

N° d'ordre : 02/2011-D/CH

RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE



FACULTE DE CHIMIE

**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur en CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Option : Catalyse

Par

M<sup>elle</sup> BOUDJEMAA Amel

Thème

**Etude des systèmes catalytiques à base de fer en  
réaction CO/H<sub>2</sub>O et en photo-catalyse**

Soutenue publiquement, le 15/10/2011, devant le jury composé de

M <sup>me</sup> O. CHERIFI	Professeur, USTHB/FCH	Présidente
M <sup>f</sup> I.C. MARCU	Maitre de Conférences, Univ/Roumanie	Examineur
M <sup>f</sup> B. HAMDI	Professeur, l'ENSSMAL	Examineur
M <sup>f</sup> H. LOUNICI	Professeur, l'UMMTO	Examineur
M <sup>f</sup> R. BOUARAB	Professeur, l'ENP	Directeur de thèse
M <sup>f</sup> M. TRARI	Professeur, USTHB/FCH	Co-Directeur de thèse

# Remerciements

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué en collaboration entre le Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel et le Laboratoire de Valorisation et Stockage des Energie Renouvelable de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumedienne (USTHB).*

*Je remercie sincèrement M<sup>r</sup> R. BOUARAB, Professeur à l'USTHB, de m'avoir encadré. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et ma reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour toutes les démarches effectuées durant ces années.*

*Je remercie sincèrement M<sup>r</sup> M. TRARI, Professeur à l'USTHB les conseils qu'il m'a prodigué qui m'ont permis de mener à bien mon travail, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses qualités d'encadrement ainsi que ses qualités humaines.*

*Je suis très reconnaissant à M<sup>m</sup> O. CHERIFI, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumedienne, de l'honneur qu'elle ma fait de présider ce jury. Sa grande compétence scientifique, ses conseils ont été un encouragement pour moi.*

*Je remercie également M<sup>r</sup> I. C. MARCU, Professeur à l'Université de Bucarest, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.*

*Mes remerciements vont également à M<sup>r</sup> B. HAMDI, Professeur à l'ISMAL, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à M<sup>r</sup> H. LOUNICI, Professeur à l'Université de Tizi ousou, qui a bien voulu accepter d'être membre de ce jury.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont à M<sup>m</sup> C. RABIA, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumedienne, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me laissant travailler dans son laboratoire.*

*Je tiens à associer mes remerciements à tous les chercheurs et enseignants chercheurs du laboratoire et je tiens à exprimer ma sympathie à tous mes collègues de la Faculté de Chimie et du CRAPC.*

*À mes parents*

*À mes frères*

*A mes sœurs*

*À tout qui sont chères*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>II. Production d'hydrogène à partir des carburants fossiles.....</b>	<b>3</b>
<b>II.1. Vapo-reformage du gaz naturel .....</b>	<b>3</b>
<b>II.2. Oxydation partielle du méthane .....</b>	<b>4</b>
<b>II.3. Reformage sec du méthane .....</b>	<b>4</b>
<b>III. Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables.....</b>	<b>5</b>
<b>III. 1. Gazéification du charbon.....</b>	<b>5</b>
<b>III.2. La biomasse.....</b>	<b>6</b>
<b>III.2.1. Gazéification de la biomasse.....</b>	<b>6</b>
<b>III.2.2. Bio-photolyse de l'eau par l'algue verte et cyanobactéries.....</b>	<b>6</b>
<b>III.2.3. Photo-décomposition de composés organiques par les bactéries.....</b>	<b>7</b>
<b>III.2. Le solaire.....</b>	<b>7</b>
<b>III.3. L'éolien.....</b>	<b>8</b>
<b>III.4. L'eau.....</b>	<b>8</b>
<b>III.4.1. L'électrolyse.....</b>	<b>8</b>
<b>III.4.2. La photo-électrolyse .....</b>	<b>8</b>
<b>IV. Avantages de l'hydrogène .....</b>	<b>9</b>
<b>V. Inconvénients de l'hydrogène .....</b>	<b>9</b>
<b>PARTIE CATALYSE .....</b>	<b>10</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>10</b>
<b>II. Catalyseurs à base d'oxyde de fer et de chrome.....</b>	<b>10</b>
<b>III. Aspects thermodynamiques.....</b>	<b>13</b>
<b>IV. Mécanismes réactionnels .....</b>	<b>14</b>
<b>II. PARTIE PHOTO-CATALYSE.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Propriétés du semi-conducteur .....</b>	<b>18</b>
<b>II.3. Photo-décomposition de l'eau.....</b>	<b>19</b>

II.3.1. Principe.....	19
II.3.2. Matériaux photo-catalytiques utilisés pour la production d'hydrogène..	21
II.3.2.1. Semi-conducteur de type <i>n</i> .....	21
II.3.2.2. Semi-conducteur de type <i>p</i> .....	22
II.3.2.3. Systèmes à base de TiO <sub>2</sub> .....	23
II.3.2.4. Catalyseurs à base de fer .....	24
II.3.2.5. Autres oxydes.....	24
II.4. Cellule photo-électrochimique (PEC).....	25
II.4.1. Introduction.....	25
II.4.2. Principe de la conversion photo-électrochimique.....	25
III. Les applications de l'hydrogène .....	26
III. 1. Applications directes.....	27
III.2. Applications indirectes.....	27
III.2.1. Pile à combustible.....	28
III.2.1.1. Mobile.....	28
III.2.1.2. Portable.....	28
 <b>CHAPITRE II : Techniques expérimentales : Caractérisation et appareillage du test catalytique</b>	
II.1. Introduction.....	30
II. 2. Diffraction des rayons X .....	30
II. 3. Thermogravimétrie (TG).....	31
II.4. Analyse texturale par la méthode BET.....	31
II. 5. Réduction en température programmée (RTP).....	32
II. 6. Décomposition de l'isopropanol.....	32
II. 7. Microcalorimètre .....	33
II. 7.1. Principe .....	33
II. 7. 2. La rampe volumétrique.....	33
II. 7. 3. Mode opératoire.....	34
II. 8. Conductivité électrique.....	34
II. 9. Pouvoir thermoélectrique.....	34
II. 10. Etude photo-électrochimique (P.E.C.).....	35
II. 11. Réflexion Diffuse par Transformée de Fourier (DRIFT).....	35
Mode opératoire.....	36

II. 12. Test catalytique à la pression atmosphérique.....	37
II. 12. 1. Description du test catalytique.....	37
II. 13. Photo-activité.....	39

**CHAPITRE III :**

**PRÉPARATION DE CATALYSEURS, RÉSULTATS DE**

**CARACTÉRISATIONS, PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES (CO + H<sub>2</sub>O)**

<b>PRÉPARATION DES CATALYSEURS .....</b>	<b>40</b>
<b>I. Systèmes Fe-Cr-X-O (X = Si, Ti ou Mg).....</b>	<b>43</b>
<b>I.1. Caractérisation physico-chimiques.....</b>	<b>43</b>
<b>I.1.2. Diffraction des rayons X et la méthode BET .....</b>	<b>43</b>
<b>I.3. Réduction en température programmée (RTP).....</b>	<b>45</b>
<b>I.4. Réaction CO + H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>46</b>
<b>I.4.1. Catalyseurs à base de fer non promus au chrome.....</b>	<b>46</b>
<b>I.4.2. Catalyseurs promus au Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et supportés.....</b>	<b>49</b>
<b>II. Systèmes Fe-Cr-O et Fe-Mg-O.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1. Analyse thermique .....</b>	<b>51</b>
<b>II. 2. Diffraction de rayons X.....</b>	<b>52</b>
<b>II.3. Réduction en température programmée (RTP).....</b>	<b>54</b>
<b>II.4. Réaction CO + H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>55</b>
<b>III. Systèmes Fe-X-O (X = Si, Ti ou Mg) .....</b>	<b>59</b>
<b>III.1. Influence des propriétés acido-basiques.....</b>	<b>58</b>
<b>III.1.2. Introduction.....</b>	<b>59</b>
<b>III.1.3. Déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol.....</b>	<b>59</b>
<b>III.1.3. Méthode microcalorimétrie.....</b>	<b>61</b>
<b>III.2. Réaction CO + H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>65</b>
<b>IV. Schéma mécanistique en réaction CO + H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>67</b>

**CHAPITRE IV : PROPRIETES PHOTO-CATALYTIQUES (H<sub>2</sub>O + hν)**

<b>IV. 1. Etude de propriétés électrique et photo-électrochimique de catalyseurs Fe-O et Fe-Cr-O.....</b>	<b>74</b>
<b>IV. 1. 1. Compacité.....</b>	<b>74</b>
<b>IV. 1. 2. Propriétés optiques .....</b>	<b>74</b>

## *Sommaire*

---

<b>IV. 1. 3. Propriétés électriques.....</b>	<b>75</b>
<b>IV. 1. 4. Propriétés photo-électrochimiques (PEC).....</b>	<b>78</b>
<b>IV. 2. Mesure des capacités par la méthode de Mott-Schottky (M.S.).....</b>	<b>85</b>
<b>IV. 3. Spectroscopie Impédance Electrochimique (E.I.S.) de l'électrode Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>86</b>
<b>IV.4. Photo-activé.....</b>	<b>87</b>
<b>IV.4.1. Catalyseurs Fe-O et I/Fe-Cr-O.....</b>	<b>87</b>
<b>IV.4.2. Catalyseurs Fe-X-O (X= Mg, Si et Ti).....</b>	<b>88</b>
<b>IV.4.3. Diagramme énergétique du solide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>89</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>93</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>99</b>

# Introduction Générale

La consommation énergétique mondiale est largement dominée par les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) qui représentent plus de 85 % de l'énergie primaire. L'utilisation massive de cette énergie expose, donc, la planète à deux problèmes majeurs : (i) une importante pollution due à l'émission de gaz à effet de serre et (ii) l'épuisement des réserves en énergies fossiles.

A terme, les énergies renouvelables présenteraient la meilleure alternative avec, toutefois, un inconvénient de ne pas être compétitif. L'hydrogène semble être le vecteur énergétique idéal de substitution. Il constitue un espoir sérieux pour parvenir à une période industrielle moins émettrice de gaz carbonique. De plus, il possède à l'heure actuelle les meilleurs atouts, étant donné qu'il est considéré comme étant «le carburant du futur».

En effet, l'hydrogène est un très bon candidat pour devenir cette source puisqu'il présente une combustion propre, produisant uniquement de l'eau. De plus, il est l'élément idéal car toutes les énergies primaires sont transformables en hydrogène. L'hydrogène n'est pas lui-même une source d'énergie, il est plutôt produit à partir d'autres sources. Même s'il apparaît comme un vecteur énergétique d'avenir notamment pour son intérêt environnemental évident, le choix de la méthode de production reste ouvert.

Actuellement, les voies retenues à court terme se basent sur des sources d'énergie non renouvelables, comme l'électricité, le méthane ou d'autres produits organiques dérivés du pétrole. Toutefois, de nouvelles techniques en cours de développement proposeront des solutions pour les problèmes énergétiques auxquels nous sommes confrontés.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à la production d'hydrogène via la réaction de conversion du gaz à l'eau et comme deuxième application : la photo décomposition de l'eau sous rayons solaires.

La réaction de conversion du gaz à l'eau  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (*Water Gas Shift Reaction*) est l'une des réactions catalytiques les plus développées, ces 20 dernières années [1 - 5]. Elle offre la possibilité de réduire davantage la concentration de CO présent dans le gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>) au bénéfice d'améliorer la quantité d'hydrogène produit. Elle utilise les systèmes catalytiques à base d'oxyde de fer et/ou à base d'oxyde de cuivre [6 - 9]. Les

catalyseurs retenus pour les besoins de cette étude sont de types : Fe-Cr-O, Fe-X-O et Fe-Cr-X-O (où X = Si, Ti ou Mg). Un schéma mécanistique de la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  est proposé par IRFT en réflexion diffuse in situ.

La deuxième étude menée concerne la photo-décomposition de l'eau (*Water splitting*). Elle est très prometteuse, car elle réalise en une seule étape, la conversion directe des radiations solaires en énergie chimique. Afin d'éviter la photo-corrosion du catalyseur, un capteur de trous doit être utilisé. Les composés à base de sulfures sont particulièrement attractifs. Cette réaction présente un double avantage ; la photo-dégradation des sulfures et des sulfates en produits moins nocifs pour l'environnement, le stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène. La photo-activité de la réaction  $\text{H}_2\text{O} + h\nu$  est achevée en présence de Fe-X-O. Les propriétés électrique et photo-électrochimique ont également été étudiées en présence des systèmes Fe-O et Fe-Cr-O.

Pour la réalisation de ces objectifs, la première partie du travail présentée au chapitre I sera consacrée à l'étude bibliographique et aux applications industrielles de l'hydrogène. La deuxième partie (chapitre II) fera l'objet du bâti catalytique et des outils de caractérisation. Le chapitre III sera consacré à l'élaboration et caractérisation des systèmes catalytiques suivi par l'étude de leurs propriétés catalytiques ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ). Les propriétés photo-catalytiques seront étudiées en chapitre IV. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## Etude Bibliographique

## **I. INTRODUCTION**

Les effets sensibles du réchauffement climatique, le prix moyen du baril de pétrole fluctuant entre 33 et 146 US\$ (entre juillet 2008 et juin 2009), l'estimation difficile des réserves de carburants fossiles réellement exploitables et la montée en puissance de la demande d'énergie sont autant d'éléments qui imposent à notre société de changer radicalement ses modes de production d'énergie. En effet, il faut s'orienter vers une solution alternative à celle fournie par la combustion des hydrocarbures.

L'utilisation de l'hydrogène permettra de résoudre une partie du défi écologique de ce début de siècle. Cette alternative aux hydrocarbures n'est satisfaisante que si la production d'hydrogène elle-même intègre la conversion d'une énergie renouvelable et un coût de production réaliste.

Les modes actuels de production peuvent être classés en fonction de la nature des ressources énergétiques qu'ils engagent : les fossiles et les renouvelables. Certains sont arrivés à maturité technologique et d'autres sont encore au stade de développement. Les voies impliquant les hydrocarbures (reformage du gaz naturel, des produits pétroliers, craquage du méthanol,...) nécessitent un apport continu d'énergie et induisent, outre la consommation de carburants fossiles et la production de gaz à effet de serre.

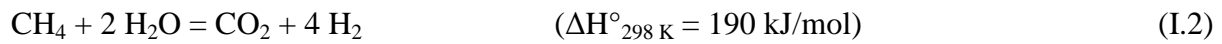
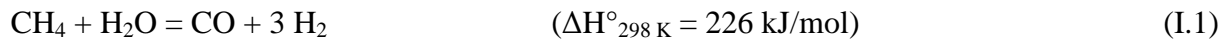
Les productions industrielles de masse se sont donc orientées vers les options les plus efficaces d'un point de vue économique [10, 11].

## **II. Production d'hydrogène à partir des carburants fossiles**

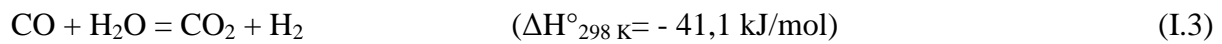
La production d'hydrogène à partir des carburants fossiles est actuellement la plus répandue (85%), mais elle ne constitue pas une solution à long terme puisque tous ces carburants ont une durée de vie limitée. Elle pourrait constituer une solution pour le début pour des petites quantités, mais cette technique génère du CO<sub>2</sub>.

### **II.1. Vapo-reformage du gaz naturel**

Cette réaction produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone (Gaz de synthèse). Elle est endothermique et utilise des catalyseurs à base d'éléments de transition [12].

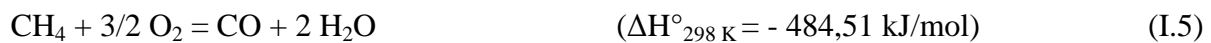


La conversion du méthane en gaz de synthèse par de la vapeur d'eau nécessite l'utilisation des catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII. L'eau réagit également avec le monoxyde de carbone formé, pour donner de l'hydrogène additionnel et du dioxyde de carbone (*Conversion du gaz à l'eau*) :



## II.2. Oxydation partielle du méthane

La production d'hydrogène à partir de l'oxydation de  $\text{CH}_4$  en présence d'oxygène est donnée par trois réactions :



Plusieurs travaux ont montré que les systèmes catalytiques contenant les métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni...) [13] et les métaux nobles (Pt, Ir, Pd, Rh) [14] catalysent la réaction avec une faible résistance aux dépôts carbonés. Cette réaction présente toutefois l'avantage de conduire à un gaz de synthèse présentant un rapport gazeux  $\text{H}_2/\text{CO}$  compris entre 1,5 et 2.

## II.3. Reformage sec du méthane

Cette réaction présente l'intérêt de conduire à une stoechiométrie du gaz de synthèse correspondant aux procédés aval via la synthèse de Fischer-Tropsch [15] par l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [16]. Par ailleurs, la possibilité de recycler des sources de  $\text{CO}_2$  vers des produits à plus haute valeur ajoutée, en raison de leur grande pureté, reste également un avantage non négligeable. L'équilibre principal de production de gaz de synthèse à partir de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  est :



La réaction I.7 est accompagnée par la réaction inverse du gaz à l'eau (*Reverse Water Gas Shift Reaction*).

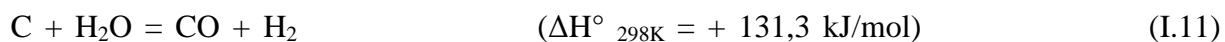


La réaction est réalisée en présence des catalyseurs à base de métaux nobles [17], néanmoins, l'inconvénient majeur de cette réaction est la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone à la surface du catalyseur [18]. Il y a deux possibilités de mécanismes pour la formation de coke : celui selon la réaction de Boudouard (équation (I.9)) et/ou celui selon la réaction de décomposition catalytique du méthane (équation (I.10)).



#### II.4. Gazéification du charbon

La gazéification du charbon consiste à convertir le charbon, de façon partielle ou intégrale, en gaz combustibles. Après purification, ces gaz (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, hydrogène, méthane et azote) peuvent être utilisés comme carburants ou matières premières dans l'industrie chimique [19]. L'intérêt de la gazéification du charbon pour l'environnement repose sur la possibilité de nettoyer pas moins de 99 % des impuretés polluantes des gaz dérivant du charbon. La possibilité de produire de l'électricité, de l'hydrogène, des produits chimiques ou autres combinaisons, tout en éliminant les polluants atmosphériques et potentiellement les émissions de gaz à effet de serre, fait de la gazéification du charbon l'une des technologies les plus prometteuses de demain :



Les réactions chimiques qui se produisent dans le gazéifieur sont relativement complexes mais peuvent être schématisées par les réactions suivantes :





### III. Production d'hydrogène à partir des énergies renouvelables

D'autres sources d'énergie ayant l'avantage d'être renouvelables sont utilisées, ces dernières années, pour produire de l'hydrogène. Il s'agit de :

#### III.1. La biomasse

Les forêts, les algues, les déchets organiques,... pourraient être des sources d'hydrogène attrayantes et leur conversion donne lieu à un très faible dégagement de CO<sub>2</sub>.

##### III.1.1. Gazéification de la biomasse

La gazéification de la biomasse à la vapeur des résidus solides, essentiellement du carbone et 5 à 10 % des sels minéraux, s'effectue à hautes températures dans des conditions bien contrôlées de température et de concentration des réactifs [20].

La présence de catalyseurs, à base de nickel, augmente le pourcentage de gaz H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> par contre diminue le pourcentage de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>. L'effet du rapport vapeur d'eau / biomasse et de la température de réaction sur la production de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> ont été développés dans les références selon le mécanisme :



##### III.1.2. Bio-photolyse de l'eau par l'algue verte et les cyanobactéries

Certains micro-organismes photosynthétiques, comme les algues vertes unicellulaires (bio-photolyse direct) ou les cyanobactéries (bio-photolyse indirect), sont capables de produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons. Ce processus ne conduit pas à un dégagement de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>) comme c'est le cas lors de la conversion de la biomasse en H<sub>2</sub> par des organismes hétérotrophes (bactéries). Cette production peut être oxygénique (aérobie) ou anaérobie.

Les cyanobactéries peuvent aussi synthétiser et produire l'hydrogène par la photosynthèse via le processus :



### III.1.3. Photo-décomposition de composés organiques par les bactéries

Certaines bactéries photo-hétérotrophiques à l'intérieur de *Rhodospirillaceae* peuvent utiliser dans le noir le monoxyde de carbone comme source de carbone pour générer l'ATP. L'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> avec la formation de l'hydrogène via la réaction de conversion du gaz à l'eau à l'ambiante :



*Rubrivivax gelatinosus* CBS est une bactérie rose non sulfurique très utilisée dans la réaction H<sub>2</sub>O + CO dans le noir [21]. Les autres sources de production d'hydrogène tels les lactates, les malates, les butyrates et les acétates utilisent *Rhodopseudomonas*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter capsultus* et *Thermolydrogenium kirishi* [22].



## III. 2. Le solaire

La source solaire est présentée sous deux formes; thermique et photovoltaïque. La conversion de cette énergie par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque produit de l'électricité [23].

Les recherches sur la conversion de l'énergie solaire en combustible tel que l'hydrogène représente un intérêt majeur pour notre développement. Par ailleurs, l'une des

techniques ayant un redoutable intérêt économique vu de la faible valeur du réactif initial est la dissociation de l'eau (*water splitting*) en oxygène et hydrogène.

### III.3. L'éolien

Le vent est une source d'énergie renouvelable, économique, exploitable avec un bon niveau de sécurité respectueuse de l'environnement. Dans le monde entier, les ressources d'énergie éolienne sont pratiquement illimitées. Les récents développements technologiques dans les domaines des turbines éoliennes à vitesse variable, ont rendu l'énergie éolienne aussi compétitive que l'énergie d'origine fossile [24].

### III.4. L'eau

L'eau, comme l'air, est largement utilisée ces dernières années en tant qu'*énergie hydraulique*. Son abondance en fait un excellent vecteur d'énergie.

#### III.4.1. L'électrolyse

L'électrolyse est la décomposition d'une substance chimique sous l'effet d'un courant électrique qui permet de réaliser, dans une cellule, des réactions d'oxydo-réduction. La décomposition de l'eau par électrolyse, nécessitant un apport d'énergie électrique et dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction.



Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparée par un électrolyte (milieu conducteur ionique) qui peut être soit une solution aqueuse acide ou basique, soit une membrane polymère échangeuse de protons ou soit une membrane céramique conductrice d'ions  $\text{O}^{2-}$  [25].

#### III.4.2. La photo-électrolyse

Le processus photo-électrochimique à l'interface semi-conducteur (SC)/électrolyte est étudié à cause de son application possible dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique. La conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme d'hydrogène a été étudiée en présence des matériaux semi-conducteurs. La photo-électrolyse repose sur l'absorption par un SC, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ).

#### **IV. Avantages de l'hydrogène**

Comment ne pas rappeler que Jules Verne, dès 1874, écrivait, dans l'Ile Mystérieuse : « *Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière* » !

- ✓ Très abondant sur terre, eau, hydrocarbures,...
- ✓ Non polluant et non toxique, sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau,
- ✓ Léger et transport maîtrisé,
- ✓ Le plus énergétique : 120 MJ/kg (2,2 fois que le gaz naturel GN),
- ✓ Modes de production variés.

#### **V. Inconvénients de l'hydrogène**

- ✓ N'existe pas à l'état naturel sous forme moléculaire,
- ✓ Densité énergétique volumique basse (transport, stockage),
- ✓ Limites d'inflammabilité et de détonation avec l'air : 5 fois supérieures au gaz naturel,
- ✓ Énergie minimale à fournir pour l'enflammer : 10 fois inférieures à celles requises pour les hydrocarbures classiques (20  $\mu$ J pour l'hydrogène, contre 260 pour le propane),
- ✓ Mauvaise image dans le public : *c'est dangereux!!!* (il est considéré comme un gaz dangereux) et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise.

## PARTIE CATALYSE

### I. Introduction

La réaction de conversion du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction WGSR*):



est une réaction réversible et exothermique [26]. Elle est largement étudiée dans l'industrie pour la production de l'hydrogène, la synthèse du méthanol et de l'ammoniac. Le gaz de synthèse; le mélange du monoxyde du carbone et d'hydrogène (CO/H<sub>2</sub>) est généralement produit par la réaction de vapo-reformage de gaz naturel.



Cette réaction est réversible et endothermique, elle est très développée au niveau industriel et largement utilisée pour la production de (CO/H<sub>2</sub>).

En plus de l'hydrogène, la réaction WGS permet aussi d'ajuster le rapport CO/H<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse et dans plusieurs applications [27, 28]. Elle réduit, dans certains cas, la concentration du monoxyde du carbone et limite l'empoisonnement des catalyseurs de la synthèse d'ammoniac et la plupart des catalyseurs de la réaction d'hydrogénation [29].

En se basant sur les limites thermodynamiques, la réaction WGS est effectuée en deux étapes, dans le domaine de températures 350 - 450 °C, en présence des catalyseurs à base d'oxyde de fer et de chrome (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [27]. Dans le domaine de températures 150 - 250 °C, la réaction CO + H<sub>2</sub>O est catalysée par les systèmes mixtes à base de cuivre modifiés par le zinc (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) habituellement appelés catalyseurs basses températures [30, 31].

### II. Catalyseurs à base d'oxyde de fer et de chrome

Les premières études sur l'activité catalytique du couple (Fe-Cr) en réaction CO + H<sub>2</sub>O (WGS) remontent au début des années 1911 en présence du catalyseur K8-11 [32]. Le fer, présent dans sa forme Fe<sup>2+</sup>, est le seul responsable de l'activité catalytique. L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, joue ici le rôle d'agent stabilisant [33, 34].

Dans une étude détaillée, *Koczuk et ses coauteurs* [35] se sont intéressés au catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  sur le quel ils ont dispersé l'oxyde de chrome. Il a été trouvé par ces chercheurs que le chrome, ex-nitrates, est trois fois plus performant que le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ajouté à l'état oxyde entre 330 et 370 °C et à une pression de 25 bars.

Il est connu que le processus d'activation peut jouer un rôle important sur l'activité et la stabilité de catalyseur. *Rethwisch et ses coauteurs* [36] ont étudié l'effet de l'agent réducteur (mélange de gaz  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) sur l'activité de la réaction à 390 °C en utilisant le catalyseur 16,8 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ . Ils ont montré que la réduction sous  $\text{CO}/\text{CO}_2$  à 390 °C augmente l'activité catalytique.

Par ailleurs, *Gonzalez et ses coauteurs* [37] ont étudié le processus de réduction sur l'activité des catalyseurs hautes températures Fe-Cr. Pour ces chercheurs, une réduction non contrôlée pourrait conduire à la formation de fer métallique responsable du processus de méthanation et du dépôt de résidus carbonés. Ils ont montré aussi, que la surface spécifique des catalyseurs diminue avec l'augmentation de la température de calcination allant de 360 à 500 °C sous  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Dans le but d'améliorer les performances du système Fe-Cr, certaines études se sont intéressées au dopage des solides catalytiques [6, 38-44]. Récemment, il a été montré que la modification de ces systèmes par l'ajout de faibles quantités de cuivre améliore l'activité et la sélectivité des catalyseurs [6, 38]. Le rhodium est un très bon promoteur pour le système Fe-Cr [42], son activité intrinsèque est 5 et 1,5 fois meilleur que le solide non promu aux températures de réaction allant de 350 et 500 °C respectivement [42, 43]. Ainsi, l'addition de faibles quantités de rhodium confère à Fe-Cr une conversion proche de l'équilibre.

Le dopage de Fe-O, dans sa structure hématite et magnétite, par de l'alumine et du cuivre a été étudié par *Sonza et Rangel* [44]. Les résultats de cette étude ont montré que les catalyseurs "hématite" sont plus actifs comparés aux systèmes catalytiques "magnétite".

L'addition de CuO, CoO et ZnO (5 % en poids) aux systèmes Fe-Cr donne de meilleures performances catalytiques à 380 °C. Il a été démontré que la présence de cuivre modifie les propriétés électroniques du système de référence Fe-Cr et conduit à l'amélioration de son activité catalytique [42, 45].

Dans une investigation menée par *Idakiev et ses collaborateurs*, il est montré que la quantité de CuO nécessaire pour augmenter l'activité est de l'ordre de 5 à 15 % en poids [46]. Dans ces cas de figure  $\text{Cu}^{2+}$  est incorporé dans la maille de Fe-O et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  où il a la possibilité de modifier les propriétés structurales de ce solide [47, 48].

La promotion du système Fe-Cr par 2 % en poids de B, Cu, Ba, Pd, Hg et Ag révèle une diminution de l'activité catalytique entre 350 - 440 °C dans l'ordre suivant : Hg > Ag, B > Cu > Pd > non promus > Ba [49]. Un effet bénéfique sur les performances catalytiques, en relation direct avec la taille des cations, a été observé après l'ajout de : Hg, Ag ou Ba.

Dans un autre registre, l'addition du  $\text{CeO}_2$  au catalyseur commercial a montré une amélioration nette de la réductibilité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [50]. *Hu et ses coauteurs* ont examiné la réduction des catalyseurs à base de fer promus par l'oxyde de cérium pour expliquer les bonnes performances de ces derniers en réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Ces chercheurs ont comparé l'activité des systèmes  $\text{CeO}_2$ -Fe-Cr, Fe-Cr et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à celle du catalyseur commercial et ont prouvé que le solide  $\text{CeO}_2$ -Fe-Cr possède une grande surface, une faible température de réduction et les meilleures performances catalytiques [8].

En ce qui concerne les conditions opératoires, *Tsagaroyanni et Coll.* ont étudié l'effet du rapport atomique Gd/Fe, de la pression et de la température sur l'activité catalytique de la réaction de conversion du gaz à l'eau. Les catalyseurs sont préparés par co-précipitation et les meilleures performances sont réalisées pour un rapport Gd/Fe de 3/5 à une température de 800 °C [51].

Dans un travail récent, *Martos et ses coauteurs* ont remplacé le chrome par l'oxyde de molybdène dans les catalyseurs à base de magnétite [52]. Il a été constaté que Mo(O) augmente la stabilité thermique de la magnétite et empêche la formation du fer métallique au cours de la réaction. La présence du molybdène dans le catalyseur a diminué aussi la taille du paramètre de maille de 0,8399 à 0,8353 Å.

Dans le cas du système Fe-Mg-O, il a été trouvé que la stabilité des particules de fer est due à la dissolution d'une partie de fer dans la matrice de la magnésite [53]. Les supports

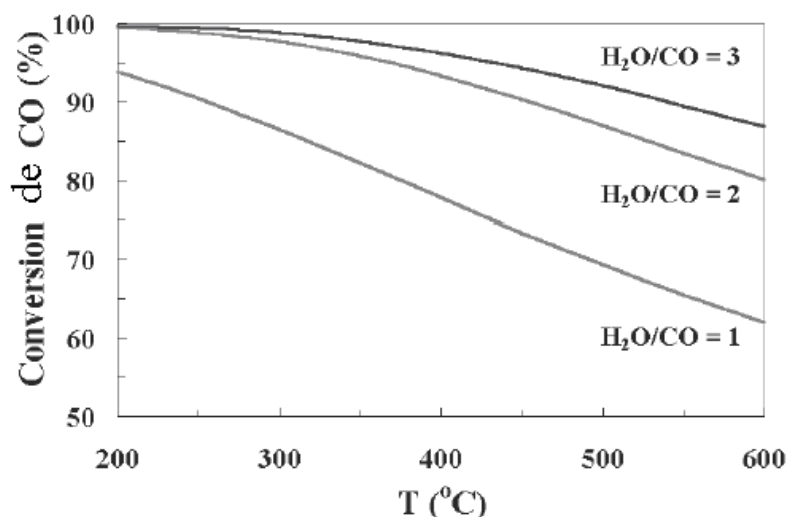
oxydes déterminent le mode d'activation de l'eau par la formation d'hydroxyle à la surface ou par l'oxydation du support réduit par l'eau pour produire de l'hydrogène [54].

En général, il est montré que la nature du support a une incidence directe sur l'activité et la stabilité du catalyseur. Des travaux ont montré que la formation d'un composé intermédiaire ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ), déplace l'équilibre vers la formation du CO et  $\text{H}_2\text{O}$  en présence du catalyseur de caractère acide (e.g.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) alors que, le caractère basique du système (e.g.  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{ThO}_2$ ) déplace l'équilibre vers la formation d'hydrogène et le dioxyde de carbone [55].

Dans un autre registre, l'étude comparative sur catalyseur type  $\text{M}/\text{CeO}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) a conduit, aux pressions allant de 22 et 24 Torr, à des conversions inférieures à 10 % [1]. L'activité suit l'ordre :  $\text{Pd}/\text{CeO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2 > \text{Fe}/\text{CeO}_2 > \text{Co}/\text{CeO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Pd}/\text{SiO}_2$ . La faible activité des systèmes  $\text{Fe}/\text{CeO}_2$  et  $\text{Co}/\text{CeO}_2$  est expliquée par l'oxydation de la phase active dans les conditions de la réaction. L'ajout de cuivre au système  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  (30 % en poids en  $\text{Cu}$ ) a un effet bénéfique sur la conversion de CO (100 % de conversion) [56]. Sur le même support, *Whittington et ses coauteurs* [57] a préparé les systèmes  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  et  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  afin de les tester en réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  et a constaté que l'activité de ces catalyseurs est en lien direct avec l'accumulation de l'oxygène des éléments actifs [58]. *Wang et ses coauteurs* [59] a suggéré que la cause principale de la désactivation des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  et  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  est le frittage des particules métalliques.

### III. Aspects thermodynamiques

La réaction WGS est une étape très importante dans la production de l'hydrogène. La réaction est exothermique ( $\Delta H^\circ_{298 \text{ K}} = -41,2 \text{ kJ/mol}$ ), elle est thermodynamiquement limitée par les hautes températures. La constante d'équilibre diminue avec la température et les meilleures conversions sont obtenues aux basses températures. La position de l'équilibre ne dépend pas de la pression (Figure I. 1).



