

II.5. Méthodes de préparation des oxydes mixte :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, comme la voie sol-gel , l'hydrolyse de flamme , la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide ,...etc. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue.

II.5.1 La méthode sol gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite << aux citrates >>, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés. La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores,...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle de formule $(-C_nH_{2n+1})$.

- **Terminologie :** Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Vander Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gèle un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs:

- Les xérogels: les échange intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité.

II.5.2. La méthode de Co-précipitation :

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Laskowski et ses collaborateurs utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde,

après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

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

II.5.3. La méthode de Microémulsion :

Cette technique a été mise en œuvre par Gingas et Coll. Pour la préparation des pérovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 . Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure de d'hexa-décyl tri méthyl ammonium/ butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajoutée une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage.

Tableau.1 : Caractéristiques et activité des pérovskites préparées par la méthode micro émulsion.

Précurseur/méthode	Calcination 650°C-4h	Calcination 800°C-4h	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)
LaMnO3	Résidu de La ₂ O ₃	Phase Cristalline pure	24	83
LaFeO3	Phase Cristalline pure		30	67
LaMnO3	Résidu de La ₂ O ₃		12	166
LaFeO3	Phase Cristalline pure		14	143

II.5.4. La méthode de Synthèse par combustion :

Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase pérovskite. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse

solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produit broyée après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase pérovskite pure ou nécessiter une calcination supplémentaire.

Tableau.2 : Caractéristique et activité des pérovskites par combustion.

Auteur	Pérovskite	Combustible	Calcination	Taille des grains (nm)	Phase	Surface BET
Prabhakaran	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Saccharose	600-700°C	10-20	Phase cristalline	
Bansal	$\text{A}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (A= Sm,La)	Glycine	1000-1200°C	12-50	Phase cristalline	
Wang	LaFeO_3	Glycine	530°C	95	Phase cristalline	7.9
Guo	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Acide citrique	600°C	50-60	Phase cristalline	
Clivera	LaMnO_3	Urée	750°C			13.4

II.5. 5. La méthode de Synthèse par réaction à l'état solide :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.

a) Matières premières:

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous

forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) Mélange, Broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

c) Calcination:

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées.

e) Problèmes rencontrés :

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau suivant:

Tableau.3 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique.

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

III.5. 6. La méthode d'hydrolyse de flamme :

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode. Les pérovskites obtenues par hydrolyse de flamme présentent des caractéristiques intéressantes avec une aire spécifique moyenne d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et des phases cristallines pures. Ces composés sont préparés à partir de complexes citrates aqueux (ou autre complexant) qui sont vaporisés dans une flamme hydrogène / oxygène ($T=1600-1800^\circ\text{C}$) au centre de la flamme, temps de résidence : 3ms). La poudre obtenue est ensuite collectée par précipitation électrostatique.

**Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau.4. Reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

Méthode	Avantages	inconvénients
Hydrolyse de flamme	Surfaces élevées, structure à basse T	Contamination, stabilité thermique
Voie solide	Stabilité thermique	Activité plus faible
Co-précipitation	Fortes surfaces, faible contamination C, stabilité thermique	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite
Sol gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvant, résidus carbonés
Microémulsion	Résistance thermique, propriétés catalytiques	Solvant, difficulté de réalisation, coût

Synthèse par combustion	Structure basse température, mois d'étapes de synthèse, fabrication in-situ sur monolithe	Résidus carbonés, émission de gaz polluants	<u>Ta</u> <u>bleau.</u> <u>4 :</u> Etude
--------------------------------	---	---	--

comparatif des différentes méthodes de synthèse.

Cependant, l'activité catalytique est difficile à établir à partir des caractéristiques de la pérovskite comme l'ont montré Rand et Coll. Ce qui rend la comparaison parfois difficile en l'absence de tests catalytique. Toutefois, toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent des facteurs importants.

En bref

Un solvant protique est un solvant qui est susceptible de donner un proton. Un solvant aprotique ne donne pas de proton. De plus, certains solvants doivent être manipulés avec précaution pour des raisons de toxicité (dioxane ou THF).

L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur ont été étudiées par Artaki *et al.* Il les a classés en trois catégories :

- les solvants protéiques et polaires (méthanol, formamide)
- les solvants aprotiques et polaires (diméthyle formamide, acétonitrile)
- les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Les solvants les plus favorables à la formation d'une phase silice sont les solvants polaires et protiques. En effet, en catalyse acide, ces solvants stabilisent d'autant mieux les intermédiaires, qu'ils forment avec eux des liaisons hydrogènes. Par contre, en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les solvants les plus appropriés sont donc les aprotiques polaires qui stabilisent l'état de transition chargé et qui solvates les réactifs. Les plus mauvais solvants sont les aprotiques apolaires qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et qui solvates mal les catalyseurs. Artaki a également montré que la morphologie des réseaux créés était différente selon le solvant. Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grande dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité qui seraient dues à des porosités plus importantes après le séchage.

