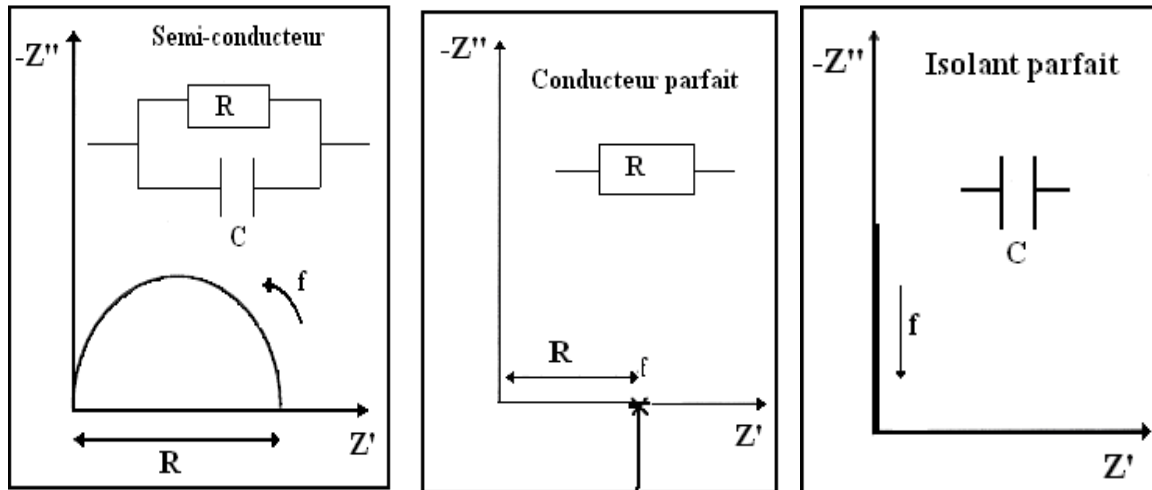


Figure IV.1 : Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux.

En réalité dans le cas des matériaux réels, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression et noté $\delta = (1-n)\pi/2$ (Figure IV.2).

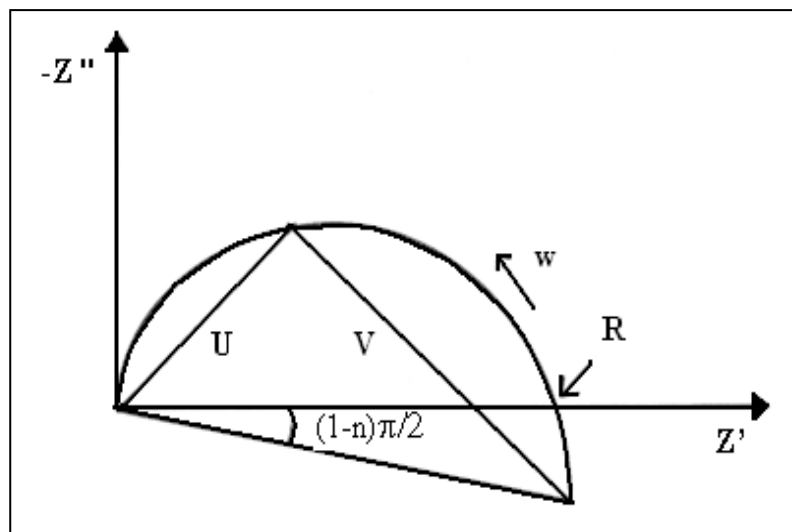


Figure IV.2 : Représentation de Nyquist d'un solide réel avec rotation dans le plan du cercle Nyquist d'un angle $\delta = (1-n) \pi/2$

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe qui, historiquement, a été un fait expérimental. De multiples approches théoriques ont ensuite été proposées afin de donner un sens aux divers modèles mathématiques utilisés pour décrire ces observations [1].

Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle dit CPE ou « constant phase element » ou « élément de phase constante » qui correspond à une impédance imaginaire :

$$Z(\text{CPE}) = (1/jC^*\omega)^n$$

où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) :

$$\delta = (1 - n)\pi/2$$

L'angle $(1 - n) \cdot \pi/2$ est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans ce modèle la constante C^* qui remplace la capacité du circuit classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour $n=1$. L'unité de la constante C^* notée $[C^*]$ du terme CPE est une fonction de l'exposant n : $[C^*] = (\text{Hz})^{-1} \cdot (\Omega)^{-1/n}$.

L'impédance équivalente pour un circuit R//CPE aurait pour expression :

$$\begin{aligned} 1/Z &= 1/R + (jC^*\omega)^n \\ \text{d'où } Z &= R / (1 + R(jC^*\omega)^n) \end{aligned}$$

Un autre modèle a été utilisé par Jonsher [2,3] pour calculer les valeurs de R et C dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression suivant :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^n} \quad (\text{IV-4})$$

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélés.

Citons enfin l'approche de Warburg qui associe à un coefficient $n=1/2$ des phénomènes de diffusion aux électrodes [4].

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité σ du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad (\text{IV-5})$$

Avec : - e : épaisseur de la pastille

- S : surface de pastille en contact avec l'électrode.

Cette conductivité suit dans la plupart des cas une loi de type Arrhénius [5,6] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec R la constante de Boltzman ($1,38.10^{23} \text{ J.K}^{-1}$), et E_a l'énergie d'activation.

En traçant la variation de conductivité en fonction de la température, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation de la conductivité.

Dans le cas de la conduction ionique par sauts (liée aux mobilités des espèces chimiques O^{2-} et CO_3^{2-}) la conductivité suit généralement une loi du type :

$$\sigma.T = Q.C.A_0 \exp\left(-\frac{E_a'}{RT}\right)$$

où Q est la charge de l'espèce, C la concentration en porteurs ioniques, $A_0 = D_0/R$ avec D_0 terme pré exponentiel du coefficient de diffusion chimique $D = D_0 \exp(-E_a'/RT)$.

Compte tenu des incertitudes expérimentales et du domaine restreint de températures concerné par les mesures, l'application des deux modèles (conductions électroniques ou ioniques) aux données expérimentales de conductivité conduit souvent à des valeurs de E_a et E_a' très voisines, ce qui ne permet pas de différencier les origines électroniques ou ioniques des conductivités mesurées.

IV.1.1.2 Dispositif utilisé pour réaliser les mesures, conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une cellule de mesure reliée à un analyseur d'impédance, de gain et de phase Solartron (SI 1260).

La figure IV.3 présente la cellule utilisée pour effectuer les mesures:

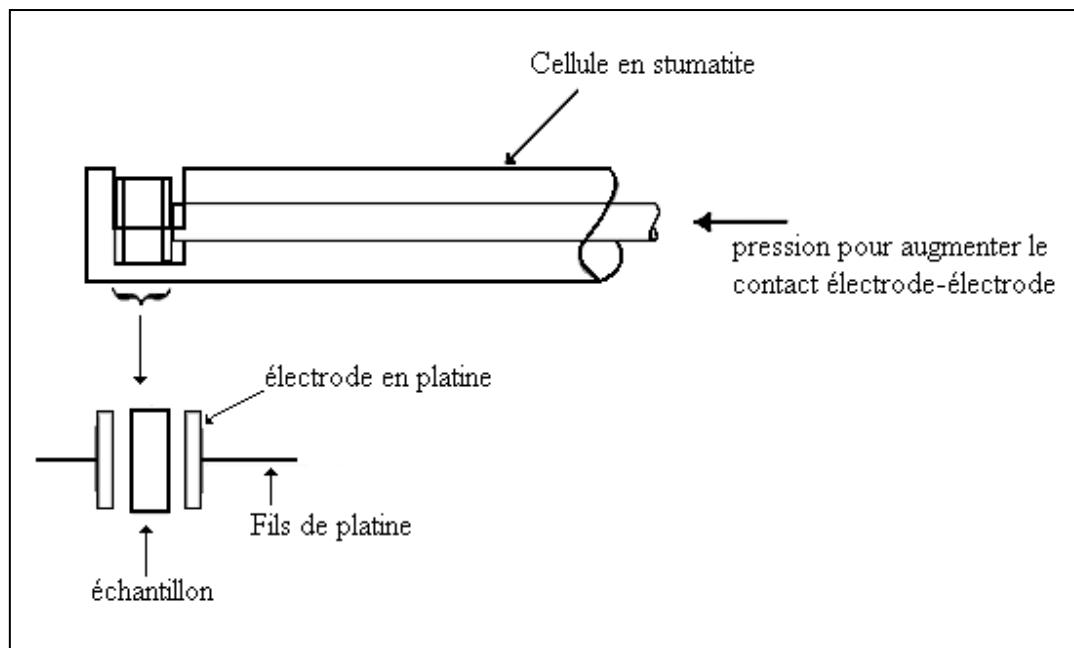


Figure IV.3 : Cellule de mesure

L'échantillon, sous forme de pastille, est placé entre les deux électrodes de platine et maintenu par une légère pression mécanique assurant un contact stable et reproductible. La cellule de mesure, en stumatite, est placée dans le four relié au spectromètre d'impédance électrique (la température varie de l'ambiante à 950°C). Une tension alternative de fréquence ω variable est appliquée entre les électrodes. Les mesures sont réalisées dans le domaine de fréquence variant de 10^2 à 10^7 Hz, et à des tensions fixes (500 à 1000 mV).

IV.1.2 Résultats de décomposition thermique sous air

IV.1.2.1 Composé à base de lanthane

L'étude de la décomposition thermique de $\text{LaOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été conduite, sous air, d'abord par analyse thermique (ATD-TG), puis par mesure électrique, dans le même domaine de température. La vitesse de montée en température a été de 10°C/min pour l'ATD-TG et de 2°C/min dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrique.

Les résultats d'analyses thermique et thermogravimétrique sont reportés sur la Figure IV.6.

On y observe les différents changements de phase déjà discutés précédemment.

L'évolution de la conductivité de l'hydroxycarbonate de lanthane hydraté $\text{LaOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (voir synthèse chapitre II) a été suivie en fonction de la température de 100 à 950°C sous air. L'échantillon est sous forme de pastille d'épaisseur $e = 3$ mm et de diamètre $d = 12,8$ mm.

Deux types de diagramme de Nyquist sont observés suivant le domaine de température.

- De 100 à 700°C les diagrammes de Nyquist présentent un unique demi-cercle, comme on peut le constater par exemple sur la figure IV.4.a (diagrammes obtenus de 600 à 660°C).
- De 710 à 950°C les diagrammes Nyquist présentent deux demi-cercles. La figure IV.4.b montre les diagrammes Nyquist obtenus de 780 à 840°.

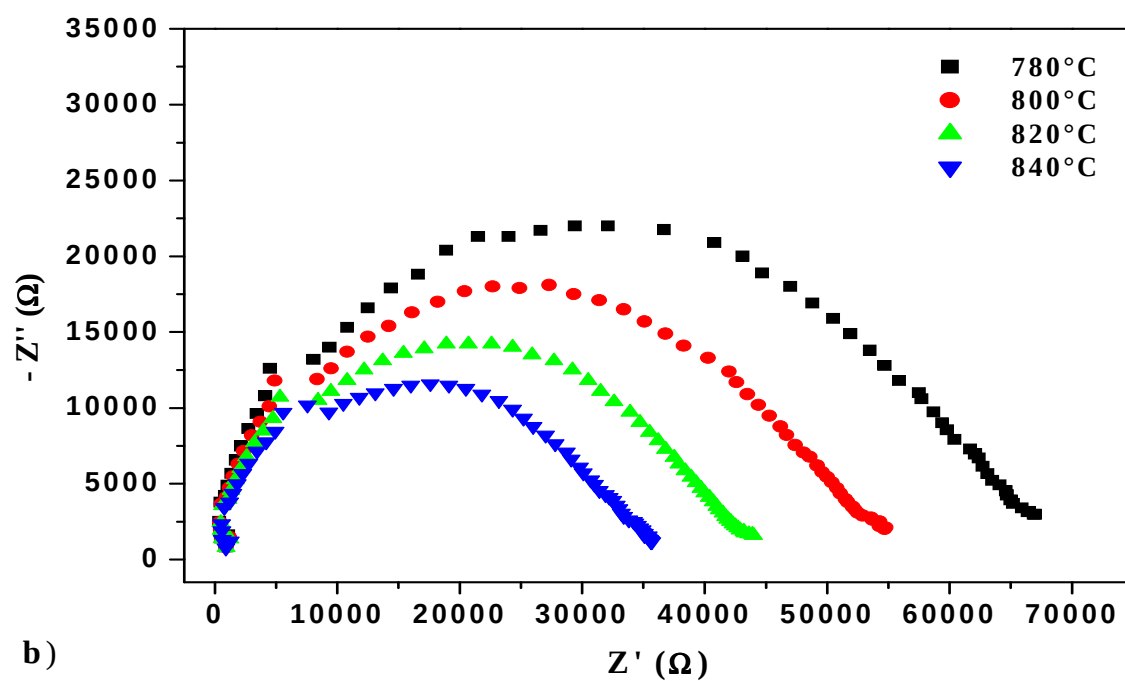
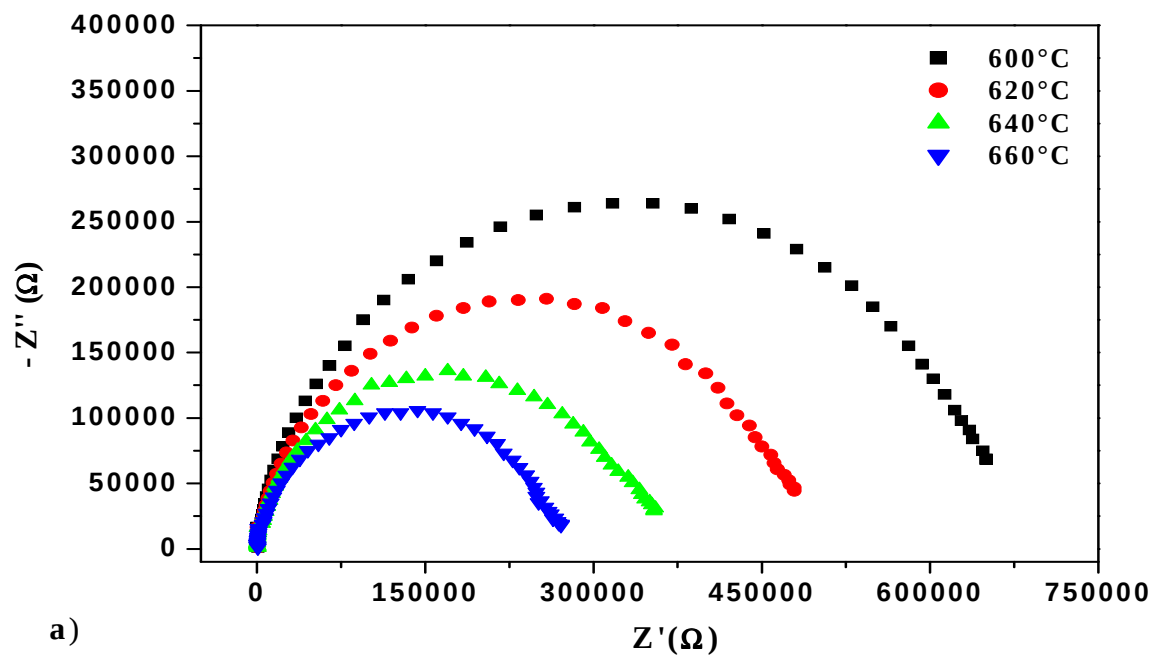


Figure IV.4 : Représentations Nyquist des phases obtenues par la décomposition de LaOHCO_3 a) un seul demi-cercle de 600 à 660°C ; b) deux demi-cercles de 780 à 840°C.