**Figure I.1** : Limites thermodynamiques en réaction CO + H<sub>2</sub>O.

La cinétique de la réaction de WGS en présence des catalyseurs commerciaux (HTC1 et HTC2) à base de Fe-Cr a été aussi étudiée. Les expériences ont été effectuées dans différents réacteurs à la température de réaction de 450 °C et à la pression atmosphérique. L'effet de la concentration du CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> sur la vitesse de réaction a été déterminé en présence de ces deux catalyseurs [60]. Les données cinétiques montrent que l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O a un effet positif sur la vitesse de réaction en présence de catalyseur HTC2 avec un rapport H<sub>2</sub>O/CO supérieur à 1,5.

### III. Mécanismes réactionnels

La conversion catalytique du monoxyde de carbone via la réaction  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_2_{(g)}$  est réalisée selon deux mécanismes possibles (associatif et régénératif) [25, 61-63]. Les mécanismes classiques admis pour la réaction WGS diffèrent principalement par la nature des éléments présents dans le catalyseur. Ils se regroupent en deux catégories :

- catalyseurs hautes températures accompagnant le mécanisme régénératif,
- catalyseurs basses températures (LTS) impliquent un mécanisme mixte (associatif et régénératif).

Dans le mécanisme associatif, les réactifs sont chimisorbés sur les sites actifs à travers la décomposition des produits. Alors, que le mécanisme régénératif est un ensemble d'étapes d'oxydo-réduction. Dans le cas des systèmes Fe-Cr, le faible rapport H<sub>2</sub>O/CO conduit à la

formation indésirable de fer métallique responsable du processus de méthanation via la réaction de *Fischer-Tropsch* [64]. Le rôle du mécanisme redox en présence du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans le système Fe-Cr a été confirmé par *Boreskov* [65]. Le mécanisme régénératif de ces catalyseurs a été décrit par *Armstrong et Hildtch* [63], implique une oxydation/réduction de la surface du catalyseur via les processus :



Le mécanisme associatif est basé sur l'interaction entre  $\text{CO}_{\text{ads}}$  et la molécule d'eau sur la surface du catalyseur pour former l'espèce intermédiaire, ce dernier est dissocié pour donner les produits de la réaction ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) [66].



*Ovesen et ses coauteurs* ont proposé la séquence suivante pour décrire le mécanisme réactionnel WGSR [67]:



Un autre mécanisme de type *Langmuir-Hinshelwood* (L-H) a été aussi proposé [68]. Les groupements hydroxyle ont été combinés avec  $\text{CO}_{\text{ads}}$  pour donner des *formiates* qui se

décomposent par la suite en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>. L'étude DRIFT a été généralement utilisée pour confirmer la présence des espèces intermédiaires :



Selon *Eley-Rideal*, le mécanisme est décrit comme suit [69] :



*Tinkle et Dumesic* ont proposé un mécanisme impliquant les étapes d'adsorptions /désorptions et la conversion de CO en CO<sub>2</sub> entre 292 - 354 °C et en présence de catalyseur industriel Fe-Cr [70] :



Pour les systèmes CCE et ICI (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [71, 7], l'adsorption de CO, la désorption de CO<sub>2</sub> et la formation H<sub>2</sub> sont des étapes lentes. La production de H<sub>2</sub> en présence du solide CCE est indépendante du prétraitement, tandis que le CO<sub>2</sub> est libéré plus lentement après le prétraitement sous eau/N<sub>2</sub> et sous N<sub>2</sub> seul [72]. En présence du catalyseur ICI, la libération de

H<sub>2</sub> est retardée par le prétraitement de l'eau tandis que la production du CO<sub>2</sub> est indépendante du prétraitement [73].

Un mécanisme redox a été proposé en utilisant des catalyseurs à base de Au supportés, avec une adsorption dissociative de l'eau sur les particules fines de Au suivie par un spillover du groupement hydroxyl sur le site adjacent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [74]. En présence de Au, l'activité de WGSR dépend principalement des propriétés redox de support [75]. Le schéma réactionnel en présence du système Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été proposé par *Silberova et ses coauteurs* [60]:



## PARTIE PHOTO-CATALYSE

### I. Introduction

Ces dernières années, la consommation mondiale d'énergie a atteint  $10^{14}$  kWh; soit vingt mille fois moins que l'énergie solaire reçue par la terre en une année. Donc l'idéal est de capter puis convertir cette énergie photonique en un vecteur énergétique propre et exploitable. Plusieurs solutions existent pour utiliser cette énergie gratuite :

1. Modularité des ouvertures vitrées des bâtiments pour couvrir les besoins d'éclairage en journée,
2. Production d'eau chaude sanitaire, dispositif incluant un mur de capteurs solaires réalisant l'échange thermique vers un fluide caloporteur,
3. Conversion thermodynamique de l'énergie lumineuse en énergie électrique,
4. Conversion photovoltaïque de l'énergie lumineuse en énergie électrique, les photons incidents, frappent la surface d'un semi-conducteur (SC) et la génération des paires électrons-trous<sup>1</sup> ( $e^-/h^+$ ).

Parmi ces solutions, la photo-décomposition de l'eau est une méthode prometteuse, car elle est réalisée en une seule étape ; la conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme d'hydrogène. Elle est simplifiée avec l'utilisation d'une poudre semi-conductrice en suspension dans un milieu aqueux contenant des composés à base de soufre ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,.....) comme capteur des trous. Les réactions photo-catalytiques présentent un double avantage ; la photo-dégradation des sulfures et des sulfates en produits moins nocifs pour l'environnement, et simultanément le stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène.

### II.2. Propriétés du semi-conducteur

Le photo-catalyseur est l'élément central pour activer une réaction photo-catalytique sous irradiation. Il doit présenter les caractéristiques suivantes :

1. Non toxique et moins coûteux,
2. Stable dans le milieu aqueux,
3. Bande interdite ( $E_g$ ) bien adaptée au spectre solaire [1,05 - 3] eV,

---

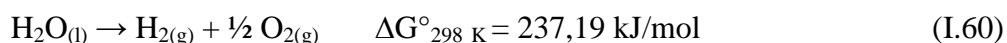
<sup>1</sup> Trou : est un porteur positivement chargé  $+1,6 \cdot 10^{-19}$  C ayant une masse physique nulle.

4. Les positions des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) adaptés aux niveaux redox en solution et particulièrement le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  compatibles avec le diagramme potentiel-pH de l'eau,
5. Efficacité de 10 % de la conversion chimique,
6. Longue durée de vie du SC (de l'ordre de 1000 heures).
7. Méthode de synthèse facile à mettre en œuvre.

## II.3. Photo-décomposition de l'eau

### II.3.1. Principe

Un dispositif photo-catalytique illuminé par la lumière peut décomposer l'eau en hydrogène et/ou en oxygène selon la réaction (I.60) et en présence d'un matériau SC immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.



La réaction (I.64) est effectuée selon les trois étapes suivantes :

1. absorption d'un photon du domaine de visible par le photo-catalyseur et la création d'un pair ( $e^-/h^+$ ).
2. réduction des ions  $\text{H}^+$  par les électrons photo-générés et la production de l'hydrogène.
 
$$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{I.61})$$
3. oxydation de l'eau par les trous photo-générés et la production de l'oxygène.



Il apparait clairement que l'énergie des photons incidents doit être supérieure au bande de gap ( $E_g$ ) du SC pour générer les paires ( $e^-/h^+$ ) (Figure I. 3). D'autre part, les positions en énergie des porteurs de charge créés ( $e^-/h^+$ ), respectivement dans la bande de BC et de BV du SC, doivent être compatibles avec la position des potentiels d'oxydo/réduction de l'eau. La bande BC doit se situer au dessus du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , la réaction de réduction. En revanche, la bande BV doit se situer en dessous du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ . Il faut également noter que la position des potentiels des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  dépend du pH (Figure I. 4) et donc, le choix du SC est important.

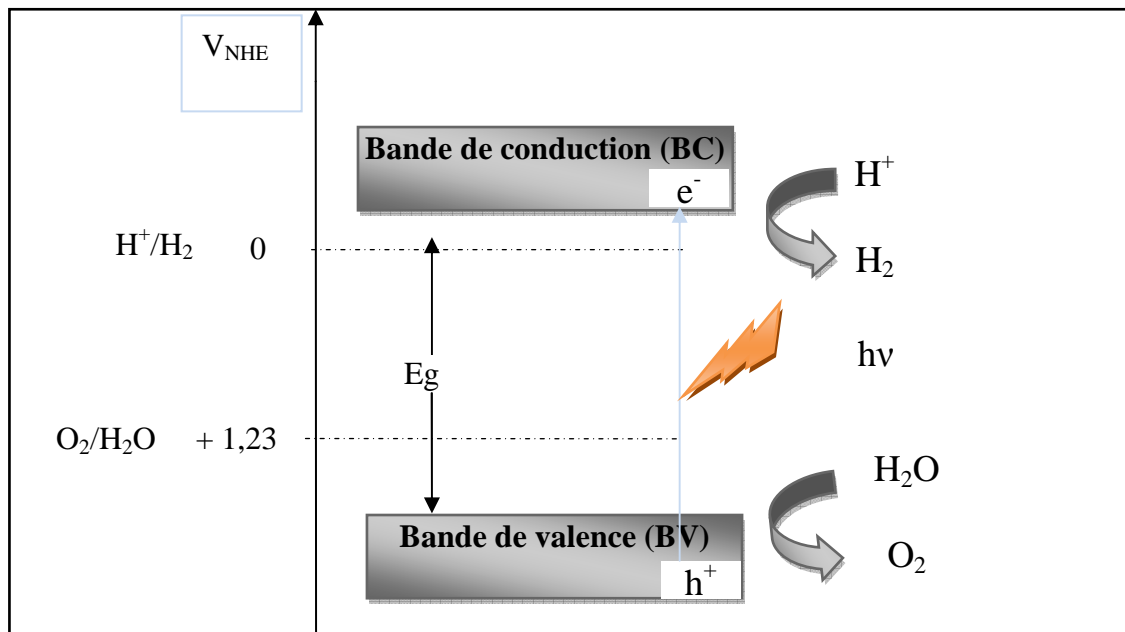


Figure I. 3 : Principe de la réaction de photo-décomposition de l'eau en photo-catalyse.

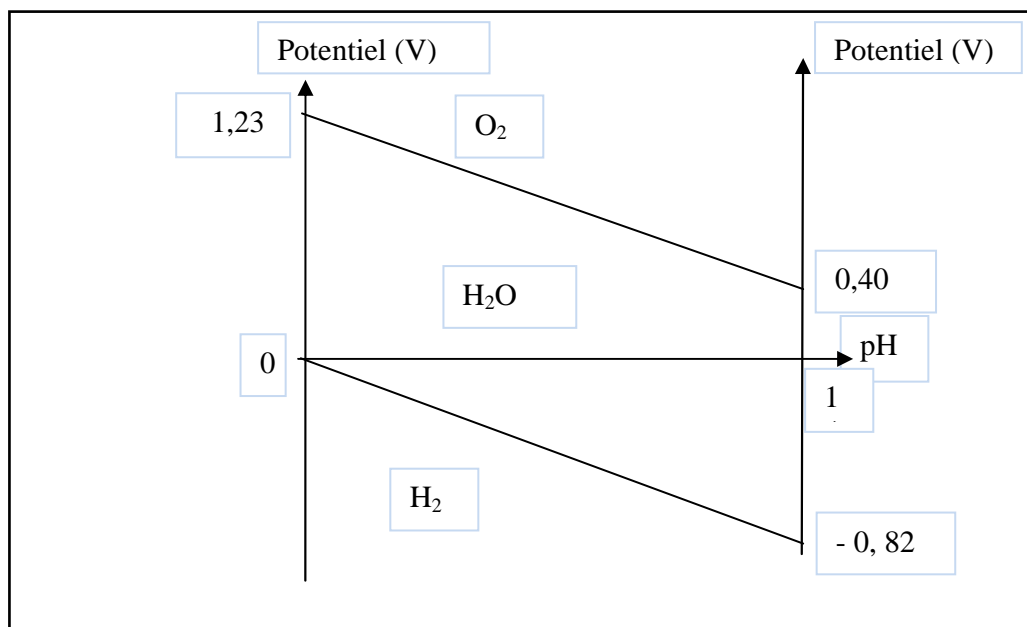


Figure I. 4 : Diagramme potentiel- pH de l'eau

### II.3.2. Matériaux photo-catalytiques utilisés pour la production d'hydrogène

Durant ces dernières décennies, la photo-décomposition de l'eau (water splitting) a été largement étudiée pour la production d'hydrogène. Les recherches dans ce domaine ont été déclenchées après la réussite des travaux de *Fujishima et Honda* [76], qui ont démontré la possibilité de dissocier la molécule d'eau en utilisant une cellule photo-électrochimique (PEC) composée d'une anode de TiO<sub>2</sub> monocristallin (électrode de travail, ET) et une cathode en platine (contre électrode, CE) sous irradiation d'ultraviolets (UV). Depuis cette découverte, un grand nombre de matériaux de structure et de compositions différentes ont été testés. Cependant, il est nécessaire de trouver des matériaux possédant un gap  $E_g$  approprié avec une bonne stabilité chimique.

Plusieurs études se sont intéressées à la production de l'hydrogène sous illumination, en utilisant des composés de structure définie tels que, les pérovskites [77], les spinelles [78], les délafossites [79], MCM [80] et les zéolites [81].

Un SC est un composé intermédiaire entre les isolants et les métaux, il est caractérisé par une bande BV remplie et une bande BC vide séparées par une bande interdite. Pour pouvoir participer au courant électrique, l'électron doit recevoir une énergie permettant de passer à un niveau supérieur non occupé de BC. L'excitation d'un électron dans BC crée dans BV un excès de charge positive appelée "trou". Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent circuler dans BC vers la zone des potentiels croissants. Le mouvement de l'électron dans BV laisse une place vacante qui sera occupée par un autre électron.

Un concept important qui intervient pour les SCs est celui de niveau de Fermi ( $E_F$ ). On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est 1/2. Pour un SC de type  $n$ ,  $E_F$  se trouve proche de la limite de BC, séparé par une énergie d'activation. De même, pour le SC de type  $p$ ,  $E_F$  se trouve au-dessus de BV.

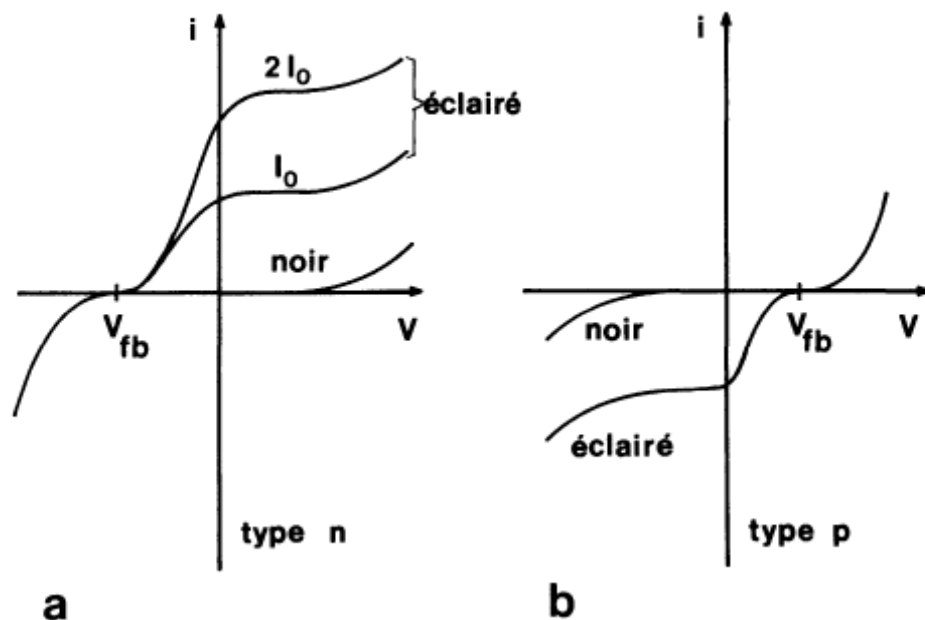
#### II.3.2.1. Semi-conducteur de type $n$

Dans ce type de SCs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la BC, qui sont les porteurs majoritaires, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont minoritaires.

Dans le processus PEC de la dissociation de l'eau, quatre étapes principales sont mises en jeu. La première est la génération de paires ( $e^-/h^+$ ) à la surface de la photo-anode soumise au rayonnement solaire. La deuxième étape est l'oxydation de l'eau à la photo-anode par les trous, produisant des molécules d'oxygène. La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène et des électrons de la photo-anode vers la cathode via le circuit extérieur. Enfin, la réduction des ions en molécules d'hydrogène. L'énergie minimale théorique du photon est de 1,23 eV, c'est la force électromotrice (FEM) minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau.

### II.3.2.2. Semi-conducteur de type *p*

Dans un SC de type *p*, les trous  $h^+$  sont les porteurs majoritaires, responsables de la conduction électrique. Le comportement du SC en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type *n*. Dans ce cas, le champ dans la région de la charge spatiale (RCS) déplace les électrons vers l'interface SC/électrolyte et les trous vers le SC. Ainsi, l'irradiation d'un matériau de type *p* donne naissance à un photo-courant cathodique.



**Figure I.5 :** Caractéristiques intensité-potentiel d'une jonction semi-conducteur/électrolyte, dans le noir et sous illumination : (a) type n (b) type p.

### II.3.2.3. Systèmes à base de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est le composé modèle le plus étudié en photo-catalyse à cause de :

- Eg élevé (3,2 eV), leur absorption dans le domaine UV [82],
- sa stabilité chimique, son faible coût de production et sa disponibilité le rendent intéressant,
- l'influence de la surface spécifique et les proportions relatives à la phase rutile et anatase ont permis d'établir une relation entre l'état de surface et la qualité cristalline sur les photo-courants générés,
- TiO<sub>2</sub> est utilisé comme composé test lorsqu'il s'agit d'évaluer le potentiel d'un nouveau composé et ainsi le classement des électro-donneurs (trous) [83].

La modification de la composition de TiO<sub>2</sub> par dopage, ou par bombardement ionique dans le cas des couches minces [84], à l'aide de métaux de transition ou de lanthanides montrent qu'il est possible de déplacer l'absorption de TiO<sub>2</sub> vers le visible en plaçant les niveaux d'énergie du dopant dans la bande interdite [85, 86]. Ainsi, l'ajout des éléments Be, Gd, Pt, Fe, Cu, Cr, V et Ni a montré une amélioration de la photo-activité. L'efficacité du dispositif photo-catalytique se trouve sensiblement améliorée par les composés capables d'absorber dans l'intervalle [440 - 640] nm et d'injecter les électrons photo-excités dans la bande BC du TiO<sub>2</sub> [87]. TiO<sub>2</sub> sous forme de couches minces a également été testé en photo-décomposition de l'eau sous l'irradiation UV-visible [88] et dans la dégradation de polluants [89].

Des traitements mécaniques de la surface du SC afin d'introduire des états d'énergies dans le gap ont également été étudiés [90]. Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence des particules d'anatase nano-structurées (nanotubes) de surface spécifique de 92 m<sup>2</sup>/g [91]. L'ajout de Pt a montré un rendement de production d'H<sub>2</sub> sous la lumière visible de 14,6 et 2,3 μmol h<sup>-1</sup> en solution eau/méthanol et dans l'eau pure respectivement. *Sakata et ses coauteurs* a reporté que la quantité d'hydrogène augmente de manière significative en utilisant le système Pt/TiO<sub>2</sub> [92].

D'autres métaux nobles tels que : Au, Pd, Rh, Cu et Ag, ont été utilisés pour augmenter la quantité d'hydrogène produite [93 - 95]. Comme le niveau de Fermi de ces métaux est inférieur à celui de TiO<sub>2</sub>, les électrons photo-excités peuvent être transférés de la

bande BC des particules du métal déposé sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . Tandis, que les trous photo-générés dans la BV sont restés sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . *Anpo et Takeuchi* ont utilisé le signal RPE (résonance paramagnétique de l'électron) pour étudier le transfert d'électron de  $\text{TiO}_2$  vers les particules de Pt [96]. Ils ont constaté que les signaux de  $\text{TiO}_3^+$  augmentent avec le temps d'irradiation, ces observations indiquent que les électrons sont transférés de  $\text{TiO}_2$  vers Pt. *Bamwenda et ses coauteurs* ont comparé la quantité d'hydrogène produit dans une solution eau/éthanol en utilisant les photo-catalyseurs  $\text{Au/TiO}_2$  et  $\text{Pt/TiO}_2$  [97].

#### II.3.2.4. Catalyseurs à base de fer

Ces dernières années, la photo-catalyse a utilisé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) comme SC en raison de sa forte activité, de son faible coût et de sa non toxicité. De plus, la bande interdite ( $E_g \sim 2$  eV), a permis d'adsorber une large partie du spectre solaire.

De nombreuses études ont été achevées pour montrer l'activité du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous rayonnement visible ou pour identifier un autre matériau actif dans le visible. Les oxydes à base de fer ressortent dans la littérature comme un bon élément pour l'élaboration de matériaux actifs dans le visible. Le premier exemple rapportant l'utilisation de l'oxyde de fer pour la photo-décomposition de l'eau, utilisant la jonction p/n diode à base de  $p\text{-GaP}$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [98]. Un autre système similaire  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  type  $n$  et  $p$  a aussi été mis au point, le dopage de ce solide par le silicium a montré une amélioration de l'activité photo-catalytique [99].

*Marchant et ses coauteurs* ont montré que la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous forme de couche mince à la surface du solide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est le responsable de l'apparition du photo-courant et de l'augmentation de sa résistivité électrique après l'élimination de cette couche [100].

#### II.3.2.5. Autres oxydes

En plus de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  plusieurs oxydes de différentes structures ont été testés en photo-réduction de l'eau tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{VO}_2$ . Les meilleurs résultats sont ceux obtenus sur des couches minces en présence d'oxyde de vanadium [101 - 103]. Les oxydes ternaires et quaternaires conduisent à des résultats beaucoup plus performants, notamment sous lumière UV. Les premières études en présence du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  ont été effectuées par *Y. Yang et ses coauteurs*, où il est montré l'intérêt de ces structures bidimensionnelles [104].

Les composés de structure pérovskite ont montré une meilleure activité photocatalytique sous illumination UV. A titre d'exemple, on peut citer  $\text{NaTaO}_3$  dopé par le lanthane. La photo-décomposition de l'eau à 270 nm sur cette pérovskite dopée conduit à des rendements en hydrogène et en oxygène de 19,8 et 9,7  $\mu\text{mol h}^{-1}$  respectivement [105].

La préparation de photo-électrode sous forme de couches minces est une approche prometteuse pour la photo-décomposition de l'eau à grande échelle dans des systèmes à coût relativement faible. L'augmentation de la stabilité chimique des solides immergés dans des solutions aqueuses améliore la qualité cristalline de ces couches et surtout en production d'hydrogène [106].

*Li et Coll.* ont rapporté que la production photo-catalytique d'hydrogène augmente en utilisant l'acide oxalique, l'acide formique ou le formaldéhyde comme capteurs de trous [107]. D'autres ions inorganiques, tels que  $\text{S}_2/\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}$  ont été aussi utilisés en tant que capteurs [108]. *Sayama et ses coauteurs* ont montré que l'addition des sels de carbonate pourrait de manière significative augmenter la production d'hydrogène et/ou de l'oxygène. L'addition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est avérée efficace pour le perfectionnement de la photo-activité en présence des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  pour la production d'hydrogène et/ou de l'oxygène [109].

La photo-production de l'hydrogène en présente des hétéro-systèmes a été largement étudiée dans le but de déplacer l'adsorption (réponse spectrale) dans le visible et d'améliorer la quantité d'hydrogène produit. Parmi ces hétéro-systèmes, on peut citer  $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$  [110],  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$  [111],  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  [112],  $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$  [113],  $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}; \text{N} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [114],  $\text{In}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{TaO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [115],  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  [116],  $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$  [117],  $\text{InVO}_4 / \text{TiO}_2$  [118] ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SrTiO}_3$  [119].

## II.4. Cellule photo-électrochimique (PEC)

### II.4.1. Introduction

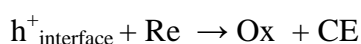
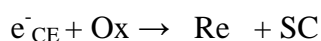
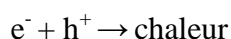
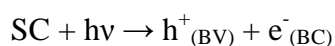
La première description de la cellule photo-électrochimique a été réalisée par *Fujishima et Honda* en 1972. Elle comporte une anode constituée par un SC ( $\text{TiO}_2$ ) et une cathode en platine. Cette cellule était capable de réaliser l'électrolyse de l'eau lorsqu'elle est exposée au rayonnement UV [77]. Elle a la possibilité de produire de l'hydrogène, et donc de

convertir cette énergie en énergie chimique stockable. Par ailleurs, *Gerischer* a décrit une cellule solaire photo-électrochimique de type *p-n* ou de type Schottky, où la jonction solide-solide est remplacée par une jonction solide-liquide (SC/électrolyte) [120]. On peut classer les cellules PEC étudiées en deux grands groupes.

- ✓ Cellules de photo-électrolyse de l'eau, comportant une ou deux électrodes SCs ne devant pas subir de décomposition lors du fonctionnement de la cellule. Ce sont des cellules de stockage de l'énergie solaire.
- ✓ Cellules photovoltaïques à jonction liquide, telles que celles décrites par *Gerischer*, pour lesquelles le problème est de choisir judicieusement l'électrolyte et ses composés rédox, de façon à stabiliser le système et d'empêcher sa décomposition avec le temps.

#### II.4.2. Principe de la conversion photo-électrochimique

Le principe de fonctionnement de la cellule PEC est le même que celui de la photo-décomposition de l'eau sur poudre. La différence réside essentiellement dans la localisation des sites réactionnels des réactions d'oxydo/réduction de l'eau. En photo-catalyse, ces réactions se produisent à la surface du catalyseur, avec une grande probabilité de recombiner des paires ( $e^-/h^+$ ) avant de participer à la réaction. Les cellules PEC sont constituées de deux électrodes immergées dans une solution aqueuse, l'électrode de travail et la contre électrode (CE) (stabilité chimique exigée). Les deux électrodes sont immergées dans une solution aqueuse contenant un couple redox. Quant un rayonnement lumineux de fréquence adéquate ( $h\nu > E_g$ ) tombe sur l'électrode semi-conductrice, un photo-effet résulte par la succession des étapes suivantes dans le cas d'un semi-conducteur type *n* ou *p* :



### **III. APPLICATIONS DE L 'HYDROGENE**

Les domaines potentiels d'application de l'hydrogène comme source d'énergie sont extrêmement nombreux et variés, à commencer par tous ceux qui sont déjà couverts par le pétrole (et ses dérivés) et le gaz. L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé dans des applications industrielles comme la chimie pour produire l'ammoniac, dans le raffinage des produits pétroliers ou pour produire du méthanol [121]. Pour une faible part (2 %), il est utilisé comme carburant pour l'aérospatial. Il est néanmoins de plus en plus cité comme carburant envisagé dans les transports et dans le fonctionnement des piles à combustibles. C'est l'une des solutions pour limiter le recours aux carburants fossiles et par voie de conséquence une possibilité de réduire les émissions des gaz à l'effet de serre. Parmi les applications possibles de l'hydrogène on cite :

#### **III. 1. Applications directes**

Aujourd'hui, les combustibles fossiles (fioul, charbon et gaz), sont largement utilisés dans l'industrie. Ils servent essentiellement à générer de la chaleur. La plupart des bâtiments utilisent des combustibles fossiles (fioul ou gaz naturel) pour le chauffage. Cette fonction peut être assurée par l'hydrogène pur au moyen de chaudières de même nature que les chaudières à gaz.

Parmi les applications dans le transport, les moteurs thermiques traditionnels peuvent être alimentés directement en hydrogène. Remplacer le moteur à essence par une pile à hydrogène qui ne rejette que de la vapeur d'eau sans émission de gaz à effet de serre est aujourd'hui possible. Néanmoins, une commercialisation à grande échelle ne peut être envisagée avant 2015- 2020 en raison des nombreux défis technologiques et des coûts encore très importants. Trois stations services ont été construites pour la distribution de l'hydrogène dont deux en Allemagne (Berlin et Munich) et une en Belgique (Ruisbroek). A Berlin, cette station est capable de distribuer de l'hydrogène sous forme liquide (- 253 °C) ou comprimée (350 ou 700 bars), ce qui lui permet de ravitailler tous types de véhicules hydrogène. Ces véhicules sont :

- ✓ 16 voitures (BMW, Ford, opel -GM, Mercedes, Volkswagen) dans le cadre du CEP (Clean Energy Partnership) qui regroupe les acteurs de l'hydrogène carburant à Berlin
- ✓ 14 bus MaN utilisés en service régulier par la régie des transports de Berlin.

## III.2. Applications indirectes

### III.2.1. Pile à combustible

Découvertes en 1839 par *William Grove*, et restées dans l'oubli jusqu'aux programmes spatiaux des années 1960. Depuis les années 80 et le début des années 90, de nombreux acteurs s'y intéressent de nouveaux : entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements. Des prototypes ont été réalisés : véhicules, rechargeurs de batterie de portables, systèmes de génération de chaleur et d'électricité. Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par leur électrolyte. Cet électrolyte définit la température de fonctionnement de la pile et, de fait, son application [122, 123].

- ⊗ AFC (*Alkaline Fuel Cell*)
- ⊗ PEMFC (*Polymer Exchange Membran Fuel Cell*)
- ⊗ DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)
- ⊗ PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- ⊗ MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
- ⊗ SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*)

#### III.2.1.1. Mobile

Les piles à combustible (PAC) sont une source d'énergie propre potentielle pour les applications automobiles. Cependant, un système complet à PAC doit opérer aussi efficacement que possible quelles que soit les conditions de conduite et pour un coût raisonnable. Pour parvenir à ce but, une unité de stockage d'énergie peut être ajoutée pour réduire la taille de la pile. Ce concept « hybride » réduit non seulement le coût total de la motorisation mais permet de récupérer de l'énergie lors des freinages et une utilisation optimale de la pile [124].

#### III.2.1.2. Portable

Les piles à combustibles peuvent être de toutes les tailles grâce à leur modularité ; de puissance entre 0,1 et 10 watts, ce qui permet la création de pile de très petites tailles ne comportant que quelques cellules et ayant une petite surface. Ces piles ont, en effet, de réelles chances dans un marché d'appareils électroniques en constante croissance : téléphones, portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques. D'où l'intérêt des industriels pour

les piles d'une puissance. Tous ces appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie : il est nécessaire de les recharger régulièrement. Au contraire, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol), il est ainsi possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité [124].

Le marché des appareils électroniques portables est en continuelle expansion : il ne concerne pas seulement les ordinateurs portables, les téléphones ou les tablettes de poche, mais aussi tous les jeux de poches, les systèmes d'alarmes, des appareils de camping, voire des appareils individuels de santé. D'autant que la consommation de ces appareils risque d'augmenter dans les années à venir à ce besoin pourrait donc se faire rapidement avec l'apparition des micro-piles. Etant donné qu'il existe un réel besoin en termes d'autonomie pour les applications portables, la PAC peut devenir une solution. Cependant cette technologie a encore besoin de mûrir et le coût de ces systèmes tandis que certains lobbies environnementalistes y voient une possibilité de réduire les émissions de gaz polluant [125].

# CHAPITRE II

## Techniques de Caractérisation

## **II. 1. Introduction**

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Toutefois, l'établissement de la corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions in situ de la réaction.

Dans notre étude, nous avons établi des fiches signalétiques pour chaque série de catalyseur en développant les techniques de caractérisations physico-chimiques comme, la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie (TG), l'analyse texturale (BET), la réduction en température programmée (RTP), la microcalorimétrie, la décomposition de l'isopropanol, la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique, l'étude photo-électrochimique (PEC) et la réflexion diffuse par transformée de Fourier (DRIFT).

## **II. 2. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la maille des cristallites. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser. Les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques.

L'étude, basée sur la relation de Bragg :  $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$  dans laquelle  $d$  représente la distance interréticulaire.

L'étude a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type *Philips PW 1050181*. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NAI). La radiation  $\lambda_{Cu} (K_{\alpha}) = 1,54184 \text{ \AA}$  à une puissance de 1575 W (45 KV, 35 mA).

Le programme d'acquisition standard est le mode pas à pas de 3 à 80 degrés deux thêtas, la durée d'acquisition est de 1 s/ pas. La durée totale d'un diffractogramme est de 1 h 20 min. Un logiciel *Philips* propre à l'appareil permet le traitement informatique des spectres et l'identification des phases présentes.

### **II. 3. Thermogravimétrie (TG)**

Le dispositif expérimental est constitué essentiellement d'une microbalance *SETARAM* de type *Labsys TG*. La variation de masse des échantillons au cours de la montée en température de l'ambiante à 700 °C dans un mélange O<sub>2</sub>/He (23 mL/min) est mesurée par la microbalance symétrique. La disposition symétrique de la balance permet la compensation de la poussée d'Archimède pendant le chauffage est la mesure de très faible variation de masse. Un micro-ordinateur en interface avec l'enregistreur, collecte et traite les résultats de l'analyse.