II.6. Préparation de l'oxyde LaFeO₃ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde LaFeO₃ en plusieurs étapes, comme la montre la figure.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Fe}^{+3}} + n_{\text{La}^{+3}}$, et le volume du solvant correspondant

$n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. Les proportions stœchiométriques de La(NO₃)₃.6H₂O (pureté 99.99%), et Fe(NO₃)₃.9H₂O (pureté 99.0%) et C₆H₈O₇. H₂O (pureté 99.5%) sont dissoutes dans deux solvants appropriés l'éthanol et l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à la température de calcination : 750°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans V(ml) d'éthanol pour 4g d'oxyde (voir tableau.1 ci-dessous).

Tableau.1: Quantités des nitrates de métaux (en grammes) dissoutes séparément dans V(ml) = ml d'éthanol pour 4g d'oxyde.

Oxydes	m La(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O	m Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	m Mg(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	m C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O
	(g)	(g)	(g)	(g)

LaFeO₃

LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O₃

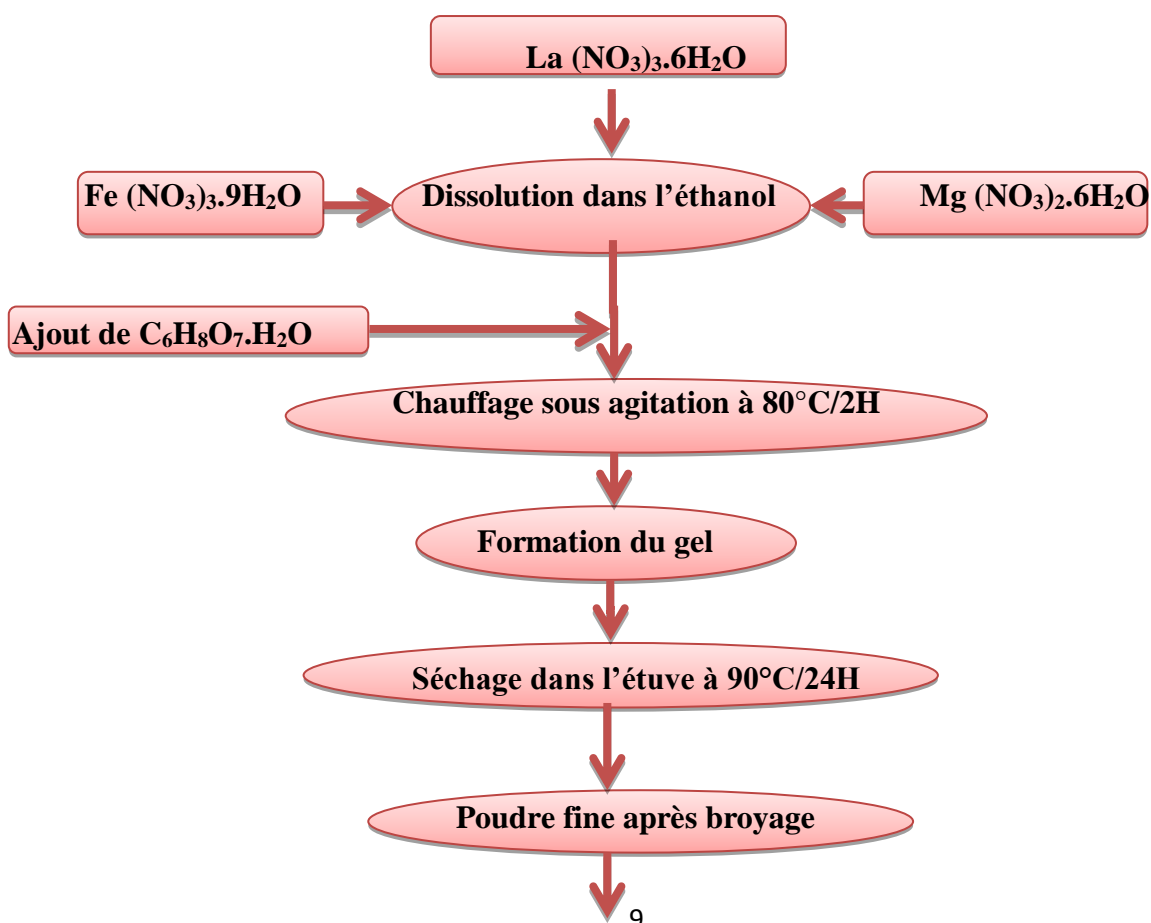
LaFe_{0.8}Mg_{0.2}O₃

LaFe_{0.7}Mg_{0.3}O₃

LaFe_{0.6}Mg_{0.4}O₃

LaFe_{0.5}Mg_{0.5}O₃

LaFe_{0.4}Mg_{0.6}O₃



Calcination à 750°C/6H

Figure .3 Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$.

EXERCICE.1 :

La synthèse des oxydes des métaux de transition par la méthode sol-gel dite (aux-citrate) :

Pour préparer une masse de 4g de l'oxyde mixte $\text{La Fe}_{1-x} \text{Mg}_x \text{O}_3$ pour $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ dans le solvant éthanol il faut :

1- Calculer les quantités des réactifs utilisés(en g) ? On donne les masses molaires :

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 433 \text{ g/ mole}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 404 \text{ g/ mole}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 256,41\text{g/mole}$.

2- Déterminer le volume d'éthanol nécessaire pour cette préparation sachant que (1litre du solvant dissout 15g de l'oxyde).

3- Expliquer le protocole expérimental ?