Dans tout le domaine de température, on constate que lorsque la température augmente, le diamètre du demi-cercle diminue, autrement dit la résistance diminue et la conductivité augmente.

Les paramètres physiques ont été calculés en utilisant des circuits électriques équivalents, chaque demi-cercle étant modélisé par une résistance R et une capacité C, en parallèle, ou en mettant en jeu une CPE à la place de la capacité. Les modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel Zview [7]. Pour chaque domaine de température déterminé ci-dessus, un type de circuit électrique équivalent a été proposé et testé. La figure IV.5 présente les deux circuits électriques équivalents :

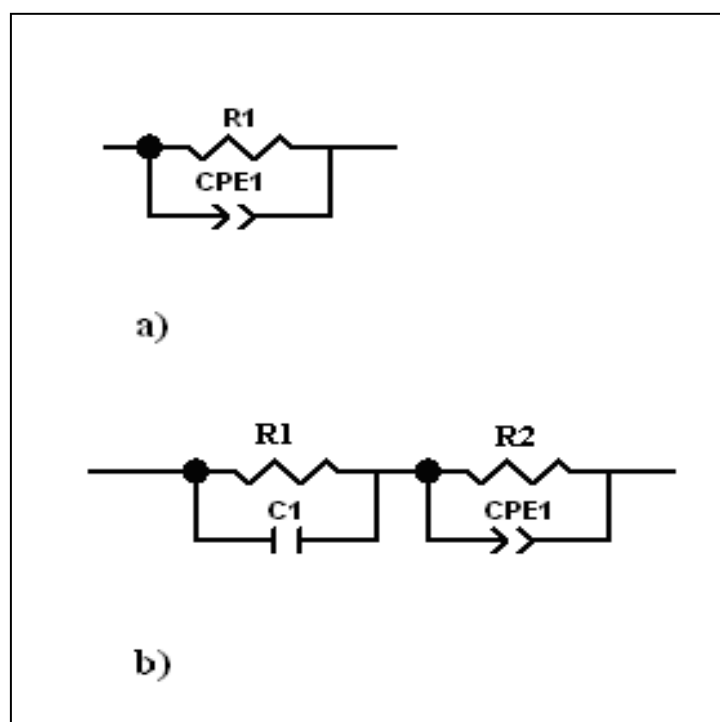


Figure IV.5 : Représentation de circuits équivalents modélisés : a) pour des températures de 100 à 700°C ; b) pour des températures de 710 à 950°C.

Dans ces circuits, R1 et R2 sont des résistances, C1 la capacité et CPE2 l'élément à angle

de phase constante :
$$Z(\omega) = \frac{1}{(jC * \omega)^n}$$

Pour le premier circuit (à basses températures) la capacité est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-11}$ (la conduction se fait en volume). Les valeurs modélisées pour le deuxième circuit équivalent (de 710 à 860°C) sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 les paramètres électriques du modèle R1//C1 en série avec R2//CPE2 (de 710 à 860°C)

T (°C)	R1 (Ω)	C1	R2 (Ω)	CPE2 {(Hz)⁻¹.(Ω)⁻ⁿ}	n
710	55792	1,71 10 ⁻¹¹	86378	4,40 10 ⁻¹⁰	0,82
720	47915	1,79 10 ⁻¹¹	77753	4,80 10 ⁻¹⁰	0,82
730	46599	1,72 10 ⁻¹¹	66151	6,70 10 ⁻¹⁰	0,80
740	43511	1,67 10 ⁻¹¹	58129	1,10 10 ⁻⁹	0,77
750	38210	1,70 10 ⁻¹¹	52760	1,26 10 ⁻⁹	0,76
760	40274	1,61 10 ⁻¹¹	42612	3,31 10 ⁻⁹	0,72
770	34052	1,70 10 ⁻¹¹	40367	3,06 10 ⁻⁹	0,72
780	29973	1,70 10 ⁻¹¹	36801	3,58 10 ⁻⁹	0,70
790	27315	1,75 10 ⁻¹¹	33018	4,52 10 ⁻⁹	0,70
800	25924	1,75 10 ⁻¹¹	28705	7,69 10 ⁻⁹	0,66
810	23113	1,79 10 ⁻¹¹	26186	8,58 10 ⁻⁹	0,66
820	21899	1,79 10 ⁻¹¹	22362	1,52 10 ⁻⁸	0,63
830	20979	1,79 10 ⁻¹¹	19464	2,67 10 ⁻⁸	0,59
840	19605	1,79 10 ⁻¹¹	16854	4,45 10 ⁻⁸	0,56
850	18633	1,78 10 ⁻¹¹	14564	9,12 10 ⁻⁸	0,53
860	17645	1,77 10 ⁻¹¹	12366	2,12 10 ⁻⁷	0,48

Dans le tableau IV.1, nous avons rapporté certaines caractéristiques du circuit électrique équivalent (deux circuits parallèles R1//C1 et R2//CPE2 disposés en série), associés aux représentations de Nyquist (figure IV.3.b). D'après les valeurs des capacités, on peut considérer que le cercle d'impédance R1//C1 est associé à la réponse électrique en volume de la pastille, C1 ayant un ordre de grandeur de 10⁻¹¹ F. Pour la même raison, on peut considérer que le cercle R2//CPE2 est lié à une conduction aux joints de grains, la CPE2 ayant un ordre de grandeur proche de 10⁻⁹ (en unité CPE adaptée). Cette CPE2 est fortement corrélée à la valeur de n qui définit l'angle de rotation du cercle Nyquist dans le plan. Les valeurs de n peuvent indiquer la présence de fortes hétérogénéités ou de cavités, ce qui est une caractéristique des interfaces et joints de grains dans ces matériaux granulaires compactés.

Lorsque la température augmente de 710 à 860 ° C, les résistances R1 et R2 baissent, la CPE2 augmente et le paramètre n diminue considérablement, passant de 0,8 (à 730°C) à 0,48 (à 860°C). Une telle valeur de 0,5 pour n est probablement liée à un phénomène de diffusion aux interfaces si l'on s'en réfère à la théorie de Warburg [4]. Une telle diffusion est certainement corrélée à la modification des interfaces du fait de la transformation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$. Lors de cette décomposition, nous assistons à une modification de la phase en volume, mais aussi aux joints de grains, avec apparition de cavités et de porosités (départ de CO_2). La valeur de $n=0,5$ environ observée en fin de décomposition du carbonate serait finalement due aux interfaces poreuses créées par la formation de La_2O_3 (grains de morphologies très différentes).

À partir des valeurs des résistances dans les deux domaines de températures (100 à 700°C et 710 à 950°C), nous avons calculé la conductivité σ à l'aide de la relation : $\sigma = \frac{e}{R.S}$.

Avec $R = R_1 + R_2$ résistances associées aux deux demi-cercles de la représentation Nyquist.

L'évolution de conductivité en fonction de température est représentée selon la loi d'Arrhénius semi empirique :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)$$

La figure IV.6 présente la variation de $\ln(R)$ en fonction de T. Cette représentation permet une comparaison directe avec les résultats d'analyse thermique.

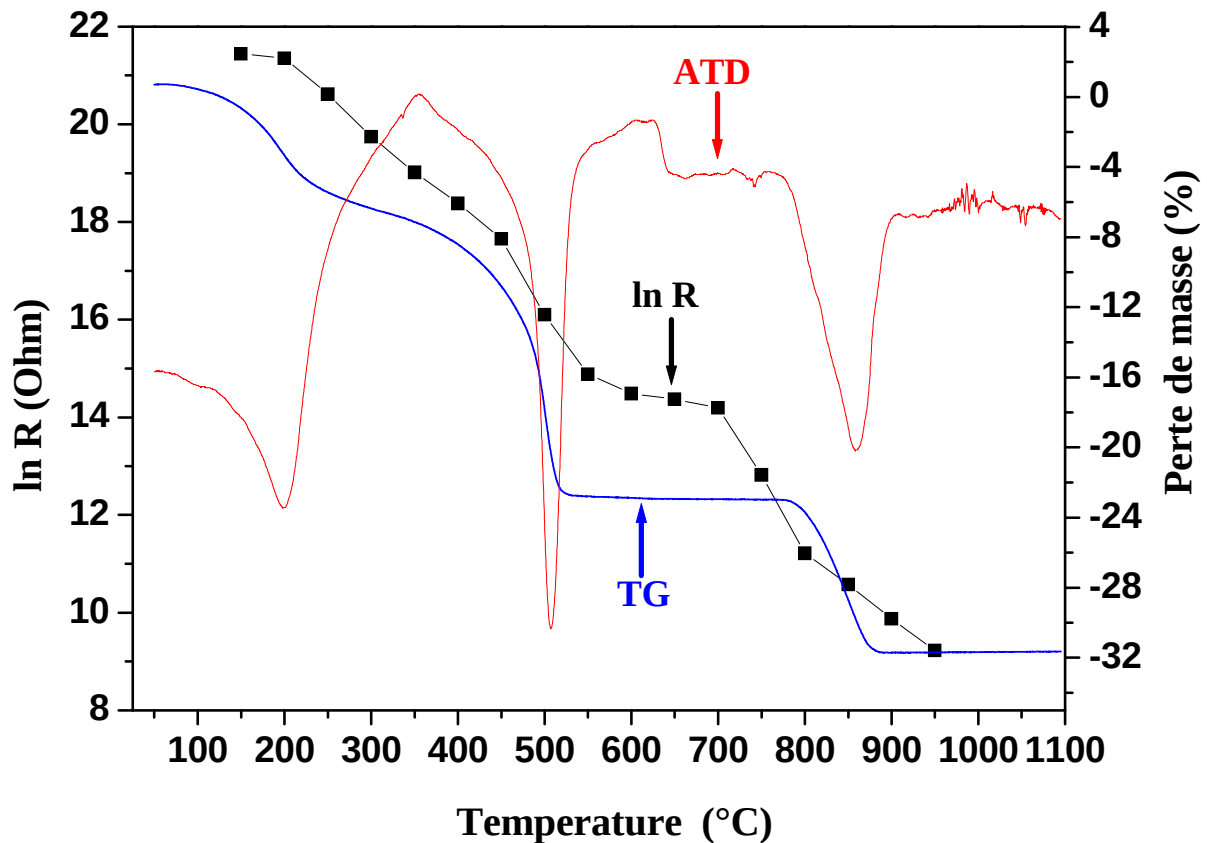


Figure IV.6 : Évolution de la masse et de la résistance de l'hydroxycarbonate hydraté en fonction de la température.

D'après la figure, plusieurs domaines ont été observés :

- À basse température (jusqu'à 300°C), le domaine de conduction extrinsèque due à l'eau de surface et aux espèces protonées : une forte résistance (donc faible conductivité) y est observée, avec une énergie d'activation faible ;
- Entre 350 et 700°C, le domaine de départ des espèces OH^- et CO_2 : la diminution atypique de la résistance R peut être liée au départ de ces espèces OH^- et CO_2 , impliquant la formation des défauts dans l'hydroxycarbonate et la formation de dioxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. La conduction observée serait essentiellement due aux ions carbonate CO_3^{2-} .
- Entre 700 et 800°C, le domaine de décarbonatation complète : une forte décroissance de la résistance y est observée, correspondant à une très forte mobilité et départ des ions carbonates. On peut la relier à la transformation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$.

- Au-delà de 800°C, le domaine de stabilisation de l'oxyde avec prédominance de conduction ionique en O^{2-} : on constate une diminution linéaire du logarithme de la résistance, avec une énergie d'activation de la conductivité dans ce domaine de 1,45 eV.

Pour confirmer les résultats précédents nous avons tracé sur la même figure la variation de la masse.

D'après la figure IV.6, nous observons que la première transformation de $LaOHCO_3.H_2O$ hydraté en $LaOHCO_3$ anhydre n'est pas clairement visible sur l'évolution de la résistance, à l'exception du fait que $Y = \ln(R)$ diminue fortement dans la gamme 200 - 400°C. A partir de 450°C jusqu'à 550°C, il y a un changement dans la valeur absolue de la pente $d\ln R / dT$: cela peut être lié à la transformation progressive de la phase $LaOHCO_3$ en phase $La_2O_2CO_3$. Dans la gamme de température de 600 à 700°C, la valeur absolue de la pente diminue du fait de la stabilisation de la phase $La_2O_2CO_3$. Puis, entre 700 et 800°C et entre 800 et 900°C, nous observons un changement de pente $d\ln R / dT$ probablement dû à la décomposition progressive du dioxycarbonate, avec la formation finale de l'oxyde La_2O_3 .