### **II.4. Analyse texturale par la méthode BET**

La surface spécifique présente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et la surface externe. La détermination de la quantité de gaz physiquement adsorbé nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon à analyser, avec une couche mono moléculaire, permet de calculer sa surface spécifique :

$$S = \frac{\sigma N v_0}{v_m}$$

Avec :

$\sigma$  : l'air de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16,2 Å<sup>2</sup>) ;

N : le nombre d'Avogadro (6,023 .10<sup>23</sup>) ;

v<sub>0</sub> : le volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète ;

v<sub>m</sub> : la masse atomique de l'azote.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K. L'adsorption de l'azote vérifié l'équation suivante :

$$\frac{p}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_0 c} + \frac{(C-1) P}{v_0 C P_0}$$

Où :

P : La pression du gaz;

$v$  : Le volume du gaz à une pression  $P$  et une température  $T$  (K) ;

$P_0$  : La pression de vapeur saturante;

$v_0$  : Le volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche ;

$C$  : constante physique qui dépend des chaleurs d'adsorption  $Q_1$  et de liquéfaction  $Q_2$  du gaz.

$$C = \text{Exp} \left[ \frac{(Q_1 + Q_2)}{RT} \right]$$

La représentation graphique de  $P/v$  ( $P_0-P$ ) en fonction de  $P/P_0$  est une droite pour des valeurs comprises entre 0,05 et 0,35. La droite est de pente de  $(C-1)/v_0C$  et d'ordonnée à l'origine  $1/v_0C$  permettent de calculer  $v_0$ , la constante  $C$  et donc  $S_{\text{BET}}$ .

L'échantillon placé dans une cellule est préalablement dégagé sous vide à 200 °C à raison de 5 °C/min pendant 3h de temps. Le solide est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'analyseur de surface.

## **II. 5. Réduction en température programmée (RTP)**

La méthode est basée sur la mesure de la quantité de gaz réducteur (hydrogène, CO, ...) consommée au cours de la réaction de réduction. Les profils RTP sont obtenus en utilisant la méthode de flux continu. Un échantillon de 200 mg est placé dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre intérieur, activé sous argon à 200 °C en utilisant une vitesse de chauffage de 5 °C/min, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le gaz de réduction 1% H<sub>2</sub> dans l'argon, utilisé comme gaz de référence pour le TCD type *Delsi NERMAG DN 11* est ajustés à l'aide de débitmètres massique à 19 mL/min. Le solide subit alors un chauffage de 20 à 800 °C (5 °C/min). L'effluent gazeux passe par un piège à eau (tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau produite lors de la réduction.

## **II. 6. Décomposition de l'isopropanol**

La transformation de l'isopropanol en propène et/ou en acétone a été utilisée comme test de mesure des propriétés acides ou basiques des solides catalytiques. La réaction est réalisée dans un réacteur à lit catalytique sous forme I en Pyrex, à 250 °C, dans lequel est déposée une masse de 100 mg. L'isopropanol gazeux, à la pression de 1,080 KPa, est obtenu par barbotage de N<sub>2</sub> dans l'isopropanol liquide maintenu à une température constante de 0 °C. Les réactifs et les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne, 15 % carbowax 20 M déposé sur chromosorb W 80- 100 mesh, de 1,8 m de longueur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculateur Shimadzu (CR8A).

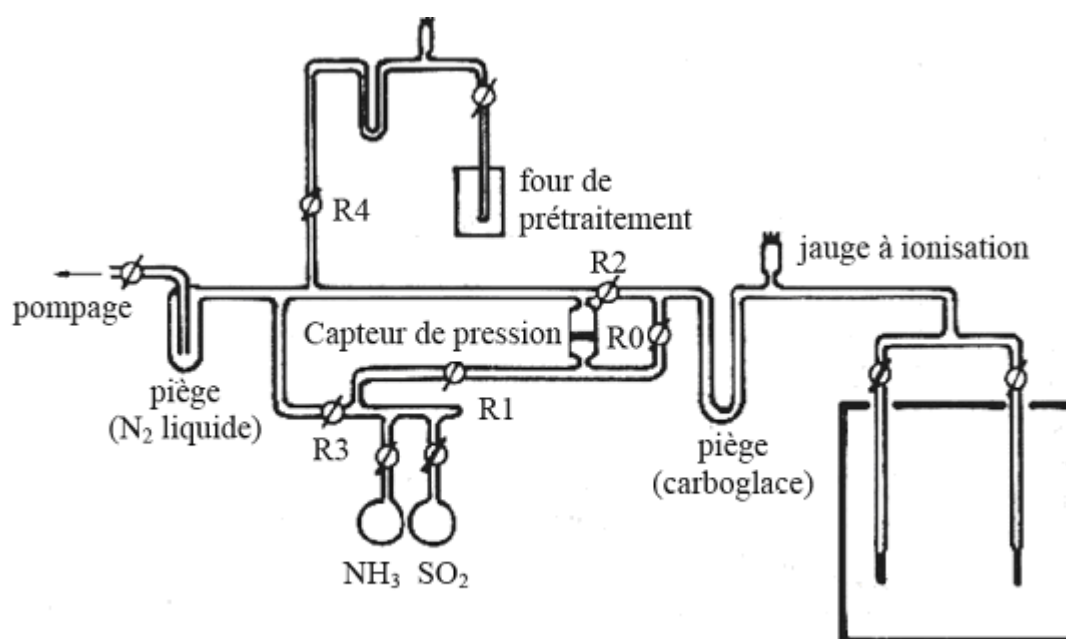
## II. 7. Microcalorimètre d'adsorption couplée à la volumétrie

### II. 7. 1. Principe

Le bloc calorimétrique de type E. Calvet de deux fluxmètres (mesure et référence), est finement thermostaté. L'enceinte calorimétrique interne et son environnement doivent former un système sensiblement isotherme (80 °C). Le fluxmètre comprend un grand nombre de thermocouples radiaux connectés en série. C'est un appareil qui enregistre, en fonction du temps, le flux de chaleur totale perdu par le système étudié sous la forme d'une force électromotrice qui lui est toujours rigoureusement proportionnelle.

### II. 7. 2. La rampe volumétrique

C'est une enceinte à volume constant reliée à un groupe de pompage qui permet d'obtenir des résiduelles de l'ordre du micro torr (Figure II. 1). Elle comporte une partie mesure (entre R0 et R1) où se trouve un capteur de pression et une partie cellules (entre R2 et R0) où se trouve les cellules placées dans le calorimètre. Enfin des pièges à azote liquide, à glace suivant le gaz sont placés sur une rampe pour éliminer toute impureté vers l'échantillon et une rampe indépendante permet de traiter l'échantillon sous vide.



**Figure II. 1:** Microcalorimétrie couplée à une rampe volumétrique

### II. 7. 3. Mode opératoire

L'échantillon est placé dans la cellule de mesure et activé le solide sous hydrogène à 400 °C pendant une nuit. Après refroidissement, la cellule est placée dans le microcalorimètre. L'ensemble cellule et rampe volumétrique est ensuite mis sous vide jusqu'à une pression statique résiduelle d'environ de  $1,33 \times 10^{-4}$  Pascal.

Une dose est, alors introduite dans la rampe où sa pression d'équilibre finale de 133 Pascal. A la fin de l'adsorption, la partie physisorbée est évacuée par pompage direct sur l'échantillon (désorption) puis une réadsorption est effectuée afin de déterminer, par différence entre les isothermes volumétrique primaire et secondaire, le volume de gaz irréversiblement adsorbé à la température de l'expérience. L'acquisition et le traitement des données d'équilibre : pression, volume adsorbé et chaleur intégrale dégagée sont réalisés sur micro-ordinateur.

## **II. 8. Conductivité électrique**

La méthode est basée sur la mesure de la résistance (R) de l'échantillon sous forme de pastille (compacité = 70 %) placée entre deux blocs métalliques en cuivre (deux sources chaudes). La résistance est mesurée par un Ohm- mètre de type *PROLABO* dans le domaine de température allant de 27 à 390 °C selon la méthode des deux point alignés, mesurée au moyen de thermocouple de type *Eirelec LTD : Digital thermometer*.

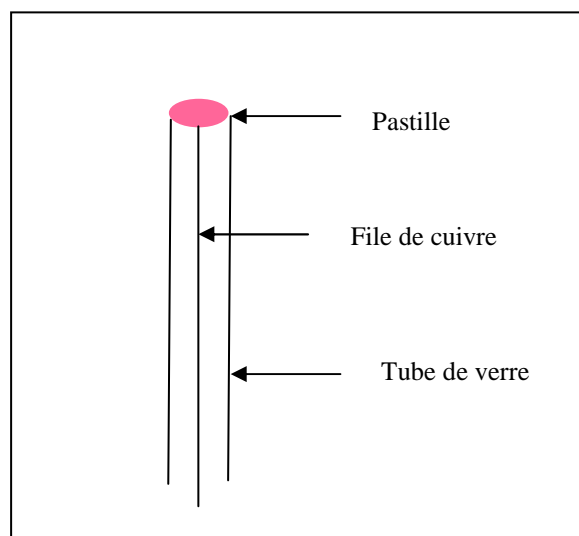
## **II. 9. Pouvoir thermoélectrique**

Le pouvoir thermoélectrique est l'une des propriétés physiques qui permet de déterminer la nature des porteurs de charge et le mécanisme de conduction. Le principe est basé sur la préparation d'une pastille frittée à la même température de synthèse. Le dispositif expérimental est constitué de deux blocs métalliques en cuivre : l'un est lié à une résistance électrique (source chaude) et le deuxième bloc, source froide (circulation d'eau). La pastille d'échantillon est placée entre les deux blocs métalliques et le contact entre la pastille et les deux blocs est assurée par la laque d'argent. Une différence de potentiel est créée entre les deux sources, lue à l'aide d'un appareil millivolt de type *TACUSSEL Aries 20000*. Les températures froide et chaude sont mesurées à l'aide d'un thermocouple de type *Eirelec LTD : Digital thermometer*.

## **II. 10. Etude photo-électrochimique (P.E.C.)**

### **II. 10. 1. Préparation des électrodes**

Un fil de cuivre a été attaché à la surface de la pastille du SC en utilisant la laque conductrice d'argent pour assurer le contact électrique. Les échantillons ont été introduits dans des tubes en verre et isolés avec la résine époxy (Figure II. 2).



**Figure II. 2 :** Schéma de l'électrode de travail

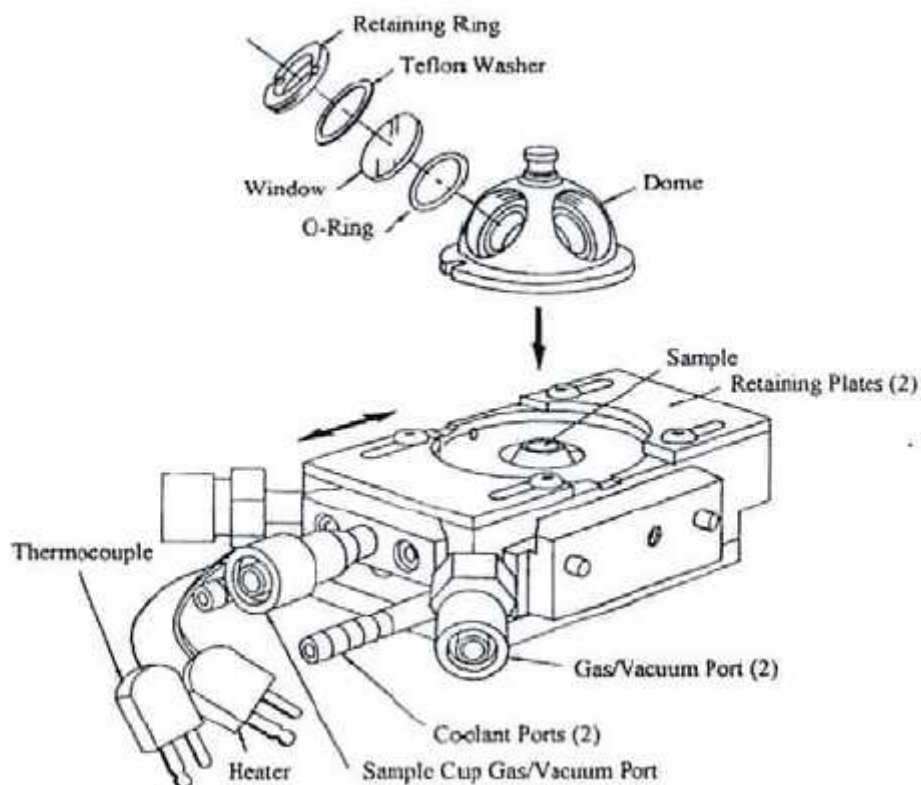
La cellule P.E.C. est un ballon à trois cols en verre pyrex (transparent aux radiations visibles) contenant trois électrodes :

- ⊗ Contre électrode CE en platine.
  
- ⊗ Electrode de travail ET : C'est un échantillon finement broyé, fritté et comprimé sous forme de pastilles de 1,2 cm de diamètre et de 1,4 mm d'épaisseur. Le contact ohmique de la pastille avec le fil en cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée à la face de l'électrode.
  
- ⊗ Electrode de référence : C'est une électrode au calomel saturée (ECS) stable en milieu fortement basique.

La courbe intensité-potentiel  $I(V)$  permet de donner le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode au calomel saturée en fonction du courant. La vitesse de balayage est de  $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## **II. 11. Réflexion Diffuse par Transformée de Fourier (DRIFT)**

Cette technique, réalisée sous atmosphère réactionnelle et à la pression atmosphérique, permet de se rapprocher des conditions réelles in situ. La cellule DRIFT (Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse) est constituée d'un porte échantillon-fritté en tungstène- soutenu par un bloc intérieur en acier inoxydable. Cette cellule est adaptée à un spectromètre Nicolet 510. Le chauffage de l'échantillon est assuré par les éléments chauffants qui constituent le bloc intérieur. Le dôme est refroidi par une circulation d'eau permanente pour abaisser la température des fenêtres en KBr, voir figure II. 2.



**Figure II. 3 :** Cellule infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse.

### **Mode opératoire**

50 mg de catalyseur à caractériser sont placés dans un creuset maintenu par le fritté en position horizontale. Le solide catalytique est réduit in situ sous courant d'hydrogène à 400 °C pendant 1 h. Les spectres correspondants aux vibrations des groupements OH, CO, de rotation-vibration de CO<sub>2</sub> et des espèces carbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de l'étude réalisée à 400 °C sont pris avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

## **II. 12. Test catalytique à la pression atmosphérique**

La réaction de conversion du gaz à l'eau est utilisée comme réaction test pour évaluer les performances catalytiques des différents systèmes.

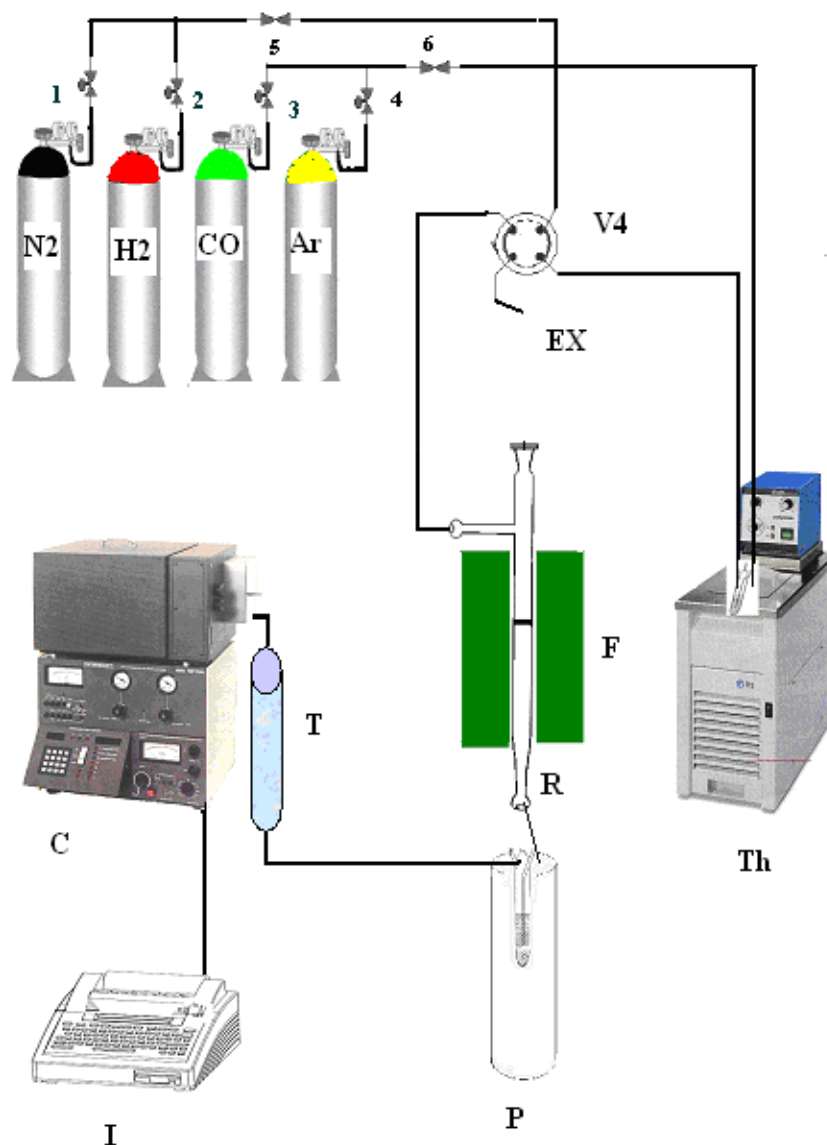
### **II. 13. 1. Description du test catalytique**

Le test catalytique (Figure II. 4) est réalisé dans un réacteur en pyrex à lit fixe, à la pression atmosphérique et à des températures de réaction comprises entre 350 et 450 °C sur 250 mg d'échantillon, avec un débit de 33 mL/min après activation sous hydrogène dilué dans de l'azote pendant une heure.

Le réacteur est déposé verticalement le long de l'axe d'un four équipé d'un régulateur de température. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple *Chromel-alumel*.

La vapeur d'eau, utilisée comme réactif, est produite à l'aide d'un saturateur *T. Lauda* rempli d'eau bidistillée et placé dans un bain thermo-staté. L'alimentation en CO/Ar est réalisée à pression atmosphérique à l'aide de manodétendeurs fixés respectivement sur les bouteilles de monoxyde de carbone et d'argon. Les produits et les réactifs sont chauffés à l'aide de cordons chauffants pour éviter la condensation de l'eau dans les canalisations.

L'analyse de CO et des produits de la réaction (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) est assurée régulièrement toutes les 30 min par chromatographie en phase gazeuse (TCD) *IGC 121 ML*, utilisant une phase carbosieve B et l'argon comme gaz vecteur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par intégrateur calculeur *Shimadzu (CR8A)*. Avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à eau (glace à 0 °C) et tamis moléculaire.



- |                       |                 |                               |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|
| I : Intégrateur       | Th : Thermostat | V4 : Vanne à quatre voies     |
| P : Piège à l'eau     | R : Réacteur    | 5, 6 : Micro vannes           |
| C : Chromatographe    | F : Four        | 1, 2, 3 et 4 : Vannes d'arrêt |
| T : Tamis moléculaire | EX: Extérieur   |                               |

Température de four :	80 °C
Température de détecteur :	100 °C
Débit du gaz vecteur (Argon) :	33 ml / min
Intensité du courant de détection :	90 mA

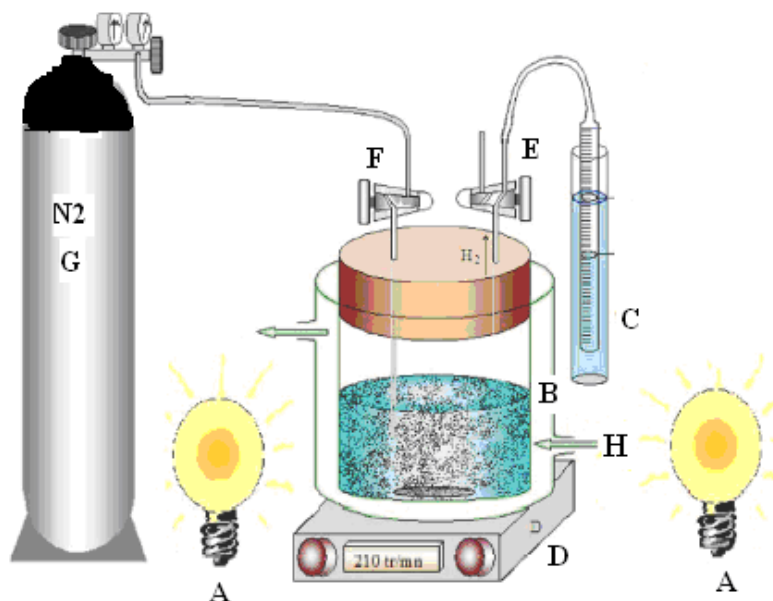
Figure II. 4 : Appareillage du test catalytique.

### II. 13. Photo-activité

La photo-activité est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène produit par 250 mg de produit en suspension dans une solution basique (1M KOH + 0,025 M de  $\text{Na}_2\text{X}$  ;  $\text{X}$   $\text{SO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Figure II.5).

Le photo-réacteur est une cellule en pyrex à doubles parois de verre thermostat à  $50 \pm 0,5$  °C. La cellule est reliée à un manomètre à eau permet la lecture directe du volume d'hydrogène dégagé. La source lumineuse est formée de trois lampes de tungstène d'une puissance de 200 W chacune. Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote ultrapur pendant 35 min pour éliminer l'oxygène dissout, ce dégazage est nécessaire pour empêcher la capture des trous par l'oxygène.

Des tests à blanc ont été réalisés dans la cellule, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. Les volumes trouvés ont été retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur.



- |                                |                                  |
|--------------------------------|----------------------------------|
| A : Lampe en tungstène (200 W) | B : Cellule pyrex à double paroi |
| C : Burette graduée            | D : agitateur magnétique         |
| E : Vanne à trois voies        | F : Vanne à deux voies           |
| G : Bouteille d'azote          | H : Circulation d'eau (50 °C)    |

**Figure II. 5 :** Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène

# CHAPITRE III

## Résultats

Caractérisations, Propriétés catalytiques

(CO + H<sub>2</sub>O)

# **Préparation des catalyseurs**

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé les catalyseurs à base de fer par la méthode d'imprégnation. Les supports sélectionnés sont MgO (Merck, 97%, 7 m<sup>2</sup>/g), TiO<sub>2</sub> (Merck, 99%, 8 m<sup>2</sup>/g) et SiO<sub>2</sub> (196 m<sup>2</sup>/g).

Le support est ajouté pour adsorption après mise en solution de nitrate de fer, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O (Riedel- de Häen, 98%) dans de l'eau bi-distillée. Le pourcentage est fixé 30 % en poids en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le mélange pâteux ainsi obtenu est séché à l'étuve à 80 °C pendant 12 h puis calciné à 400 °C sous courant d'air pendant 2 h 30 min (33 mL/min). Les systèmes élaborés sont : Fe-O/SiO<sub>2</sub> (**Fe-Si-O**), Fe-O/TiO<sub>2</sub> (**Fe-Ti-O**) et Fe-O/ MgO (**Fe-Mg-O**).

Ces solides sont ensuite activés par ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 3% en poids. L'opération consiste à co-imprégner le catalyseur élaboré par une solution aqueuse de Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O (Fluka, 99 %) dans le but d'obtenir les solides :

#### **Fe-Cr-Si-O, Fe-Cr-Ti-O et Fe-Cr-Mg-O.**

A titre de comparaison, nous avons préparé deux catalyseurs à base de Fe et Cr par la méthode de substitution et la méthode de co-précipitation. Le catalyseur **P/Fe-Cr-O** est préparé par la méthode de co-précipitation avec un rapport Fe/Cr = 10. Cette technique consiste à mélanger deux solutions de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O et de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O avec une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck, 1 M), ajoutée goutte à goutte jusqu'au pH neutre. Le précipité obtenu est ensuite lavé et séché à l'étuve à 50 °C pendant deux jours puis calciné sous un courant d'air à 400 °C.

La méthode de substitution du Fe par Cr consiste à dissoudre les nitrates de fer et de chrome dans l'eau bi-distillée, avec un rapport molaire Cr/Fe = 2. Après séchage entre 300 et 350 °C pendant 72 h, le solide obtenu est calciné à 400 °C pendant 3 h. La calcination est répétée deux fois pour obtenir un oxyde homogène noté **S/Fe-Cr2-O**.

Le solide **Fe-O** (hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est préparé par la méthode de co-précipitation. Les réactifs de départ FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O (Fluka, 99,0 %) et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 5 H<sub>2</sub>O (Fluka, 99,5 %), pris dans rapport molaire 1/1, sont dissout dans 100 mL d'eau bi-distillé. NH<sub>4</sub>OH (8,5 M, Fluka, 25,0 %) est utilisé comme agent de précipitation. Le précipité obtenu est lavé, séché à l'étuve à 110 °C puis calciné sous air à 400 °C.

# **Propriétés catalytiques**

## I. Systèmes Fe-Cr-X-O (X = Si, Ti ou Mg)

### I.1. Caractérisation physico-chimiques

#### I.1.1. Diffraction des rayons X et la méthode BET

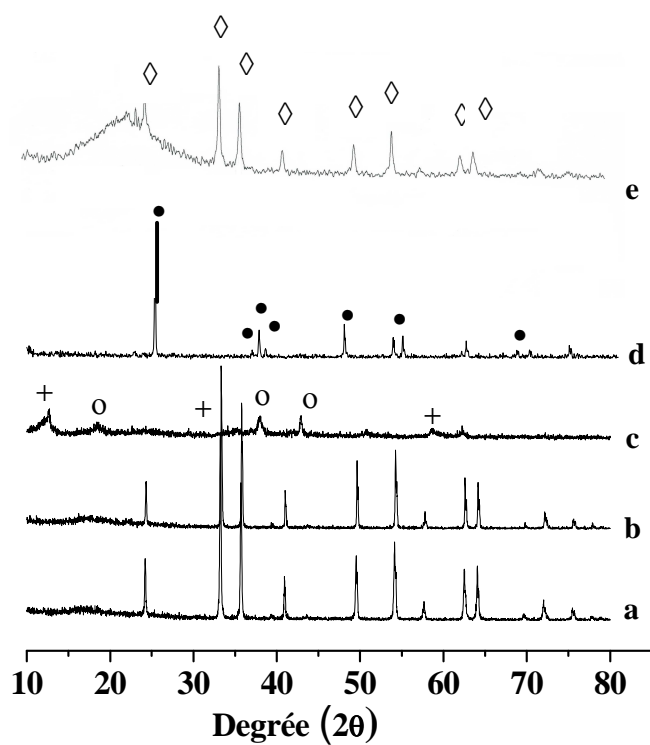
Les surfaces BET des solides Fe-Cr-X-O (X = Si, Ti ou Mg) non promus et promus par l'oxyde de chrome et les phases cristallines présentes dans chacun des systèmes sont consignées dans le tableau III.1.

**Tableau III. 1** : Surfaces BET et phases cristallines des oxydes Fe-Cr-X-O (X = Si, Ti ou Mg).

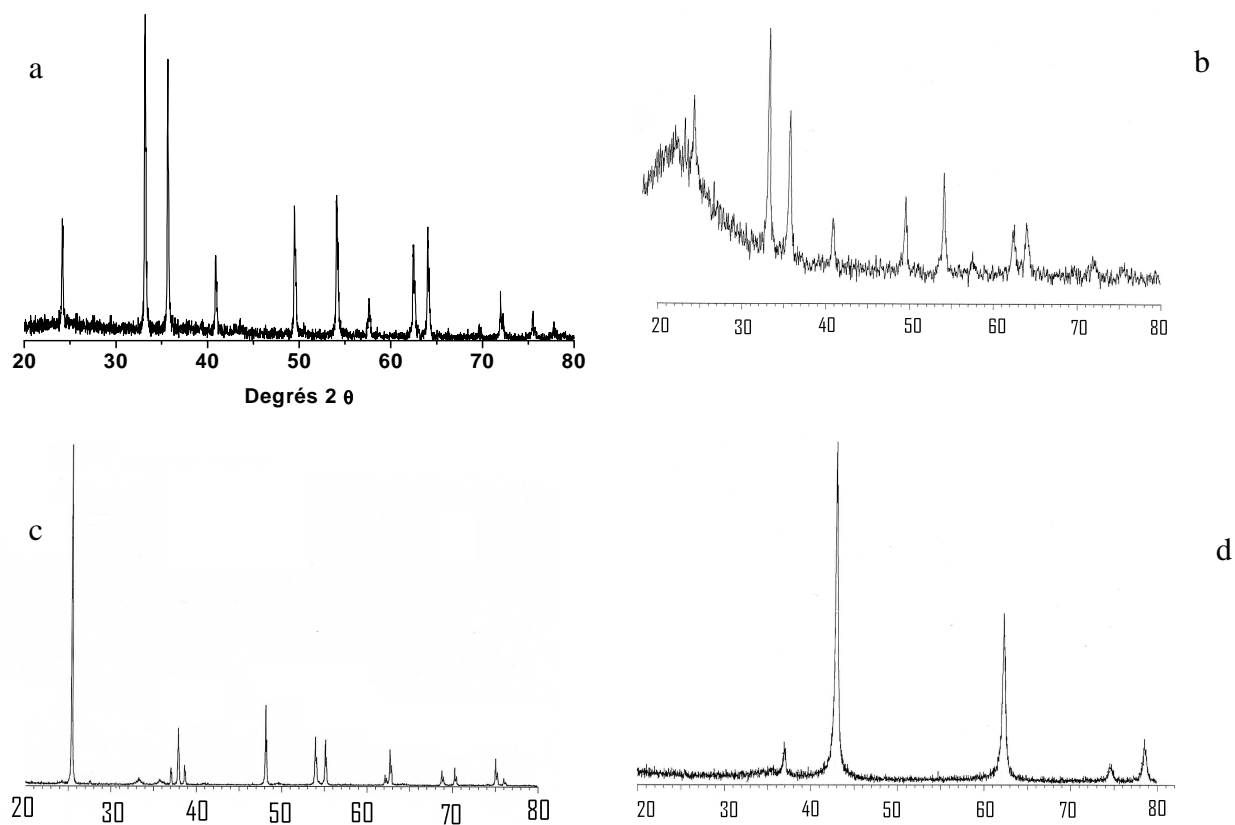
Catalyseur	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Phases identifiées par DRX
Fe-Cr-O	37,5	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30 % Fe-Mg-O	2	MgO, Fe-Mg-O
30 % Fe-Cr-Mg-O	-	MgO
30 % Fe-Si-O	90	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30 % Fe-Cr-Si-O	86	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30 % Fe-Ti-O	14	TiO <sub>2</sub> , $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30 % Fe-Cr-Ti-O	11	TiO <sub>2</sub> , $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Les diffractogrammes des solides, Fe-Si-O, Fe-Ti-O et Fe-Mg-O fraîchement calcinés à 400 °C sont illustrés par la figure III.1. A cette température de calcination, il vient de l'analyse les spectres 1a, 1b, 1d et 1e que le fer est présent dans les solides catalytiques à l'état de Fe (III), dans sa variété allotropique  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hématite) [Fiche JCPDS N° 89-0598]. En plus de l'oxyde de fer, TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> sont aussi analysés (Fiche JCPDS N° 89-4921 et N° 45-0946 respectivement). Par ailleurs, l'interprétation du spectre de solide Fe-Mg-O (spectre 1c) révèle des raies correspondant à la phase MgO [Fiche JCPDS n° 45-0946].

Les spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs dopés à l'oxyde de chrome et fraîchement calcinés à 400 °C sont donnés dans la figure III.2. L'absence de pics de diffraction de l'oxyde de chrome (Cr(O)) utilisé comme dopant, sur les 4 spectres est probablement liée à la faible résolution des rayons X dûe aux charges relativement faibles en Cr(O).



**Figure III. 1 :** Diffractogrammes de : (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Fe-Cr-O, (c) Fe-Mg-O, (d) Fe-Ti-O et (e) F-Si-O avec (●) TiO<sub>2</sub>, (◇) Fe-O, (o) MgO et (+) Fe-Mg-O.



**Figure III. 2 :** Diffractogramme de : (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Fe-Si-Cr-O, (c) Fe-Ti-Cr-O, (d) Fe-Mg-Cr-O.

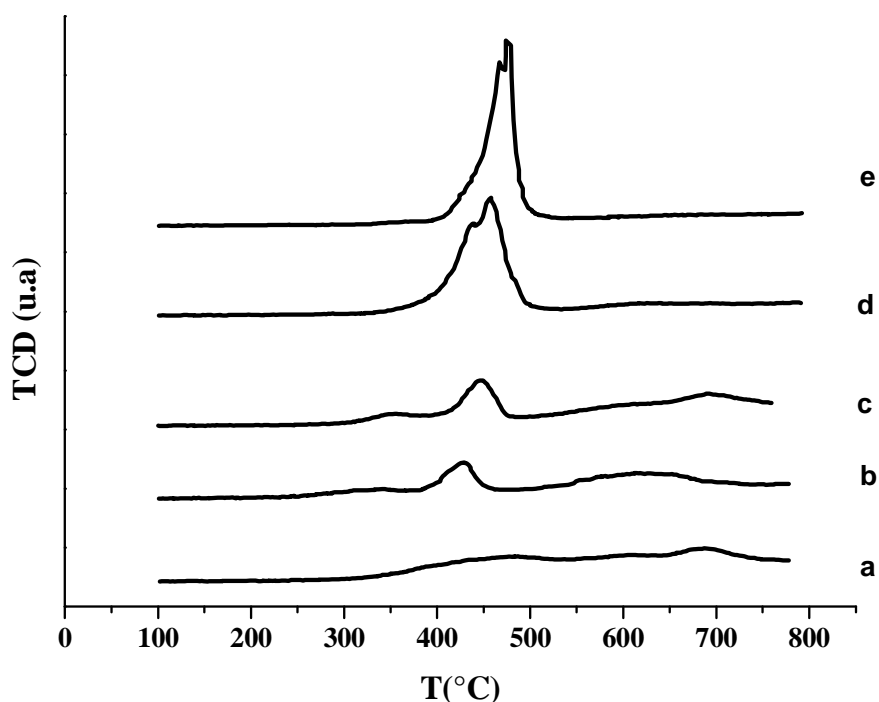
Par ailleurs, les diffractogrammes 1c et 2d montrent des pics associés à la phase MgO. Il est à noter l'absence des raies caractéristiques de la phase cristalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'absence de cette dernière est probablement liée à la formation d'une solution solide Fe-Mg-O de type MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les rayons ioniques des espèces Fe<sup>3+</sup> (0,64 Å), Cr<sup>3+</sup> (0,69 Å) et Mg<sup>2+</sup> (0,65 Å) sont quasiment identiques, par voie de conséquence, les particules de magnésium (Mg<sup>2+</sup>) peuvent entrer en interaction forte avec l'espèce de base Fe<sup>3+</sup> pour donner une solution solide type MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [121].