IV.1.2.2 Composés à base de cérium

IV.1.2.2.1 Dioxyde de cérium (CeO_2)

Des mesures d'impédance électrique ont été réalisées sur le dioxyde de cérium synthétisé précédemment, dans le domaine de fréquence de 10^3 à 10^7 Hz et dans un domaine de température de 100 à 950°C. Les représentations Nyquist obtenues sont représentées dans la figure IV.7.

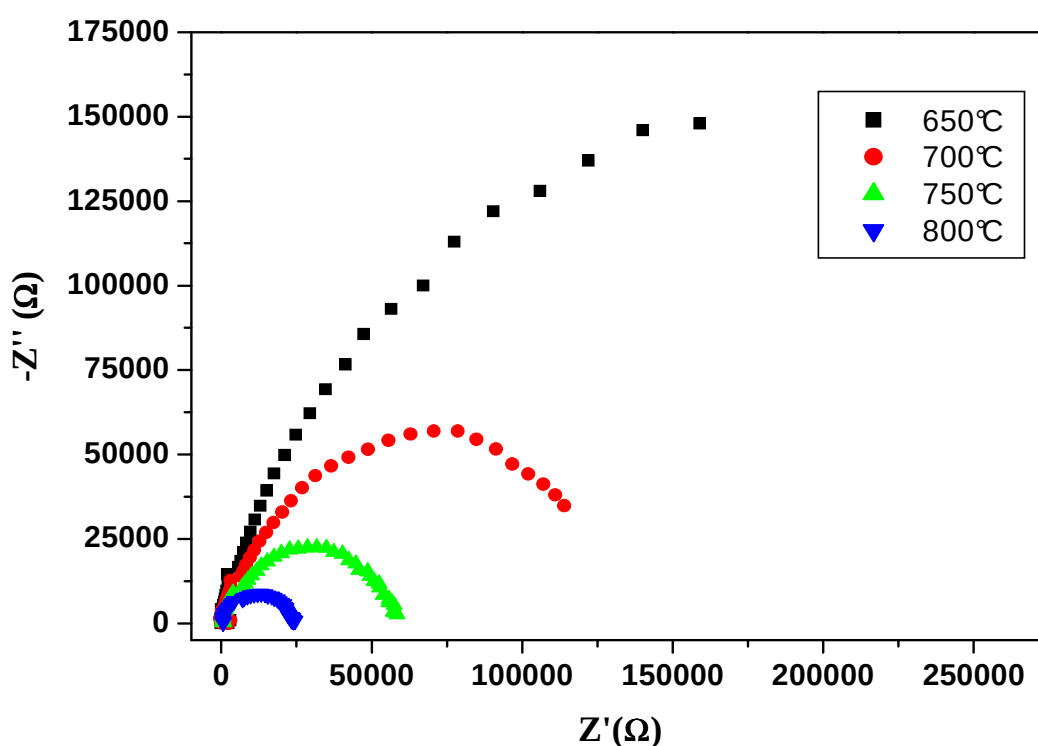


Figure IV.7 : Représentations Nyquist obtenues pour la cérine, dans le domaine de températures de 650 à 800°C.

Les représentations Nyquist présentent un seul demi-cercle. Les paramètres électriques ont été calculés selon le modèle équivalent R//CPE. La figure IV.8 présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température.

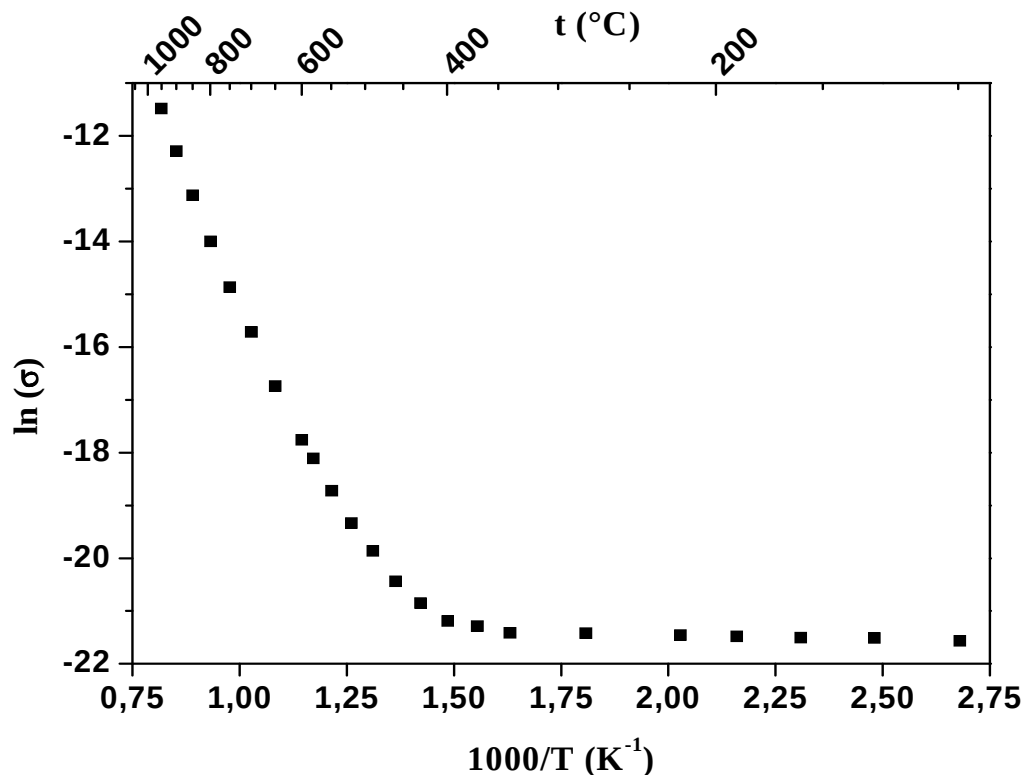


Figure IV.8 : Évolution de la conductivité du dioxyde de cérium en fonction de $1000/T$, la température étant en K.
Les valeurs de la température en °C sont indiquées en échelle supérieure.

D'après la figure, la représentation d'Arrhénius $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température, dans le domaine de température 100 à 950°C, présente deux domaines quasi linéaires correspondant à deux énergies d'activation et donc deux mécanismes de conduction. De 100 à 300°C, l'énergie d'activation est faible et la conduction est due aux défauts extrinsèques (en particulier eau et gaz adsorbés). Au-delà de 300°C, nous passons dans le domaine intrinsèque de la conductivité, avec une contribution électronique due aux électrons thermiquement activés, et une contribution ionique, due aux lacunes d'oxygène pour l'essentiel.

L'énergie d'activation de la conductivité pour le domaine intrinsèque est de 1,2 eV, à rapprocher de celle trouvée dans la littérature qui est de $1,1 \pm 0,1$ eV. Par ailleurs, les valeurs des conductivités sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des échantillons polycristallins.

IV.1.2.2.2 Mono-oxycarbonate de cérium hydraté ($\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

L'évolution de la conductivité du mono-oxycarbonate de cérium hydraté (ou CeOHCO_3), en fonction de la température et sous air, a été suivie par spectroscopie d'impédance électrique. Les mesures de conductivités électriques ont été réalisées sur l'échantillon de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous forme de pastille de 12,8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, en utilisant des électrodes de platine. Les expériences ont été conduites dans un domaine de température de 100 à 950°C et dans un domaine de fréquence de 10^3 à 10^7 Hz.

La figure IV.9 présente les diagrammes Nyquist obtenus de 500 à 700°C.

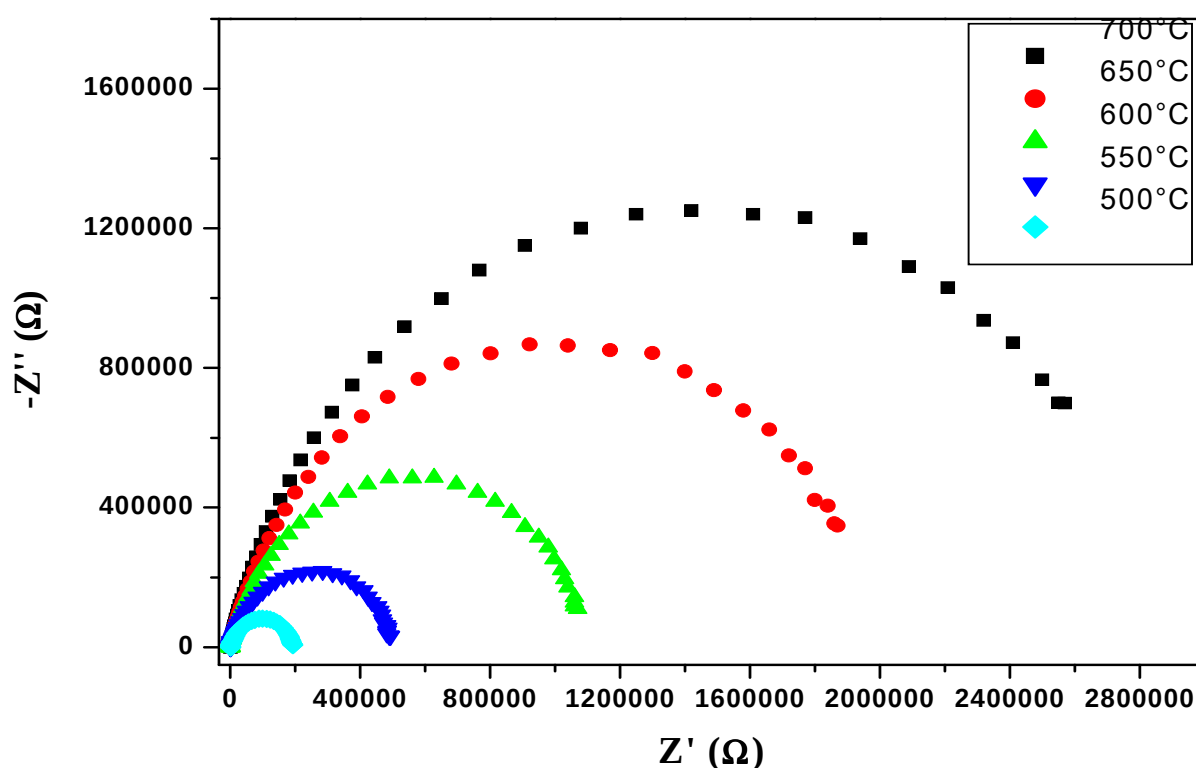


Figure IV.9 : Représentations Nyquist obtenues lors de la décomposition de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou CeOHCO_3) dans le domaine de température 500 à 700°C.

Lors de la décomposition du mono-oxycarbonate de cérium, les diagrammes Nyquist présentent un demi-cercle, que l'on a modélisé par un circuit équivalent $R // \text{CPE}$ afin de calculer les valeurs de la résistance et de la constante CPE.

La figure IV.10-(a) présente l'évolution du logarithme de la conductivité $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$, T étant en Kelvin) ; la figure IV.10-(b) rassemble la courbe $\ln(R)$ en fonction de la température T en °C, et la courbe thermogravimétrique.

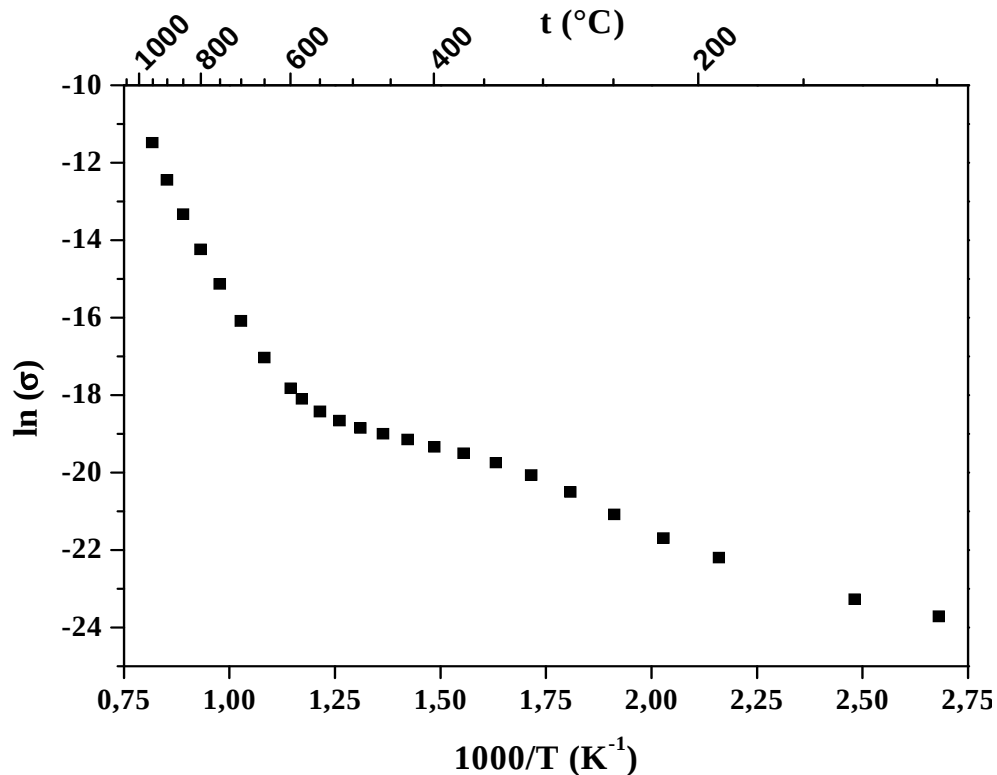


Figure IV.10.a : Évolution de la conductivité de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou CeOHCO_3) en fonction de $1000/T$, T étant en K.

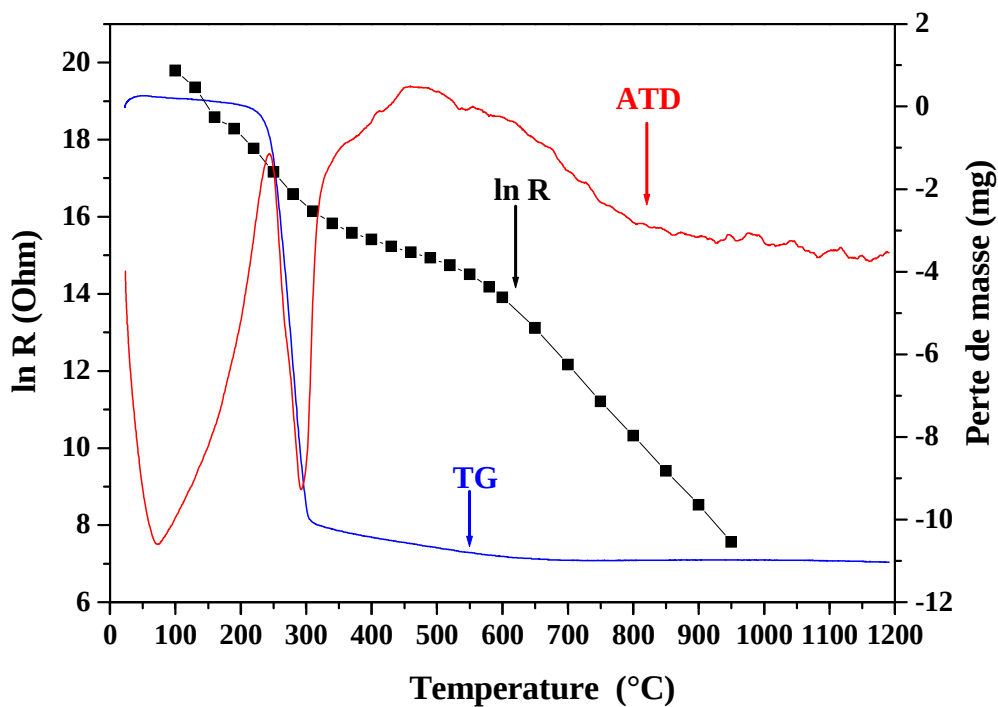


Figure IV.10.b : Évolution de la masse et de la résistance de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou CeOHCO_3) en fonction de la température T en °C.

L'évolution du comportement électrique est bien reliée à l'évolution de la perte de masse (figure 10.b). Une seule ondulation anormale est observée dans la gamme de température allant de 300 à 600°C. L'énergie d'activation de la conductivité à basse température (entre 100 et 200°C) peut être due à la conduction protonique liée aux protons de la molécule d'eau, ou des ions OH⁻, de la phase carbonatée, mais aussi à une contribution extrinsèque classique. A partir de 250°C, la décarbonatation et la déshydratation de Ce₂O(CO₃)₂.H₂O démarrent simultanément (ce qui est suggéré par le thermogramme) ; la décarbonatation semble sans doute se terminer vers 550-600°C. Le maximum relatif observé sur le signal électrique, en relation avec le signal de perte de masse, entre 300 et 400°C, pourrait être attribué à la transformation Ce₂O(CO₃)₂.H₂O → CeO₂ avec, d'une part, l'élimination des espèces protonées et des ions carbonates, et d'autre part, l'oxydation des ions Ce³⁺ en Ce⁴⁺ correspondant à la cristallisation de la cérine CeO₂ et donc à un gain de masse non observable dans le thermogramme.

L'énergie d'activation de la conductivité à haute température (au-dessus de 600°C) est donc associée à la stabilisation de la phase de CeO₂ stœchiométrique. Dans la gamme de température intermédiaire (300 à 650°C), on observe une légère diminution de la masse et une faible variation du signal électrique probablement due à l'existence d'une phase non stœchiométrique CeO_{2-x}(CO₃)_y et résultant d'une décarbonatation incomplète de la phase initiale.

La figure IV.11 regroupe l'évolution du logarithme de la conductivité du mono-oxycarbonate de cérium hydraté et du dioxyde de cérium en fonction de la température.

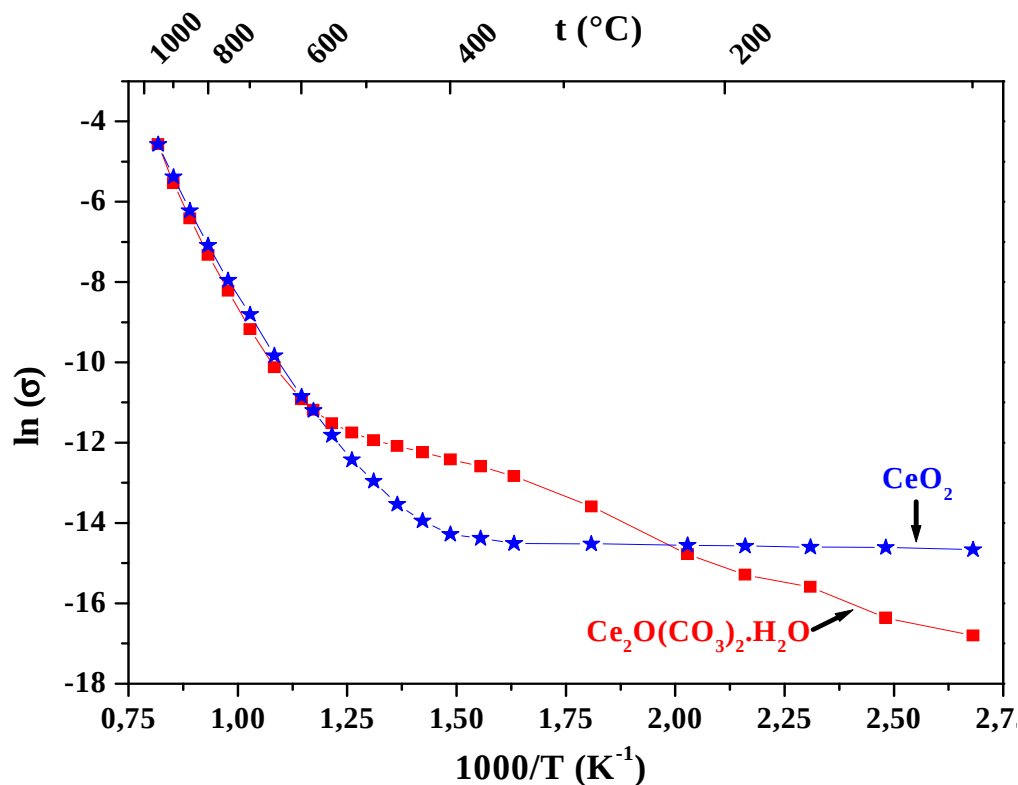


Figure IV.11 : Évolution de la conductivité de mono-oxycarbonate de cérium et de dioxyde de cérium en fonction de la température.

Nous avons ainsi pu comparer les conductivités de la phase mono-oxycarbonate de cérium hydraté au cours de sa décomposition et du dioxyde de cérium. Dans le domaine des basses températures les différences de conductivités sont principalement dues à la mobilité des ions CO_3^{2-} . A haute température, les valeurs de $\ln(\sigma)$ sont très semblables (elles sont liées à la conduction ionique de O^{2-} dans le réseau de cérium).

Les énergies activations de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à basse température et de CeO_2 à haute température sont respectivement 0,3 eV et 1,2 eV. La faible valeur de 0,3 eV devrait être la caractéristique de la conduction extrinsèque, y compris la conduction des cations mobiles CO_3^{2-} sur la surface des grains, tandis que la valeur de 1,2 eV est due au « gap » électronique de la cérine.

IV.2 Étude de la carbonatation et de la décarbonation des composés à base de lanthane

Après avoir étudié la réactivité de l'oxyde de lanthane vis-à-vis du méthane et du monoxyde de carbone, nous allons étudier dans cette partie la réactivité de La_2O_3 avec le dioxyde de carbone. L'évolution de l'oxyde de lanthane en fonction de la température sous un flux gazeux de CO_2 a été suivie par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrique.

IV.2.1 Carbonatation et décarbonation, suivies par ATD-TG

IV.2.1.1 Processus expérimentaux de carbonatation et de décarbonation

L'évolution de l'oxyde de lanthane, obtenu à partir de la décomposition thermique de LaOHCO_3 , en fonction de la température et sous flux continu de CO_2 a été suivie par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie. Les courbes ATD-TG obtenues sous flux continu de CO_2 ($33 \text{ cm}^3/\text{s}$) et dans un domaine de température de 25 à 1 200°C sont présentées dans les figures IV.12.a et b.

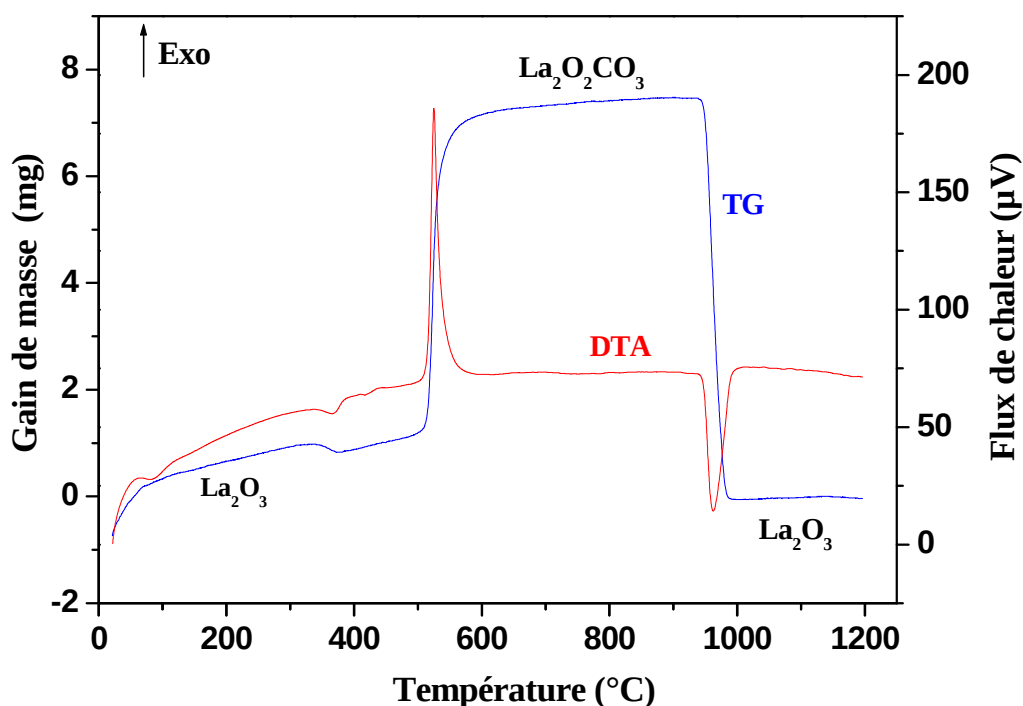


Figure IV.12.a : La_2O_3 sous CO_2 : évolution de la masse du système sous flux de CO_2 ($33 \text{ cm}^3/\text{s}$), avec montée en température de 25° à 1 200°C à 10°C/min

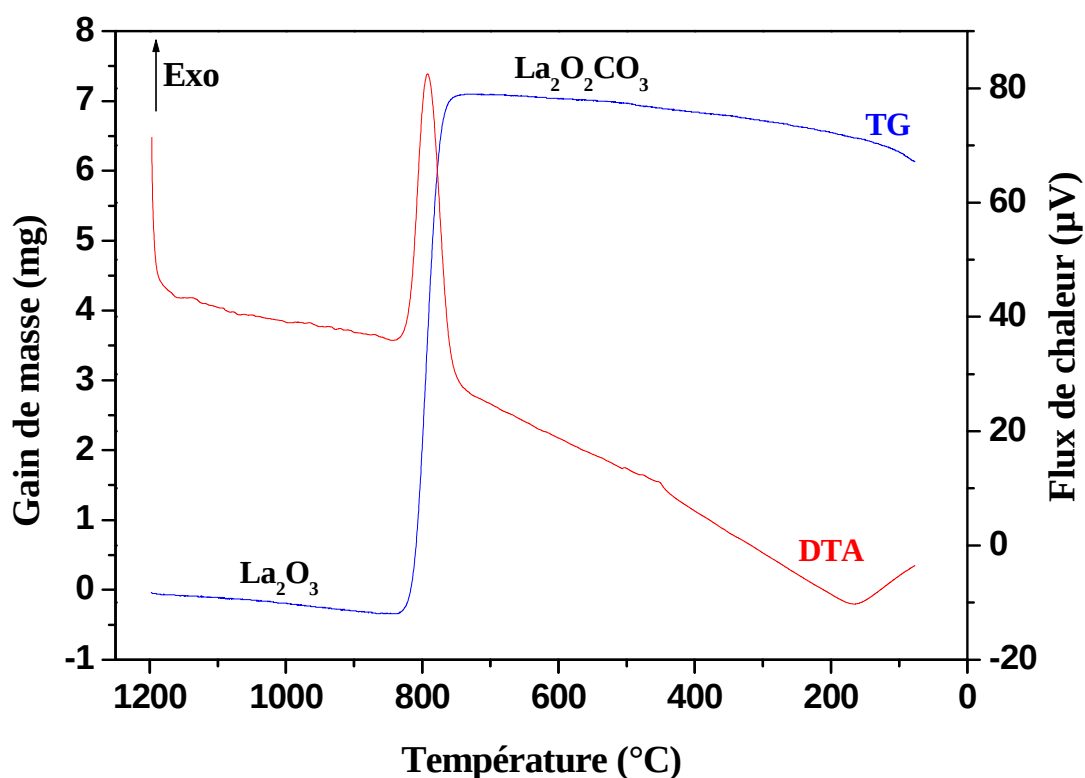
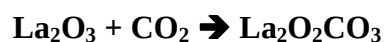


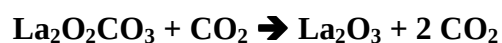
Figure IV.12.b : La_2O_3 sous CO_2 : évolution de la masse du système sous flux de CO_2 ($33 \text{ cm}^3/\text{s}$), avec descente en température de 1 200 à 25°C.