### I.3. Réduction en température programmée (RTP)

L'analyse a été effectuée sur 100 mg d'échantillon, dans le domaine de températures entre 100 et 800 °C, dans le flux 1 % H<sub>2</sub>/argon sous la pression atmosphérique et les profils RTP rendant compte de la réduction des oxydes promus et non promus au cours de la montée en température sont représentés dans la figure III.3. Les spectres (3a) et (3c) concernent la réduction des systèmes 30 % Fe-Si-O et 30 % Fe-Cr-Si-O et exhibent globalement 3 régions de consommation d'hydrogène. L'espèce Fe<sup>3+</sup> de couleur rouge orange et identifiée précédemment par DRX est en premier lieu réduite en magnétite, (espèce Fe<sup>2+</sup>) de couleur grise dans le voisinage de 340 °C (spectre 3c). Le deuxième pic de consommation d'hydrogène, moins large et plus intense, situé autour de 440 °C est assigné à la formation de fer métallique [2]. Il est à rappeler que la présence de fer métallique a été mise en évidence par DRX du système Fe-Cr-Si-O calciné à 400 °C puis réduit à 400 °C dans un mélange 48 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Le dernier pic, au demeurant, très large, possède un épaulement vraisemblablement dû à la réduction de fer différemment lié au support SiO<sub>2</sub> [2]. En revanche, le pic, à 440 °C, attribué à l'étape Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>0</sup> disparaît dans le cas du système non promu à l'oxyde de chrome (spectre a) au profit d'une large bande (300 - 530 °C) correspondant à la formation presque directe de Fe(0). Bien plus, la formation des particules de fer métallique est rendue facile dès lors que les deux premières consommations de H<sub>2</sub> (figure III. 3 c) : Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>0</sup> ont lieu simultanément dans le cas de Fe-Si-O. Il est suggéré, alors, que l'addition de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au catalyseur de référence Fe-Si-O stabilise l'espèce active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et a tendance à freiner la formation de Fe (0) comme l'a mentionné *Chinchen et ses coauteurs* [6].

Les spectres RTP des systèmes 30 % Fe-Mg-O et 30 % Fe-Cr-Mg-O (spectre 3 e et 3 d respectivement) montrent d'une manière générale que : (i) la réduction de ces systèmes catalytiques a lieu aux alentours de 465 - 475 °C, en d'autres termes, à une température de

120 °C de plus que les systèmes 30 % Fe-Si-O et 30 % Fe-Cr-Si-O. En accord avec les résultats des rayons X, il est proposé que le fer est en interaction forte avec le MgO. (ii) L'association d'une faible concentration de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 % en poids) déplace les pics de réduction vers 430 et 460 °C. Ce qui indiquerait, en corrélation avec les résultats de DRX (figure IV. 2 d), que l'association de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> améliore la réductibilité de Fe-Mg-O [121].



**Figure III. 3 :** Profils H<sub>2</sub>- RTP : (a) Fe-Si-O, (b) Fe-Cr-Ti-O, (c) Fe-Cr-Si-O, (d) Fe-Cr-Mg-O et (e) Fe-Mg-O.

## I.4. Réaction CO + H<sub>2</sub>O

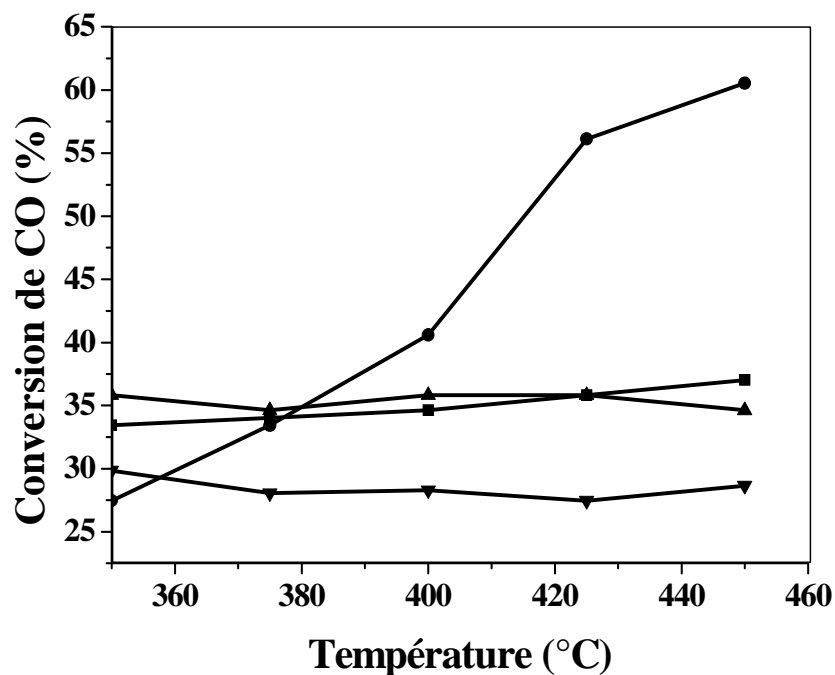
### I.4.1. Catalyseurs à base de fer non promus au chrome

L'activité catalytique du système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé à l'oxyde de chrome est réalisée dans le domaine de températures allant de 350 °C à 450 °C (catalyseurs hautes températures) en utilisant un mélange réactionnel H<sub>2</sub>O/CO = 4,4 [122]. Une charge de 250 mg de catalyseur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/support (support = SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou MgO), et à titre de comparaison une même masse de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur est préalablement prétraitée dans un flux d'hydrogène (48 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Les résultats exprimés par la conversion de CO sont regroupés dans la figure III. 4.

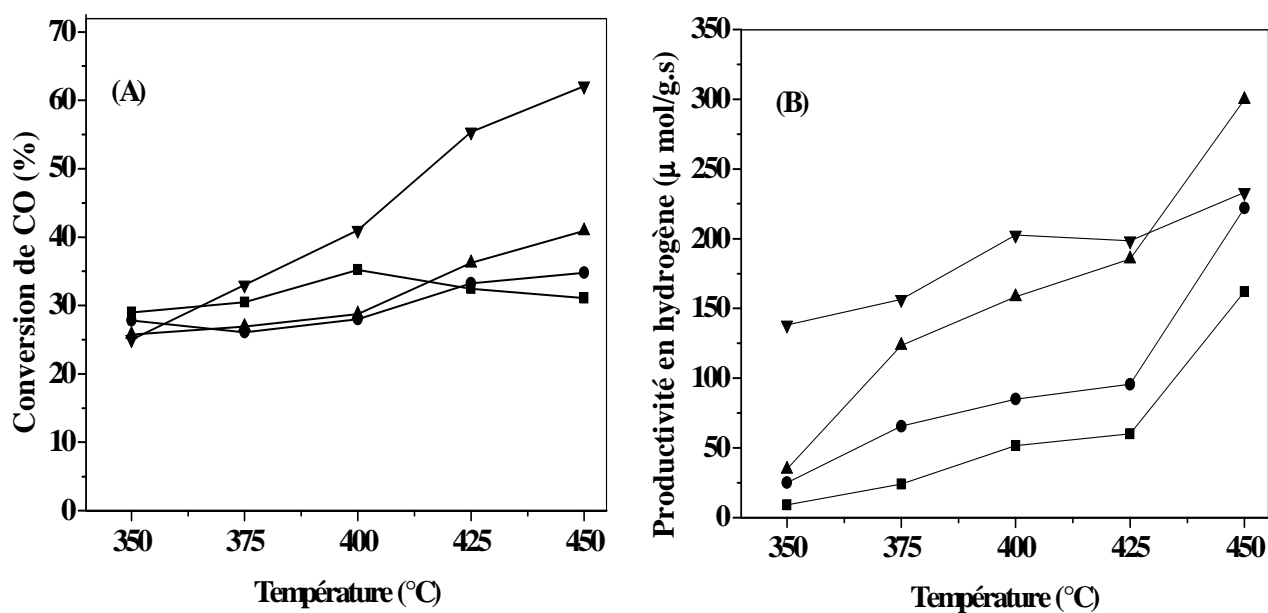
Dans ces conditions expérimentales, il ressort que les conversions de CO pour les solides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-Ti-O réduit à 350 °C sont voisines, par contre le système Fe-Mg-O, réduit à différentes températures, apparaît sensible à la réaction CO + H<sub>2</sub>O (figure III. 4). En dépit de la présence de l'espèce active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le catalyseur Fe-Ti-O réduit à 350 °C, l'activité initiale du catalyseur - conversion de CO de l'ordre de 36 % - régresse légèrement et passe à 35 % à une température de travail de 450 °C. Ce qui laisse penser que la phase active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'est pas stable dans le domaine de travail de la réaction WGS allant de 350 à 450 °C.

Par ailleurs, le système Fe-Mg-O, réduit à 500 °C, perd son activité à partir d'une température de réaction de 425 °C. En revanche, ce même système réduit à 400 °C et à 450 °C montre des conversions relativement proches et allant crescendo avec l'augmentation de la température de réaction. Bien plus, les conversions de CO sont nettement meilleures pour le système Fe-Mg-O réduit à 350 °C.

La première partie de cette étude nous révèle donc que les interactions entre l'oxyde de fer et le support gouvernent la réductibilité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En accord avec les résultats de l'étude RTP, nous remarquons que l'activité catalytique du système Fe-Mg-O dépend remarquablement de l'espèce présente après l'action, au préalable, de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Aux alentours de 350 °C, le profil RTP du système catalytique Fe-Mg-O (figure III. 3 e) ne révèle aucune réduction des ions Fe<sup>3+</sup>. Ces cations sont mêlés avec les ions Mg<sup>2+</sup> dans la solution solide Fe-Mg-O comme confirmé par les résultats de DRX du système Fe-Mg-O à la température de réaction de 450 °C. Dans le voisinage du domaine de réduction allant de 400 à 450 °C (figure III. 3), le fer est présent dans un même état d'oxydation. Ce dernier résultat semble confirmer alors le comportement quasiment identique de Fe-Mg-O, réduit à 400 °C et à 450 °C, *vis-à-vis* de la réaction CO + H<sub>2</sub>O.



**Figure III. 4 :** Evolution de la conversion de CO en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction à la pression atmosphérique de : (▼) Fe-Si-O, (■) Fe-O, (▲) Fe-Ti-O et (●) Fe-Mg-O réduit à 350 °C.



**Figure III. 5 :** Evolution de la conversion de CO (A) et la productivité en H<sub>2</sub> (B) en fonction de la température de réaction à la pression atmosphérique et à différentes températures de réduction de catalyseurs Fe-Mg-O (calciné à 400 °C) : (▼) 350 °C, (▲) 400 °C, (●) 450 °C et (■) 500 °C.

Ces résultats nous ont conduit à modifier les propriétés de ces catalyseurs en dispersant à la surface un agent stabilisant, à l'instar de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afin d'optimiser les performances catalytiques.

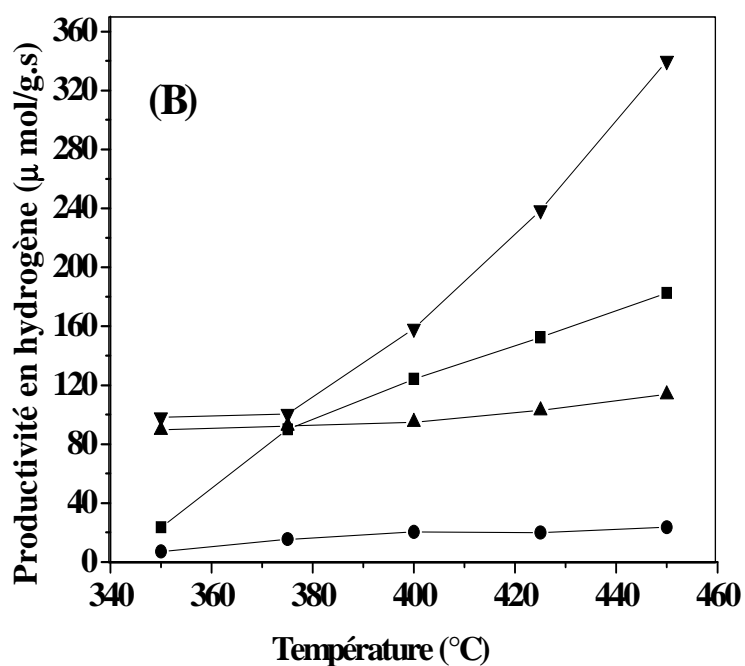
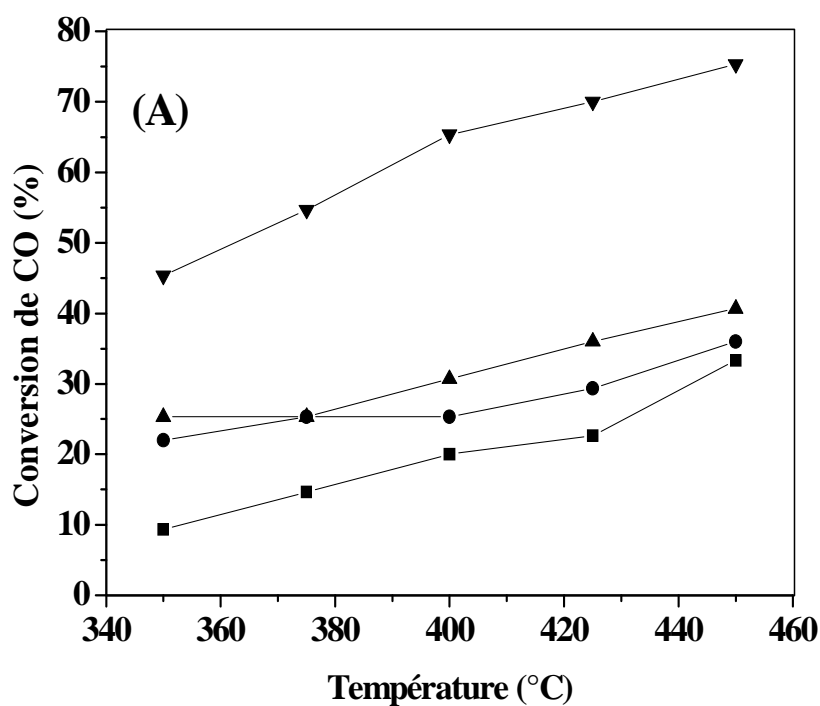
#### I.4.2. Catalyseurs promus au Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les résultats de l'activité catalytique des solides Fe-Cr-O, Fe-Cr-Si-O, Fe-Cr-Ti-O et Fe-Cr-Mg-O, fraîchement calcinés à 400 °C et prétraités à 350 °C sous l'action de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sont exposés au mélange réactionnel H<sub>2</sub>O + CO (H<sub>2</sub>O/CO = 4,4) entre 350 et 450 °C sont consignés dans la figure III. 6. Les seuls produits de la réaction sont : H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Il est à noter qu'aucun signal correspondant à la formation de CH<sub>4</sub> n'a été détecté.

D'une manière générale les catalyseurs promus à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus actifs que les systèmes non dopés. Il est constaté aussi que la conversion de CO du système non supporté Fe-Cr-O est moins significative que les trois autres :



En somme, l'adjonction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux catalyseurs à isoteneur en oxyde de fer (30 % en poids) : Fe-Si-O, Fe-Ti-O et Fe-Mg-O a un effet très positif sur les performances de ces catalyseurs. Par ailleurs, les valeurs des surfaces spécifiques des systèmes non promus au Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus élevées que celles des systèmes promus (tableau III. 1). Ceci laisse penser que la conversion n'est pas en relation directe avec la surface spécifique comme l'ont rapporté *Kundu et ses coauteurs* [123]. Il est connu que l'oxyde de chrome stabilise mieux l'espèce active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [124, 125] en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6] et en freinant la formation de l'agent méthanant Fe(0). Il est à relever, aussi, l'exceptionnelle activité de Fe-Cr-Mg-O générée par Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ici, en accord avec les résultats de l'étude RTP, l'association de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a amélioré la réductibilité de Fe-Mg-O.



**Figure III. 6 :** Evolution de la conversion de CO (A) et la productivité en H<sub>2</sub> (B) en fonction de la température de réaction de : (■) I/Fe-Cr-O, (●) Fe-Cr-Si-O, (▲) Fe-Cr-Ti-O et (▼) Fe-Cr-Mg-O réduits à 350 °C.

## II. Systèmes Fe-Cr-O et Fe-Mg-O

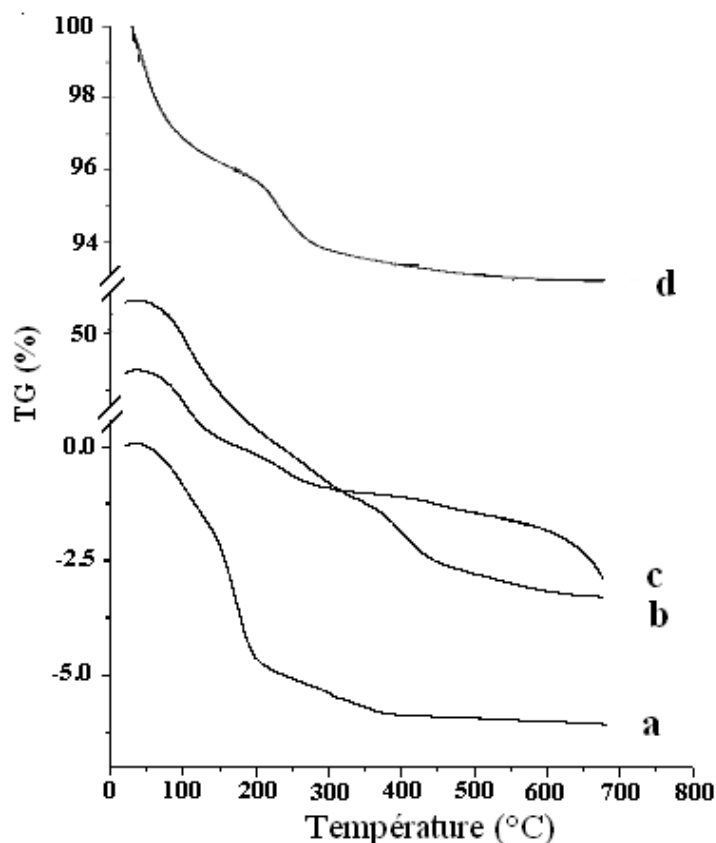
Dans cette deuxième partie de l'étude, nous envisageons d'étudier l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs Fe-Cr-O sur les performances catalytiques. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 2. D'après ces résultats, nous constatons que tous les systèmes ont une faible surface spécifique.

**Tableau III. 2 :** Caractérisations des catalyseurs fraîchement calcinés.

Catalyseur	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Phases identifiées (DRX)	Conversion de CO (%)	Quantité de H <sub>2</sub> (mol/g.s) 10 <sup>5</sup>
Fe-O	25,0	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	3,4
I/Fe-Cr-O	6,3	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1,9
S/Fe-Cr <sub>2</sub> -O	2,2	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	1,4
P/Fe-Cr-O	1,0	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,0
30% Fe-Mg-O	2,2	MgO, FeMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	3,9

### II.1. Analyse thermique

Le comportement thermique des différents systèmes séchés dans le domaine de température [25 - 700 °C] dans un flux d'air est illustré par la figure III. 7. La courbe TG des solides S/Fe-Cr<sub>2</sub>-O et I/Fe-Cr-O montres globalement une perte en masse de 25,7 et 5,0 % respectivement, ayant lieu en trois étapes. Le solide Fe-O (courbe 7d) à deux pertes de masse observées entre 100 et 250 °C. En revanche, dans le cas du catalyseur préparé par co-précipitation (courbe 7c), le thermogramme montre une perte de masse de 19,7 %. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que tous les systèmes ont une perte à ~ 100 °C attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées. Les pertes de masses observées entre 200 et 600 °C sont probablement dues au départ des nitrates de fer et de chrome ou des sulfates résiduels respectivement [126, 127]. Les courbes thermogravimétriques de solides S/Fe-Cr-O et P/Fe-Cr-O sont différentes par rapport au matériau I/Fe-Cr-O. Ce résultat est probablement dû à l'interaction forte entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle a lieu principalement dans les échantillons préparés par substitution et par la co-précipitation. Pour P/Fe-Cr-O, les résultats de TG montrent que la décomposition de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peut se produire autour de 700 °C (Handbook 2006).



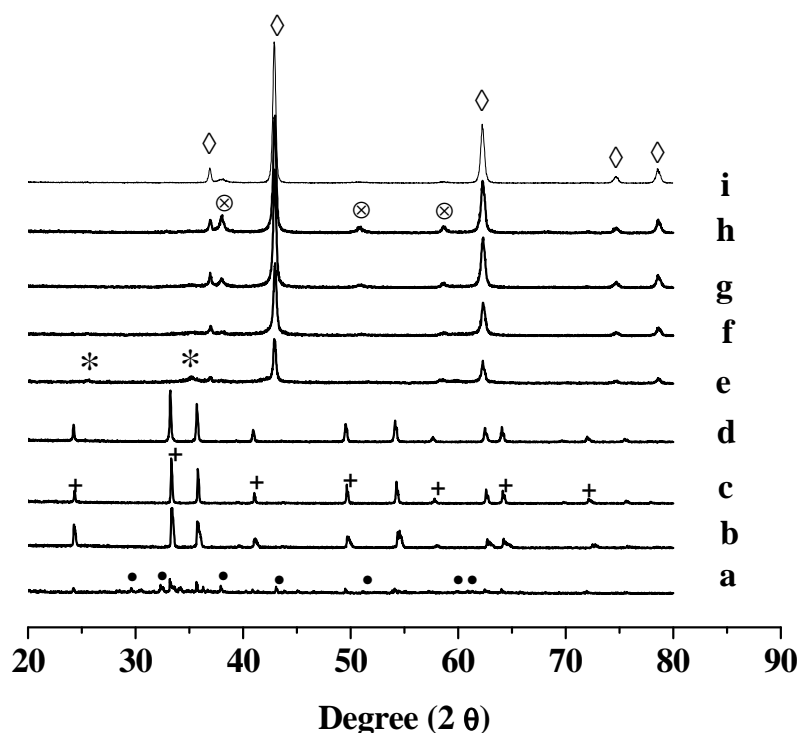
**Figure III. 7 :** Courbes TG des échantillons non calcinés Fe-Cr : (a) I/Fe-Cr-O, (b) S/Fe-Cr-O, (c) P/Fe-Cr-O et (d) Fe-O.

## II. 2. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des solides catalytiques fraîchement calcinés Fe-Cr-O et Fe-O sont donnés sur la figure III. 8. L'hématite est la seule phase cristalline observée dans les échantillons Fe-Cr-O. L'absence des pics caractéristiques de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre : (i) soit l'ion Cr<sup>3+</sup> est incorporé dans la structure de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où (ii) il se présente en tant que phase amorphe. (iii) les rayons ioniques de Fe<sup>3+</sup> et Cr<sup>3+</sup> sont voisins, par voie de conséquence le chrome a la préférence d'occuper les sites octaédriques de l'hématite et donner le solide (Fe<sub>0,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

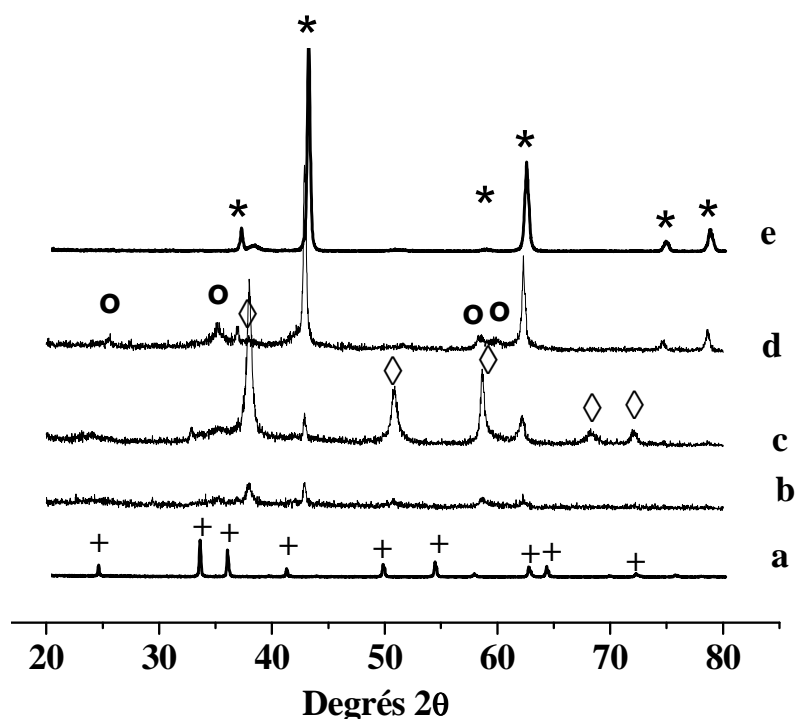
Il ressort des spectres 8 h, g, f et e que l'intensité des raies principales assignées à la phase cristalline MgO et apparaissant aux angles deux thêta : 36,9 - 42,9 - 61,9 - 74,7 et 78,5 degrés diminue progressivement lorsque la charge en oxyde de fer augmente de 5 à 30 % en poids de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est effectivement constaté que la hauteur du pic de diffraction le plus intense de MgO (42,9 degrés 2θ) atteint 1260, 1159, 783 et 479 unités arbitraires pour les systèmes chargés à 5, 10, 20 et 30 % en poids de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement. Les fortes teneurs en

oxyde de fer altèrent donc la fraction cristalline de MgO avec la possibilité de formation de la solution solide FeMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spectre (8e)). Les nouvelles bandes apparaissant aux angles deux thêta : 32,8 - 37,9 - 50,7 - 58,6 - 68,2 et 72,1 degrés (figures III. Spectre f, g et h) sont attribuées à la phase Mg(OH)<sub>2</sub> (Fiche JCPDS n° 44-1482). En effet, l'interaction de MgO avec l'air ambiant chargé de vapeurs d'eau peut conduire à la formation de la phase cristalline Mg(OH)<sub>2</sub> durant le refroidissement du solide de 400 °C à la température ambiante [2]. Toutefois, l'intensité des pics assignés à Mg(OH)<sub>2</sub> diminue lorsque la charge en oxyde de fer augmente. Bien plus, aux fortes teneurs (30 %) spectre 8f, les raies caractéristiques de la phase cristalline Mg(OH)<sub>2</sub> disparaissent au profit des pics formés aux angles deux thêta : 35,4 et 58,6 degrés. Pour le catalyseur 30 % Fe-Mg-O, calciné à 400 °C, la formation d'une solution solide MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourrait limiter l'accessibilité de MgO aux vapeurs d'eau de l'air ambiant et gêner donc la formation de Mg(OH)<sub>2</sub> (spectre e).



**Figure III. 8 :** Spectres DRX des systèmes catalytiques : (a) P/Fe-Cr-O, (b) S/Fe-Cr<sub>2</sub>-O, (c) I/Fe-Cr-O, (d) Fe-O, (e) 30% Fe-Mg-O, (f) 20% Fe-Mg-O, (g) 10% Fe-Mg-O, (h) 5% Fe-Mg-O et (i) MgO. (+) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) MgO, (\*) MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (⊗) Mg(OH)<sub>2</sub>. (●) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et (□) FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Par ailleurs, l'étude de diffraction des rayons X (figure III. 9) des échantillons non réduits révèle, dans le cas des catalyseurs supportés par MgO, la présence des phases cristallines Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO et Fe-O-Mg (FeMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Aucun pic caractéristique de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a été mis en évidence sur les systèmes supportés. De plus, il apparaît nettement à partir des résultats de DRX que l'intensité des pics assignés à la phase MgO augmente lorsque la température de calcination de catalyseur Fe-Mg-O passe de 200 °C à 400 °C. Les fortes teneurs en oxyde de fer altèrent donc la fraction cristalline de MgO avec la possibilité de former la solution solide FeMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spectre d). Les nouvelles bandes apparaissant aux angles deux thêta : 32,8 - 37,9 - 50,7 - 58,6 - 68,2 et 72,1° (spectre d et c) sont attribuées à la phase Mg(OH)<sub>2</sub>.



**Figure III. 9** : Diffractogrammes du système : (a)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30% Fe(O)/MgO calciné à (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C et (e) MgO. (+) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (\*) MgO, (o) Fe-Mg-O et (◇) Mg(OH)<sub>2</sub>.

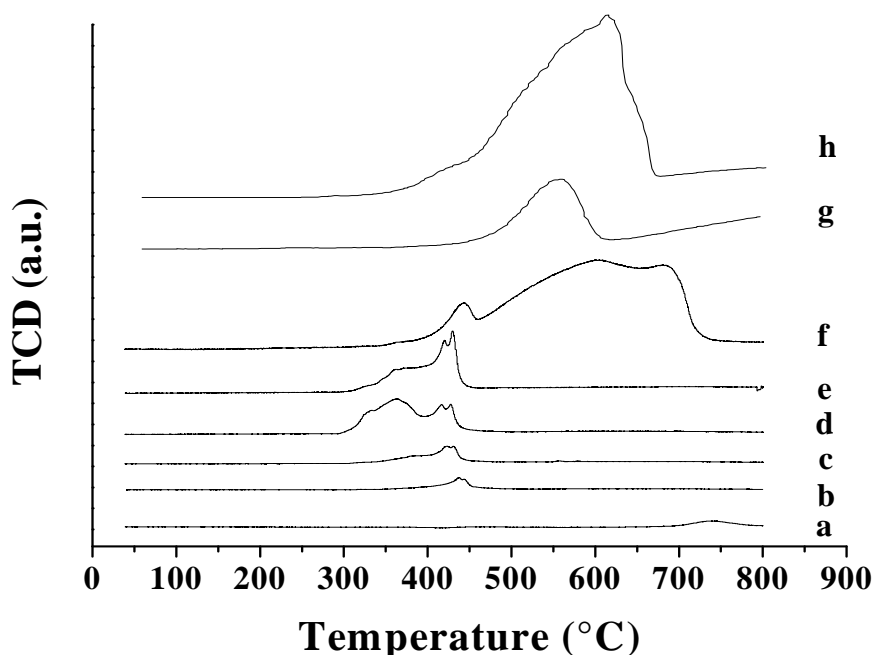
### II.3. Réduction en température programmée (RTP)

Les profils RTR de nos systèmes catalytique sont représentés sur les figures III. 10. Le spectre 10f concernant la réduction du Fe-O montre trois régions de consommation d'hydrogène, le premier pic observé vers ~ 440 °C attribué à la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics observés dans l'intervalle [600 - 680 °C] sont attribués à la réduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en FeO

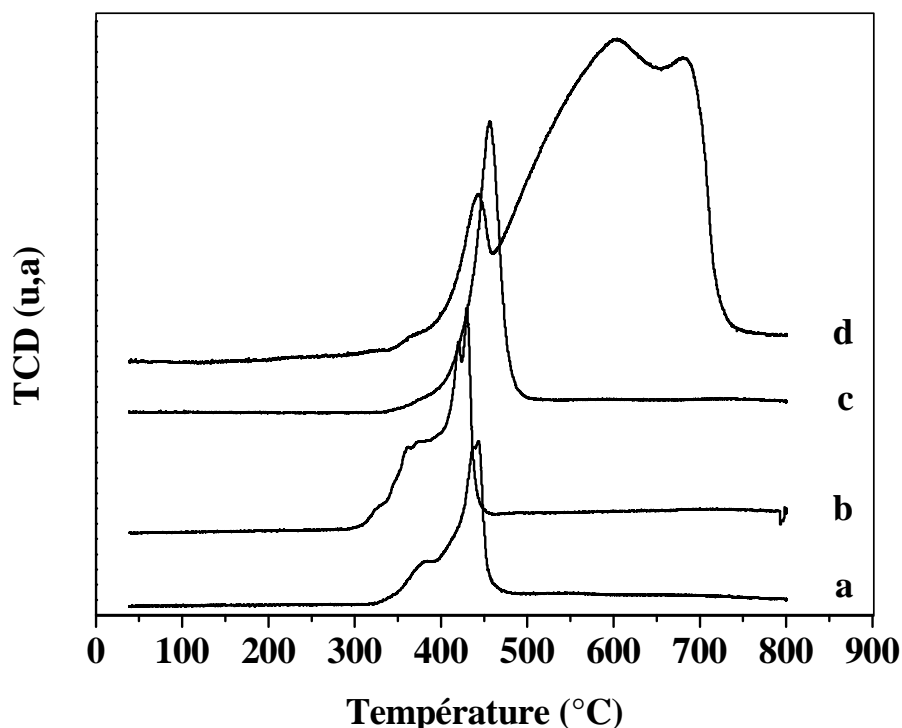
et en Fe [2]. Les profils RTP g et h montrent un pic large à 560 et à 620 °C respectivement et qui pourraient être liés à la réduction simultanée des espèces Fe-Cr.

Le remplacement de Cr par Mg déplace le pic de réduction vers les faibles températures (spectre b, c, d et e). Ainsi, le catalyseur Fe-Mg-O est facilement réduit en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que les solides Fe-Cr-O et Fe-O. Par ailleurs, une augmentation de 5 à 20 % en poids de Fe, rend les pics à 420- 450 °C plus intense.