Lors de la montée en température (de 25 à 1 200 °C) et sous flux continu de CO_2 , les courbes ATD-TG (figure IV.12.a) montrent tout d'abord une légère prise de masse jusqu'à 375°C. On constate également la présence d'un petit pic endothermique à 375°C, température à partir de laquelle on observe une légère perte de masse. Ce phénomène peut être lié à une présence d'eau au départ, La_2O_3 étant très hygroscopique. Pendant la carbonatation, à basse température, il se peut qu'une faible couche d'hydroxycarbonate se forme sur la surface des grains d'oxyde en raison de la présence d'eau, combinée au flux de dioxyde de carbone. Le pic endothermique à 375°C serait ainsi dû à la décomposition de la couche d'hydrocarbonate formée, d'où la perte de masse qui intervient après 375 °C. Le même phénomène a été observé par Marsal *et al* [8].

Les courbes ATD-TG présentent ensuite un pic exothermique et un gain de masse très important à 525°C. Ceci est dû à la carbonatation de La_2O_3 , entraînant la formation de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ selon la réaction :



A 960°C, nous observons un pic endothermique avec une perte de masse, due à la décomposition de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ selon la réaction :



Shirsat *et al* [9] ont observé la décomposition du dioxycarbonate sous CO_2 à 950°C . Cette valeur de 960°C pour la décarbonatation de dioxycarbonate de lanthane sous CO_2 est bien plus élevée que la valeur obtenue pendant la décomposition sous air. Mais il faut bien être conscient que nous sommes ici sous flux de CO_2 . Cet environnement de CO_2 modifie l'équilibre thermodynamique de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en la stabilisant jusqu'à de plus hautes températures.

Enfin, au-delà de 980°C , la phase La_2O_3 est stable, comme le montrent les courbes ATD-TG. Pendant le refroidissement de 1 200 à 25°C (figure IV.12.b), nous avons observé un pic exothermique avec un gain de masse à 800°C , correspondant à la re-carbonatation de La_2O_3 . La phase de dioxycarbonate de lanthane est formée à 780°C .

Afin de confirmer nos hypothèses, en particulier la formation de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ lorsque l'on chauffe La_2O_3 sous flux de CO_2 , nous avons chauffé de l'oxyde de lanthane à 520°C pendant trois heures sous flux de CO_2 . Nous avons ensuite caractérisé cette poudre par diffraction de rayons X. Le diagramme obtenu est présenté dans la figure IV.13. Il confirme l'obtention de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

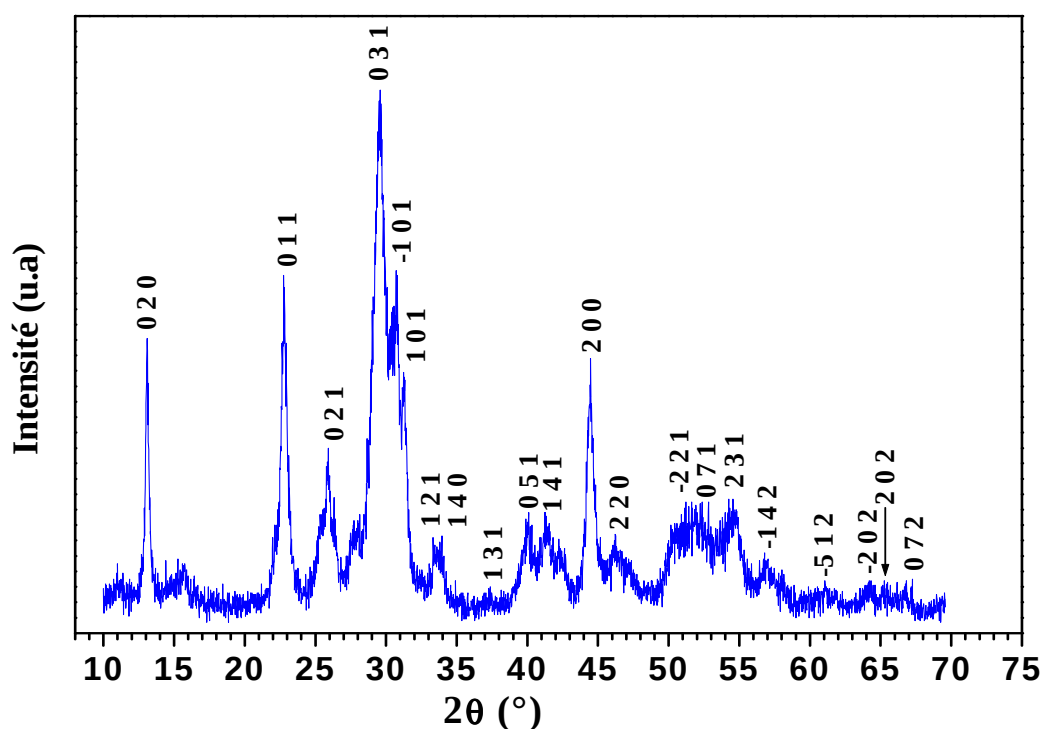


Figure IV.13 : le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (monoclinique) obtenu par chauffage de La_2O_3 à 520°C sous flux de CO_2 .

Nous avons obtenu par décomposition de l'hydroxycarbonate de lanthane, chapitre II, deux phases de dioxycarbonate (quadratique et hexagonale). Dans le cas de la carbonatation de l'oxyde de lanthane sous flux de CO_2 à 520°C , seule la phase monoclinique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ est obtenue. Les raies sont indexées en comparant au fichier standard JCPDS N° 48-1113. Les paramètres cristallographiques de cette phase ont été affinés à l'aide du logiciel PARAM :

$$a = 407,3 \pm 0,3 \text{ pm}$$

$$b = 1\,350,3 \pm 0,8 \text{ pm}$$

$$c = 407,9 \pm 0,5 \text{ pm}$$

$$\beta = 90,89^\circ \pm 0,10^\circ$$

L'obtention de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ durant la carbonatation de La_2O_3 sous flux de CO_2 a été observée par d'autres auteurs [10-12].

IV.2.1.2 Étude la cinétique de la carbonatation de La_2O_3 à des températures fixes

Afin d'étudier la cinétique de la carbonatation de La_2O_3 , nous avons suivi la variation de masse de l'oxyde de lanthane sous flux de CO_2 (avec un débit de $33 \text{ cm}^3/\text{s}$) en fonction du temps, à des températures fixes (450 , 480 et 500°C). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.14.

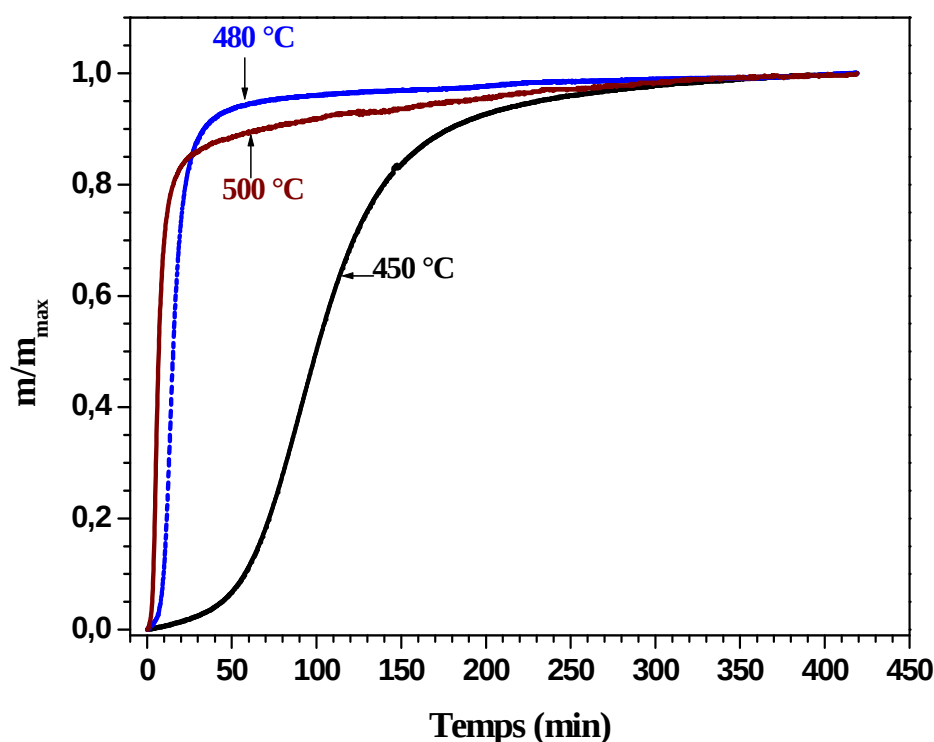


Figure IV.14 : Évolution de la masse de l'oxyde de lanthane pendant la carbonatation en fonction du temps, à des températures fixes.

Dans une première étape, nous avons simulé les diverses réactions en faisant appel au modèle d'Avrami [13-16] :

$$\Delta m = \Delta m_0 [1 - \exp(-k \cdot t^p)]$$

- t : temps de la réaction
- Δm_0 : masse limite de CO_2 pouvant réagir avec La_2O_3
- Δm : masse de CO_2 ayant réagi à l'instant t (avant disparition totale de La_2O_3)
- K : paramètre cinétique de la réaction qui dépend de la température
- p : exposant caractéristique du mécanisme réactionnel ($p > 2$ pour les mécanismes complexes, $p < 1$ par exemple, pour les mécanismes impliquant des barrières de diffusion)

En posant $X = \Delta m / \Delta m_0$ on déduit l'expression suivante :

$$Y = \ln(\ln[1/(1-X)]) = \ln k + p \ln t$$

Pour tester le degré de validité de ce modèle, nous avons présenté dans la figure IV.15 la fonction Y en fonction de $\ln(t)$:

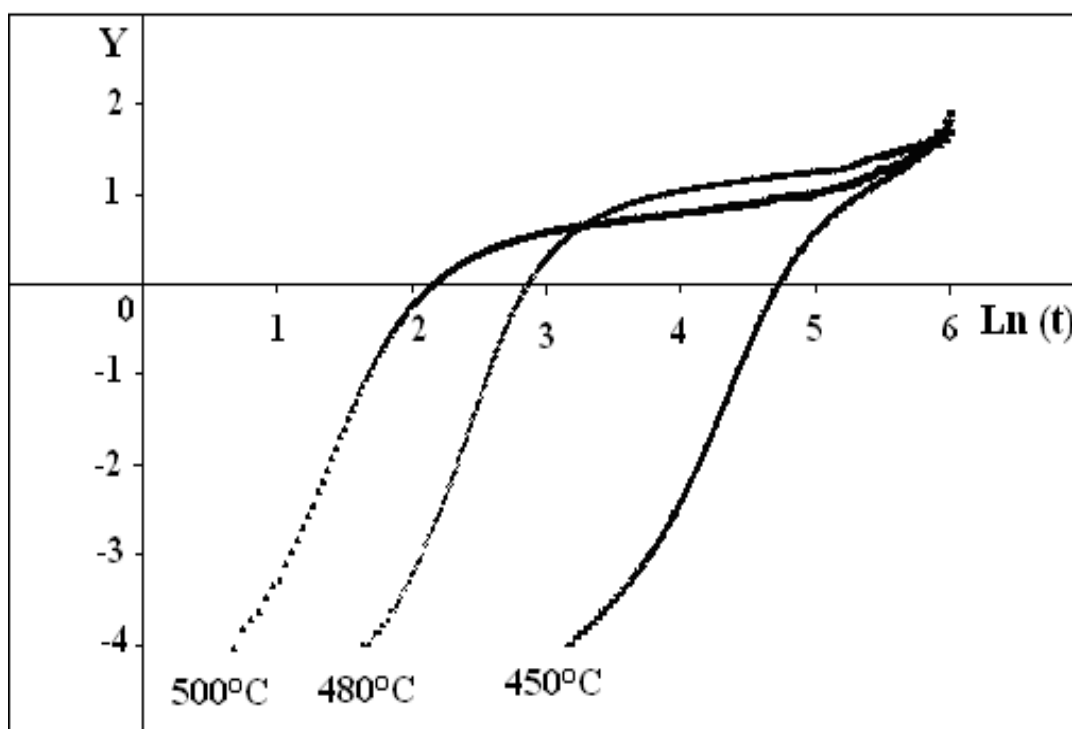


Figure IV.15 : Test de la validité du modèle d'Avrami : la représentation de $Y = (\ln(\ln(1/(1-X))))$ en fonction de $\ln(t)$ montre les deux principaux types de comportement en fonction du temps.

Pour un mécanisme de croissance cristalline unique, la variation de Y en fonction de $\ln(t)$ doit être linéaire. Dans la figure IV.15, la représentation de Y en fonction de $\ln(t)$ n'est pas linéaire : ceci est probablement dû à l'existence d'au moins deux mécanismes de croissance cristalline. Il est possible de distinguer deux régimes correspondant à deux comportements.

Dans le tableau IV.2, nous avons rassemblé les valeurs des paramètres cinétiques k_1 et k_2 et les exposants p_1 et p_2 , correspondant aux deux périodes différentes dans lesquelles une corrélation linéaire peut être observée.

Tableau IV.2 : Paramètres déterminés à partir du modèle d'Avrami: k_1 et k_2 paramètres cinétiques et p_1 et p_2 exposants associés respectivement aux régimes rapide et lent (1^{ère} et 2^{ème} périodes).

	Premier régime (rapide)			Deuxième régime (lent)		
T (°C)	Intervalle de temps (min)	k_1	p_1	Intervalle de temps (min)	k_2	p_2
450	45 → 112	$1.5 \cdot 10^{-7}$	3.3	167 → 320	0.02	0.9
480	6 → 17	$1.4 \cdot 10^{-5}$	3.9	30 → 90	0.54	0.3
500	3 → 7	$1.2 \cdot 10^{-3}$	3.4	30 → 90	1.10	0.2
	Énergie d'activation E_1 (k_1)	7.6 (eV)		Énergie d'activation E_2 (k_2)	2.8 (eV)	

Les paramètres k_1 et p_1 sont liés au premier régime (rapide) et k_2 et p_2 sont liés au deuxième régime (lent).

Les paramètres k_1 et k_2 sont activés thermiquement avec des énergies d'activation respectivement 7,6 et 2,8 eV. L'exposant p_1 est quasi constant, tandis que l'exposant p_2 est proche de 1 à 450 ° C et devient très faible à des températures élevées.

La vitesse de carbonatation est grande en début de réaction (premier régime, figure IV.14). Ce premier régime caractérisé par une énergie d'activation élevée (7,6 eV) correspondrait à la croissance cristalline du carbonate en surface de grain. Ensuite la croissance cristalline se poursuivrait en cœur de grain mais par diffusion lente (deuxième régime, énergie d'activation de 2,8 eV). Ce régime plus lent serait favorisé par la formation de la carapace de carbonate sur la surface des grains d'oxyde, carapace qui aurait pour rôle de limiter la réaction de carbonatation en cœur de grain.

Le schéma suivant résume les deux régimes :

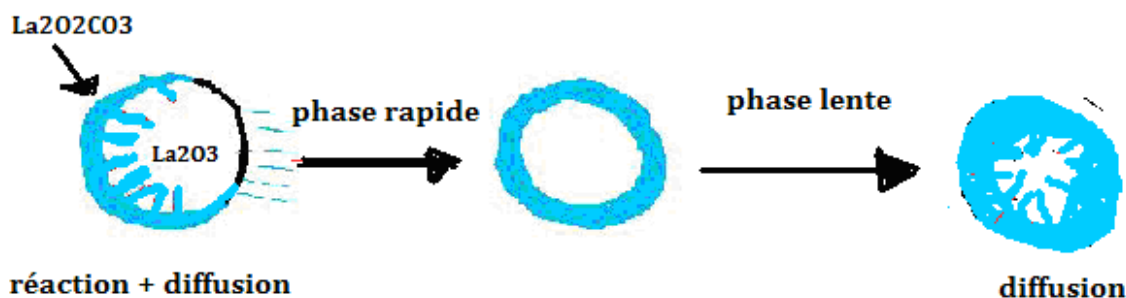


Figure IV.16 : schéma du mécanisme réactionnel

La vitesse de la carbonatation est grande en début de réaction (premier régime, figure IV.14). Ce premier régime caractérisé par une énergie d'activation élevée (7,6 eV) correspondrait à la croissance cristalline du carbonate en surface de grain. Ensuite la croissance cristalline se poursuivrait en cœur de grain mais par diffusion lente (deuxième régime, énergie d'activation de 2,8 eV). Ce régime plus lent serait favorisé par la formation de la carapace de carbonate sur la surface des grains d'oxyde, carapace qui aurait pour rôle de limiter la réaction de carbonatation en cœur de grain.

IV.2.2 Carbonatation et décarbonatation suivies par spectroscopie d'impédance électrique

L'évolution de l'oxyde de lanthane en fonction de la température et sous flux de CO_2 a été suivie par spectroscopie d'impédance électrique. L'échantillon en poudre est compacté à l'aide d'une pastilleuse ; la pastille obtenue est mise sous forme d'un parallélépipède dont les faces en contact avec les électrodes ont une largeur de 2,3 mm et une longueur de 8 mm ; la distance entre les électrodes étant de 9 mm. La cellule utilisée pour effectuer les mesures est schématisée sur la figure IV.17.

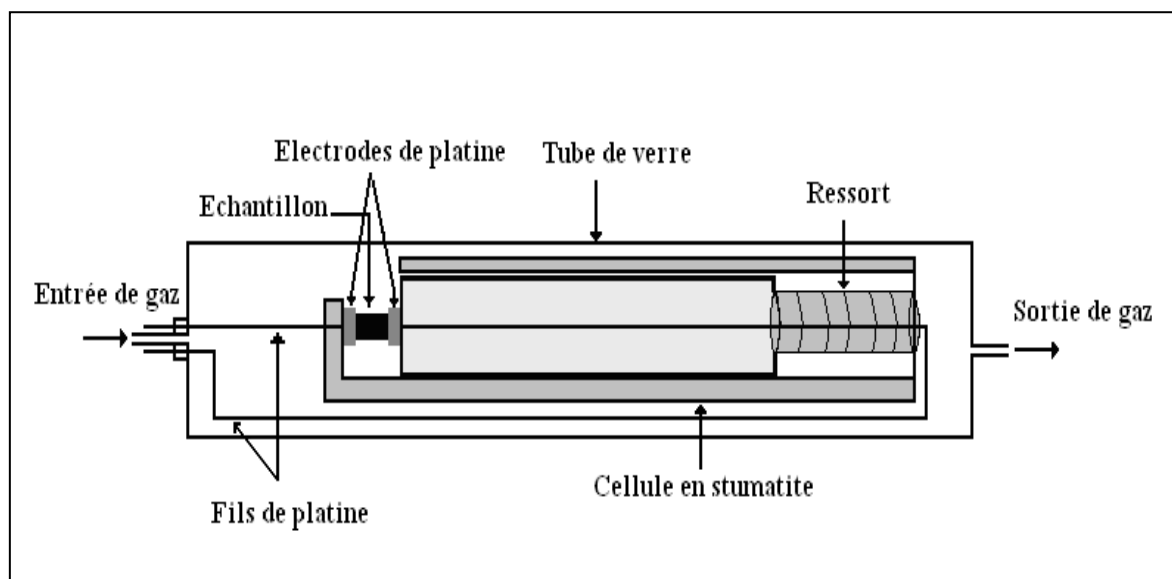
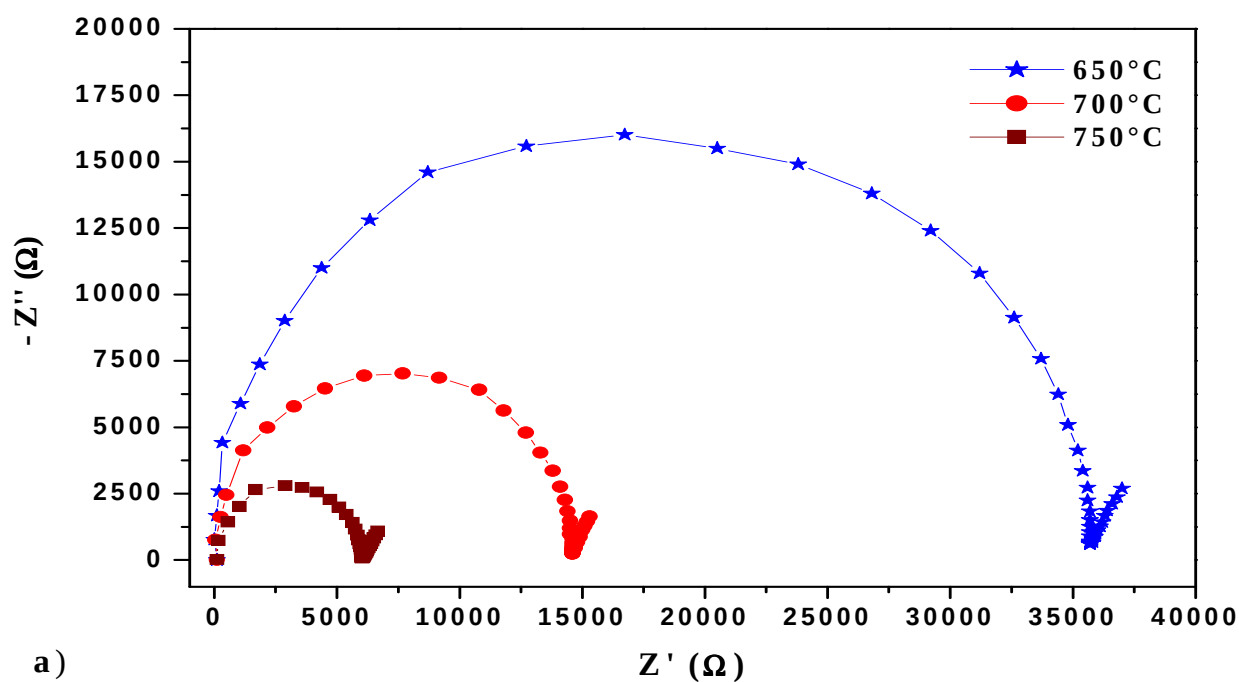


Figure IV.17 : Cellule de mesure utilisée pour la SIE sous gaz

Les mesures électriques ont été réalisées en appliquant une tension alternative d'1 V, dans un domaine de fréquence de 10^7 à 10^2 Hz et dans un domaine de température de 100 à 950°C.

Les diagrammes de Nyquist, $-(\text{Imag}) Z = f(\text{Re} Z)$, obtenus à différentes températures sont représentés dans la figure IV.18.



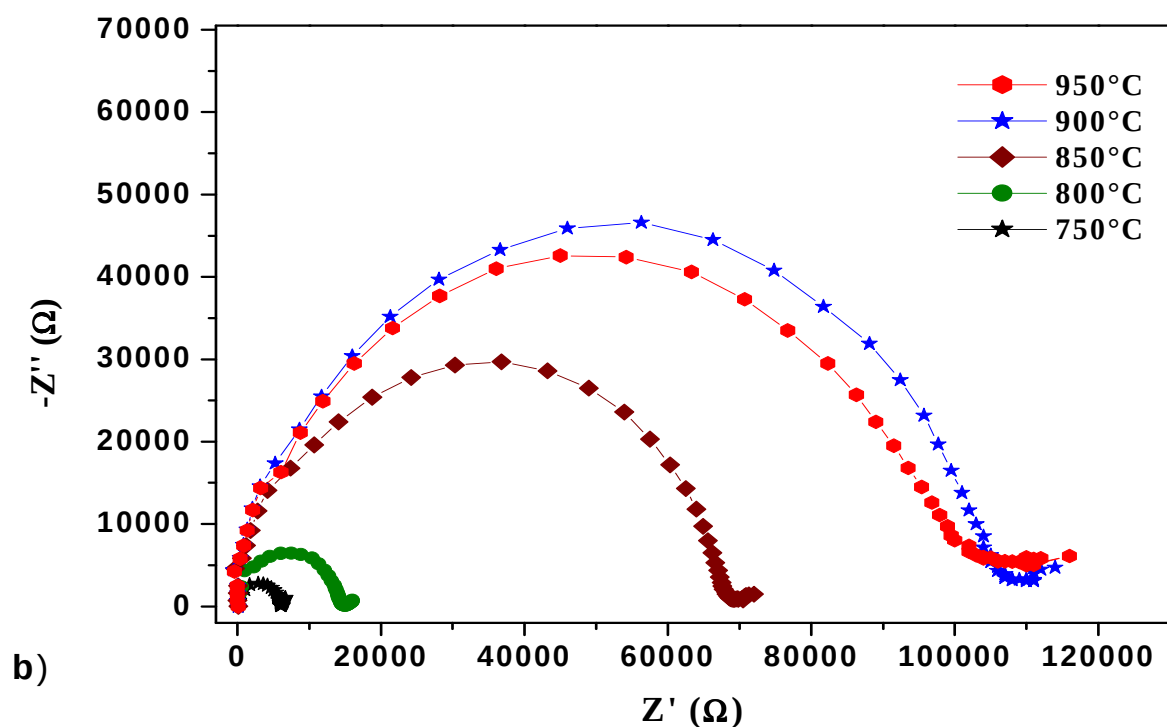


Figure IV.18 : Représentations Nyquist de l'évolution de La_2O_3 sous flux gazeux de CO_2 : a) de 650 à 750 °C et b) de 750 à 950°C.

Dans les deux cas (figures IV.18.a et b), les représentations Nyquist de l'évolution de La_2O_3 sous un flux gazeux de CO_2 présentent, aux hautes fréquences, un unique demi-cercle. Une demi-droite qui pourrait correspondre à une impédance de Warburg, apparaît aux basses fréquences.

- Entre 650 et 750°C (figure IV.18.a), durant la phase de carbonatation de La_2O_3 , nous observons une forte diminution de la résistance électrique probablement due à la mobilité ionique des ions carbonate CO_3^{2-} .
- Puis, entre 750 à 900°C (figure IV.18.b), durant la phase de décarbonatation, nous observons une augmentation de la résistance due à l'élimination des ions carbonate CO_3^{2-} et à la formation de La_2O_3 .
- Enfin, entre 900 et 950°C (figure IV.18.b), l'oxyde de lanthane est formé, la résistance diminue avec la température.

Les paramètres électriques sont calculés à partir des diagrammes Nyquist expérimentaux. La figure IV.19 présente la variation de $\ln(R)$ en fonction de la température :

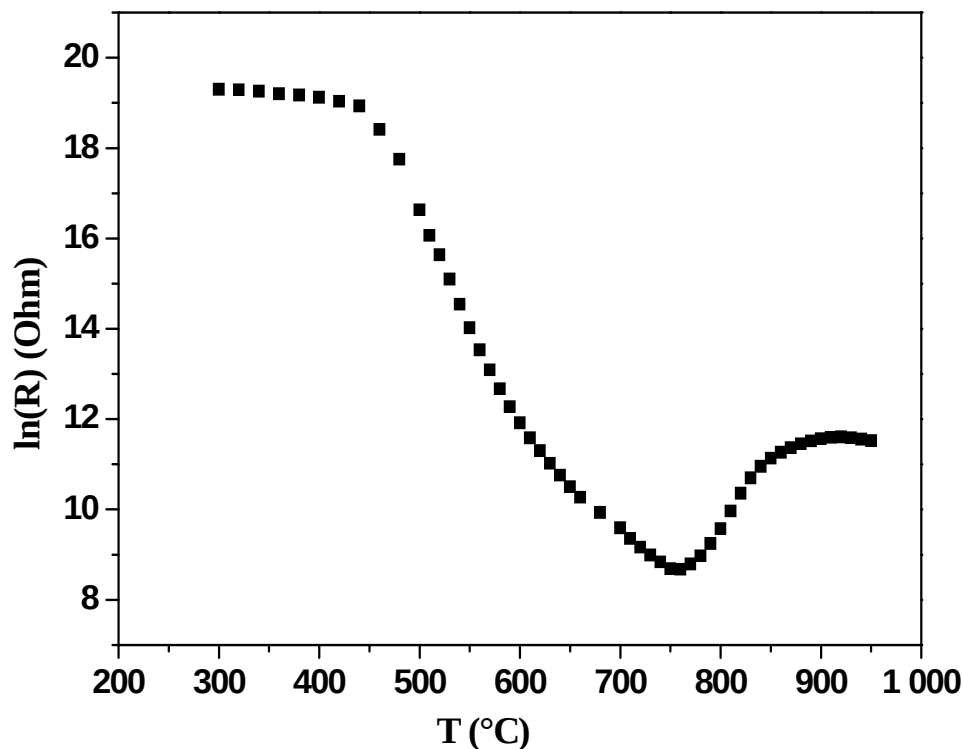


Figure IV.19 : Evolution de $\ln(R)$ de La_2O_3 lors de sa carbonatation et décarbonatation sous un flux constant de gaz CO_2 , dans un domaine de température de 275 à 950 ° C.