Sur la figure III. 11 sont rapportés les profils RTP des systèmes catalytiques élaborés. L'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massique présente trois régions de consommation de H<sub>2</sub> avec des T<sub>max</sub> de 445, 613 et 648 °C. Le pic apparaissant vers 445 °C exhibe un épaulement à 368 °C. Ces pics sont attribués à la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon le processus : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe [2]. L'ajout de MgO change substantiellement le profil de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le pic à 420- 450 °C avec son épaulement à 370 °C correspond à la réduction de Fe<sup>3+</sup>, bien dispersée et n'apparaissant pas en DRX. De plus, il apparaît nettement à partir des résultats de DRX (figure III. 9) que l'intensité des pics assignés à la phase MgO augmente lorsque la température de calcination de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO passe de 200 °C à 400 °C. En calcinant le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO à 400 °C, nous avons donc généré un réservoir MgO susceptible d'alimenter la surface du catalyseur en espèce formiate lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau.



**Figure III. 10 :** Profils RTP de : (a) MgO, (b) 5 % Fe-Mg-O, (c) 10 % Fe-Mg-O, (d) 20 % Fe-Mg-O, (e) 30 % Fe-Mg-O, (f) Fe-O, (g) S/Fe-Cr<sub>2</sub>-O et (h) P/Fe-Cr-O.



**Figure III. 11** : Profils H<sub>2</sub>-RTP de : 30% Fe-O-MgO calciné à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C et (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

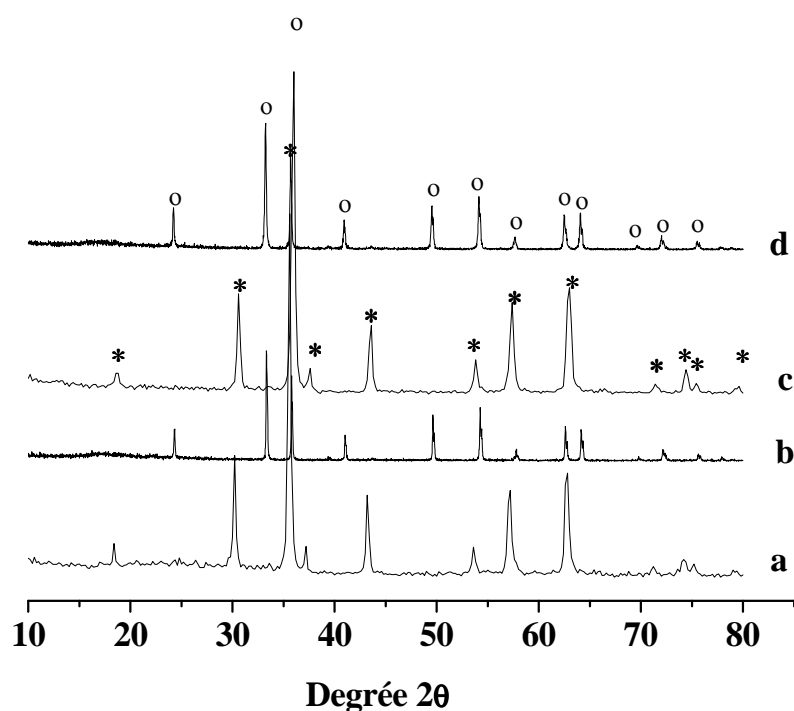
#### II.4. Réaction CO + H<sub>2</sub>O

Le test catalytique en présence des systèmes Fe-O et Fe-Cr-O est réalisé sur une charge catalytique de 250 mg. Avant toute analyse, les catalyseurs sont réduits sous l'hydrogène (48 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) pendant une heure à 400 °C. Les résultats exprimés par la conversion de CO et la productivité en hydrogène sont consignés dans le tableau III. 2.

L'étude précédente (figures III. 4, 5 et 6) a révélé que l'activité des systèmes catalytiques n'est pas en corrélation avec la surface spécifique. En partant de ces premières observations, il convient de dire que l'oxyde de chrome additionné joue le rôle de promoteur structural. Ce dernier possède donc la propriété de modifier la composition ou l'organisation de la phase active. C'est pourquoi, dans cette étude la phase active Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est additionné d'oxyde de chrome par trois méthodes de préparation différentes à savoir la co-imprégnation, la co-précipitation et la substitution.

Il ressort clairement que tous les systèmes sont relativement actifs et l'addition du chrome a diminué la conversion de CO. Dans le cas du solide imprégné, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en faible

interaction avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123]. Par contre, nous remarquons que la présence de Mg augmente l'activité des systèmes.

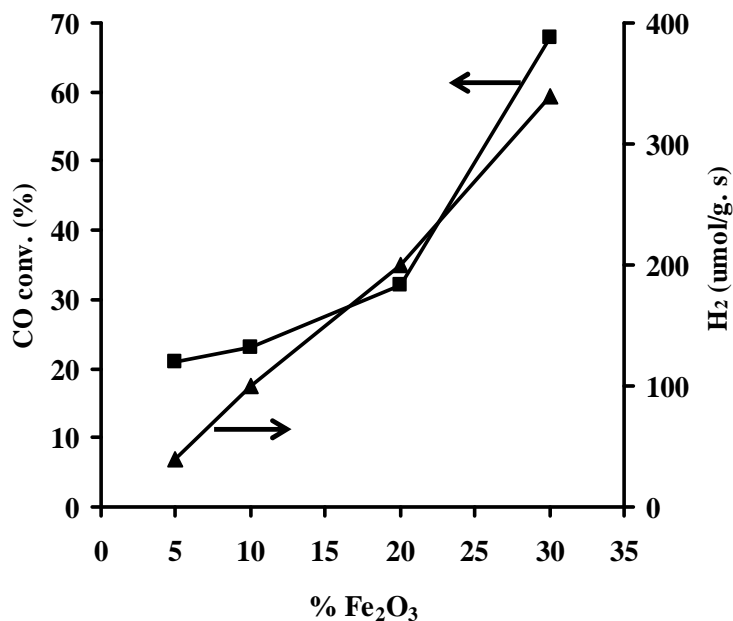


**Figure III. 12** : Diffractogrammes de Fe-Cr-O avant et après réaction: (a) après test, (b) frais et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; (c) après test et (d) frais avec (o) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (\*) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

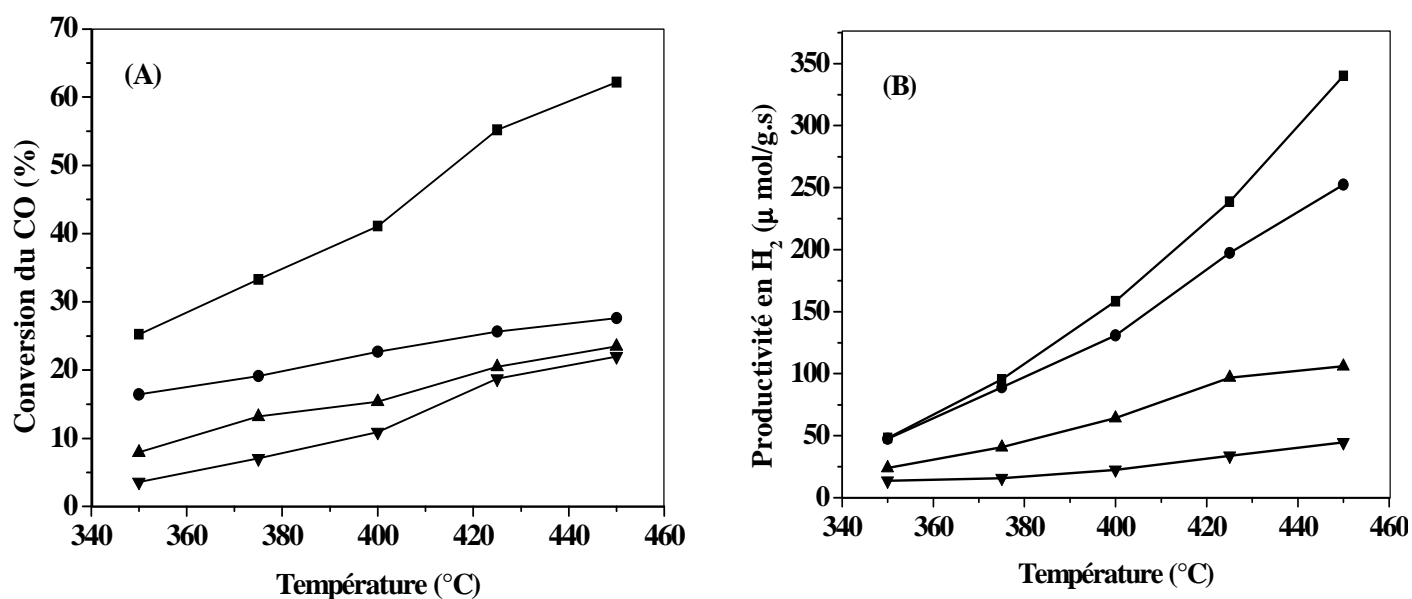
Les résultats de l'addition de Mg sur l'activité catalytique de Fe-O sont regroupés dans les figures III. 13 et III. 14. La conversion de CO en CO<sub>2</sub> augmente avec le teneur en Fe dans l'ordre suivant :

**5 % Fe-Mg-O < 10 % Fe-Mg-O < 20 % Fe-Mg-O < 30 % Fe-Mg-O**

Dans ce cas, il est intéressant de noter que les catalyseurs les plus actifs (20 et 30 %) sont ceux réduits facilement. Par conséquent, la meilleure activité pourrait être attribuée à la bonne dispersion des particules et à la réductibilité élevée de système Fe-Mg-O.



**Figure III. 13 :** Evolution de la conversion de CO (■) et la productivité en H<sub>2</sub> (▲) du système Fe-Mg-O en fonction du pourcentage en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Température de réaction 450 °C, H<sub>2</sub>O/CO = 4,4.



**Figure III. 14 :** Evolution de la conversion de CO (A) et la productivité en hydrogène (B) en fonction de la température de réaction des systèmes catalytiques Fe(O)/MgO: (▼) 5%, (▲) 10%, (●) 20% et (■) 30%.

Nous retenons donc que même s'il est bien établi que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilise mieux l'espèce active à base de fer en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6, 124 - 128] et la formation du fer métallique Fe<sup>0</sup>. Le développement de catalyseurs exempt de chrome est plus que nécessaire car, il est connu que les ions Cr<sup>6+</sup> sont nocifs pour l'homme et peuvent dans certains cas poser un sérieux problème de santé. Cette situation nous a conduit à examiner les catalyseurs à base de fer supportés et exempts de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> notés Fe-X-O (X = Si, Ti ou Mg).

#### IV. Systèmes Fe-X-O (X = Si, Ti ou Mg)

##### IV.1. Influence des propriétés acido-basiques

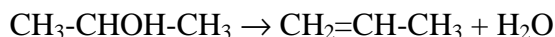
###### IV.1.2. Introduction

Les oxydes à caractère acido-basique sont largement utilisés en catalyse comme adsorbants ou supports de catalyseurs. Les propriétés de surface de ces oxydes sont particulièrement importantes car elles auront un rôle à jouer dans les réactions catalytiques.

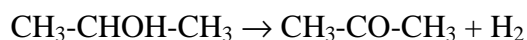
###### IV.1.3. Déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol

La décomposition de l'isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) en propène et/ou en acétone est utilisée comme réaction test de caractérisation des propriétés acido-basiques et redox des solides Fe-O, Fe-Si-O, Fe-Ti-O et Fe-Mg-O. Le but de cette étude est de corréler les propriétés acides et/ou basiques de ces systèmes à l'activité catalytique. Les résultats obtenus à 250 °C sur 100 mg de catalyseur sont illustrés par la figure III. 15 et le tableau III. 3.

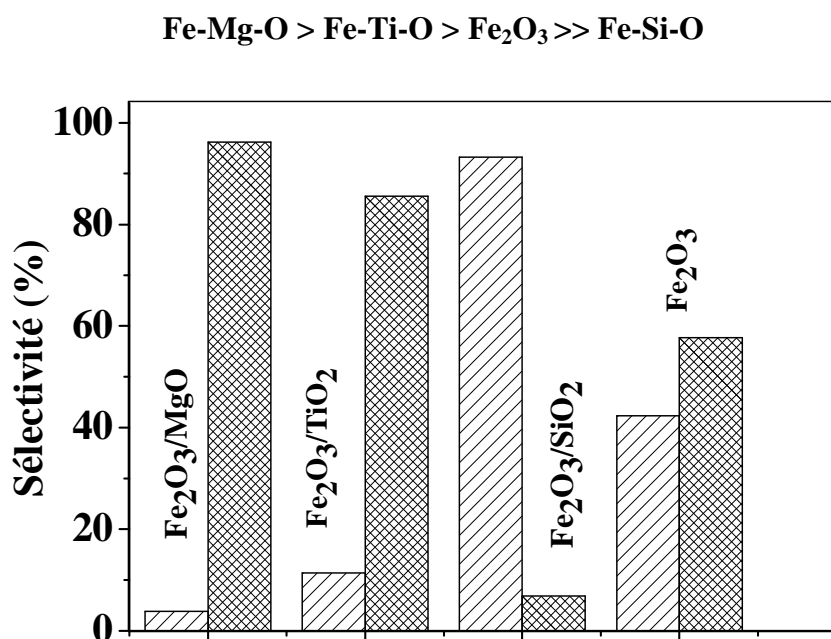
Dans le cas du catalyseur Fe-Si-O, la sélectivité en propène est beaucoup plus importante que la sélectivité en acétone. Cette observation suggère que l'activité déshydratante du catalyseur est plus importante que son activité déshydrogénante. Ce qui se traduit, en somme, par un nombre de sites déshydratants :



bien plus grand que les sites déshydrogénants :



En revanche, les solides Fe-Mg-O et Fe-Ti-O ont un comportement plutôt basique et/ou oxydant avec une sélectivité en acétone de 92 et de 85 % respectivement. Le système catalytique non supporté Fe-O, a un comportement intermédiaire avec un nombre de sites basiques et/ou redox légèrement supérieur à celui des sites acides. Le caractère basique et/ou oxydant du catalyseur est donné par la séquence :



**Figure III. 15 :** Sélectivité en propène et en acétone (%), masse du catalyseur = 100 mg, débit = 1 L/h, température de réaction = 250 °C. (⋯) sélectivité en propène, (▨) sélectivité en acétone.

**Tableau III. 3 :** Caractérisation des catalyseurs, décomposition de C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH et résultats de la réaction CO + H<sub>2</sub>O.

Catalyseur	Phases DRX <sup>a</sup>	Conversion de l'isopropanol <sup>b</sup> (%)	Conversion de CO en CO <sub>2</sub> (%)		
			350 °C	400 °C	450 °C
Fe-O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,9	33,0	35,0	37,0
Fe-Si-O	SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,5	29,0	28,5	28,0
Fe-Ti-O	TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,9	36,0	36,5	38,0
Fe-Mg-O <sup>c</sup>	MgO, FeMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,0	27,0	40,0	68,0
Fe-Mg-O <sup>d</sup>	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>	-	16,0	23,0	37,0
Fe-Mg-O <sup>e</sup>	MgO	-	04,0	15,0	25,0

<sup>a</sup> Après réduction à 350 °C.

<sup>b</sup> Déterminée après 4 h de décomposition de l'isopropanol à 250 °C. Charge catalytique de 100 mg. P<sub>isopropanol</sub> = 1,080 KPa.

<sup>c</sup> calciné à 400 °C,

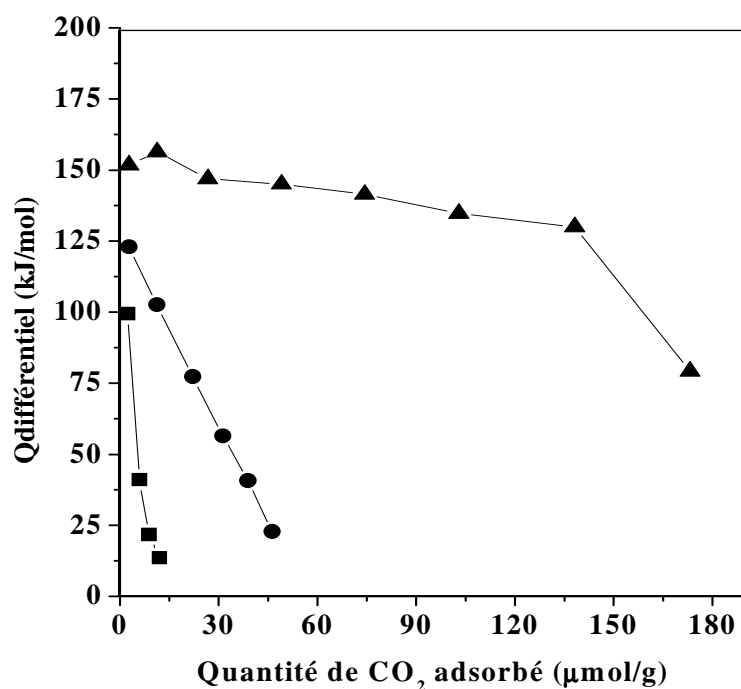
<sup>d</sup> calciné à 300 °C,

<sup>e</sup> calciné à 200 °C.

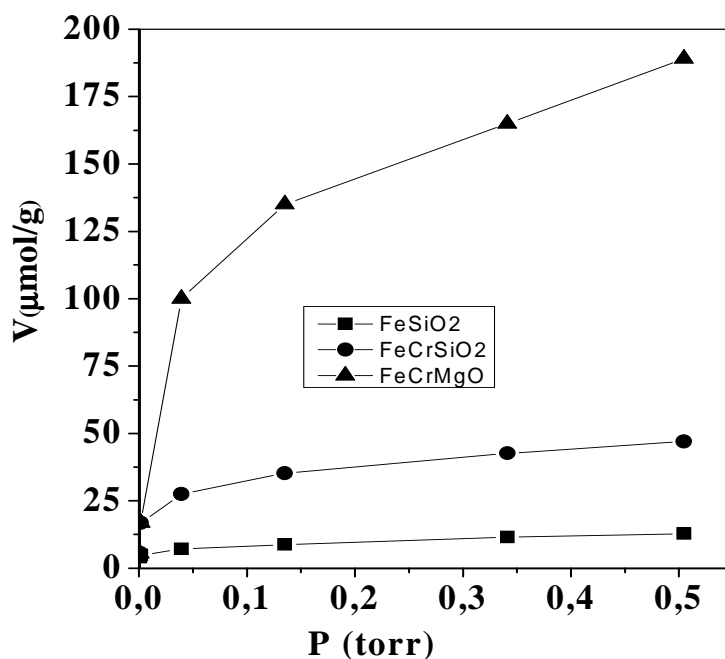
#### IV.1.3. Méthode microcalorimétrique

Cette technique permet de caractériser la force des sites en suivant l'adsorption par microcalorimétrie d'une molécule sonde acide ou basique. A cet effet, deux molécules sondes ont été utilisées ; l'ammoniac pour mesurer l'acidité et le dioxyde de carbone pour la basicité. La microcalorimétrie mesure la quantité de chaleur dégagée (Q) lors de l'adsorption d'une quantité de molécule sonde adsorbée (n) exprimée sous la forme d'une quantité de chaleur différentielle (ou enthalpie d'adsorption). Cette quantité de chaleur différentielle est reportée en fonction de la quantité adsorbée,  $Q = f(n)$ . La quantité adsorbée peut être reportée en fonction de la pression de la molécule sonde introduite.

L'adsorption de CO<sub>2</sub> suivie par microcalorimétrie a été effectuée à température ambiante sur les catalyseurs Fe-Mg-O, Fe-Si-O et Fe-Ti-O. La figure III. 16 illustre la quantité de la chaleur différentielle en fonction des quantités de CO<sub>2</sub> adsorbé. D'une manière générale, le catalyseur Fe-Si-O possède peu de sites forts. En effet, l'enthalpie chute dès que les plus faibles quantités sont introduites. En revanche, Fe-Mg-O possède plus de sites de force moyenne (150 kJ/mol), environ deux fois plus que les solides Fe-Si-O et Fe-Ti-O. La quantité adsorbée est déterminée en traçant l'isotherme d'adsorption (figure III. 18).



**Figure III. 16 :** Chaleur différentielle en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> absorbé : (■) Fe-Si-O, (▲) Fe-Mg-O et (●) Fe-Ti-O.



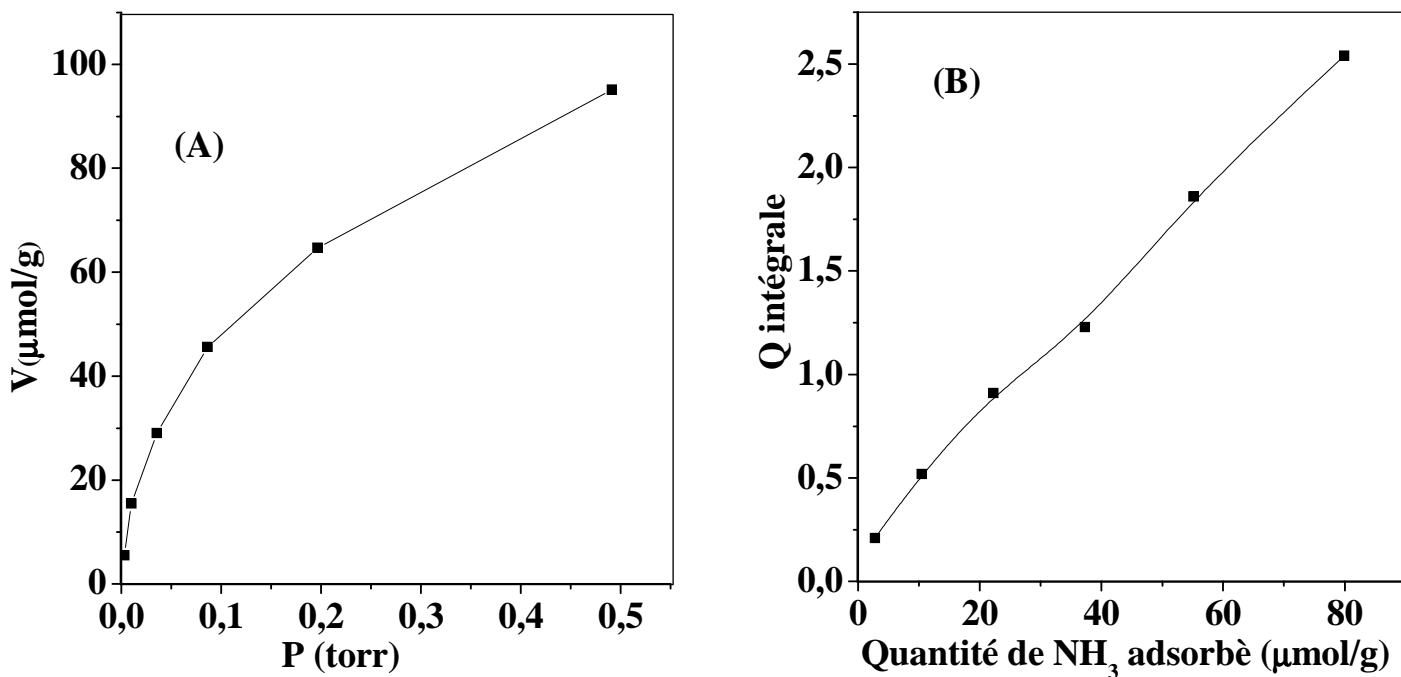
**Figure III. 17 :** Quantité adsorbée (μmol/g) en fonction de la pression du CO<sub>2</sub> des catalyseurs : (■) Fe-Si-O (▲) Fe-Mg-O et (●) Fe-Ti-O.

En accord avec les résultats de décomposition de l'isopropanol, le catalyseur supporté sur MgO est le plus basique des catalyseurs. Car il présente la plus grande quantité de CO<sub>2</sub> adsorbé. Par contre pour les systèmes supportés sur SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, les quantités adsorbées sont inférieures à 50 µmol/g. Les solides Fe-Ti-O et Fe-Si-O possèdent 2,01 et 0,08 sites basiques par nm<sup>2</sup> et Fe-Mg-O à 56,71 sites basiques par nm<sup>2</sup> (tableau III. 4).

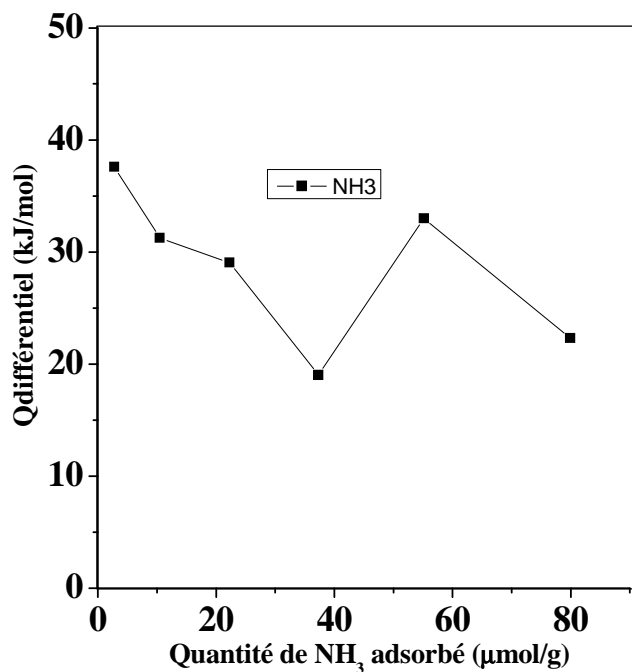
**Tableau III. 4 :** Volume adsorbé et la quantité de site basique par nm<sup>2</sup> à la pression d'équilibre 0,5 Torr.

Catalyseurs	V <sub>adsorbé</sub> (µ mol/g)	V <sub>adsorbé</sub> (µ mol/m <sup>2</sup> )	Sites basique/ nm <sup>2</sup>
Fe(O)/MgO	189,05	94,52	56,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	47	3,35	2,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	12,8	0,14	0,08

Pour mesurer l'acidité du système Fe-Si-O, nous avons utilisé l'ammoniac comme molécule sonde. De la figure III. 17, il apparaît que la chaleur initialement adsorbée est relativement faible, de l'ordre de 30 kJ/mol. Cependant, la quantité de NH<sub>3</sub> adsorbé est de l'ordre de 90 µmol/g et présente des sites faible ~ 0,6 nm<sup>2</sup>.



**Figure III. 17 :** Isothermes d'adsorption à 25°C: quantité adsorbée ( $\mu\text{mol/g}$ ) en fonction de la pression du  $\text{NH}_3$  (A). Chaleur intégrale en fonction de la quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur le système Fe-Si-O (B).



**Figure III. 19 :** Chaleur différentielle en fonction de la quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé.

## IV.2. Réaction CO + H<sub>2</sub>O

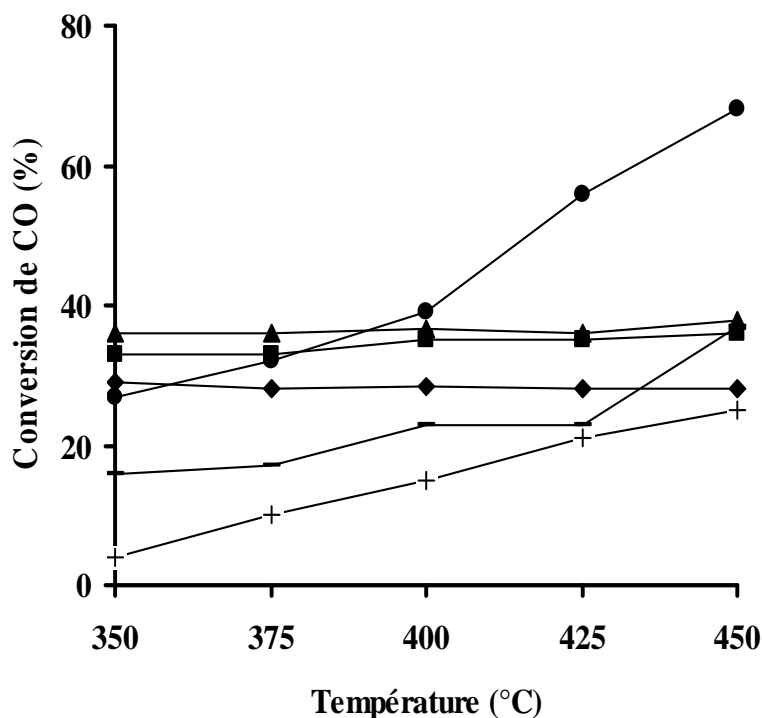
L'activité catalytique des différents solides, en fonction de la température de réaction est consignée dans la figure III. 20. En accord avec les résultats de l'étude RTP (figure III. 3) et l'analyse DRX après test catalytique et après réduction (voire annexe), nous remarquons que l'activité catalytique de nos systèmes dépend remarquablement de l'espèce présente après l'action au mélange de prétraitement (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Les propriétés acides et/ou basiques de ces catalyseurs ont été corrélées à la conversion de CO en CO<sub>2</sub>. Le caractère basique de Fe-Mg-O, amphotère de Fe-Ti-O ou acide de Fe-Si-O a été démontré par l'étude de la décomposition de l'isopropanol et les mesures de microcalorimétrie.

A 450 °C, la conversion de CO est donnée dans la séquence suivante :



Ces résultats révèlent aussi que le support MgO (cas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C) améliore nettement les performances catalytiques de la phase active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ce catalyseur apparaît donc sensible à la réaction CO + H<sub>2</sub>O. Bien plus, dans nos conditions la conversion de CO en CO<sub>2</sub> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C augmente crescendo avec la température; elle passe de 27 % (350 °C) à 70 % (450 °C) (figures III. 20). A 450 °C, le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C est deux fois plus performant que le système catalytique non supporté, en l'occurrence Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En revanche, le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.200 °C parait le moins actif au cours de la montée en température. A 450 °C, par exemple, la vitesse de conversion spécifique est donnée par la séquence :

**Fe-Mg-O cal. 400 °C > Fe-Ti-O > Fe-Mg-O cal. 300 °C, Fe-O > Fe-Si-O > Fe-Mg-O cal. 200 °C**



**Figure III. 20 :** Conversion de CO au cours de la montée en température de : (●) Fe-Mg-O, (▲) Fe-Ti-O, (■) Fe-O, (◆) Fe-Si-O, tous calcinés à 400°C ainsi que (-) Fe-Mg-O calciné à 300 °C et (+) Fe-Mg-O calciné à 200 °C.

De même, la vitesse de conversion intrinsèque de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C est ~ 10, 17, 100 fois plus grande que celles des catalyseurs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> respectivement. *Rethwisch et Dumesic [129]* ont étudié la réaction de conversion du gaz à l'eau sur une série d'oxydes non supportés au voisinage de 377 °C. Selon ces deux auteurs, c'est Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui montre la meilleure activité. Ce catalyseur est à juste titre 30, 1000, 7500 fois plus actif que les catalyseurs ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> respectivement.

Dans un premier mécanisme, la surface du catalyseur est successivement oxydée par H<sub>2</sub>O puis réduite par CO.

Dans un deuxième mécanisme, l'adsorption de CO et H<sub>2</sub>O à la surface du catalyseur donne lieu à la formation d'un intermédiaire réactionnel formiate HCOO<sup>-</sup>. Les matériaux à caractère acide favorisent la déshydratation (HCOOH → CO + H<sub>2</sub>O) alors que les oxydes basiques favorisent la déshydrogénation (HCOOH → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) [55] et les oxydes amphotères catalysent les deux réactions.

En tentant de corrélérer les résultats des travaux de *Rethwisch et Dumesic* [129] et de *Ai* [55], il apparaît clairement que se sont les catalyseurs à caractère basique qui favorisent la réaction de conversion du gaz à l'eau :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  dans le cas du mécanisme faisant intervenir l'intermédiaire réactionnel  $\text{HCOO}^-$ . En revanche, les catalyseurs à caractère acide orientent la réaction dans le sens inverse.

#### IV. Schéma mécanistique en réaction CO + H<sub>2</sub>O

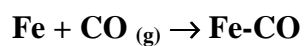
Pour se mettre dans des conditions réelles in situ et pour avoir une vision plus représentative des sites actifs et du mécanisme de réaction en présence de catalyseurs Fe-Mg-O, Fe-Ti-O, Fe-Si-O et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons utilisé une cellule infra rouge haute température fonctionnant en dynamique. Les mesures infra rouges sont obtenues en utilisant un spectre *Nicolet* équipé d'une cellule infra rouge en réflexion diffuse. Les échantillons sont préalablement réduits in situ sous hydrogène pur (10 ml/min) pendant 1 h. Les figures III. 21, III. 22 et III. 23 représentent les spectres DRIFT des systèmes réduits Fe-Mg-O, Fe-Ti-O, Fe-Si-O et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe-O) après mise en contact avec le mélange réactionnel CO + H<sub>2</sub>O dans le domaine de températures allant de 25 °C à 450 °C.