Nous observons une forte diminution de $\ln(R)$ entre 450°C et 750°C, ce qui est certainement lié à la carbonatation de La_2O_3 , à partir de 450°C. On constate que la pente change à 600°C : ceci peut être lié à l'existence d'un premier régime jusqu'à 600°C puis d'un second régime jusqu'à 750°C. Lors de cette carbonatation, la conduction ionique joue un rôle majeur par le biais des espèces mobiles CO_3^{2-} . Le premier régime (avec une grande valeur de $d(\ln R) / dT$) pourrait être attribué à la formation de carbonate sur la surface des grains, alors que le deuxième régime pourrait être dû à la croissance des carbonates à l'intérieur des grains par le processus de diffusion.

Nous pouvons conclure que ces deux régimes sont en bon accord avec les deux régimes observés dans le processus de carbonatation, à des températures fixes, en fonction du temps (figure IV.15).

La figure IV.20 présente le tracé d'Arrhenius $\ln(\sigma)$ en fonction de $1000/T$, les conductivités ont été calculées à partir de résistances présentées dans la figure IV.19.

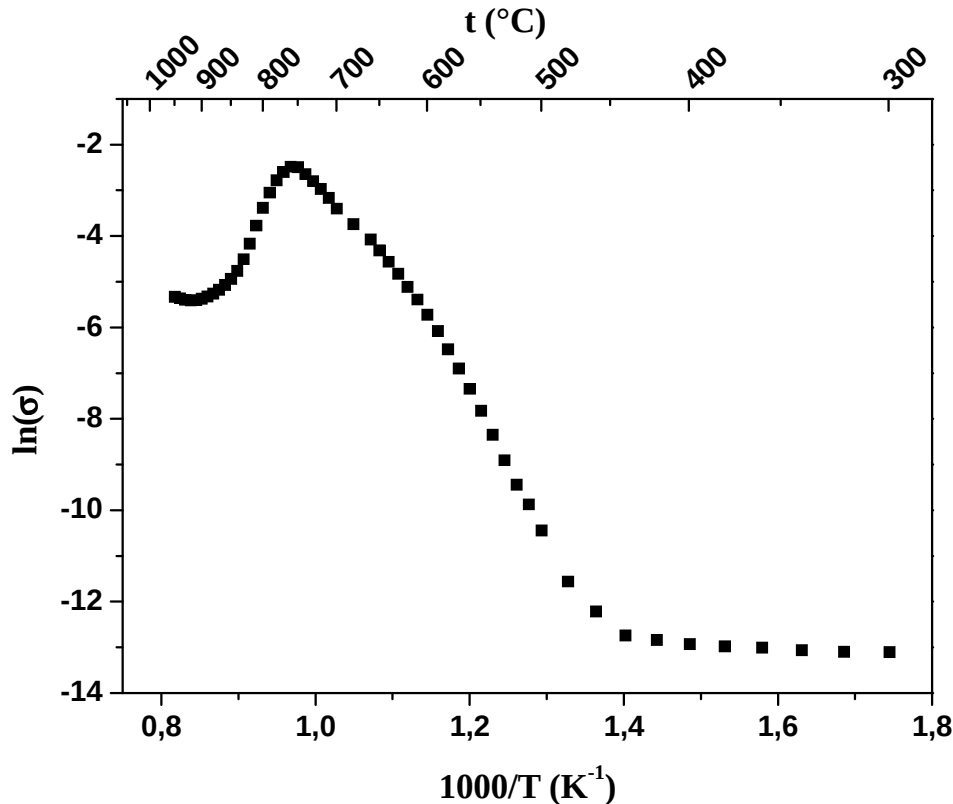


Figure IV.20 : Tracé d'Arrhenius de l'évolution de l'oxyde de lanthane sous flux gazeux de CO₂.

Les énergies d'activation des deux régimes précédents ont été calculées :

- L'énergie d'activation du premier régime est 2,5 eV, vraisemblablement associée à la création et à la migration des porteurs de charge à la surface des grains.
- L'énergie d'activation du deuxième régime est de 1,4 eV, il est possible qu'elle corresponde à la migration des porteurs de charge dans le cœur des grains. Dans ce cas, en comparant les deux domaines, on pourrait estimer à 1,1 eV l'enthalpie de formation des porteurs de charge, et à 1,4 eV leur enthalpie de migration.

À partir des résultats obtenus, nous avons évalué la mobilité ionique des ions CO₃²⁻.

La densité expérimentale de l'échantillon a été déterminée : $\mu = 5,1 \text{ g.cm}^{-3}$ (la densité théorique étant de $6,51 \text{ g.cm}^{-3}$).

Nous avons :

$$\Delta \Sigma = \sigma \times \frac{S}{L} \quad \text{et} \quad \sigma = Q \times C_{ion} \times u$$

- Σ : conductance
- σ : conductivité

- S : surface des électrodes
- L : distance entre les électrodes
- Q : 193 000 C.mol⁻¹
- C_{ion} : concentration ionique
- u : mobilité ionique

$$C_{ion} = N_a \times C = N_a \times \frac{\mu}{M}$$

- μ : densité volumique déterminée (5,1 g.cm⁻³)
- M : masse molaire (325,82 g.mol⁻¹)
- N_a : Nombre d'Avogadro (6,0221415 × 10²³ mol⁻¹)

$$C_{ion} = 0,0155 \text{ mol.cm}^{-3}$$

À 750°C, la conductance a été évaluée à $\Sigma = 1,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. En considérant que la conductance de La₂O₃ est négligeable à la même température, nous avons évalué une conductance due aux ions CO₃²⁻, $\Delta\Sigma = 1,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. À partir de cette évaluation, nous avons déterminé l'ordre de grandeur de la mobilité des ions carbonate CO₃²⁻ (u(CO₃²⁻)) à 750°C :

$$u(\text{CO}_3^{2-}) = (0.003 \pm 0.001) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Cette valeur particulière de mobilité peut être utilisée pour définir une mobilité dans le domaine 600-750°C, thermiquement activée, sous la forme : $u(\text{CO}_3^{2-}, T) = u_0 \exp(-E_a/RT)$ où $E_a = 1,4 \text{ eV}$.

IV.2.3 Conclusion

La cinétique de la carbonatation de La₂O₃ sous flux de CO₂ a été étudiée à différentes températures. Dans le cas des analyses de gain de masse à des températures constantes, le modèle d'Avrami nous a permis d'interpréter un mécanisme complexe en deux étapes de croissance:

- une carbonatation de surface, rapide, avec formation initiale d'une carapace carbonatée ;
- un mécanisme de diffusion à l'intérieur des grains avec une cinétique plus lente notamment du fait de la formation de la carapace limitant les réactions.

Les mesures électriques ont été réalisées pendant la carbonatation et pendant la décarbonatation sous flux de CO_2 . Deux mécanismes de conduction ont été observés durant la carbonatation :

- le premier avec une énergie d'activation 2,5 eV qui devrait être associé à la conduction ionique à la surface des grains.
- le deuxième avec une énergie d'activation 1,4 eV, pourrait être du à la croissance des carbonates à l'intérieur des grains par le processus de diffusion.

Nous avons remarqué que le domaine de températures de la carbonatation, dans les analyses thermiques, est de 500 à 850°C, tandis que pour les mesures électriques, il est de 500 à 750°C. Ceci peut être expliqué par les conditions de cinétique de chauffage utilisées dans les deux expériences.

Enfin, nous avons évalué l'ordre de grandeur de la mobilité ionique des ions CO_3^{2-} , dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à 750°C. Dans cette évaluation, nous avons négligé la conduction ionique des ions oxygène.

Bibliographie

- [1] J. F. Gouyet, "Physique des structures fractales"; MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1992.
- [2] A. K. Jonscher, "The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams"; Phys. Stat. Solidi a, 32 (1975) 665.
- [3] A. K. Jonscher, "Diélectric relaxation of solids", Chelsea Dielectric Press, London, (1983).
- [4] E. Warburg, Ann. Phys. Chem., **67** (1899) 493-499.
- [5] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria" ; Solid State Ionics, 129 (2000) 63.
- [6] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, "Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films"; Solid State Ionics, 151 (2002) 111.
- [7] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990-1998).
- [8] A. Marsal, G. Dezanneau, A. Cornet, J.R. Morante, "A new CO₂ gas sensing material"; Sensors and Actuators B 95 (2003) 266–270.
- [9] A.N. Shirsat, M. Ali, K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj, D. Das, "Thermochemistry of La₂O₂CO₃ decomposition"; Thermochimica Acta 399 (2003) 167–170.
- [10] T. J. Toops, A. B. Walters, M. A. Vannice, "The effect of CO₂ and H₂O on the kinetics of NO reduction by CH₄ over a La₂O₃/γ -Al₂O₃ catalyst; J. Catal. 214 (2003) 292–307.
- [11] H. Chen, H. Yu, F. Peng, H. Wang, J. Yang and M. Pan, "Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La₂O₃; Journal of Catalysis 269 (2010) 281–290.
- [12] T. J. Toops, A. B. Walters, M.A. Vannice, "The effect of CO₂, H₂O and SO₂ on the kinetics of NO reduction by CH₄ over La₂O₃"; Applied Catalysis B: Environmental 38 (2002) 183–199.
- [13] E. C.N. Lopes, F. S. C. dos Anjos, E. F. S. Vieira, and A. R. Cestari, "An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes"; Journal of Colloid and Interface Science 263 (2003) 542–547.
- [14] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112.
- [15] M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.
- [16] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177-184.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif général de ce travail était de mettre en œuvre des matériaux, capables de changer de composition dans le système hydroxycarbonate- dioxycarbonate -oxyde de terres rares, en fonction de la température, et susceptibles d'être intégrés dans des systèmes de capteurs catalytiques.

Les phases actives.

Une nouvelle méthode de synthèse par voie humide en présence de PVP (polyvinylpyrrolidone) a été mise en œuvre afin de synthétiser les hydroxycarbonates de lanthane $\text{LaOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de cérium CeOHCO_3 (ou monoxycarbonate de cérium hydraté).

Le dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) et l'oxyde (La_2O_3) ont été obtenus respectivement à 620°C et 750°C par décomposition thermique sous air de la phase LaOHCO_3 . Aucun carbonate intermédiaire de cérium n'a été obtenu par décomposition sous air. La cérine (CeO_2) nanométrique a été obtenue par deux méthodes : par décomposition thermique sous air, du monoxycarbonate de cérium obtenu, à 200°C, et par précipitation à température ambiante, en utilisant une nouvelle méthode.

Pour les composés à base de lutécium, la méthode de synthèse par voie humide a été à nouveau utilisée. Nous n'avons pas observé les phases intermédiaires hydroxyde et dioxycarbonate : on obtient directement l'oxyde de lutécium à 750°C.

Les caractérisations structurales et microstructurales ont permis de confirmer certains résultats antérieurs :

- 1) Les hydroxycarbonates de lanthane et de cérium LaOHCO_3 et CeOHCO_3 présentent des structures identiques (orthorhombiques), aux tailles d'ions lanthane ou cérium près. Il est surprenant de constater que, dans le cas des phases à base de cérium, deux formulations différentes ont été utilisées dans la littérature pour représenter un même composé, soit hydroxycarbonate de cérium, soit mono-oxy carbonate de cérium hydraté ; en outre, les morphologies observées sont identiques (en formes de sphéroïdes prolates ou navettes), polycristallines et de tailles microniques. Ce choix de deux formulations reste donc un mystère. Il pourrait être justifié par la localisation des protons qui dans le composé au lanthane seraient liés à deux oxygènes différents, et dans le composé au cérium seraient liés au même oxygène pour constituer une molécule d'eau au sein du réseau ; une autre justification du choix de la formulation $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pourrait être trouvée dans les processus de décomposition thermique sous air qui ne font pas apparaître de phase $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ intermédiaire alors que la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se stabilise.

- 2) Lors de la décomposition de LaOHCO_3 , on obtient du $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ phase intermédiaire stable sur un grand domaine de températures, puis l'oxyde La_2O_3 submicronique.
- 3) La morphologie des « grains » de cérine obtenus dans notre étude est originale : une grande partie des grains sont de tailles microniques et en formes de bâtonnets allongés : mais l'analyse MET révèle qu'il s'agit d'amas de nano-grains accolés et formant des structures macroscopiques en bâtonnets.

Les observations par MET ont permis, à partir de la définition de tailles et formes moyennes de cristallites ou grains, d'évaluer des ordres de grandeur de surfaces spécifiques. Ces surfaces spécifiques « théoriques » ont été comparées aux mesures de surfaces spécifiques BET. Les valeurs obtenues à partir des images MET restent cependant incertaines : dans le cas de la série au lanthane, l'estimation des surfaces spécifiques MET pour l'hydroxycarbonate et l'oxyde de lanthane sont assez éloignées des valeurs BET, alors que, dans le cas de la cérine nanostructurée et du dioxycarbonate, il y a un très bon accord entre valeurs BET et valeurs issues des mesures MET. Le désaccord semble résulter de l'inhomogénéité de taille de grains.

Interactions solide-gaz.