L'inspection des spectres DRIFT du système catalytique Fe-Mg-O (figure III. 21) montre, à 350 °C (spectre b), une très large bande d'adsorption avec un maximum vers 3570 cm<sup>-1</sup> exhibant l'interaction de H<sub>2</sub>O avec les groupements moyennement basiques de la surface de MgO avec un épaulement à 3730 cm<sup>-1</sup> de type groupements basiques Mg(OH) [130] :

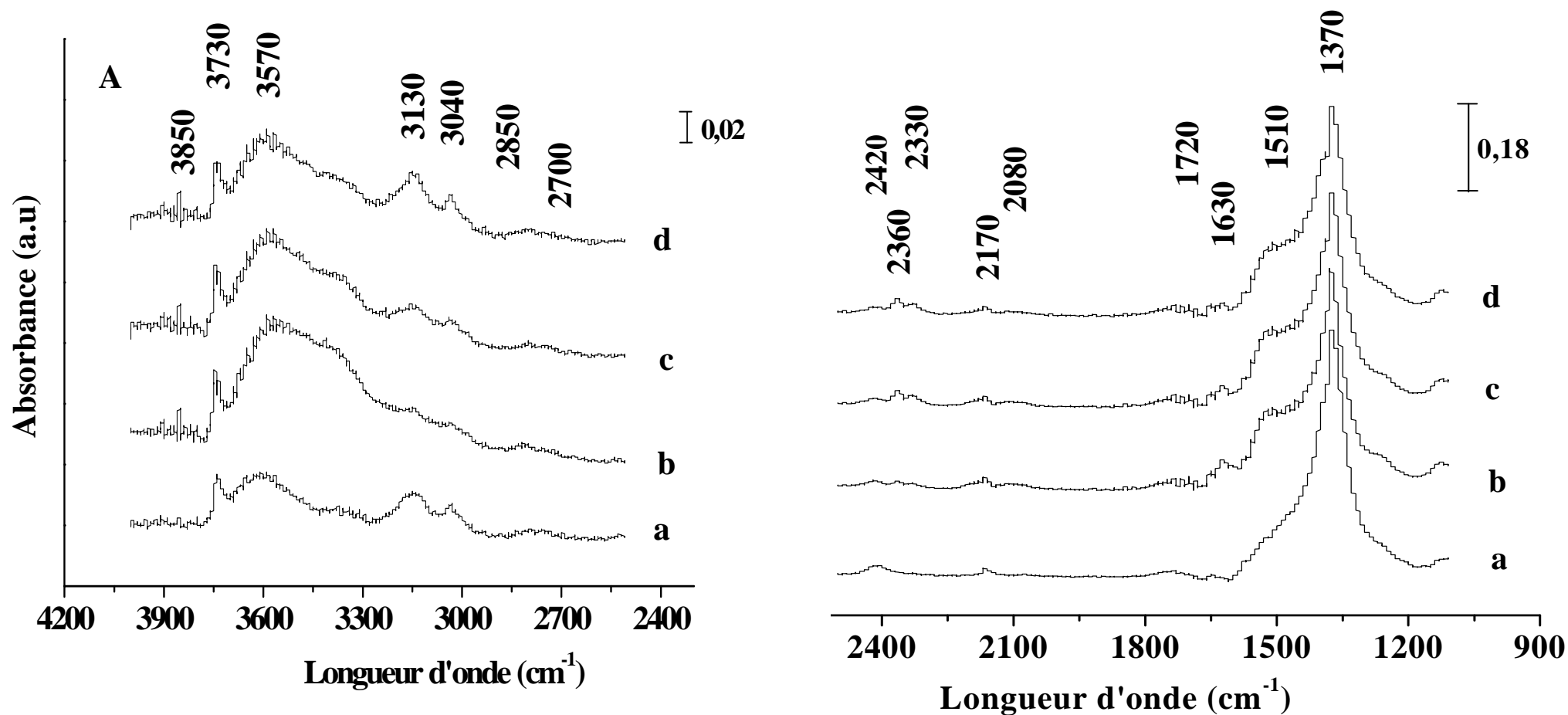


De plus, les fréquences de vibration des groupements hydroxyyles observées vers 3130 cm<sup>-1</sup> et 3040 cm<sup>-1</sup> indiqueraient la présence des groupements acides Fe-OH [131]. La présence de la bande à 3850 cm<sup>-1</sup>, dans la région des fréquences de vibration OH, est à lier à la dissociation de l'eau sur une lacune de surface.

En outre, les petites bandes apparaissant dans le domaine de fréquences 2170-2080 cm<sup>-1</sup> sont attribuables aux espèces carbonyles CO et le doublet de la région 2420-2330 cm<sup>-1</sup> correspond aux bandes de rotation- vibration de CO<sub>2</sub> adsorbé et/ou gazeux :

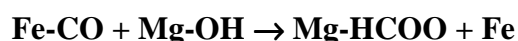


L'augmentation de l'intensité de ces pics avec la température, de 350 °C à 450 °C, confirme que la réaction WGS a lieu dans le réacteur DRIFT et ce, en accord avec les résultats obtenus précédemment.

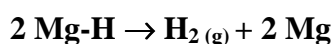
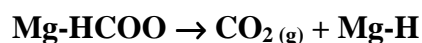


**Figure III. 21:** Spectroscopie DRIFTS du système catalytique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO après réduction et sous le mélange réactionnel CO + H<sub>2</sub>O à (a) 25 °C (b) 350°C, (c) 400°C et (d) 450°C.

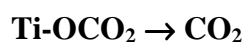
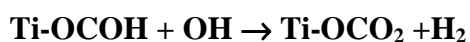
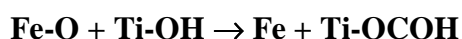
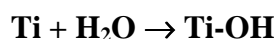
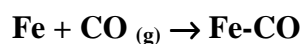
Par ailleurs, le contact du mélange réactionnel avec le catalyseur Fe-Mg-O a produit, à 350 °C (spectre b figure III 21), une bande très intense vers 1370 cm<sup>-1</sup>, une bosse à 1510 cm<sup>-1</sup> et deux bandes aux alentours de 1630 cm<sup>-1</sup> et de 1720 cm<sup>-1</sup> associées aux vibrations C-H dans le domaine 2850-2700 cm<sup>-1</sup>. Les bandes les plus caractéristiques de ce spectre : 1370 cm<sup>-1</sup> (vibrations symétriques), 1510 cm<sup>-1</sup> (vibrations asymétriques) sont assignées à l'espèce OCO. L'intensité décroissante présentée par toutes ces bandes avec celles apparaissant à 2170 cm<sup>-1</sup> et à 3570 cm<sup>-1</sup> durant l'élévation de la température d'adsorption, entre 350 et 450 °C, peut être corrélée avec la formation de l'espèce formiate HCOO [132, 42] selon le processus :



Ce dernier est considéré comme l'intermédiaire actif du processus  $\mathbf{CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2}$ :



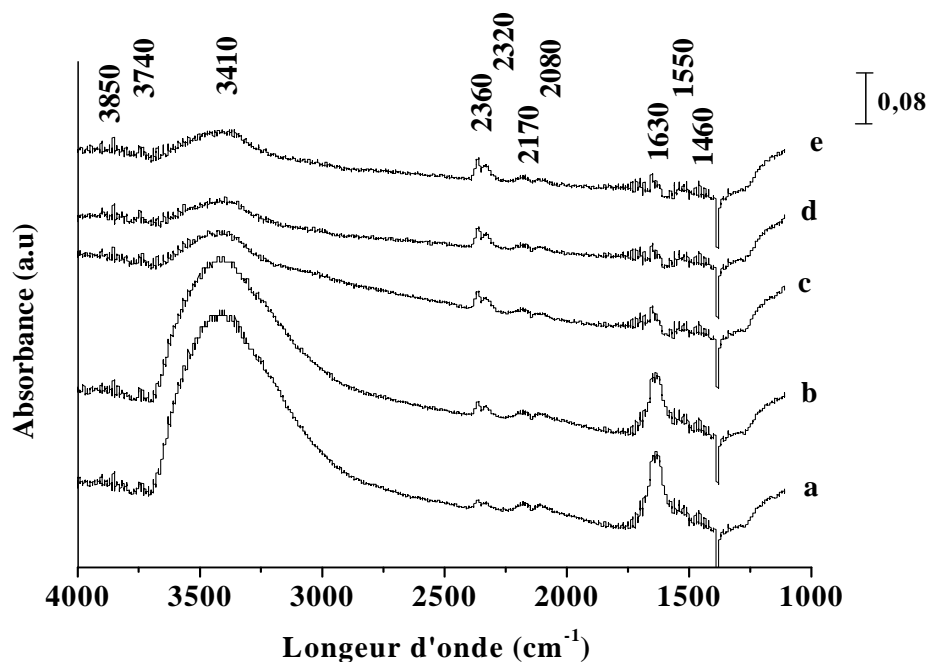
Les spectres DRIFT du système Fe-Ti-O réduit et après le contact avec le mélange (CO/H<sub>2</sub>O) en augmentant la température de réaction entre 350 et 450 °C sont représentés sur la figure III. 22. Contrairement au système Fe-Mg-O, le catalyseur Fe-Ti-O ne révèle aucune bande caractéristique de l'espèce formiate (1370 cm<sup>-1</sup>). Ce résultat est dû à l'absence de la bande de vibration C-H dans la région de 2850-2700 cm<sup>-1</sup>, en accord avec les résultats de *Rethwisch et Dumesic*, seule la bande avec l'espèce formiate a été observé [129]. Ce qui semble indiquer que durant la réaction CO + H<sub>2</sub>O l'intermédiaire formiate est directement dissocié en -COO monodentate et en H<sub>ad</sub> sur ce système moins basique que Fe-Mg-O comme le montre la présence des deux bandes détectées dans la région 1630-1550 cm<sup>-1</sup>.



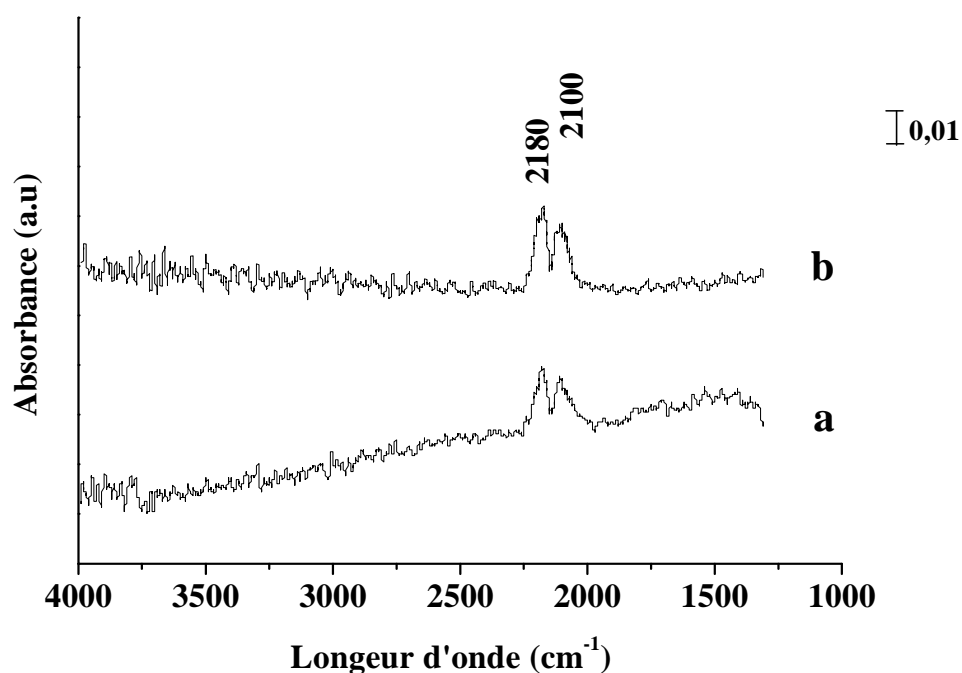
Une bande large à 3410 cm<sup>-1</sup> caractéristique aux groupes d'hydroxyle de titane (Ti-OH) est observée essentiellement à 350 °C, diminue en augmentant la température de réaction. Deux bandes à 1630 et 1550 cm<sup>-1</sup> sont détectées dans la région d'espèce de carbonate/carboxylate, correspond au carbonate bidenté, la bande à 1630 cm<sup>-1</sup> diminue allant de 350 à 450 °C [131]. Cette diminution est probablement due à la saturation de la surface c-à-d que la surface est totalement occupée par l'espèce adsorbé.

Nous pouvons constater que l'intensité de la bande du CO adsorbé (2170 et 2080 cm<sup>-1</sup>) est diminuée au fur et à mesure que la température de la réaction augmente, ces bandes sont généralement attribuées au CO adsorbé sur Ti<sup>4+</sup> [131, 132] bien qu'elle soit parfois assignée à l'adsorption du CO sur Au<sup>+</sup> [133]. Le doublet à 2320 et 2360 cm<sup>-1</sup> sont caractéristique au CO<sub>2</sub> adsorbée et/ou gazeux [184]. Le déplacement vers le plus faibles nombres d'onde est habituellement assigné à une augmentation du taux de recouvrement [3, 185].

En augmentant la température, les intensités des bandes à 3410, 2080- 2170, 1630 et à 1550 cm<sup>-1</sup> ont diminué par contre l'intensité des bandes à 2320-2360 cm<sup>-1</sup> augmente. Ces résultats indiquent que durant la réaction WGS et quant la concentration du CO augmente, la surface est complètement occupée par l'espèce adsorbée. De plus, la plus faible basicité de la surface du TiO<sub>2</sub> et/ou l'interface d'interaction entre le métal et l'oxyde peut être l'origine de cette situation.



**Figure III. 22 :** Spectres DRIFT en réaction CO + H<sub>2</sub>O en présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> : (a) 350°C, (b) 370°C, (c) 400°C, (d) 420°C et (e) 450°C.



**Figure III. 23 :** Spectres DRIFT en réaction CO + H<sub>2</sub>O en présence de : (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sous 5% CO à 450°C.

L'allure des deux spectres de la figure III. 23 est différente de celle des deux catalyseurs Fe-Mg-O et Fe-Ti-O sur lesquels aucune bande de vibration type formiate ou carbonate n'est observée. Ces résultats sont en accord avec certains travaux [138, 139] qui ont démontré que les espèces formiates et/ou carbonates ne peuvent se former à la surface d'oxyde à caractère acide telle que la silice ou la magnétite. De plus, le spectre IR ne pourrait pas nous renseigner pour ces deux systèmes vu que leur couleur est noire après réduction.

# CHAPITRE IV

## Propriétés photo-catalytiques

## IV. 1. Propriétés optiques, électriques et photo-électrochimiques de catalyseurs Fe-O et Fe-Cr-O

### IV. 1. 1. Compacité

Les mesures de la compacité, de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et l'étude photo-électrochimique nécessitent l'emploi de pastilles frittées à la même température de synthèse. Le solide obtenu est compacté sous une pression de 5 tonnes sous forme de disque. Le taux de compacité est défini par le rapport de la masse volumique expérimentale ( $\rho_{\text{exp}}$ ) sur la masse volumique théorique ( $\rho_{\text{th}}$ ):

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 \quad (\text{IV. 1})$$

avec :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{V} \quad \rho_{\text{th}} = \frac{M}{NV_m}$$

ou

m : Masse de l'échantillon (g) ;

V : Volume de la pastille ( $\text{cm}^3$ ) ;

M : Masse molaire du produit ;

N :  $6,023 \cdot 10^{23}$  molécules/mole ;

$V_m$  : Volume de la maille ( $\text{cm}^3$ ).

Le calcul donne un taux de compacité de 60 et 80 % pour les systèmes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et I/Fe-Cr-O respectivement.

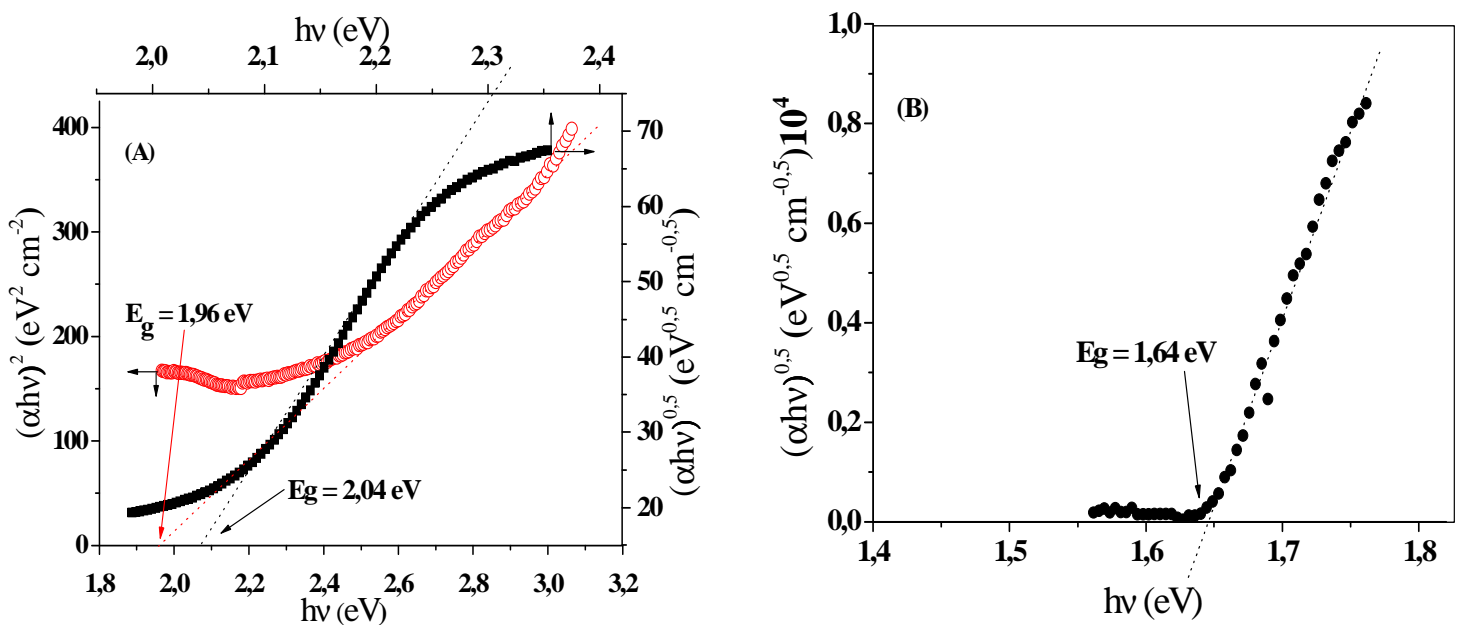
### IV. 1. 2. Propriétés optiques

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est la variété la plus stable de l'oxyde de fer trivalent, connue sous le nom d'hématite. Elle cristallise dans la structure corundum, la maille élémentaire est rhomboédrique et contient deux motifs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont arrangés en un assemblage hexagonal compact et deux sites octaédriques sur trois sont occupés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Les mesures optiques déterminées par la méthode de la réflectance diffuse donnent des informations sur l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ), la nature de transition et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) qui sont des grandeurs essentiellement liées à la structure de bande du matériau et par conséquent à ses propriétés intrinsèques.

$$(\alpha h \nu)^n = \text{const} (h \nu - E_g) \tag{IV. 2}$$

avec n égale 2 ou 0,5 pour une transition directe ou indirecte respectivement. Pour  $Fe_2O_3$ , l'intersection de la partie linéaire du spectre avec l'axe (hv) donne un gap  $E_g$  de 1,96 et 2,04 eV respectivement par des transitions directe et indirecte, ces résultats sont en accord avec la valeur donnée dans la littérature [137] (Figure IV. 1A).  $Fe_2O_3$  (couleur rouge brique,  $E_g \sim 2$  eV) et  $Cr_2O_3$  (couleur vert,  $E_g \sim 3$  eV) forment une solution solide complète I/Fe-Cr-O à 30 % en Fe (couleur marron foncé), la figure IV. 1B révèle un gap de 1,64 eV pour une transition indirecte.



**Figure IV. 1 :** Transitions optiques directe et indirecte de  $Fe_2O_3$  (A), transition direct du photocatalyseur I/Fe-Cr-O (B).

### IV. 1. 3. Propriétés électriques

Les propriétés de transport c.à.d. les propriétés des électrons du SC (conductivité électrique), permettent de caractériser les mécanismes de conduction dans les solides. La figure IV. 2 représente la variation du logarithme de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température absolue, on constate que  $\sigma$  augmente avec la température indiquant un caractère semi-conducteur<sup>1</sup> qui obéit à une loi de type d'Arrhenius :

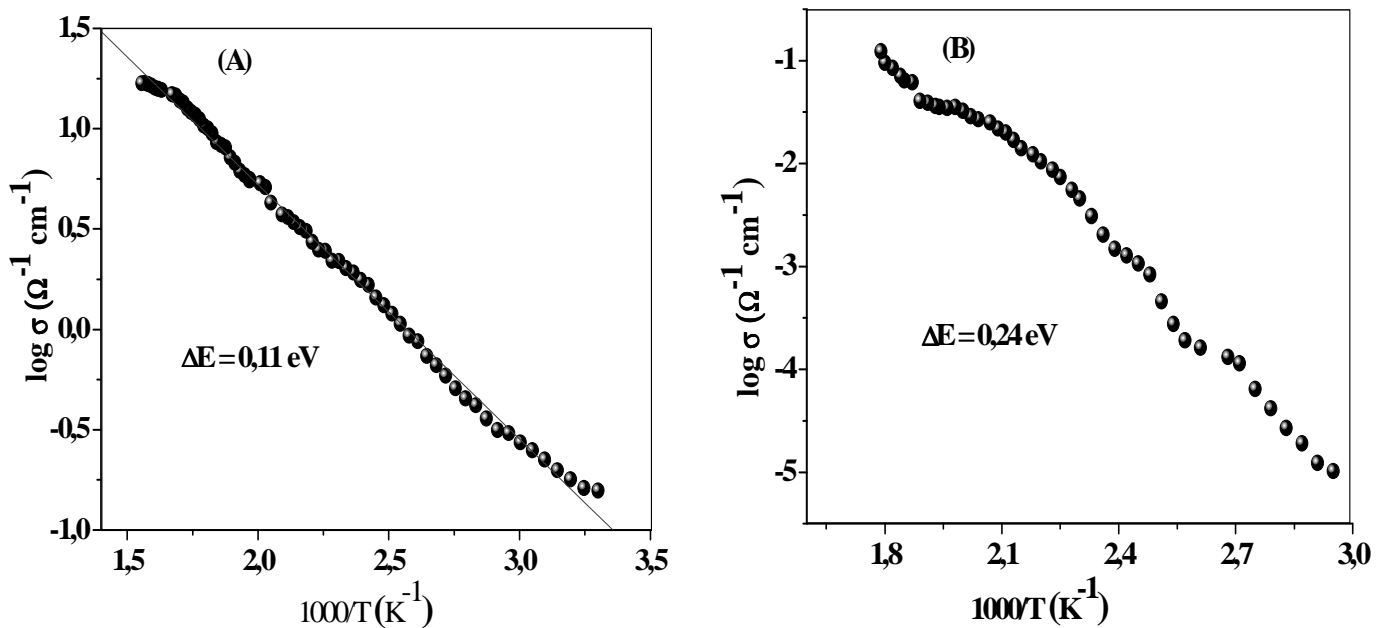
<sup>1</sup> 1<sup>er</sup> cas :  $\sigma$  diminue avec l'augmentation de température, le solide est un métal.

<sup>2</sup> 2<sup>ème</sup> cas :  $\sigma$  reste constante avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur dégénéré.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) \tag{IV. 3}$$

k : Constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ).

L'énergie d'activation ( $\Delta E_\sigma$ ) calculée à partir de la pente est de 0,11 et 0,24 eV pour les systèmes  $Fe_2O_3$  et I/Fe-Cr-O respectivement. On remarque que l'ajout de l'oxyde de chrome augmente l'énergie d'activation et la valeur de ce dernier est très proche à celle obtenue dans la littérature [138]. Les composés montrent une conductivité de type *n* (voir plus loin). La mobilité électronique  $\mu_e$  de  $Fe_2O_3$  et I/Fe-Cr-O ( $= 0,46 \times 10^{-8}$  et  $1,64 \times 10^{-8}$ )  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , calculée à partir de la relation  $\sigma = \mu_e N_D$  est typique d'un oxyde où la bande BC dérive de l'orbitale cationique est *3d*. Cependant, le fait que  $\Delta E$  est plus grand pour le composé moins conducteur ( $Fe_2O_3$ ) est dû à la plus faible mobilité des électrons et laisse prévoir une plus faible densité de porteurs.



**Figure IV. 2 :** Logarithme de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température : (A)  $Fe_2O_3$  et (B) I/Fe-Cr-O.

3<sup>ème</sup> cas :  $\sigma$  augmente avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur.

La mesure de la variation du pouvoir thermoélectrique ( $S$ , coefficient de Seebeck) dans la gamme (350 - 550 °C) est représentée à la figure IV. 3. La valeur négative de  $S$ , indique que les porteurs de charges majoritaires sont les électrons, avec une conductivité de type  $n$ . En revanche, en présence du solide I/Fe-Cr-O, la valeur de  $S$  devient positive au-delà de 450 °C et le type de conduction change de  $n$  à  $p$ , ce qui a été remarqué par l'étude RTP (Figure III. 10, spectre a). Dans ce cas, le mécanisme de conduction à lieu par saut des polarons<sup>2</sup> (small polaron hopping) à travers les valences mixtes  $Fe^{3+/2+}$ . Les valeurs constante de  $S$  avec la température indiquent que la densité  $N_D$  est activée thermiquement plutôt que la mobilité [139]. Dans ce cas de figure,  $S$  est donné par la relation de *Bosman et ses coauteurs* [140] :

$$S = \frac{k}{e} \ln \frac{N_0}{N_D} \quad (\text{IV. 4})$$

Avec :

$N_D$  : densité des donneurs.

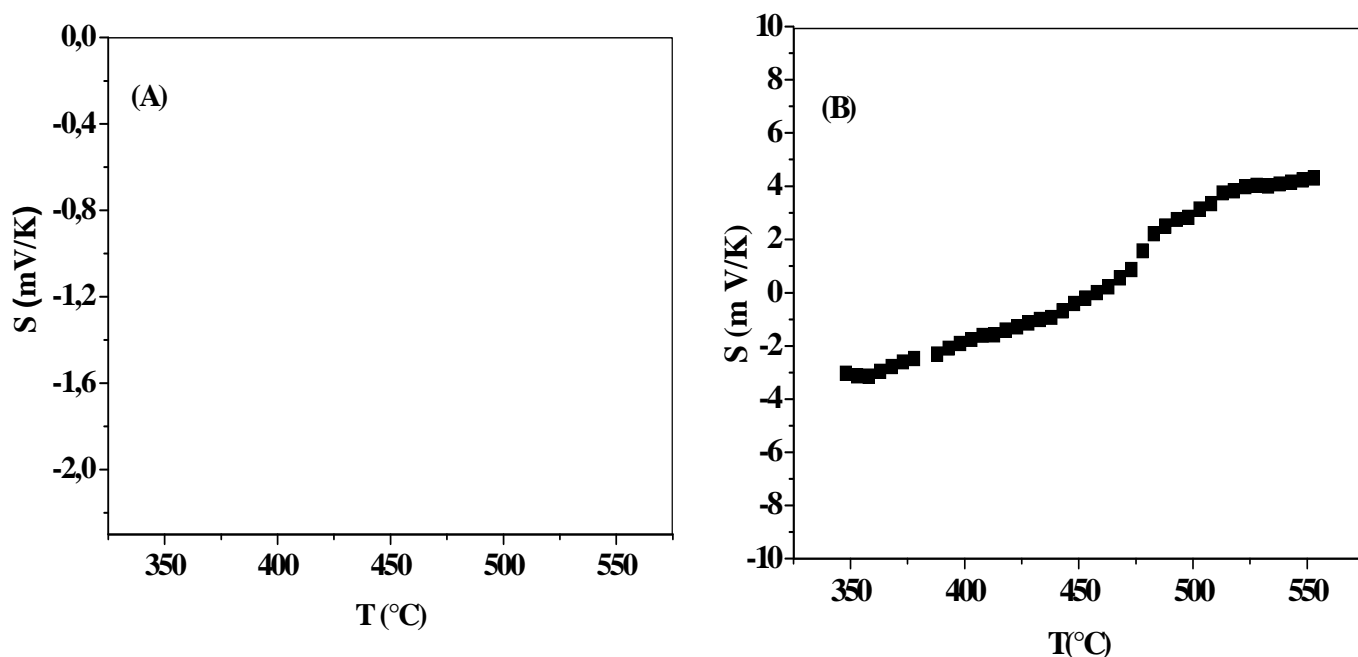
$N_0$  : la densité effective d'électrons, des sites polarons ( $2,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), calculé à partir de la masse volumique ( $\rho$ ) expérimentales ( $5,10 \text{ g x cm}^{-3}$ ),  $N_0 = \rho_{\text{exp}}/M N$

$k$ : Constante de Boltzmann

$e$  : Charge de l'électron.

---

<sup>2</sup> Polarons (hopping) : l'électron, en se déplaçant dans un oxyde, attire les cations du réseau (contraction du polyèdre de coordination des cations). L'ensemble de l'électron et son champ de contraction est appelé polaron.



**Figure IV. 3 :** Pouvoirs thermoélectriques de : (A)  $Fe_2O_3$  et (B)  $I/Fe-Cr-O$ .

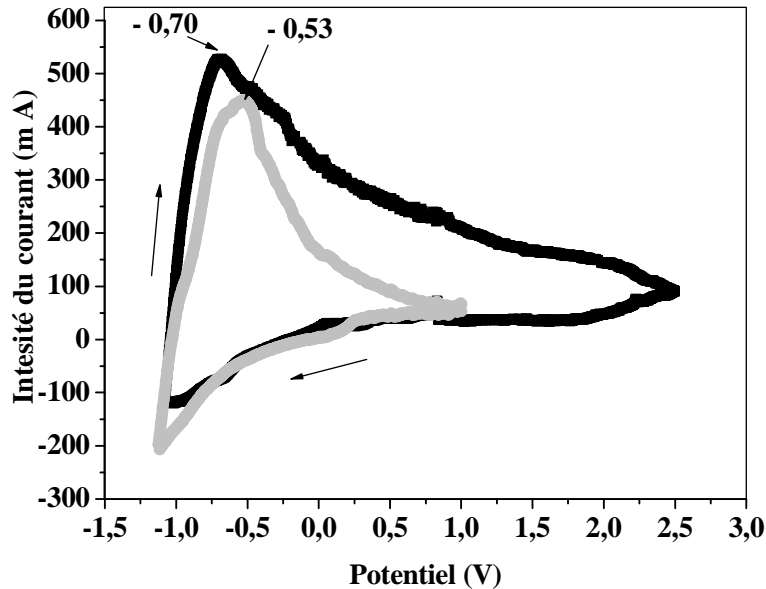
#### IV. 1. 4. Propriétés photo-électrochimiques (PEC)

La caractérisation intensité-potentiel  $I(V)$  en milieu neutre  $Na_2SO_4$  (0,33 M, pH 6,8) permet d'avoir le taux de corrosion en utilisant l'équation de *Stern-Geary*. La valeur de la densité du courant d'échange ( $0,21 \text{ mA cm}^{-2}$ ), du potentiel de corrosion ( $-0,82 \text{ V}$ ) et de la résistance de polarisation ( $155 \Omega \text{ cm}^2$ ) indiquent que le matériau est stable chimiquement.

L'expérience PEC peut être menée pour la mesure du photo-courant ( $I_{ph}$ ) sous illumination et dans le noir. Ces mesures permettent de confirmer le type de SC (type  $n$  ou  $p$ ) et évaluer le potentiel de la bande plate  $V_{fb}$  (flat band potential)<sup>3</sup> et la concentration des porteurs  $N_D$ . On peut également déduire le rendement quantique du matériau pour une radiation monochromatique donnée. Comme mentionné  $Fe_2O_3$  est stable chimiquement dans une large gamme du pH (partie mesure de propriétés acido-basique) et les propriétés PEC des SCs ont été examinées en milieu basique (KOH 0,5 M, pH = 13,8) sous irradiation visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ). Dans la région anodique, les pics à ( $-0,53$  et  $-0,70 \text{ V}$ ) de la courbe ( $I(V)$ ) sont attribués à la réduction du couple électrochimique  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (figure III.10) en accord avec les résultats de RTP. En revanche, on n'observe pas d'oxydation à ( $+0,53$  et  $+0,70 \text{ V}$ ), un signe de la non réversibilité du processus intercalation/desintercalation de l'oxygène dans le réseau cristallin.

<sup>3</sup> Le « flat band potential » est équivalent au niveau de fermi de la solution

Rappelons qu'une réversibilité est considérée par une différence ΔE de 0,06/n, n étant le nombre d'électrons échangés.



**Figure IV. 4 :** Caractéristique  $I(V)$  cyclique de l'électrode Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la solution KOH (0,5 M) sous barbotage d'azote et avec une vitesse de 10 mV/s, sous illumination (gras) dans le noir (clair).

Le courant augmente rapidement en dessous (- 1 V) due à l'évolution de H<sub>2</sub> (apparition de bulles de gaz sur l'électrode). Le comportement PEC est élucidé en traçant la courbe  $I(V)$  sous illumination. L'augmentation du photo-courant le long de la polarisation anodique confirme le caractère de type  $n$  de notre composé (figure IV. 4). Le potentiel du début de photo-courant (photo onset potential)  $V_{on}$  est déterminé à partir de la relation [141] :

$$I_{ph}^2 = const . \alpha^2 W^2 (V - V_{on} ) \tag{IV. 5}$$

où

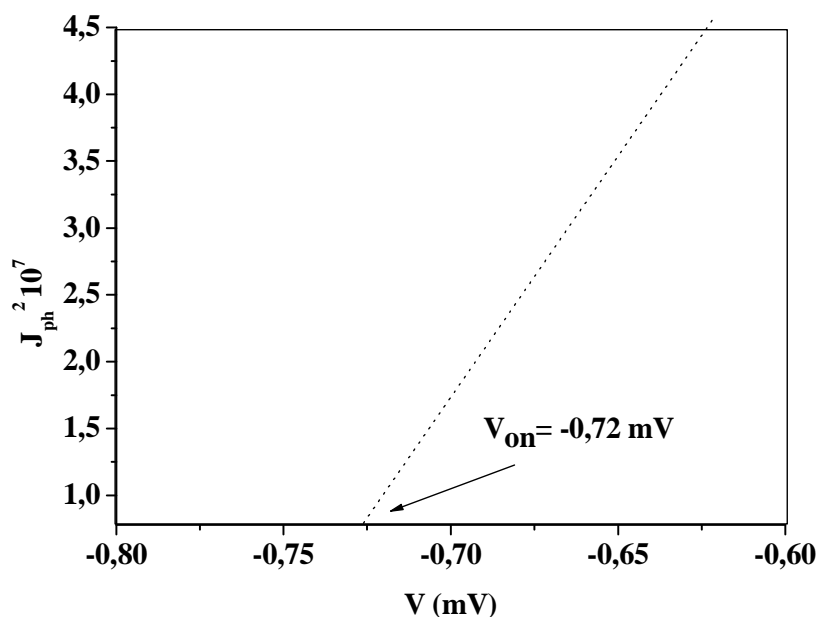
$I_{ph}$  : photo-courant.

$W$  : longueur de déplétion (ou le champ électrique de jonction est dominant).

$\alpha$  : coefficient d'absorption optique.

$V$  : potentiel d'électrode (par rapport à une électrode de référence).

L'intersection de la partie linéaire droite du graphe de la figure IV. 5 donne un potentiel  $V_{on}$  égale à - 0,72 V. Les photo-courants anodiques ont été observés pour les deux solides (tableau VI. 1).

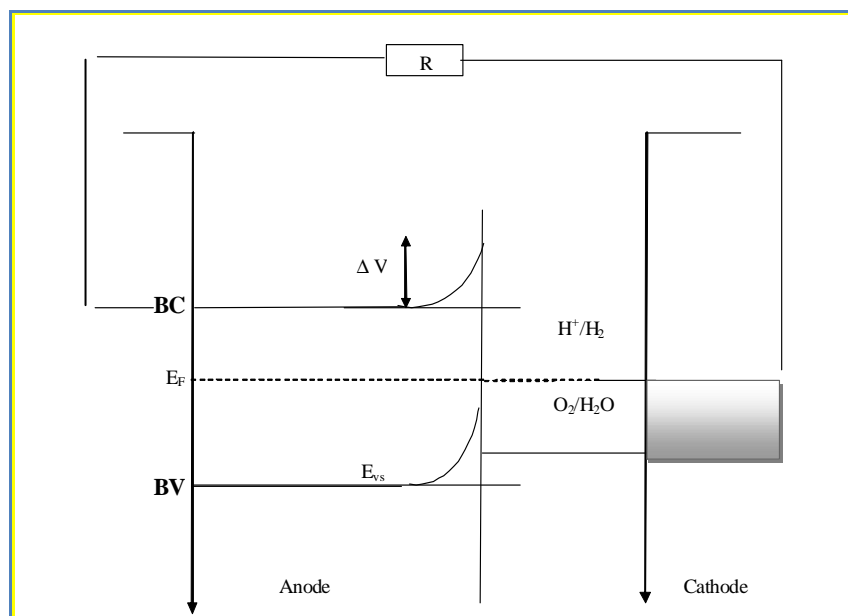


**Figure IV. 5 :**  $J_{ph}^2$  en fonction de potentiel sous illumination du catalyseur  $Fe_2O_3$  dans la solution KOH (0,5 M) sous courant de  $N_2$ . Vitesse de balayage de 10 mV/s et à la température de 25 °C.

**Tableau VI. 1 :** Propriétés électrique et photo-électrochimique de catalyseurs.

Catalyseur	$V_{fb}$ (V/SCE)	$V_{on}$ (V/SCE)	$\Delta E$ (eV)	P (eV/V)	$E_{H_2O/H_2}$ (V)
$Fe_2O_3$	-0,51	-0,72	0,11	4,13/-0,62	-0,1
I/Fe-Cr-O	-0,66	-	0,24	3,90/-0,85	-0,75

Ces photo-courants sont utilisés pour la réaction de réduction de l'eau, comme il sera démontré plus loin (voir partie photo-activité). Lorsque le SC et la contre électrode CE sont mis en contact (dans le noir), un équilibre s'établit avec un transfert de charge à l'interface SC/électrolyte et égalisation des potentiels électrochimiques. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée région de la charge spatiale (RCS), avec l'alignement des niveaux du Fermi  $E_F$  et du potentiel redox de l'électrolyte ( $E_{redox}$ ). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du SC vers le haut avec génération d'un potentiel de jonction  $\Delta V$  responsable de la séparation des paires ( $e^-/h^+$ ). L'énergie  $E_F$  de la contre électrode est situé en dessus du niveau  $H^+/H_2$ , ce qui devrait permettre une évolution spontanée de l'hydrogène sous irradiation dans le système  $Fe_2O_3$ /solution/CE.



**Figure IV. 6 :** Schéma de la cellule PEC après le contact entre SC et CE.

Le potentiel  $\Delta V$  se manifeste sur une longueur ( $W$ ) à partir de la solution (zone de pliage) dans la région (RCS) (Figure IV. 6). La barrière de Mott- Schottky est formée dans la RCS par l’ajustement vers le couple redox dans l’électrolyte. La longueur  $W$  est donnée par :

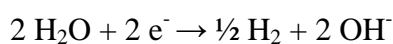
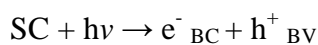
$$W = \left[ \frac{2\varepsilon_0\varepsilon(V - V_{fb})}{eN_D} \right]^{0,5} \tag{IV. 6}$$

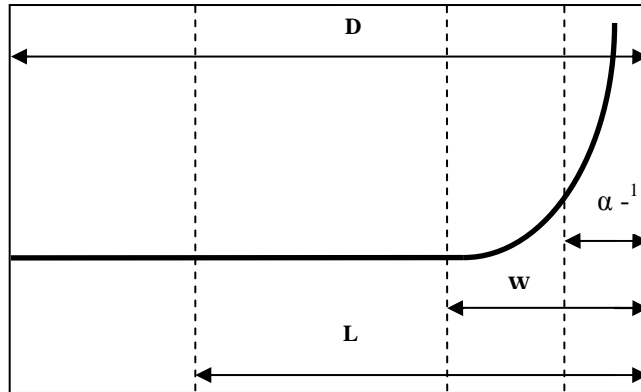
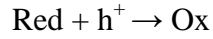
Avec :

$\varepsilon$  : Constante diélectrique de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 50

$\varepsilon_0$  : constant diélectrique du vide ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$ )

L'absorption de la lumière va se produire sur la profondeur de pénétration =  $1/\alpha$  où  $\alpha$  représente le coefficient d’absorption optique qui est en fonction de la longueur d’onde  $\lambda$ . Cette distance doit être petite comparée à  $W$ , pour que toutes les paires ( $e^-/h^+$ ) puissent être séparées sous l’effet du potentiel de jonction  $\Delta V$ .

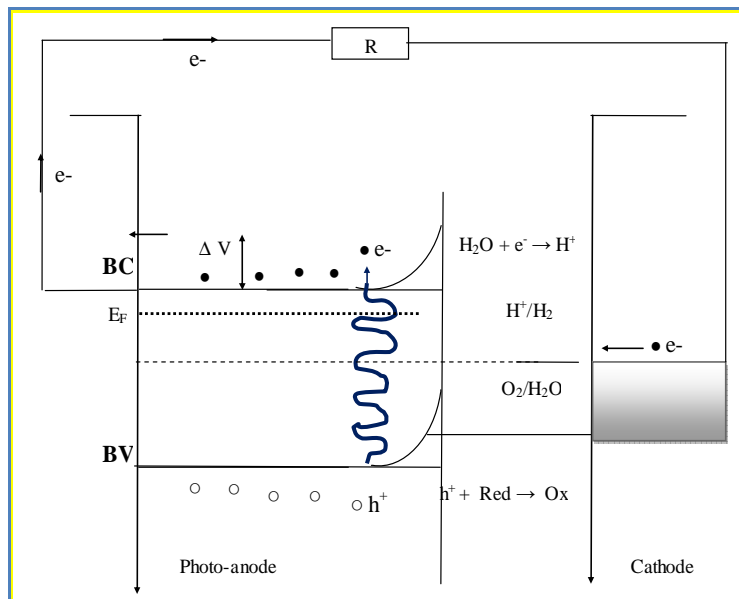




**Figure IV. 7 :** Profondeur de la lumière  $1/\alpha$ , épaisseur de la zone de charge espace  $W$ , longueur de diffusion des porteurs minoritaires  $L$  et  $D$  la taille des grains.

La figure IV. 8 donne les longueurs caractéristiques de la lumière résulte un abaissement du potentiel en surface de la photo-anode et la réduction du potentiel du couple  $H^+/H_2$ . Cependant, ce dernier se situe au-dessus du niveau  $E_F$  de la cathode.

On peut compléter cette étude sans définir la longueur de diffusion des porteurs minoritaires  $L$  (trous).  $L$  est défini comme étant la longueur que doivent parcourir les trous avant de se perdre par recombinaison et elle augmente avec la mobilité des porteurs.



**Figure IV. 8 :** Effet de la lumière sur la structure électronique de la cellule PEC.

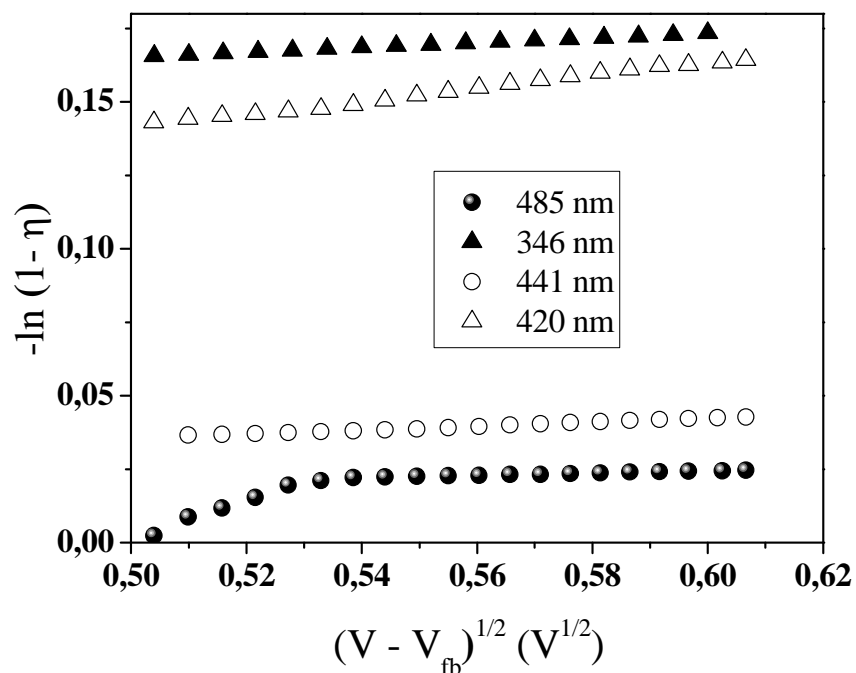
La valeur large de la longueur W (12 nm) pour un pliage de bandes (V-V<sub>fb</sub>= 0,5 V), est due à la faible densité N<sub>D</sub>. Rappelons que le pliage de bande est équivalent à un champ électrique de jonction qui sert à séparer les paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). W peut augmenter par polarisation de l'électrode ou par le couple redox, de sorte que la majeure partie de la lumière est adsorbée dans la région RCS, le capteur de trous SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est en particulièrement souhaitable. La recombinaison des paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) peut être maintenue à un faible niveau avec une faible perte et ceci peut être réalisée seulement si l'épaisseur W est petite comparé à la longueur de diffusion L et à la taille de particule D. De plus, la taille des particules du SC doit être plus grande que la longueur α<sup>-1</sup>. En absence de processus de recombinaison, le rendement quantique (η) est donné par la relation [142] :

$$\eta_{\lambda} = \frac{I_{ph} - I_d}{e\phi_0} = 1 - \frac{\exp(-\alpha W_0)}{1 + \alpha L} \quad (IV. 7)$$

La largeur de pénétration α<sup>-1</sup> doit être également petite par rapport à la longueur L c.-à-d. la distance minimale parcourue par les électrons avant d'être recombinés. La longueur L et le coefficient α sont tous les deux en fonction de λ. Les caractérisations (η<sub>λ</sub> - V) sont donnés pour quatre longueurs d'ondes dans l'intervalle (- 0,2 V < V < + 1,5 V). En combinant les équations (IV. 6) et (IV. 7) :

$$Ln(1 - \eta) = -\alpha \left[ \frac{2\epsilon_0\epsilon}{eN_D} \right]^{0,5} [V - V_{fb}]^{0,5} + Ln(1 + \alpha L) \quad (IV. 8)$$

Les valeurs de α et L (Tableau IV. 2) sont obtenues par l'intersection de la partie droite de - ln(1 - η) en fonction de (V-V<sub>fb</sub>)<sup>1/2</sup> et l'ordonnée à l'origine respectivement (Figure IV. 9). La forme de la courbe et en particulier l'augmentation du courant I<sub>ph</sub> au-dessus (- 0,5 V) peuvent être décrit par le modèle de *Gartner* [143]. Aux potentiels élevés, la courbe est linéaire mais à mesurer que à l'approche du potentiel V<sub>fb</sub>, elle dévie de la linéarité, suggérant la non-applicabilité du modèle au faible pliage de bande en raison du processus de recombinaison.

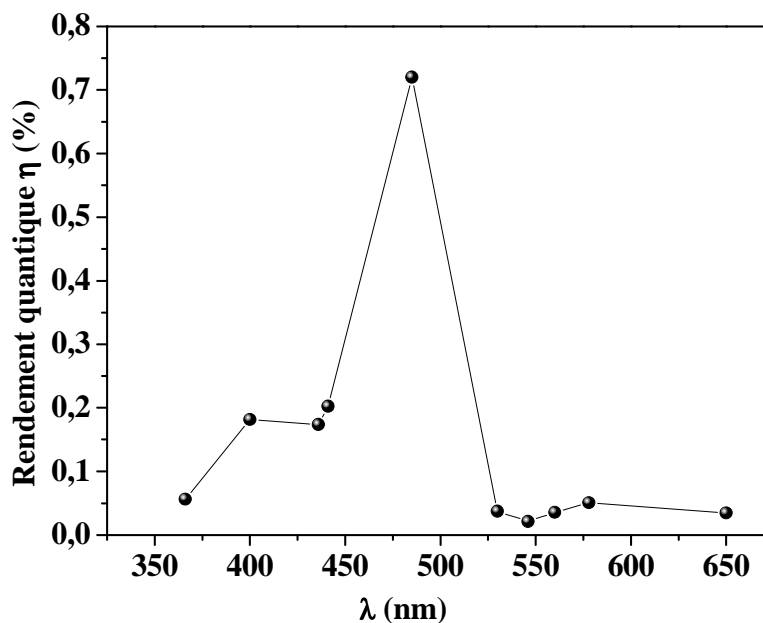


**Figure IV. 9** : - ln(1-η) vs (V-V<sub>fb</sub>)<sup>1/2</sup> pour déterminer les différents paramètres de photo-anode.

La valeur la plus élevée de α est obtenue à λ<sub>max</sub> (485 nm) (Figure IV. 10) conduit à une longueur de pénétration α<sup>-1</sup> (71 nm) supérieure aux longueurs de déplétion W (12 nm) et de diffusion L (2 nm). Cette situation montre que pratiquement toute la lumière incidente (99,75 %) tombe dans le bulk de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et seulement 0,25 % reste dans la dernière couche. La lumière pénètre sur une profondeur de 71 nm, seules les paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) générées dans région RCS (12 nm) seront efficaces pour la photo-activité ce qui représente un pourcentage de 17 %.

**Tableau IV. 2** : Différentes paramètres de conductivité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

λ (nm)	α <sup>-1</sup> (nm <sup>-1</sup> )	L (nm)
346	0,9	0,12
420	4	1,2
441	47	3
485	71	2



**Figure IV. 10 :** Rendement quantique de l'électrode Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polarisé (0,42 V) dans l'électrolyte 0,5 M KOH.

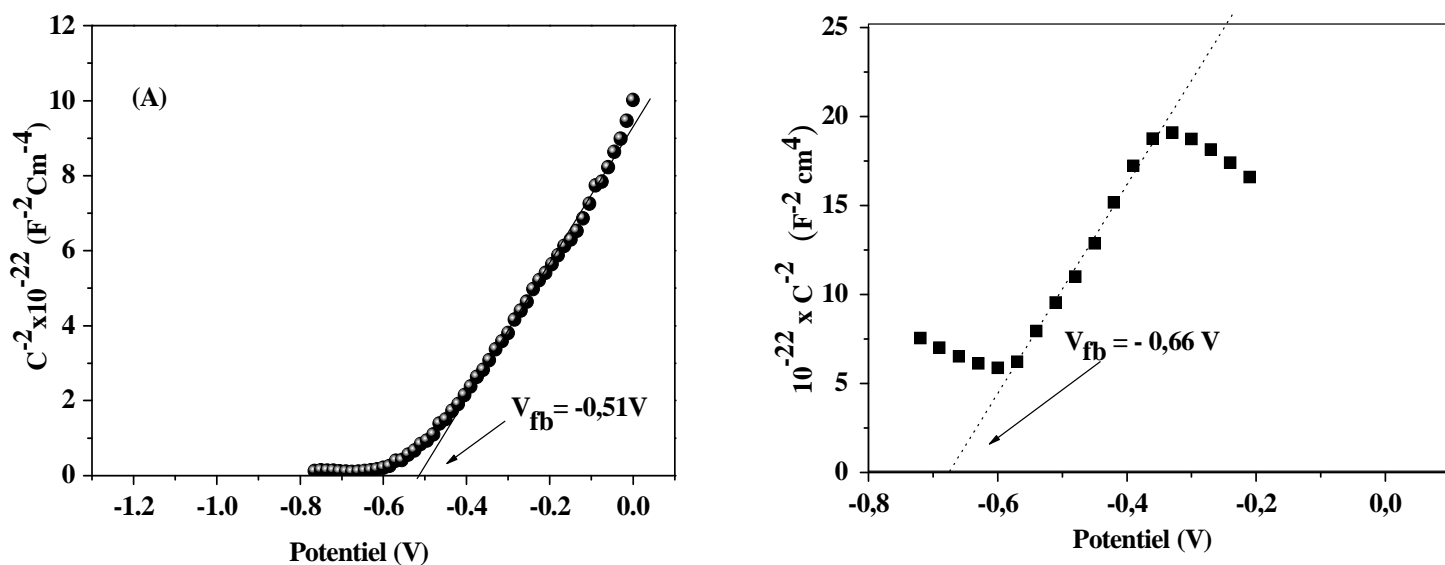
#### IV. 2. Mesure des capacités par la méthode de Mott-Schottky (MS)

Le comportement SC des oxydes formés est lié à la capacité de la RCS, par la relation de Mott-Schottky (MS) [144] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_D} \left( V - V_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \tag{IV. 9}$$

La représentation de (1/C<sup>2</sup>) en fonction du potentiel appliqué révèle l'existence d'une seule région anodique (> - 0,5 V), confirmant le comportement de type *n* (pente positive) où les électrons sont les porteurs majoritaires pour les deux composés (figure IV. 11).

Le potentiel V<sub>fb</sub> (- 0,51 et - 0,66 V) et la densité N<sub>D</sub> (1,91x10<sup>19</sup> et 0,38 x 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>) des systèmes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et I/Fe-Cr-O sont déterminés respectivement à partir de la pente et l'abscisse à l'origine de la courbe. V<sub>fb</sub> est ~ 0,2 V moins négative que celle rapporté par *Aroutiounian et ces coauteurs* [138].

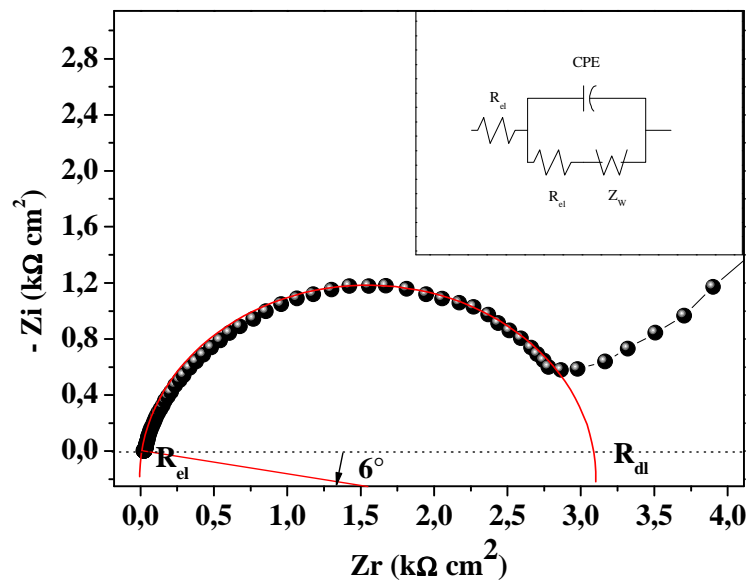


**Figure IV. 11 :** Courbes de MS de l'électrode (A)  $Fe_2O_3$  et (B) I/Fe-Cr-O dans la solution KOH (0,5 M).

### IV. 3. Spectroscopie Impédance Electrochimique (EIS) de l'électrode $Fe_2O_3$

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes PEC déroulant à l'interface SC/électrolyte. La figure IV. 12 représente le diagramme EIS de l'électrode  $n-Fe_2O_3$  en milieu basique (KOH) pour un balayage de fréquence entre 0,1 et  $10^5$  Hz. Les mesures EIS de la jonction ( $Fe_2O_3$ /électrolyte) ont été menées au circuit ouvert OCP (- 0,283 V). La représentation dans le plan de Nyquist montre un demi-cercle avec une légère déplétion suivi par une droite formant un angle de  $6^\circ$  par rapport à l'axe des réels, caractéristique d'une diffusion de type Warburg sur une couche d'épaisseur infinie modélisée par un circuit équivalent (figure IV. 12 Insert). Le comportement est similaire à celui observé par *Aroutiounian et ces co-auteurs* [145, 150].

L'extrapolation de la courbe avec l'axe des abscisses donne la résistance de transfert de charge ( $R_{dl} = 2,89 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) et la résistance de l'électrolyte ( $R_{el} = 24 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ ). Aux basses fréquences, le demi-cercle montre que la résistance de la solution  $R_{el}$  est en série avec l'impédance de Warburg. Une légère déplétion exprimé par une CPE est expliquée par une inhomogénéité de l'électrode à l'origine de la dispersion de la constante de temps du circuit RC.



**Figure IV. 12 :** Impédance électrochimique de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et le circuit équivalent de la cellule PEC.

#### IV.4. Photo-activé

##### IV.4.1. Catalyseurs Fe-O et I/Fe-Cr-O

L'hématite a été toujours réussie dans le test de production de l'hydrogène sous la lumière visible. La photo-décomposition de l'eau, utilisant l'énergie solaire offre un grand potentiel pour l'environnement (absence de  $\text{CO}_2$ ). La production de l'hydrogène est combinée avec l'oxydation de  $\text{SO}_3^{2-}$  dans l'ordre d'évaluer les performances PEC.

La photo-réduction de l'eau en hydrogène de nos systèmes a été réalisée dans le milieu basique KOH (0,1 M) en présence des ions  $\text{SO}_3^{2-}$  comme capteur de trous. Les testes ont été effectuée à une température de 50 °C et sous pression atmosphérique et dans une solution saturée par  $\text{N}_2$  pour éliminer l'oxygène parasitique. D'après les résultats de la figure IV. 13, on constate, que la quantité de  $\text{H}_2$  produite augmente avec le temps d'irradiation et l'ajout du chrome améliore de manière significative la quantité d'hydrogène.

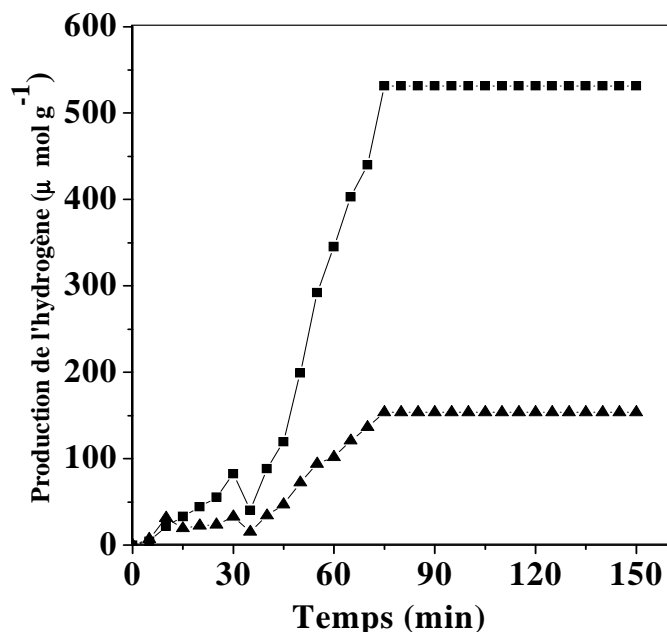


Figure IV. 13 : Quantité d'hydrogène produit de solides : ( $\Delta$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et ( $\square$ ) I/Fe-Cr-O.

#### IV.4.2. Catalyseurs Fe-X-O (X= Mg, Si ou Ti)

La quantité d'hydrogène produite en présence des solides Fe-Mg-O, Fe-Ti-O et Fe-Si-O est représentée dans la figure IV. 14. En général, le corundum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est moins active que les systèmes supportés où la photo-réduction de l'eau est importante. La quantité d'hydrogène produite à saturation est de 2270, 510 et 214  $\mu\text{mol/g}$  en présence des systèmes Fe-Mg-O, Fe-Ti-O et Fe-Si-O respectivement.

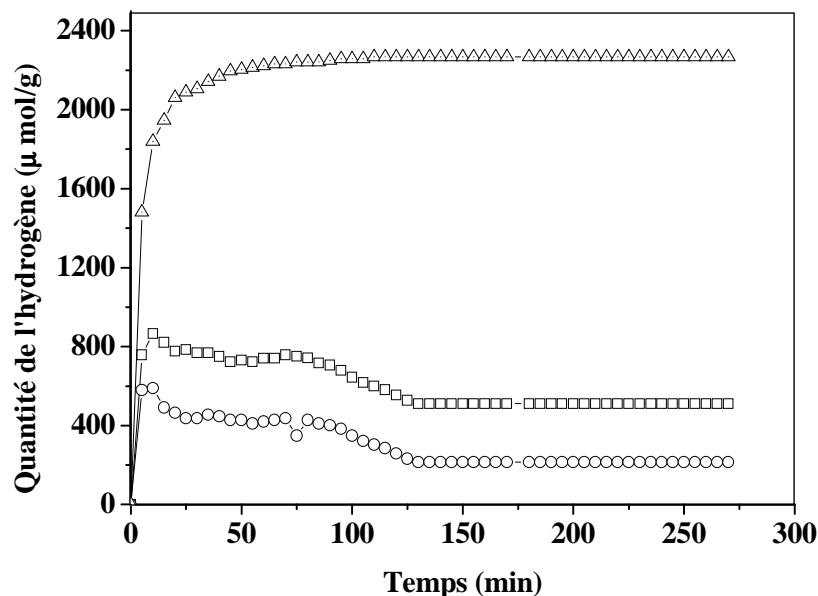


Figure IV. 14: Quantité de  $H_2$  produit: ( $\circ$ ) Fe-Si-O, ( $\square$ ) Fe-Ti-O et ( $\Delta$ ) Fe-Mg-O.

### IV.4.3. Diagramme énergétique du solide $Fe_2O_3$

Pour mieux visualiser le positionnement des bandes énergétiques de  $Fe_2O_3$  et ainsi les niveaux des couples redox à l'interface  $Fe_2O_3$ /électrolyte, nous avons tracé le diagramme énergétique du SC. Le diagramme de bande (figure IV. 15) montre que,  $Fe_2O_3$  est capable de produire de l'hydrogène dans la solution basique sous l'irradiation visible utilisant  $Na_2SO_3$  comme capteur de trous. Le choix de  $SO_3^{2-}$ , avec un potentiel de - 0,21 V, permet une prolongation de la largeur de la zone de charge d'espace (W) par l'augmentation de la bande plate ( $V_{fb}$ ) et par conséquent la diminution de la séparation de paires ( $e^-/h^+$ ). L'oxydation de  $SO_3^{2-}$  en  $S_2O_6^{2-}$  et en  $SO_4^{2-}$  a lieu via la présence des trous dans la BV localisée à 1,35 V, ou le potentiel du couple redox est énergiquement supérieur à la bande BV.  $Fe_2O_3$ -BC est énergiquement plus important que le potentiel de réduction de l'eau (- 0,51 V), déterminé à partir de la courbe  $I(V)$ .



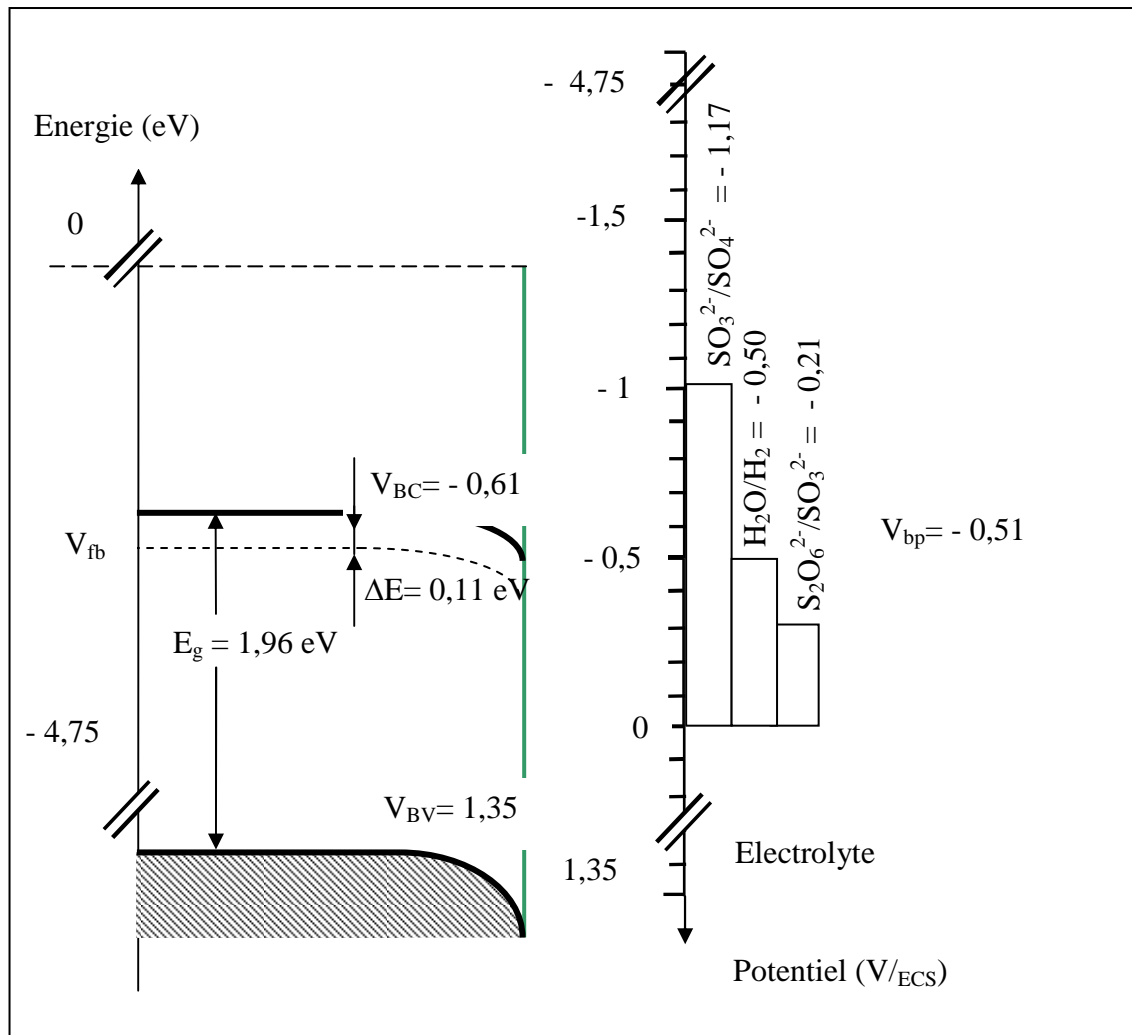


Figure IV. 15 : Diagramme énergétique du semi-conducteur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous notons que BV est localisée au dessus le potentiel du couple SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (- 1,17 V) et en plus, les réactions (IV.11) et (IV.12) se produit succesivement et non pas parralelement. La position P de BV est déterminée à partir de la relation [151]:

$$P = 4,75 + eV_{fb} + \Delta E + eV_H \tag{IV. 14}$$

où

eV<sub>H</sub> représente la correction du double couche, peut être négliger par des matériaux qui ont un caractère de bande cathodique. La valeur de P est de 4,14 eV, la bande BV dans l'échelle électronique (ESC) est située à - 0,61 V au-dessus le niveau H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> (- 0,51 V) lequel permettre une libération thermodynamique de H<sub>2</sub> sous l'irradiation visible. La bande électronique BC est alors positionnée en utilisant la relation suivante : E<sub>BV</sub> = E<sub>BC</sub> - E<sub>g</sub>.

# Conclusions Générales

Le présent travail se rapporte à l'étude de catalyseurs Fe-Cr-X-O, Fe-Cr-O et Fe-Mg-O (X = Si, Ti ou Mg) et leur activité catalytique et photo-catalytique. Les systèmes catalytiques ont été préparés par la méthode d'imprégnation, co-précipitation et la substitution du Fe par Cr. Les solides obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques, l'essentiel de résultats est :

- 1) La surface spécifique dépend de la méthode de préparation et de la composition du solide.
- 2) Les résultats de l'analyse par DRX ont révélé la présence d'oxyde de fer dans sa variété allotropique  $\alpha$  en plus des oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ . Les fortes teneurs en oxyde de fer de solide Fe-Mg-O altèrent la fraction cristalline de MgO avec la possibilité de former la solution solide  $\text{FeMg}_2\text{O}_4$ .
- 3) Les résultats de RTP ont montré que le système Fe-Mg-O, à une meilleure réductibilité comparé aux solides Fe-Ti-O et Fe-Si-O. Le caractère basique de Fe-Mg-O, amphotère de Fe-Ti-O et acide de Fe-Si-O ont été montré par l'étude de la décomposition de l'isopropanol et les mesures calorimétriques.