La seconde étape de notre étude a été de tester la réactivité catalytique des différentes phases élaborées, LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3 , en présence des mélanges air-CO et air CH_4 . Les mesures catalytiques ont été réalisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'évolution de l'activité catalytique a été suivie par mesure des intensités des bandes d'absorption IR de CO_2 en fonction du temps et de la température, pour des flux de gaz à compositions et débits fixés. Ces intensités ont été normées à partir de mesures de surfaces spécifiques BET.

Les phases LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , CeO_2 et Lu_2O_3 présentent des réactivités catalytiques intéressantes en présence de CO, en convertissant ce dernier en CO_2 , à diverses températures : la catalyse démarre aux alentours de 175°C . Dans tous les cas, la conversion de CH_4 commence à plus haute température (400°C).

L'étude comparative des efficacités catalytiques montre que l'hydroxycarbonate de lanthane LaOHCO_3 peut être considéré comme le meilleur catalyseur de la série vis-à-vis du monoxyde de carbone et du méthane. De son côté, l'oxyde de lutécium peut être considéré comme meilleur catalyseur parmi les trois oxydes de terres rares, vis-à-vis de CO et de CH_4 , et ce malgré sa faible surface spécifique par rapport aux autres oxydes.

Simulation des effets de conversion catalytique en CO₂.

Nous avons appliqué un modèle simple, semi-empirique, permettant de simuler les effets de conversion de CH₄ ou CO en CO₂, en fonction du temps de réaction, en faisant appel au modèle développé au laboratoire, notamment par P. Nowakowski [1]. Le modèle utilise des lois de cinétiques de type Avrami-Mehl-Johnson, et prend en compte les cinétiques de dégradation de sites actifs et de régénération de sites dégradés. Ce modèle délivre plusieurs paramètres liés à la microstructure et aux conditions d'interactions solides gaz. Les courbes expérimentales d'efficacité catalytiques en fonction du temps et de la température ont ainsi pu être simulées par calcul, avec un excellent accord entre valeurs calculées et valeurs observées.

Propriétés électriques et transformations de phase.

La dernière partie concerne l'étude des propriétés électriques des phases étudiées sous air et sous CO₂.

Dans une étude préliminaire, la carbonatation de La₂O₃ a fait l'objet d'une étude spécifique par thermogravimétrie à température constante, en fonction du temps et pour trois températures fixes différentes. Les augmentations de masse ont fait l'objet d'une simulation à partir du modèle d'Avrami, et deux étapes ont été observées :

- (iii) une carbonatation rapide correspondant pour l'essentiel à une croissance de surface de grains ;
- (iv) un mécanisme de diffusion à l'intérieur des grains avec une cinétique plus lente.

La carbonatation de l'oxyde de lanthane, suivie de la décarbonatation de La₂O₂CO₃, a été ensuite étudiée sous flux de CO₂ par spectroscopie d'impédance électrique entre 100 et 950°C et par ATD-TG.

Deux mécanismes de conduction ont été observés durant la carbonatation : le premier avec une énergie d'activation 2,5 eV qui devrait être associé à la conduction ionique des ions CO₃²⁻ à la surface des grains, et le deuxième avec une énergie d'activation de 1,4 eV et qui pourrait être dû à la croissance des carbonates à l'intérieur des grains par processus de diffusion. On retrouve ainsi les deux régimes évoqués ci-dessus.

Enfin, nous avons évalué l'ordre de grandeur de la mobilité ionique des ions CO₃²⁻, à environ 3.10⁻⁷ cm² s⁻¹ V⁻¹ dans La₂O₂CO₃ à 750°C. Cette détermination a été rendue possible grâce à la variation de conduction liée à la décarbonatation à T>750°C, qui montre que la conduction ionique des ions O²⁻ due à la phase La₂O₃ à 800°C est négligeable par rapport à celle du

carbonate à 750°C. Il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée de ce genre sur la mobilité des ions carbonates dans un solide à cette température.

Toutes ces études montrent que le dioxycarbonate de lanthane présente de multiples avantages.

Il est bon catalyseur de CO et CH₄ entre 550 et 750°C, et insensible au CO₂ environnant dans son domaine de stabilité.

A 500-550°C, on peut utiliser l'oxyde La₂O₃ comme phase sensible au CO₂ (la carbonatation s'opère avec une très forte cinétique à 550°C).

Il peut donc devenir « capteur » de CO₂. Ce capteur de CO₂ peut être régénéré par élévation de température vers 900°C où la decarbonatation intervient. A basse température rappelons qu'il a déjà été démontré que La₂O₃ se transforme aisément en LaOHCO₃ en présence d'eau et peut être intégré dans un capteur sensible à CO₂ en milieu humide. Remarquons enfin qu'à suffisamment haute température (550°C), La₂O₂CO₃ serait un bon électrolyte solide conducteur d'ions carbonates.

L'intérêt de la série au cérium par rapport à la détection de CO₂ reste finalement limité, car dès la formation de l'oxyde CeO₂ aucune carbonatation n'a été observée.

En perspective, il serait intéressant d'étudier le système couche minces LaOHCO₃/La₂O₂CO₃/La₂O₃ afin d'analyser leurs comportements en présence des gaz CH₄, CO et CO₂.

[1] P. Nowakowski, S. Villain, A. Kopia, I. Suliga, J.R. Gavarri, "Catalytic conversion of air-methane flow by nanostructured ruthenium dioxide: FTIR spectroscopy and modeling" ; Appl Surf Sci 254 (2008) 5675–5682.

Annexe : Publications

- **B. Bakiz**, F. Guinneton, J. P. Dallas, S. Villain, J. R. Gavarri; « From cerium oxycarbonate to nanostructured ceria: relations between synthesis, thermal process and morphologies »; **Journal of Crystal Growth** 310 (2008) 3055– 3061.
- **B. Bakiz**, K Ouzaouit, A. Benlhachemi, J-R. Gavarri, S. Villain, A.Essoumhi, H. Benyaich; « Multiphase lanthanum hydroxycarbonates and langasite ceramics for gas sensors »; **Journal Physical and Chemical News**, 41 (2008) 55-60.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, S. Villain, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri; « Temperature dependent electrical properties and catalytic activities of $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ phase system »; **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2009); doi:10.1155/2009/612130.
- L. Bourja, **B. Bakiz**, A. Benlhachemi, M. Ezahri, J. C. Valmalette, S. Villain, J. R. Gavarri; « Structural and Raman vibrational studies of $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide system »; **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2009); doi:10.1155/2009/502437.
- **B. Bakiz**, M. Arab, F. Guinneton, L. Bourja, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri ; « Electrical studies of decarbonation and carbonation processes in rare earth based systems $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ and $\text{LaOHCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ »; **Inzynieria Materialowa** NR 3 (2010) 787-790.
- M. Arab, F. W. B. Lopez, C. P. Souza, A. Kopia, **B. Bakiz**, J. R. Gavarri; « Catalytic behaviours and electrical conduction changes in BaCeO_3 ceramics synthesized by sol-gel method ». **Inzynieria Materialowa**, NR 3 (2010) 517-520.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, S. Villain, P. Satre, J. R. Gavarri; « Carbonation and decarbonation kinetics in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ system under CO_2 gas flows ». **Journal Advances in Materials science and engineering**, (2010); doi:10.1155/2010/360597.
- **B. Bakiz**, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri ; « *Elaboration, characterization of LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and La_2O_3 phases and their gas solid interactions with CH_4 and CO gases* ». **M. J. CONDENSED MATTER** 12 (2010) 60-67.
- **B. Bakiz**, M. Arab, L. Bourja, F. Guinneton, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri; « *Simulation of gas solid interaction kinetics in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system* ». **Acceptée en 2010 : Journal Physical and Chemical News**.

Résumé

Dans le cadre général de l'amélioration de la sélectivité de capteurs et microcapteurs de gaz, les hydroxycarbonates, dioxycarbonates et oxydes à base de terres rares font partie de catégories de matériaux évolutifs, susceptibles, de part leur changements de phases, d'être sensibles à la vapeur d'eau, au gaz carbonique et enfin à un gaz type CH_4 ou CO , toxique ou d'intérêt industriel. L'étude de la stabilité des phases LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 puis des phases CeOHCO_3 , CeO_2 , a été entreprise afin d'évaluer d'une part leurs comportements catalytiques vis-à-vis de CH_4 et CO , et d'autre part, leurs réponses électriques sous air et sous flux de CO_2 .

Les diverses phases LaOHCO_3 et CeOHCO_3 ont été élaborées par voie humide à basse température. Les phases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , CeO_2 ont été obtenues par décomposition thermique des hydroxycarbonates. La phase CeO_2 a également été obtenue sous forme nanostructurée par voie humide et à température ambiante. Chaque phase a fait l'objet d'une analyse par diffraction de rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission afin de déterminer les natures des phases, les morphologies et tailles de cristallites.

L'étude des interactions solide gaz a été réalisée en fonction de la température et du temps de réaction, en utilisant un réacteur tubulaire traversé par des flux air- CH_4 ou air- CO . La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour déterminer les quantités relatives de CO_2 issues de la conversion de CH_4 ou CO . Les efficacités catalytiques sont mesurées en normant les intensités IRTF absorbées par rapport aux surfaces spécifiques BET. L'oxyde de lutécium peut être considéré comme meilleur catalyseur parmi les trois oxydes de terres rares étudiés, vis-à-vis de CO et de CH_4 .

La cinétique de carbonatation sous flux de CO_2 pur de La_2O_3 a été étudiée en analysant les prises de masses à températures fixées. En utilisant le modèle d'Avrami, nous avons mis en évidence l'existence de deux régimes lors de la formation du carbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: un régime réactionnel puis un régime diffusionnel.

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrique ont été effectuées afin d'évaluer l'amplitude des réponses électriques liées aux divers changements de phase, en montée en température, sous air ou sous flux de CO_2 .

Les variations électriques sont très significatives lors de la décomposition thermique de LaOHCO_3 sous air. Les changements de phase ($\text{LaOHCO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$) sont identifiés au travers des variations des logarithmes de la résistance électrique, et comparés aux variations de masses observées lors des mesures ATD-TG.

Les processus de carbonatation puis de décarbonatation ont été mis en évidence par thermogravimétrie sous flux de CO_2 pur, à température croissante puis décroissante. Les mesures électriques sous CO_2 ont de même été effectuées à température croissante : dans la phase de carbonatation, les deux régimes réactionnel et diffusionnel sont à nouveau observés. La décarbonatation observée à 800°C a permis de clairement identifier le caractère majoritaire de la conduction ionique en ions CO_3^{2-} dans le composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Un ordre de grandeur de la mobilité ionique des ions carbonates à 750°C a pu ainsi être proposé, pour la première fois.

La série La_2O_3 - $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - LaOHCO_3 semble être un ensemble « évolutif » prometteur permettant le développement futur d'un capteur, sensible soit à la vapeur d'eau à basse température, soit à CO vers 200°C , soit à CO_2 vers 500°C , soit enfin à CH_4 à des températures élevées ($T > 425^\circ\text{C}$).

Mots clés : Terres rares, lanthane, cérium, lutécium, oxydes, carbonates, hydroxycarbonates, cérine nanostructurée, interactions solide-gaz, catalyse, conduction ionique, microstructure, morphologie, spectroscopie infrarouge, spectrométrie d'impédance électrique, modélisations, capteur de gaz.

Abstract

Study of evolving materials systems: solid gas interactions, catalytic and electrical properties in the case of rare earth (La, Ce, Lu) based hydroxycarbonates, carbonate and oxides.

The present work deals with the solid gas interactions between lanthanum and cerium based phases (hydroxycarbonates LaOHCO_3 , CeOHCO_3 , carbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, and oxides La_2O_3 , CeO_2), and the gases CH_4 , CO and CO_2 . These interactions might be involved in gas sensor or catalytic applications. The main interest of these rare earth based systems resides in the fact that they are evolving materials in environmental conditions.

The initial hydroxycarbonate phases are synthesized via specific precipitation sol-gel routes. The phases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 and CeO_2 are obtained by thermal treatment of the hydroxycarbonates. The various phases are first characterized by X-ray diffraction. Their crystal sizes and morphologies are then determined by scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM).

The catalytic interactions of these polycrystalline solids with air- CH_4 and air- CO mixtures are studied making use of Fourier Transform Infrared spectroscopy of emitted gases, at various temperatures (100 to 550°C), and as a function of time. The conversions of CH_4 and CO into CO_2 are observed from air – gas flows crossing through polycrystalline walls of the polycrystalline catalytic materials. The catalytic efficiency is defined as being proportional to the FTIR absorbed intensities due to the CO_2 molecules. These intensities depend on time and temperature. The electrical analyses of compacted pellets are performed by electrical impedance spectrometry at various temperatures.

For a given temperature, the conversions of CO and CH_4 into CO_2 reach a stabilized level after an initiation time. This stabilized level increases with temperature and reaches a maximum value depending on material nature and specific area. The conversion of CO is obtained at temperatures lower than the ones observed for CH_4 . These time dependent catalytic conversions are modeled from an elemental Avrami's approach.

The carbonation kinetics are determined first by thermal and thermogravimetry analyses, at fixed temperatures, as a function of time. Two steps in carbonation are evidenced.

Using electrical impedance spectrometry as a function of time and temperature the electrical evolutions of lanthanum and cerium based systems subjected to carbonation and decarbonation are analyzed. As a first step, the electrical responses associated with the phase modifications of the hydroxycarbonate phases LaOHCO_3 and CeOHCO_3 during thermal decomposition under air are determined. Then, the electrical signals due to carbonation and decarbonation processes are analyzed: the ionic mobility of CO_3^{2-} ions in the carbonate solid is evaluated.

The evolving series LaOHCO_3 - $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - La_2O_3 might be of a high interest in gas sensor systems, working at variable temperatures and sensitive to CH_4 , CO or CO_2 .

Keywords: Rare earths, lanthanum, cerium, lutetium, oxides, carbonates, hydroxycarbonates, nanostructured ceria, solid gas interactions, catalysis, ionic conduction, microstructure, morphology, infrared spectroscopy, electrical impedance spectrometry, modelling, gas sensor.