***Les résultats de la réactivité catalytiques et photo-catalytiques montrent que :***

- a) L'activité catalytique des systèmes catalytiques non promus à l'oxyde de chrome à différentes températures de réaction dépend fortement non seulement des espèces de fer exposées au mélange réactionnel, mais aussi des interactions fer - support.
- b) La présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  renforce la stabilité de la phase active en jugulant son frittage, dans des conditions exigeant un excédent de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel, et en retardant la formation de fer métallique responsable de la méthanation de CO.
- c) La présence de support susceptible d'interagir fortement avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui balise la réductibilité des catalyseurs et augmente donc leur réactivité.

- d)** Les catalyseurs à base de fer exempts d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été étudiés en réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Les propriétés acides et/ou basiques de nos catalyseurs ont été corrélées à la conversion de  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$ . Le caractère basique de  $\text{Fe-Mg-O}$  calciné à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a été montré par l'étude microcalorimétrie et par la décomposition de l'isopropanol.
- e)** Les systèmes  $\text{Fe-O}$ ,  $\text{Fe-Mg-O}$ ,  $\text{Fe-Ti-O}$  et  $\text{Fe-Si-O}$  sont des catalyseurs actifs en réaction de conversion du gaz à l'eau aux hautes températures. Une corrélation directe entre l'activité catalytique et les propriétés acido-basique des systèmes a été prouvée par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS). Cette technique nous a permis d'identifier les intermédiaires de surface de la réaction, le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  montre la présence des bande caractéristique aux espèces formiates, sur le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , seules les bandes caractéristiques des espèces carbonates sont observées. L'empoisonnement du site actif par deshydroxylation et/ou réduction, maintient des carbonates fixés sur les sites actifs donnant une faible activité du système catalytique supporté par  $\text{SiO}_2$ . Le catalyseur basique  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  est 100 fois plus actif que le catalyseur acide  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .
- 4)** La photo-production d'hydrogène est réalisée sur la phase  $\text{Fe-O}$  et  $\text{I/Fe-Cr-O}$  de structure corundon. Les propriétés de transport montrent que l'électrode est un semi-conducteur de type  $n$ , confirmé par les caractérisations  $I(V)$  et Mott-Schottky, la conductivité est activée thermiquement et les électrons sont les porteurs de charges majoritaires. Dans l'électrolyte aqueux, les oxydes  $\text{Fe-O}$ ,  $\text{Fe-Cr-O}$ ,  $\text{Fe-Si-O}$ ,  $\text{Fe-Ti-O}$ ,  $\text{Fe-Mg-O}$  sont stabilisés par capture des trous via les espèces réductrices  $\text{SO}_3^{2-}$  et la photo-activité de la production d'hydrogène de systèmes suit la séquence suivante :  $\text{Fe-Mg-O} \gg \text{Fe-Cr-O}, \text{Fe-Ti-O} > \text{Fe-Si-O} > \text{Fe-O}$ .

# Références Bibliographiques

- [1] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner. *Appl. Catal. A: General* 258 (2004) 271.
- [2] J. L. Rangel Costa, G. S. Marchetti, M. do Carmo Rangel. *Catal. Today* 77 (2002) 205.
- [3] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova. *J. Catal.* 188 (1999) 176.
- [4] A. Basińska, L. Kępiński, F. Domka. *Appl. Catal. A : General* 183 (1999) 143.
- [5] W. Ruettinger, O. Ilinich, R. J. Farrauto. *J. Pow. Sources* 118 (2003) 61.
- [6] G. C. Chinchén, R. H. S. Logan, M. S. Pencer. *Appl. Catal.* 12 (1984) 69.
- [7] T. Salmi, S. Boström, L. E. Lindfors. *J. Catal.* 112 (1988) 345.
- [8] Y. Hu, H. Jin, J. Liu, D. Hao. *Chem. Eng. J.* 78 (2000) 147.
- [9] P. Rotaru, S. I. Blejoiu, M. Stanciu, G. Stoenescu, M. Mateescu, V. Voiculescu. *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 159.
- [10] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Hinich. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 1.
- [11] P. G. Patil. *J. Power Sources* 7 (1992) 171.
- [12] N. Salhi, C. Petit, A. Kiennemann. *Studies Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 1335
- [13] M. Pettre, C. H. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- [14] T. Hayakawa, A. G. Andeson, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira. *Catal. Lett.* 22 (1993) 307.
- [15] F. Fischer, H. Tropsch. *Brennstoff. Chem.* 3 (1928) 39.
- [16] P. County, P. Chaumette, « syngas : a promising feedstock for the near future », *Energy Progress* 27 (1987).
- [17] R. Bouarab, S. Menad, D. Halliche, O. Cherifi, M. M. Bettahar. *Studies Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 717
- [18] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar. *Catal. Today* 29 (1996) 373
- [19] C. D. Blasi, G. Signorelli, G. Portoricco, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2571.
- [20] A. M. Dunker, S. Kumar, P. A. Mulawa. *Intern. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [21] Y. C. Lo, S. D. Chen, C. Y. Chen, T. Huang, C. Y. Lin, J. S. Changa. *Intern. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5224
- [22] M. J. Barbosa, J. M. S. Rocha, J. Tramper, R. H. Wijffels. *J. Biotechnology* 85 (2001) 25.
- [23] G. H. Lin, D. E. Carlson. *Intern. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 807
- [24] S. Mathew. *IEEE Power Electronics Society Newsletter* 3 (2006) 15

- [25] R. J. Farrauto. Appl. Catal. B: Environ. 56 (2005) 3.
- [26] M.V. Twigg, J. Lloyd, D. E. Riedler Catalysis Handbook, Wolf Publishing, London. 1989.
- [27] D. S. Newsome, Catal. Rev. Sci. Eng. 21 (1980) 275.
- [28] **A. Boudjema**, K. Bachari, O. Cherifi, R. Bouarab. J. Soc. Alger. Chim. 18 (2008) 185
- [29] L. Lloyd, D. E. Riedler, M. V. Twigg, in: M. V. Twigg (Ed.), Catalysis Handbook, Wolfe Scientific Books, London 1996. p.339.
- [30] M. M. Mohamed, T. M. Salama, M. Ichikawa. J. Colloid Intern. Sci. 224 (2000) 366.
- [31] I. B. Whittington, J. C. Jiang, L. D. Trimm. Catal. Today 26 (1995) 41.
- [32] BASF, German Offen 254 (1911) 572.
- [33] **A. Boudjema**, **thèse de Magister, USTHB 2006.**
- [34] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov. Appl. Catal. A 202 (2000) 91.
- [35] Z. J. Koczuk, Z. Kowalczyk. Polish. J. Chem. 76 (2002) 1513.
- [36] D. G. Rethwisch, J. Phillips, Y. Chen, T. F. Hayden, J. A. Dumesic. J. Catal. 91(1985) 167.
- [37] J. C. Gonzalez, M. G. Gonzalez, M. A. Laborde, N. Moreno. Appl. Catal. 20 (1986) 3.
- [38] E. B. Quadro, M. L. R. M. Dias, A. A. M. Amorim, M. C. Rangel. J. Braz. Chem. Soc. 10 (1999) 51.
- [39] H. Tpropse, M. Boudart. J. Catal. 31 (1973) 346
- [40] C. T. Campbell, D. A. Wing, D. P. Woodruff. Chem. Phys. solid surf. 6 (1993) 287.
- [41] J. M. Tavares de Souza, M. do Carmo Rangel. React. Kinet. Catal. Lett. 83 (2004) 93.
- [42] Y. Lei, N. W. Cant, D. L. Trimm. Catal. Lett. 103 (2005) 113
- [43] Y. Lei, N. W. Cant, D. L. Trimm. Chem. Eng. J. 114 (2005) 81
- [44] A. O. de Souza, M. do Carmo Rangel. React. Kinet. Catal. Lett. 79 (2003) 175.
- [45] G. C. Araujo, M. C. Rangel. Catal. Today 62 (2000) 201.
- [46] V. Idakiev, D. Mihajlova, B. Kunev, A. Andreev. React. Kinet. Catal. Lett. 35 (1987) 119.
- [47] P. Kappen, J. D. Grunwaldt, B. S. Clausen. J. Catal. 198 (2001) 56.
- [48] C. R. F. Lund, A. Dumesic. J. Catal. 76 (1982) 93.
- [49] C. Rhodes, B. P. Willaims, F. King, G. Hutchings. Catal. Comm. 3 (2002) 381.
- [50] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. Appl. Catal. B Environ. 27 (2000) 179.
- [51] J. Tasagaroyannis, K. J. Haralambous, Z. Loizos, G. Petroutros, N. Spyrellis. Mat. Lett. 28 (1996) 393.

- [52] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz. Intern. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 4475.
- [53] D. Jung, O. S. Joo, S. H. Cho, S. H. Han. Appl. Catal. A 240 (2003) 235.
- [54] K. G. Azzam, I. V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts. J. Catal. 251 (2007) 153.
- [55] P. Mars, J.F. Scholten, P. Zwietering Adv. Catal. 14 (1963) 35.
- [56] E. S. Bickford, S. Velu, C. Song. Catal. Today, sous press.
- [57] B. I. Whittington, C. J. Jiang, D. L. Trimin. Catal. Today 26 (1995) 41.
- [58] X. Wang, R. J. Gorte, J. P. Wagner. J. Catal. 212 (2002) 225
- [59] S. S. Hla, D. Park, G. J. Duffy, J. H. Edwards, D. G. Roberts, A. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, T. Nguyen. Chem. Eng. J. 148 (2009) 148.
- [60] B. Aeijselts Averink Silberova, G. Mul, M. Makkee, J. A. Moulijn. J. Catal. 243 (2006) 171.
- [61] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, Patricia M. Patterson, Burtron H. Davis. Appl. Catal. A: General 303 (2006) 35
- [62] E. F. Armstrong, T. P. Hildtch. Proc. Roy. Soc. A. 97 (1920) 265.
- [63] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward. Catal. Today 23 (1995) 43.
- [64] G. K. Borekov. Kinet. Catal. 11 (1970) 374
- [65] C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. K. Nørskov, C. T. Campbell. J. Catal. 134 (1992) 445.
- [66] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides. J. Catal. 225 (2004) 327
- [67] M. Tinkle, J. A. Dumesic. J. Catal., 103 (1987) 65.
- [68] J. Barbier, D. Duprez, Appl. Catal. G: Environmental 4, (1994) 105
- [69] A. Waqar, H. Akahter. Chinese Phys. Lett. 23 (2006) 2602
- [70] R. L. Keiski, T. Salmi, P. Niemisto, J. Ainassaari, V. J. Pohjola . Appl. Catal. A Gen. 137 (1996) 349
- [71] A. Ishikawa, T. Takata, T. Matsumura, J. Kondo, N. M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 2637.
- [72] I. Sakata, T. Kawai. Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 341.
- [73] X. Qi, M. Flytzami-Stephanopoulos. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 3055
- [74] M. A. Henderson. Surf. Sci. Rep. 46 (2002) 1.
- [75] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev. J. Catal., 158 (1996) 354.
- [76] A. Fujishima, K. Honda. Nature 238 (1972) 37.
- [77] S. H. Liu, H. Paul Wang. Intern. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 859
- [78] A. Tomasevic, E. Kiss, S. Petrovic, D. Mijin. Desalination 262 (2010) 228
- [79] A. K. Jana, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 132 (2000) 1.

- [80] M. A. Khan, M. S. Akhtar, S. I. Woo, O. B. Yang. *Catal. Commun.* 10 (2008) 1.
- [81] A. Sathish, R. P. Viswanath. *Catal. Today* 129 (2007) 421.
- [82] K. Zhang, D. W. Jing, C. J. Xing, L. J. Guo. *Intern. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4635.
- [83] X. Zong, H. J. Yan, G. P. Wu, G. J. Ma, F. Y. Wen, L. Wang, C. Li. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7176
- [84] S. Y. Ryu, W. Balcerski, T. K. Lee, M. R. Hoffmann. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18195
- [85] B. Cole, B. Marsen, E. Miller, Y. Yan, B. To, K. Jones, M. Al-Jassin. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 5213.
- [86] G. Hyett, M. A. Green, I. P. Parkin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 203 (2009) 199
- [87] G. Wu, A. Chen. *J. Photochem. Photoiol. A: Chem.* 195 (2008) 47.
- [88] P. S. Lunawat, S. Senapati, R. Kumar, N. M. Gupta. *Inern. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2784
- [89] N. L. Wu, M. S. Lee. *Intern. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1601.
- [90] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan. *Water Research* 38 (2004) 3001.
- [91] M. Anpo, M. Takeuchi. *J. Catal.* 216 (2003) 505.
- [92] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177.
- [93] H. Metteo, J. Otwsos, M. Calvin. *Solar Energy Mater.* 4 (1981) 443
- [94] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hammett, P. Trevellick. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 79 (1983) 2027
- [95] P. Marchant, R. Collins, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold. *J. Solid State Chem.* 27 (1979) 307
- [96] H. L. Sanchez, H. Steinfink, H. S. Whit. *Ibid.* 41 (1979) 1831
- [97] A. F. Sarmells, P. Ang. *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 183
- [98] M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas, M. Anpo. *Catal. Today* 120 (2007) 133.
- [99] Y. A. Shaban, S. U. M. Khan. *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1025.
- [100] X. M. Song, J. M. Wu, M. Yan. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4341.
- [101] N. Matsunami, M. Uebayashi, K. Hirooka, T. Shimura, M. Tazawa, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 267 (2009) 1654.

- [102] Y. Li, G. Lu, S. Li. *Chemosphere* 52 (2003) 843.
- [103] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy. *Renew. Sustainable Energy Review* 11 (2007) 401.
- [104] K. Sayama, H. Arakawa. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2 (1992) 150.
- [105] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari. *Intern. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4274.
- [106] S. Boumaza, **A. Boudjema**, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari. *Appl. Energy* 87 (2010) 2230
- [107] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari. *Catal. Today* 122 (2007) 62
- [108] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 186 (2007) 242
- [109] J. Yin, Z. Zou, J. Ye. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 8888
- [110] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa. *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 65
- [111] C. He, M. Gu. *Scr. Mater.* (2006) 1221
- [112] X. Lin, F. Huang, W. Wang. J. Shi, *Scr. Mater.* 56 (2007) 189
- [113] L. Ge, M. Xu, H. Fang. *Mater. Lett.* 61 (2007) 63
- [114] H. Zhang, X. Wu, Y. Wang, X. Chen, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou. *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 280
- [115] H. Gerischer. *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 263.
- [116] B. D. Williams. *Renewable Energy* 10 (1997) 471
- [117] C. G. Lee, K. S. Ahn, H. C. Lim, J. M. Oh. *J. Power Sources* 125 (2004) 166.
- [118] C. Guizared, A. Julbe, *Mambrane Sci. Techn.* 6 (2000) 435.
- [119] M. A'hman. *Energy* 26 (2001) 973.
- [120] K. Sasaki, M. Yokota, H. Nagayoshi, K. Kamisako. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 47 (1997) 259
- [121] **A. Boudjema**, A. Auroux, R. Bouarab. *J. Soc. Alger. Chim.*, 16 (2006) 139.
- [122] R. Bouarab, **A. Boudjema**, M. Trari, S. Bennici, A. Auroux. *C. R. Chimie*, 12 (2009) 527.
- [123] M. L. Kundu, A. C. Sengupta, G. C. Maiti, B. Sen, S. K. Ghosh, V. I. Kuznetsov, G. N. Kustova, E. N. Yurchenko. *J. Catal.* 112 (1988) 375.
- [124] E. Brazil Quadro, M. de Lourdes Ribeiro Dias, A.M. Mendonça Amorium, M. do Carmo Rangel. *J. Braz. Chem. Soc.* 10 (1999) 51.
- [125] A. Andreev, V. Idaliev, D. Mihajlova, D. Shopov. *Appl. Catal.* 22 (1986) 385.

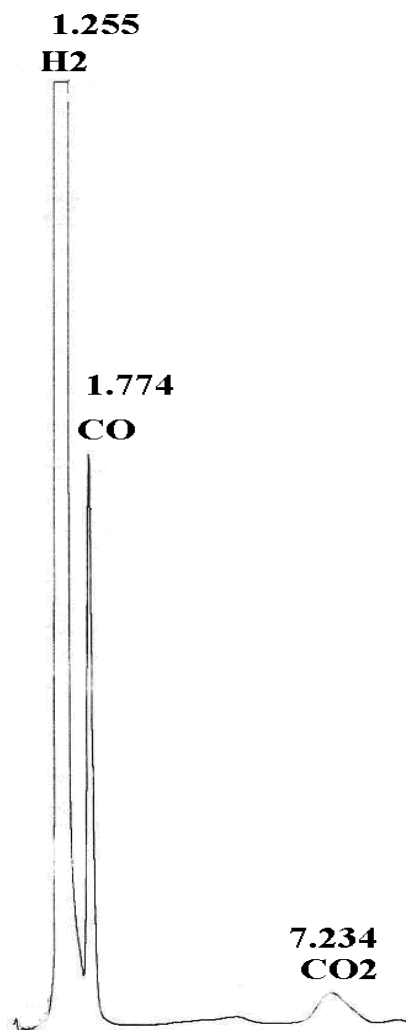
- [126] A. Boudjemaa, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari. *Appl. Energy* 86 (2009) 1080.
- [127] S. Boumaza, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, *Intern. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4963
- [128] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin. *Appl. Catal. A : General* 259 (2004) 121.
- [129] D.G. Rethwisch and J.A. Dumesic, *Appl. Catal.*, 21 (1986) 97
- [130] E. Chenu, G. Jacobs, A. C. Crawford, R. A. Keogh, P. M. Patterson, D. E. Sparks, B. H. Davis. *Appl. Catal. B : Environ.* 59 (2005) 45.
- [131] T. Tabakova, F. Buccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva. *Appl. Catal. A: General* 252 (2003) 385.
- [132] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi. *Surface Science* 377 (2003) 532.
- [133] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli. *Surface Science* 513 (2002) 502.
- [134] T. Venkov, K. Fajerweg, L. Delannoy, H. Klimev, K. Hadjiivanov, C. Louis. *Appl. Catal. A: General* 301 (2006) 106.
- [135] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrill. *Appl. Catal. A: General* 259 (2004) 163.
- [136] A. Erdöhelyi, K. Fodor, G. Suru. *Appl. Catal. A: General* 139 (1996) 131
- [137] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid, P. J. Martin. *Thin Solid Films* 516 (2008) 1716
- [138] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, H. R. Hovhannisyan, H. Wang, J. A. Turner. *Solar Energy* 81 (2007) 1369
- [139] Y. J. Shin, J. P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 25.
- [140] A. J. Bosman, H. J. Van Daal. *J. Adv. Phys.* 125 (1970) 228
- [141] Z. Jiang, S. Huang, B. Qian. *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2465.
- [142] M. Sharon, B. M. Prasad. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84 (1983) 57.
- [143] S. J. Xia, W. F. Zhou. *Electrochim. Acta* 40 (1995) 175.
- [144] L. G. Arriaga, A. M. Fernandez. *Intern. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 27.
- [145] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, G. M. Stepanyan, J. A. Turner. *Russian J. Electrochem.* 38 (2002) 428.
- [146] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, G. M. Stepanyan, J. A. Turner, O. Khaseliv. *Intern. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 33.
- [147] M. A. Butler, D. S. Ginley. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 228.

Annexes

### 1. Etalonnages chromatographiques

Les produits de la réaction sont analysés en isotherme par TCD. La séparation des produits est effectuée sur une colonne en acier inoxydable de deux mètres de longueur, contenant du carbo-sieve, (granulométrie 100 - 120 mesh) dans les conditions :

Dans ces conditions d'analyse, nous donnons un exemple de chromatogramme (figure 1) obtenu en injectant un mélange gazeux de composition connu (Tableau 1).



**Figure 1 : Chromatogramme du mélange étalon.**

**Tableau 1** : Composition du mélange étalon, temps de rétention et facteur de réponse.

Mélange étalon	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Composition (%)	15,400	5,980	78,670
Temps de rétention	1,735	7,226	1,214
Facteur de réponse	1,730	2,430	0,200

## 2. Analyse quantitative

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse de l'injection directe des produits purs. Le facteur de réponse  $K_{fi}$  est par définition la réponse d'un chromatographe *vis-à-vis* d'un composé « i ». Nous le calculons par la relation :

$$K_{fi} = X_i / S_i \cdot 10^4$$

Où :

$X_i$  : pourcentage molaire du composé « i » dans le mélange étalon ;

$S_i$  : la surface du pic du composé « i » donnée par l'intégration ;

Le facteur de réponse de chaque gaz contenu dans le mélange CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> étalon est donné dans le tableau 1.

## 3. Rapport molaire H<sub>2</sub>O/CO

Le mélange réactionnel H<sub>2</sub>O/CO/Ar est constitué de x % en CO et une pression de vapeur saturante  $P_{H_2O}$ . En fixant la température du bain thermostaté, nous déduisons la pression partielle de l'eau à partir du tableau 2.

**Tableau II. 2 :** Pression partielle de l'eau à différentes températures.

<b>T (°C)</b>	<b>P<sub>H2O</sub> (mmHg)</b>
10	92,09
20	17,53
30	31,82
35	42,17
40	55,31
45	71,88
50	92,51
60	149,39
65	187,54
70	233,70
71	243,90
72	254,60
73	365,70
74	277,20
75	289,10
80	355,10

Exemple de calcul pour un rapport H<sub>2</sub>O/CO = 4,4 en fixant la température du bain thermostaté à 70 °C.

$$P_{H_2O} = 233,70 \text{ mmHg}$$

Comme:

$$P_T = P_{H_2O} + P_{CO/Ar}$$

$$P_{CO/Ar} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{CO/Ar} = 760 - 233,70$$

$$= 526,30 \text{ mmHg}$$

Le mélange contient 10 % CO

$$P_{CO} = 52,63 \text{ mmHg}$$

Pour le gaz, le rapport molaire est égal au rapport des pressions partielles.

Où :

$$n_{H_2O}/n_{CO} = P_{H_2O}/P_{CO} = 233,70/52,63 = 4,43$$

$$H_2O/CO = 4,4$$

#### 4. Méthode de calcul

##### 4. 1. Activité catalytique

L'activité catalytique est exprimée par la conversion de CO et :

$$X_{CO} = (d^e \cdot X^e_{CO} - d^s \cdot X^s_{CO}) / d^e \cdot X^e_{CO}$$

Avec :

$d^e$  et  $d^s$  sont respectivement les débits à l'entrée et à la sortie du réacteur (exprimés en mL/min), et  $X_i$  est la composition centésimale du réactif « i »

##### 4. 2. Nombre de moles de H<sub>2</sub> formé

La productivité en hydrogène est donnée par la relation suivante :

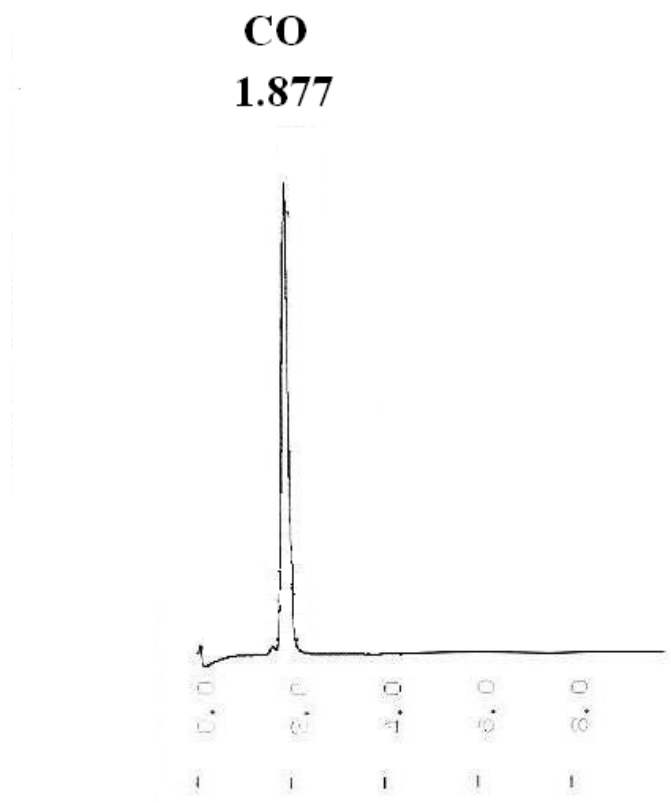
$$n_{H_2} (\mu \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = X^s_{H_2} \cdot d^s / 22,4 \cdot m$$

Avec :

$X^s_{H_2}$  : composition de l'hydrogène.

M : masse de l'échantillon (250 mg)

Avant chaque test catalytique, des tests à blanc ont été réalisés, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. A titre de comparaisons, trois exemples de chromatogrammes sont donnés dans les figures 2, 3 et 4.



**Figure 2 : Un exemple de chromatogramme du test à blanc (sans catalyseur). 10 % CO/Ar, 33 ml/min, 450 °C.**

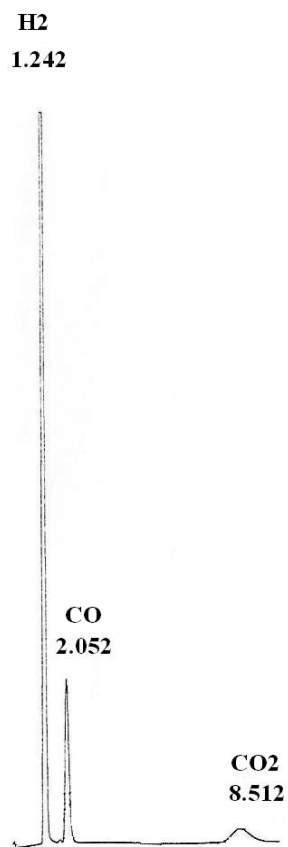


Figure 3: Exemple de chromatogramme du catalyseur Fe-Ti-O à 450 °C, 10 % CO/Ar, 33 ml/min. Prétraité sous 48 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 30 ml/min, 450 °C, 1 h.

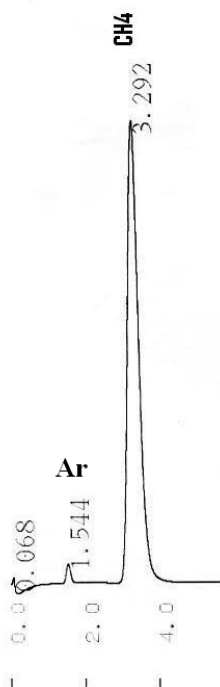
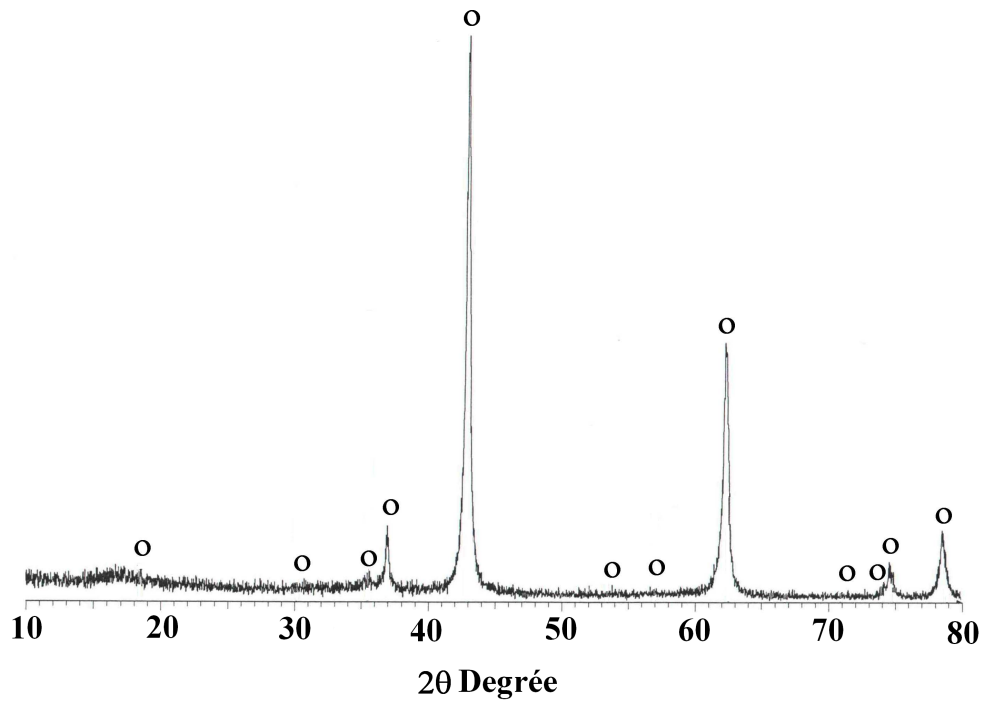
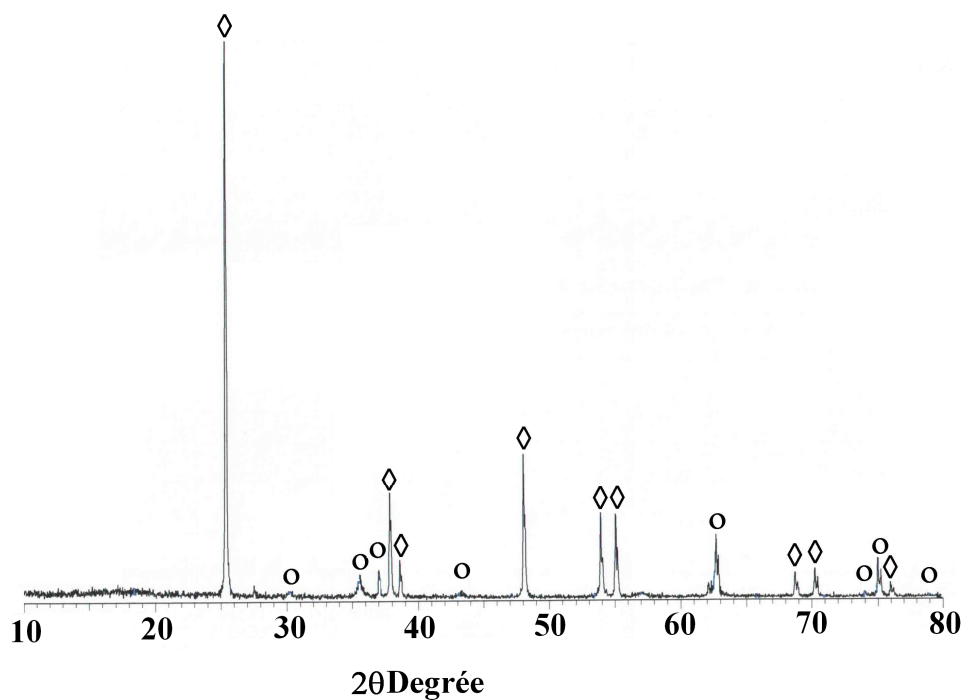


Figure 4: Chromatogramme de CH<sub>4</sub>.

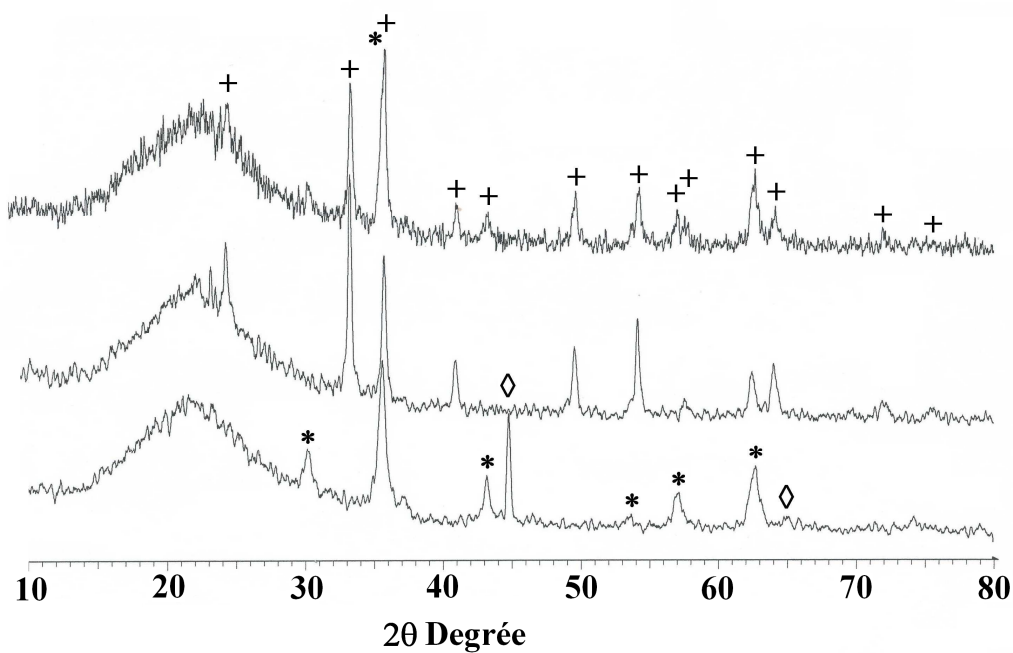
**Diffractogrammes des rayons X après test catalytique**



**Figure 5 :** Diffractogramme du catalyseur Fe-Mg-O après test catalytique.



**Figure 6 :** Diffractogramme du catalyseur Fe-Ti-O après test catalytique. (◇)  $\text{TiO}_2$  et (○)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure 7:** Diffractogramme du catalyseur Fe-Si-O après test catalytique ; (a) après réduction, (b) après calcination et (c) après test catalytique avec (◇) Fe, (\*)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et (+)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .