



HAL
open science

Elaboration, étude des propriétés catalytiques et de conduction de tungstates (Sr,Ce)W04 : application à la conversion du méthane

Rafael Hernandez Damascena dos Passos

► **To cite this version:**

Rafael Hernandez Damascena dos Passos. Elaboration, étude des propriétés catalytiques et de conduction de tungstates (Sr,Ce)W04 : application à la conversion du méthane. Autre. Université de Toulon; Universidade federal do Rio Grande do Norte (Natal, Brésil), 2018. Français. NNT : 2018TOUL0020 . tel-04399707

HAL Id: tel-04399707

<https://theses.hal.science/tel-04399707>

Submitted on 17 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE ED548
IM2NP UMR CNRS 7334

THÈSE présentée par :
Rafael Hernandez DAMASCENA DOS PASSOS
soutenue le 6 décembre 2018

pour obtenir le grade de Docteur en chimie
Spécialité: Sciences des Matériaux

**Elaboration, étude des propriétés catalytiques et
de conduction de tungstates (Sr,Ce)WO₄:
Application à la conversion du méthane**

THÈSE dirigée par :

Pr LEROUX Christine

Université de Toulon

Pr PEREIRA DE SOUZA Carlson

Université Fédérale Rio Grande do Norte

Dr HDR ARAB Madjid

Co encadrant, Université de Toulon

JURY :

Pr LONGO Elson

Rapporteur, Université Féd. São Carlos

Dr HDR FERRASSE Jean Henry

Rapporteur, Aix Marseille Université

Dr COULET MarieVanessa

Membre du jury, CNRS

**Pr MORAES DE ABREU Cesar
Augusto**

Membre du jury, Université Féd. do Permambuco

**Pr CASTELLÃ PERGHER Sibebe
Berenice**

Membre du jury, U. Féd. Rio Grande do Norte

Dr HDR ARAB Madjid

Co encadrant, Université de Toulon

Pr LEROUX Christine

Directrice de thèse, Université de Toulon

Pr PEREIRA DE SOUZA Carlson

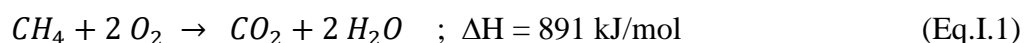
Directeur de thèse, Université Féd. Rio Grande do Norte

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
ELABORATION ET CARACTERISATION DE TUNGSTATES DE CERIUM ET STRONTIUM.....	7
1.1. Protocole de synthèse	9
1.1.1. Synthèse des tungstates binaires.....	9
1.1.2. Synthèse du tungstate ternaire.....	10
1.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)	12
1.2.1. Appareillage	12
1.2.2. Analyses thermiques des tungstates binaires et ternaires	12
1.2.3. Traitements thermiques des gels de tungstates binaires et ternaires	15
1.3. Caractérisation structurale des poudres de tungstates binaires	17
1.4. Caractérisation de la poudre de tungstate ternaire.....	23
1.5. Détermination de la structure du tungstate ternaire.....	27
1.5.1. Diffraction électronique	28
1.5.2. Microscopie électronique à haute résolution	30
1.6. Morphologie des grains de poudre de tungstates	34
PROPRIETES CATALYTIQUES ET PROPRIETES DE CONDUCTION	39
2.1. Propriétés catalytiques des tungstates de strontium et cerium	41
2.1.1. Appareillage et principe de la mesure.....	40
2.1.2. Résultats et discussion : catalyse de l'oxydation du méthane	42
2.2. Propriétés électriques des tungstates de strontium et cérium	49
2.2.1. Principe de la mesure et appareillage.....	49
2.2.2. Résultats et discussion.....	52
2.3. Montage d'un réacteur membranaire	57
CONCLUSION	63
REFERENCES	64

INTRODUCTION

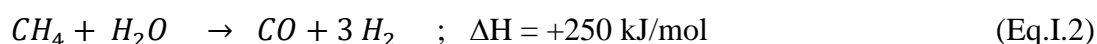
Le méthane est le principal constituant du gaz naturel et du biogaz résultant de la fermentation de la matière organique. Parmi les combustions simples d'hydrocarbures permettant la production d'énergie, l'oxydation totale du méthane est la moins polluante (pas d'autres produits que le dioxyde de carbone et l'eau), et contribue moins à l'effet de serre que la combustion de pétrole ou de charbon (Wolfbeisser *et al.*, 2016).



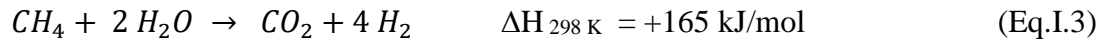
Un autre avantage réside dans la moindre cokéfaction produite par la combustion du méthane par rapport à celle d'autres hydrocarbures (Menon 1990). Outre son utilisation comme source d'énergie par combustion directe, le méthane est aussi la source principale de « syngas », ou gaz de synthèse, un mélange de H₂ et de CO, et donc une source d'hydrogène, que l'on considère comme le carburant propre du futur. Bien que l'hydrogène puisse être produit par décomposition catalytique thermique du méthane sans sous-produits CO_x (Abbas *et al* 2010, Amin *et al* 2011), les procédés industriels de production d'hydrogène génèrent du gaz de synthèse (Horn *et al* 2015, Colussi *et al* 2009). L'amélioration des processus conduisant au gaz de synthèse (meilleure performance, moindre coût) constitue à la fois un enjeu économique majeur et une préoccupation environnementale (Dincer *et al* 2015).

La production industrielle de gaz de synthèse se fait actuellement par plusieurs voies :

- Le reformage à la vapeur du méthane (SMR, Steam Methane Reforming), suivi de la conversion de gaz à l'eau (WGS, Water Gas Shift) est la voie la plus ancienne pour convertir le CH₄ en H₂, et a été largement développée dans la littérature (Angeli *et al* 2014, Le Valley *et al* 2014). La réaction SMR présente l'inconvénient d'être endothermique et donc très consommatrice d'énergie, au point qu'il faut brûler 1/3 du méthane pour faire réagir les autres 2/3, mais c'est une réaction qui produit 3 mûles d'hydrogène pour 1 mûle de méthane.



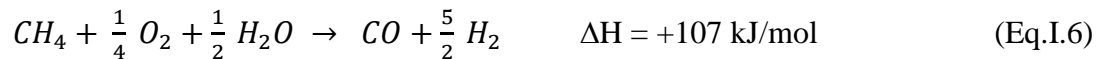
Un autre inconvénient est que la réaction de méthanation inverse se produit spontanément au cours de la réaction SMR, ce qui entraîne une production excessive du CO₂ (Froment 2000).



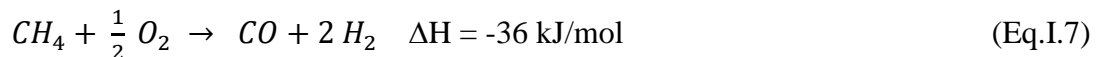
D'autre part, il peut y avoir un phénomène de formation de carbone par décomposition directe du méthane ou du CO, qui a pour conséquence une rapide désactivation du catalyseur.



- Le reformage auto-therme (ATR Auto Thermal Reforming) est un procédé qui combine à la fois la vapo-reformage et l'oxydation partielle non catalytique pour créer un processus plus efficace. La chaleur de la réaction exothermique d'oxydation partielle est utilisée dans la réaction de vapo-reformage pour la génération de gaz de synthèse et/ou d'hydrogène. Ce procédé a été développé dans les années 1950 par Haldor Topsoe comme un processus autonome pour la transformation des hydrocarbures en gaz de synthèse/hydrogène dans un réacteur unique.



- L'oxydation catalytique partielle du méthane (POM Partial Oxidation of Methane) est une autre voie de production d'hydrogène, qui a l'avantage d'être une réaction exothermique, mais produit moins d'hydrogène pour une môle de méthane que le vapo-reformage,



Cette réaction d'oxydation partielle consomme non seulement moins d'énergie mais produit également de l'hydrogène pur avec très peu de résidus. Il s'agit aussi d'une réaction plus rapide que la réaction SMR. L'oxydation partielle du méthane peut se produire spontanément à très haute température (>1000°C), mais l'utilisation de catalyseurs permet de diminuer significativement la température de réaction. (Sendogan *et al* 2018, Enger *et al* 2008). Le méthane et l'oxygène (ou l'air) sont pré-mélangés dans un rapport proche de 2:1 et convertis dans un réacteur à lit catalytique en un mélange de H₂ et de CO, (Eq.I.7), H₂O, C, CO₂ étant des produits secondaires indésirables provenant des autres réactions (Eq.I.1,3,4,5). Les conditions de réalisation de l'oxydation partielle du méthane peuvent se révéler dangereuses (mélanges gazeux inflammables) et la réaction d'oxydation totale, si elle se produit de façon concomitante à l'oxydation partielle, peut créer des points chauds (Goodman *et al* 2018). Ainsi,

même si cette méthode de production de l'hydrogène demande des infrastructures moins importantes et coûteuses que le vapo-reformage, son application industrielle reste problématique. La recherche de catalyseurs sélectifs (favorisant l'oxydation partielle) et ce à basse température est donc d'actualité.

A l'heure actuelle, les matériaux utilisés pour catalyser l'oxydation partielle du méthane sont principalement des métaux comme Ni, Co, Ru, Pd, Pt, Ir, Rh, sur un support d'oxyde (Sendogan *et al* 2018). Les supports oxydes, qui constituent un réservoir d'oxygène, sont essentiellement CeO₂, ZrO₂, MgO ou Al₂O₃. Les températures de fonctionnement sont alors entre 700° et 850°C. Un inconvénient des catalyseurs à base de métaux est leur désactivation rapide par dépôt de carbone. La capacité de certains oxydes, essentiellement des pérovskites, de catalyser la POM sans désactivation a été démontrée, mais les températures de fonctionnement sont généralement plus élevées que dans le cas des métaux (autour de 900°C).

L'oxydation partielle du méthane par un catalyseur en Ni supporté sur CeO₂, La₂O₃ et sur un mélange CeO₂-La₂O₃ a été étudiée récemment (Pantaleo G *et al.* 2015) Les supports catalytiques / Ni ont été préparés par co-précipitation et imprégnation humide. Il a été observé qu'un dépôt de carbone (désactivation du catalyseur) ne se formait que sur les catalyseurs à oxyde simple supportés, Ni/CeO₂ et Ni/La₂O₃. En présence de supports mixtes tels que CeO₂-La₂O₃, le carbone ne se formait pas. Cela a été relié à la formation de plusieurs oxydes de nickel-lanthane avec différents états d'oxydation du Ni. Il a également été mentionné que les défauts structuraux du catalyseur jouent un rôle important dans l'oxydation partielle du méthane (Pal *et al.* 2015). Lorsque la teneur en Ni est basse ($\leq 2.5\%$) dans CeO₂, les défauts sont principalement des défauts de substitution. En ce qui concerne les catalyseurs supportés par Ni, il est possible d'accroître les défauts de surface et de structure (interstitiels) par la formation de surstructure Ni-O-Ce qui entraîne une exposition d'atomes d'oxygène de faible coordinence. Ces oxygènes interagissent alors fortement avec les liaisons C-H du méthane, ce qui facilite la distorsion de ces dernières. Dans les catalyseurs supportés, Co/ZrO₂ est aussi un excellent catalyseur à faible coût, avec à la fois une conversion élevée et une sélectivité en H₂ élevée (Choi *et al.* 2009).

D'autres catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pt : Pd et Pd) sur support monolithe ont été étudiés pour la catalyse de l'oxydation partielle du méthane. (Abbasi R *et al.* 2015). Dans cette étude, le catalyseur le plus actif était le Palladium supporté, suivi par ordre décroissant d'activité de Pt: Pd, puis du Platine. L'effet de la nature du support sur les

performances catalytiques a été mis en évidence dans le cas de Rh (Santis-Alvarez *et al.* 2014). L'oxydation partielle du méthane par le catalyseur Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ était limitée en raison de la réoxydation continue du Rh métallique, alors que l'oxydation du Rh était inhibée par le support Al₂O₃.

L'avantage d'utiliser des matériaux oxydes comme catalyseurs par rapport aux métaux est l'absence de dépôt de carbone. Parmi les catalyseurs étudiés pour l'oxydation partielle du méthane, il a été observé que oxydes pérovskite présentaient une bonne activité catalytique, une bonne stabilité sans désactivation par dépôt de carbone, comme dans le cas de Sr_{0.8}Ni_{0.2}ZrO₃ (Staniforth *et al.* 2014). Un résultat similaire a également été rapporté lors de l'utilisation d'un catalyseur à base de pérovskite LaGa_{0.65}Mg_{0.15}Ni_{0.20}O₃ (LGMN), avec une conversion du méthane de plus de 80 % à 900 °C, et une sélectivité à la POM de près de 100% (Meng *et al.* 2016). Une analyse structurale post oxydation partielle a montré que les catalyseurs LGMN contenaient une phase pérovskite majeure et d'autres phases secondaires telles que La₂O₃, La₂O₂CO₃ ainsi que du Ni métallique, indiquant une transformation du catalyseur.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la mise au point de nouveaux oxydes, catalyseurs de la réaction l'oxydation partielle du méthane. Parmi les catalyseurs actifs, les oxydes de tungstates sont des matériaux prometteurs en raison de leur bonne conductivité et de leur bonne stabilité chimique sous différentes atmosphères contenant du CO₂, du CO et du H₂S (Magraso *et al.* 2014). Ces matériaux peuvent être utilisés à la fois comme réacteurs catalytiques pour la production d'hydrogène (Lopez *et al.* 2016, Lopez-Ortiz *et al.* 2017) et comme membrane de perméabilité (Liu *et al.* 2017, Escolastico *et al.* 2017). Les réacteurs dits membranaires permettent d'utiliser l'air, et non pas de l'oxygène pur, pour réaliser cette oxydation partielle. La membrane, constituée d'une céramique doit alors avoir une conductivité mixte (Balachandran U *et al.* 1995). Le principe de fonctionnement de la membrane est illustré ci-dessous Fig.I.1). L'oxygène de l'air est adsorbé, dissocié et réduit à la surface de la membrane, puis l'ion O²⁻ diffuse à travers la membrane solide jusqu'à la face opposée pour réagir avec le méthane. La force motrice du transport de l'oxygène à travers le cristal est la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux gaz. Dès lors que la membrane est parfaitement dense, la séparation de l'oxygène de l'air s'effectue avec une sélectivité infinie. Cette technologie est proche de celle des piles à combustibles SOFC, à la différence près que pour opérer sans l'aide d'un circuit électronique externe, la membrane doit présenter une conductivité à la fois

ionique et électronique. Cette double conduction est possible en utilisant un composite biphasé constitué d'un conducteur ionique et d'un conducteur électrique ou, plus simplement, à l'aide d'un conducteur mixte.

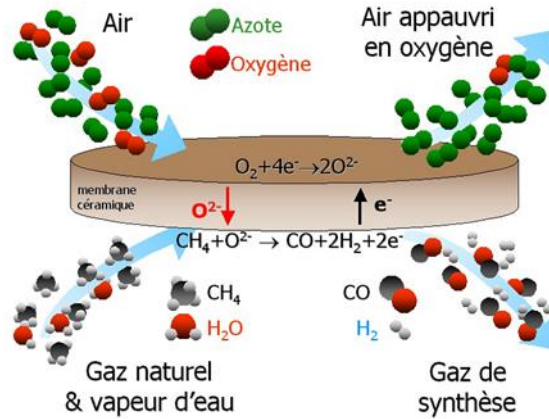


Fig.I.1 : Principe d'une catalyse membranaire de l'oxydation partielle du méthane (thèse Etchegoyen, 2005)

Le choix de composés à base de tungstates pour la catalyse de l'oxydation du méthane s'inscrit aussi dans une démarche de valorisation des ressources minières et pétrolières de l'État de Rio Grande do Norte (RN). Cet état a été un grand producteur du minerai scheelite CaWO_4 et donc de tungstène, avant d'être supplanté par la production chinoise. D'autre part, les forages pétroliers, sur terre ou off-shore, y sont très développés et le méthane est un sous-produit de cette activité. Sur ces bases de valorisation, un partenariat a été établi, dans le cadre de l'accord Brésil-France, dans la cadre du Programme CAPES-COFECUB (Projet 777/13), entre l'Université Fédérale du Rio Grande do Norte (UFRN) à travers le Laboratoire de Matériaux Nanostructurés et Réacteurs Catalyseurs (LAMNRC) et l'Université de Toulon à travers l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP) pour étudier les matériaux à base de tungstène et de terres rares. La thèse s'inscrit dans ce projet.

De façon générale, les oxydations du méthane se produisent sur la surface du catalyseur (Farrauto *et al* 2012, Schwartz *et al* 2012, Monai *et al* 2015) et sont favorisées par la présence d'oxygènes en tant que sites actifs. Les processus catalytiques sont basés sur les réactions d'oxydoréduction impliquant par ailleurs un transfert de charge entre le matériau catalytique et les molécules (Tanaka *et al* 2012, Oshima *et al* 2012). Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour développer des catalyseurs à forte activité dans la gamme de température de 300 à 800°C qui présentent une conductivité mixte (voire ionique) (Sugiura *et al* 2016, Ogo *et*

al 2018). L'existence d'une conductivité ionique a déjà été montrée pour des tungstates et molybdates de structure scheelite quadratique ABO_4 ($A = Ba, Ca, Cd, Pb, Sr, B = W$ ou Mo) (Kumar *et al* 2015, Morozov, V. *et al.* 2012, Takai *et al* 1999). La substitution de Ca^{2+} par une combinaison de M^+ et R^{3+} ($M^+ = Na, Li$ et $R^{3+} = Bi, Li, Y$) conduit à la formation de tungstates (ou molybdates) double. Plusieurs exemples ont montré la capacité des composés scheelite ABO_4 à insérer des cations A et B ayant différents états d'oxydation, tels que $Ca(Cd) M(W)O_4$ et $BaMo_{1-x}W_xO_4$ (Jiang, P. *et al.* 2015, Bouzidi *et al* 2015). La structure scheelite peut aussi être synthétisée avec des lacunes cationiques, comme dans $M_{2/7} Gd_{4/7} \square_{1/7} MoO_4$ ($M = Na, Li$) (Morozov *et al.*, 2012). La présence de lacunes cationiques dans la structure scheelite et la mise en ordre des cations A peuvent constituer un nouveau moyen de moduler les propriétés de transport et d'optique de ces matériaux. Ainsi, les composés de type scheelite déficients en cations ont une conductivité accrue ainsi que des propriétés intéressantes de luminescence (Morozov, V. *et al.* 2012, Jiang, P. *et al.* 2015, Zhou *et al* 2014, Pereira *et al* 2017). D'autre part, les tungstates scheelite à base de plomb substitué par des terres rares $Pb_{1-x}M_xWO_{4+\delta}$ ($M = Sm, La$) possède une conduction ionique élevée, attribuée à la diffusion de l'oxygène interstitiel (Kumar *et al* 2015, Esaka *et al.* 1992, Esaka 2000). Ainsi, les phénomènes de conductivité dans la scheelite substituée peuvent être dus à différents porteurs de charge.

Dans un précédent travail (Arab *et al.*, 2013), l'activité catalytique sous une atmosphère riche en méthane (50%), ainsi que les propriétés électriques de composés binaires $SrWO_4$ et $Ce_2(WO_4)_3$ sous air avaient été étudiées. Chaque composé présentait une capacité catalytique intéressante pour oxyder le méthane, ainsi qu'une conductivité mixte. Ces résultats nous ont amenés dans le cadre de cette thèse à synthétiser une nouvelle phase de structure de scheelite ternaire avec substitution du strontium par du cérium.

Dans ce manuscrit de thèse, nous rapportons pour la première fois les propriétés électriques et catalytiques de ce nouveau composé, $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\square_{1/7}WO_4$, qui sont comparées à celles des composés binaires. Les différentes poudres ont été synthétisées par la méthode EDTA citrate, caractérisées par diffraction de rayons X et microscopies électroniques (chapitre I). Les efficacités catalytiques sous différentes concentrations de méthane des composés binaires et ternaires sont présentées dans le chapitre II de ce manuscrit, ainsi que les conductivités électroniques et ioniques obtenues par spectroscopie d'impédance électrique. La réalisation d'un prototype de réacteur membranaire est décrite à la fin du manuscrit.

Une version plus exhaustive de ce mémoire a été rédigé en langue portugaise.

CHAPITRE I

Elaboration et caractérisation de tungstates de cérium et strontium

Dans ce chapitre, les protocoles de synthèse des tungstates sont présentés, ainsi que les résultats des caractérisations structurales par diffraction de rayons X et microscopie électronique.

Plusieurs méthodologies de synthèse ont déjà été utilisées avec succès pour l'obtention de poudres de tungstates comme les réactions à l'état solide (Godlewska *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2013; Tomaszewicz, Fuks and Typek, 2013; Jiang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015), la précipitation ou la co-précipitation (Khobragade *et al.*, 2013; Dabre, Dhoble and Lochab, 2014; Gonçalves *et al.*, 2015; Shivakumara *et al.*, 2015; Barbosa *et al.*, 2016), la synthèse hydrothermale, (Pilleux *et al.*, 1993; Gubanov *et al.*, 2014), sol-gel (Godini *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2015; Saikia *et al.*, 2017), hydrothermale associée aux micro-ondes (Thongtem, Phuruangrat and Thongtem, 2008), microémulsion (Pramanik and Bhattacharya, 2010), injection d'ions en solution aqueuse chaude (Cavalcante *et al.*, 2013), et lyophilisation des précurseurs (Marrero-López *et al.*, 2015) .

Parmi les procédés de synthèse des matériaux céramiques, la méthode de complexation à l'aide de l'agent complexant EDTA (« ethylen diaminetetraacetic acid ») combiné avec de l'acide citrique appartient à la classe de méthodes de synthèses dites sol-gel. Cette méthode a été choisie comme voie de synthèse pour obtenir les tungstates de ce travail en raison de la bonne stoechiométrie généralement obtenu et de la quantité de poudre produite en une synthèse (environ 2 grammes). D'autre part, le laboratoire LAMNRC, dans lequel s'est déroulé une partie de la thèse, a une expertise dans cette méthode de synthèse. Par conséquent, les protocoles de synthèse sont détaillés ci-après. La méthode de synthèse EDTA/Citrate consiste à préparer des solutions de nitrate de métal, une solution d'EDTA dissoute dans de l'ammoniac et une solution d'acide citrique dans des rapports stœchiométriques de 1:1:1.5. Le produit résultant de la synthèse est un gel, et la poudre finale est obtenue après une étape de traitement thermique .

1.1. Protocole de synthèse

1.1.1 Synthèse des tungstates binaires

Des solutions de nitrate de strontium [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99%] ou de nitrate hexahydraté de cérium (III) [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%], Alfa Aesar, avec une concentration de 0.3M ont été préparées dans 25ml d'eau désionisée. La solution complexante a été préparée en une quantité calculée précédemment pour former 0.3M d'EDTA dans 25ml d'une solution d'ammoniac à 27% en volume. La solution d'EDTA a été maintenue sous agitation constante et à une température de 40°C pendant environ 10 min pour former une solution homogène.

Dans le même temps, environ 1,4g d'oxyde de tungstène WO_3 (99% Sigma Aldrich) qui n'a pas été dilué dans une solution d'eau désionisée pour la formation en raison de son insolubilité dans l'eau, a été ajouté directement à la solution d'EDTA. Une solution d'acide citrique a été préparée en plaçant 25ml d'eau désionisée et la quantité nécessaire d'acide citrique dans un récipient pour obtenir une solution de 0.45M. Le Tab.1 montre les quantités les plus précises utilisées pour synthétiser les tungstates, il s'agit des valeurs calculées théoriquement.

Tab. 1: Quantité des réactifs utilisés dans les réactions.

Réactifs	Quantité (g)			Purité (%)
	Binaire		Ternaire	
$Sr(NO_3)_2$	1.275	-	0.436	99
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-	1.714	0.614	99
WO_3	1.396	1.373	0.955	99
$C_{10}H_{16}N_2O_8$ (EDTA)	3.485	2.855	2.214	98
$C_6H_8O_7$ (acide citrique)	3.442	2.819	2.186	99

La procédure de synthèse se poursuit par l'addition simultanée de la solution des cations (de strontium ou de cérium) et de l'oxyde de tungstène dans une solution d'EDTA sous agitation pendant 10min pour permettre la dispersion totale des réactifs en solution. Après un temps d'homogénéisation, l'acide citrique a été ajouté à la solution de départ afin de démarrer le processus de complexation des réactifs. La température est augmentée à $80^\circ C$, et le pH de la solution résultante ajusté à 9 par addition de solution d'ammoniaque à 27% v/v. La correction du pH est effectuée uniquement au début du processus de complexation.

Pour évaporer les substances les plus volatiles, la solution résultante a été maintenue sous agitation à $80^\circ C$. Après environ 3h, le volume de la solution a réduit considérablement et un gel s'est formé dans le fond du récipient, qui indique le succès du processus de complexation des réactifs. Ce gel a ensuite été amené dans un four à moufle pour le début du traitement thermique.

1.1.2 Synthèse du tungstate ternaire

La même méthodologie s'applique à la préparation des tungstates binaires $SrWO_4$ (SWO) et $Ce_2W_3O_{12}$ (CWO) et à la production de tungstate ternaire à base de cations de strontium et de cérium. Simplement, la différence réside dans le mélange et l'homogénéisation des solutions de nitrates, effectués avant l'introduction dans la solution principale.

La préparation de solutions individuelles de nitrate de strontium et de cérium a été effectuée de la même manière que celle décrite dans à la section 0. Après la dilution totale des nitrates, les deux solutions ont été mélangées pour obtenir une solution unique. L'homogénéisation a été effectuée par agitation magnétique pendant 5 minutes. La proportion des quantités de nitrate de cérium et strontium a été optimisée pour fournir la formation de poudre de tungstate monphasée. En effet, les premiers essais, qui ont porté sur une composition nominale $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{WO}_4$, ont donné des poudres contenant une part significative de CeO_2 . La proportion des nitrates de cérium/nitrate de strontium a donc été adaptée.

Pas moins d'une quinzaine de synthèses ont été nécessaires avant d'obtenir une poudre de tungstate ternaire monphasée et de composition homogène.

Pour une meilleure visualisation des étapes de synthèse de la méthode EDTA-Citrate implantée dans cette étude, l'organigramme présenté à la Fig.1 schématise les différentes étapes de la synthèse.

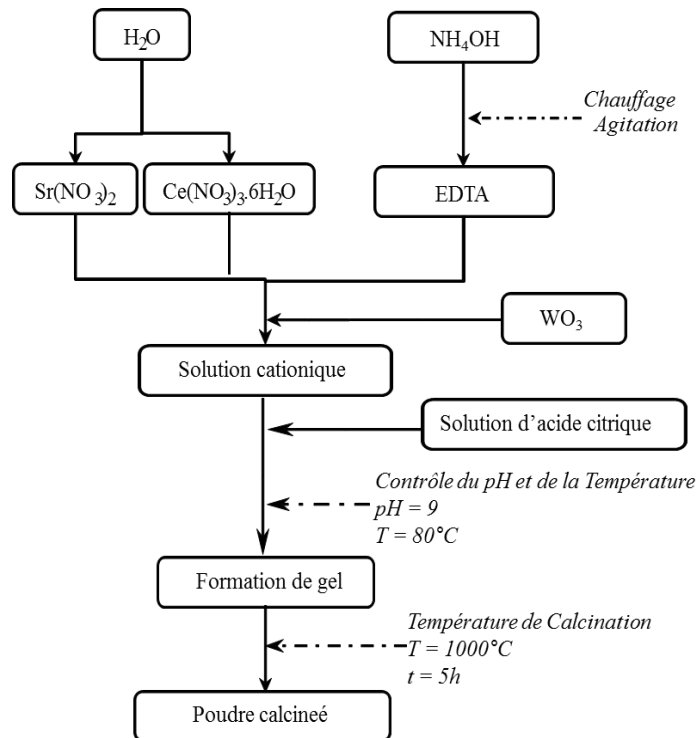


Fig. 1: Schéma de la méthode de synthèse EDTA-Citrate.

Pour obtenir les tungstates binaires, on peut suivre la route (a) ou (b) comme indiqué dans la Fig. 1. Alors que pour la production de tungstate ternaire, les deux voies (a) et (b) doivent être suivies.

1.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Pour déterminer les meilleures conditions de traitement thermique des gels obtenus par synthèse, différents échantillons dans l'état de gel ont été soumis à une analyse thermogravimétrique (ATG), afin d'exploiter les profils de perte de masse en fonction de la température. Outre l'analyse thermogravimétrique qui évalue la perte de masse du matériau avec l'augmentation de la température, la dérivation du pourcentage de perte de masse par rapport à la ATG exprimée en température a également été analysée (notée DTG sur certaines courbes), afin de déterminer les températures de changements de pente, et donc d'évolution de la perte de masse.

1.2.1 Appareillage

Les analyses thermogravimétriques (ATG) n'ont pas été réalisées sur les mêmes appareillages pour les gels de tungstates binaires et ternaires.

Pour l'analyse des tungstates binaires, un TA Instruments SDT-Q600 a été utilisé ; les analyses ont débuté de la température ambiante jusqu'à 1200°C avec des vitesses de chauffage standards égales à 2, 5 et 10°C.min⁻¹ avec un débit de 50ml.min⁻¹ d'air synthétique. Seule l'analyse thermogravimétrique a été utilisée avec cet appareil. Pour l'analyse du tungstate ternaire, l'équipement utilisé a été le DTG-60 de Shimadzu, qui permet d'étudier la perte de masse et la variation d'enthalpie, avec une gamme de température jusqu'à 1000°C et une vitesse de chauffage égale à 10°C.min⁻¹, avec un débit de 50ml.min⁻¹ d'azote, donc sous atmosphère neutre. Cette différence de nature de gaz pour les analyses TG des binaires et ternaire est liée à la disponibilité des gaz au moment des analyses. Un creuset de platine a été utilisé pour tous les échantillons et, en moyenne, environ 7mg d'échantillon ont été pesés pour chaque analyse.

1.2.2 Analyses thermiques des tungstates binaires et ternaires

Pour chaque échantillon de tungstates binaires, trois analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec des vitesses de chauffage différentes (2, 5 et 10°C.min⁻¹). La Fig. 2 présente les courbes ATG et dérivées pour le gel de SWO pour les trois vitesses de chauffage étudiées.

On observe une diminution de la température de décomposition lorsque la vitesse de chauffage diminue. L'effet du taux de chauffage provoque une variation des températures

apparentes de décomposition typiques, ainsi que la température à laquelle la réaction est terminée, les réactions ne se faisant pas à l'équilibre thermodynamique (Ionashiro, 2004). Une vitesse de chauffe rapide va décaler les réactions vers les hautes températures.

On peut également observer sur la Fig.2 trois zones distinctes de perte de masse. Dans la zone (I) du graphique, la perte de masse (lignes continues) est importante et correspond à environ 33% en moyenne de la masse initiale. Dans la même zone, les lignes en pointillés représentant la vitesse de perte de masse (TD) ont montré un taux de perte maximale, autour de la valeur moyenne de 189°C. L'élimination de gaz volatils, de l'eau et de l'ammoniac contenus dans l'échantillon a lieu classiquement entre 100°C et 300°C

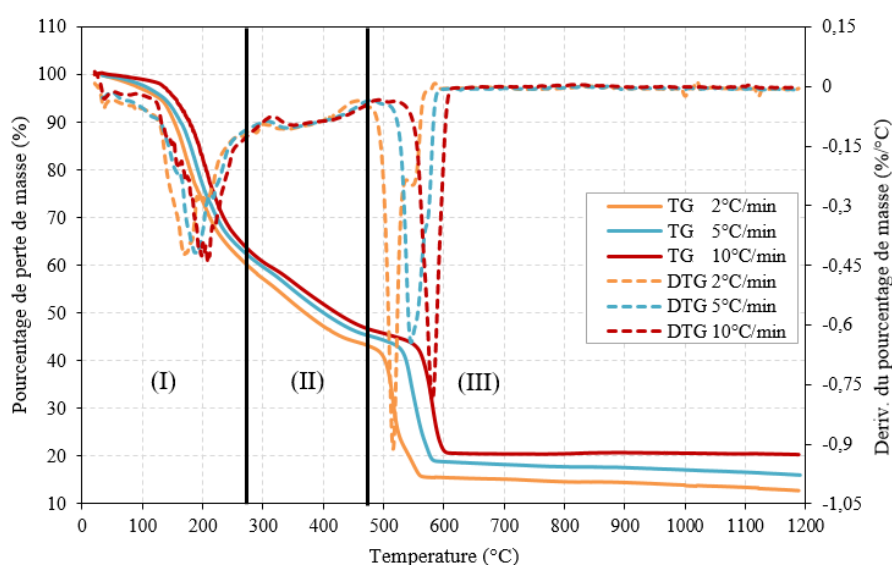


Fig. 2: Courbes ATG/TD pour la décomposition du gel SWO précurseur à différentes vitesses de chauffage (2, 5 et 10°C.min⁻¹, sous air synthétique)

Dans la zone (II), entre 290 et 480°C, a lieu une perte de masse d'environ 20%, avec un taux presque constant. Ce processus est associé à la formation de CO₂ provenant de la décomposition de la matière organique à partir de l'EDTA et d'autres réactifs organiques.

Dans la zone (III), la perte de masse moyenne entre les trois courbes ATG à différentes vitesses de chauffe est de 26%. Cette perte de masse se produit dans une plage de température restreinte de 500 à 600°C, et a été attribué à la cristallisation de la phase souhaitée. Au-delà de 600°C, il n'y a pas de variation de masse significative, ce qui indique que la température de calcination de 600°C est suffisante pour obtenir un matériau cristallisé à partir du gel de SWO. Le fait que les pertes de masse finales (dans la plage de température 800-1200°C) varient avec la vitesse indique très probablement que l'appareillage n'a pas été correctement calibré).

Les mêmes analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les échantillons gels de CWO, et sont représentées sur la Fig.3. Il est également possible de diviser en trois étapes les pertes de masse des gels de CWO. Dans la zone (I), nous avons observé des courbes d'ATG avec des pentes marquées correspondant à une perte de masse de 41% en moyenne. Lorsque nous comparons le pourcentage de perte moyen entre CWO et SWO dans la même étape, nous pouvons voir une augmentation de 8% entre les deux, bien que les deux matériaux aient été synthétisés avec la même méthode. Cette différence a été observée entre 110 et 280°C gamme de température dans laquelle se produit la réaction de déshydratation et l'élimination des gaz volatils. Nous pouvons donc en conclure que pendant le processus de formation du gel de CWO, il y a eu plus de rétention d'eau que dans le cas de gel de SWO. Le taux de perte maximale dans la zone I a lieu à 191°C la même valeur que pour le gel de SWO.

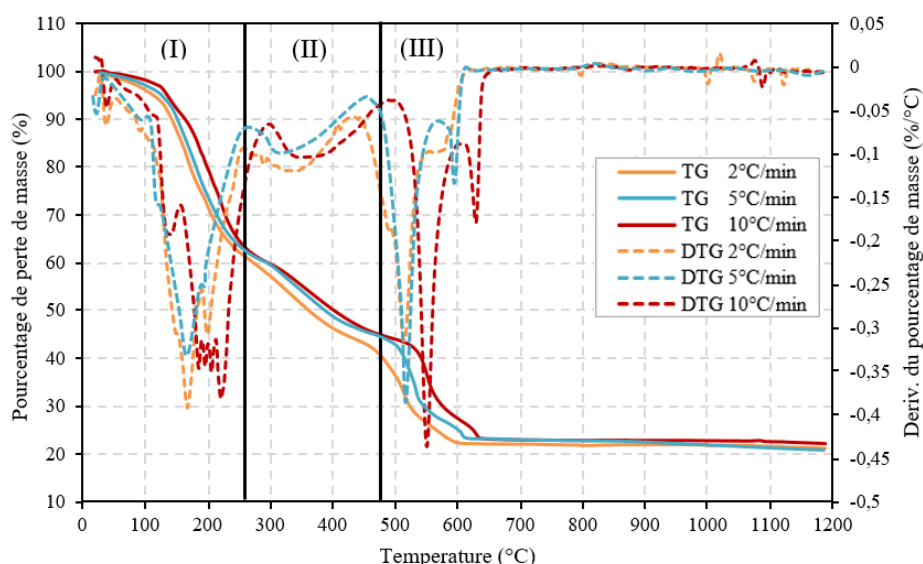


Fig. 3: Courbes ATG/TD pour la décomposition du gel CWO précurseur à différentes vitesses de chauffage (2, 5 et 10°C.min⁻¹, sous air synthétique)

La zone (II) de décomposition thermique du gel de CWO consiste en une perte de masse moyenne de 18% entre 290 et 480°C, et, comme dans le cas de la décomposition du gel de SWO, a été attribué à la décomposition de réactifs organiques.

La zone (III) de la Fig.3 présente une particularité à la fin du processus de décomposition du gel de CWO, avec l'apparition d'une autre étape de perte de masse, caractérisée par un petit plateau, près de la température de 600°C. Globalement, la perte de masse moyenne dans la zone (III) est de 21%. La perte s'est produite dans une plage de température de 500 à 650°C, suggérant la formation et la cristallisation du matériau souhaité. Les courbes DTG de la zone

(III) ont montré une activité intense au cours de la réaction de cristallisation avec une vitesse moyenne maximale autour de 530°C.

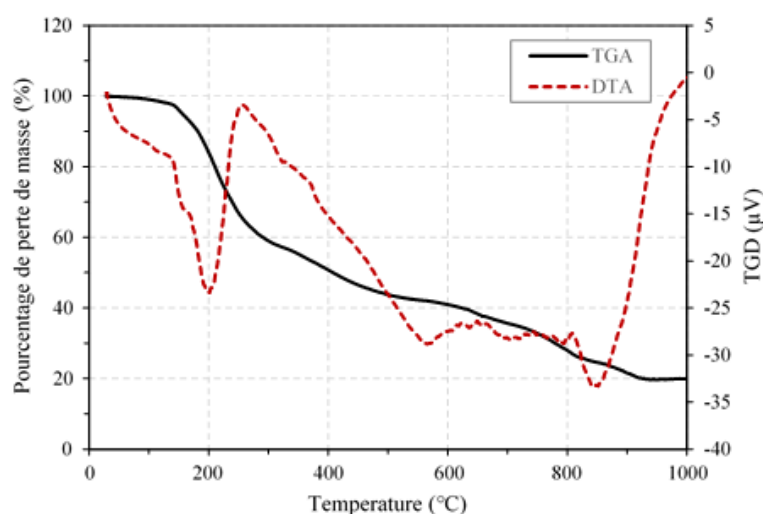


Fig. 4: Courbes ATG et DTAdu gel SCWO avec une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹sous azote

La Fig.4 montre les courbes ATG et DTA pour le gel ternaire SCWO, la ligne noire montre le pourcentage de perte de masse tandis que la ligne rouge montre la variation de DTA par rapport à l'augmentation de la température. La première perte de masse correspond bien à un phénomène endothermique (départ de l'eau, de gaz volatils). La principale différence entre les résultats d'analyses thermogravimétriques des binaires et le ternaire réside dans la température de stabilisation de la perte de masse, qui indique la fin des réactions. Cette stabilisation est atteinte vers 900°C pour le ternaire, alors que pour les binaires, elle se fait vers 600°-650°C. Ceci est lié à l'atmosphère d'azote, et donc au manque d'oxygène permettant la formation de CO₂ dans la zone II, et donc rejetant vers les hautes températures la cristallisation de l'oxyde.

1.2.3 Traitements thermiques des gels de tungstates binaires et ternaires

À partir des données collectées dans les analyses ATG, il a été possible d'établir des températures de calcination optimales pour les gels issus du processus de synthèse. Le traitement thermique des échantillons a été divisé en deux étapes : pré-calcination et calcination.

La pré-calcination, destinée à éliminer les composés les plus volatils et à déshydrater, a été effectuée à une température de 230°C pendant 3 heures en moyenne. La vitesse de chauffage a été fixée à 5°C.min⁻¹, mais il n'a pas été possible d'établir une vitesse de refroidissement en raison des limitations de programmation de l'équipement (four à moufle). À la fin du processus

de pré-calcination, le produit résultant est expansé et de couleur noire (Fig.5). Le matériau noir a été broyé et réduit en poudre à l'aide d'un mortier en agate, et mis dans le four à moufle pour l'étape de calcination, destinée à cristalliser la phase souhaitée. L'étape de pré-calcination est indispensable pour le bon déroulement du protocole d'obtention des tungstates compte tenu du fait que, pendant la procédure, le volume du gel augmente considérablement en raison de la formation de bulles par suite de la libération de gaz. La pré-calcination améliore ainsi le rendement global de la synthèse, en évitant la perte de matière par débordement.



Fig. 5: Image d'un produit résultant de la pré-calcination du gel.

L'étape de calcination a été réalisée à des températures de 600°C et 1000°C selon les profils obtenus dans les analyses ATG. Dans toutes les procédures, le temps de calcination a été fixé à 5 heures. La Fig.6 illustre les profils de température de chauffage et de refroidissement pour le processus de pré-calcination et de calcination.

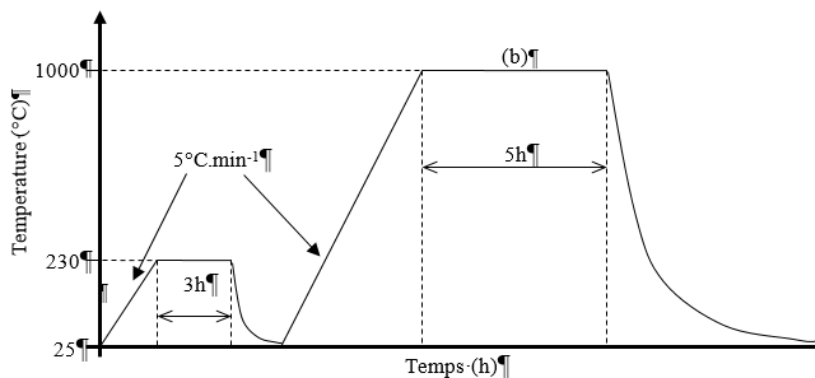


Fig. 6: Représentation du profil de contrôle de la température de (a) pré-calcination et (b) calcination.

Après l'étape de calcination du traitement thermique, on a obtenu un matériau d'une masse moyenne de 1,70g, soit un rendement de 70%, et une coloration allant du blanc pour SWO au jaune au CWO, tandis que le tungstate ternaire SCWO a une coloration blanc jaunâtre.

1.3. Caractérisation structurale des poudres de tungstates binaires

Des diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) ont été acquis sur trois échantillons de chaque poudre binaire avec des températures de calcination assez élevées pour qu'il n'y ait pas de perte de masse, soit 600°C, (température de fin de cristallisation), 700°C, et 1000°C. Le diffractomètre est un Empyrean PANalytical ($\text{CuK}\alpha = 1.5406\text{\AA}$), fonctionnant en mode Bragg Brentano θ - 2θ . L'acquisition a été faite avec un pas de 0.013° , et une vitesse d'acquisition de $0.05^\circ/\text{s}$ sur un domaine angulaire de 10° à 70° .

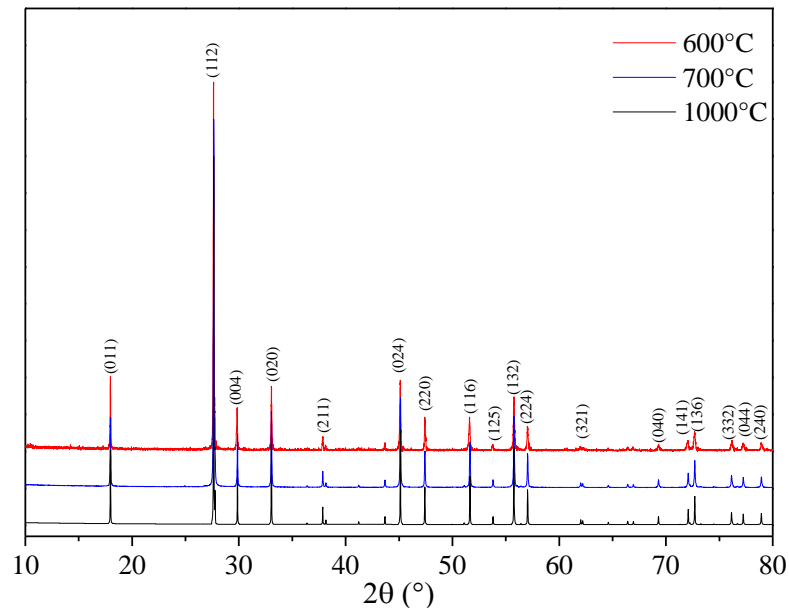


Fig. 7: Diagrammes DRX de SWO calcinés à 600°C, 700°C et 1000°C.

La Fig.7 montre les diagrammes DRX d'échantillons de SWO calcinés à 600°C, 700°C et 1000°C. Des pics de Bragg bien définis ont été obtenus dans les trois cas, suggérant la bonne cristallisation des échantillons. Tous les pics s'indexent dans la structure scheelite de SrWO_4 , (N° 88, groupe d'espace $I4_1/a$), et correspondent au diagramme de référence ICSD 184046, mettant ainsi en évidence l'absence de formation de compositions secondaires ou indésirables.

Dans les mesures d'activité catalytique du SWO, ainsi que dans la détermination des propriétés électriques, les expériences ont été effectuées à des températures pouvant atteindre 900°C, il a été décidé d'utiliser les échantillons calcinés à 1000°C pour éviter d'éventuelles évolutions de tailles durant les mesures. Par conséquent, tous les échantillons utilisés dans les tests catalytiques et électriques ont été calcinés à 1000°C, bien qu'il ait été prouvé qu'à des températures inférieures, la poudre SWO était parfaitement cristallisée.

La Fig.8 montre les diagrammes DRX d'échantillons de CWO calcinés à 600°C, 700°C et 1000°C. Les pics principaux correspondent au diagramme de référence de $Ce_2(WO_4)_3$ avec une structure monoclinique et un groupe d'espace $C2/c$ N° 15 (ICSD 401920), pour les 3 échantillons.

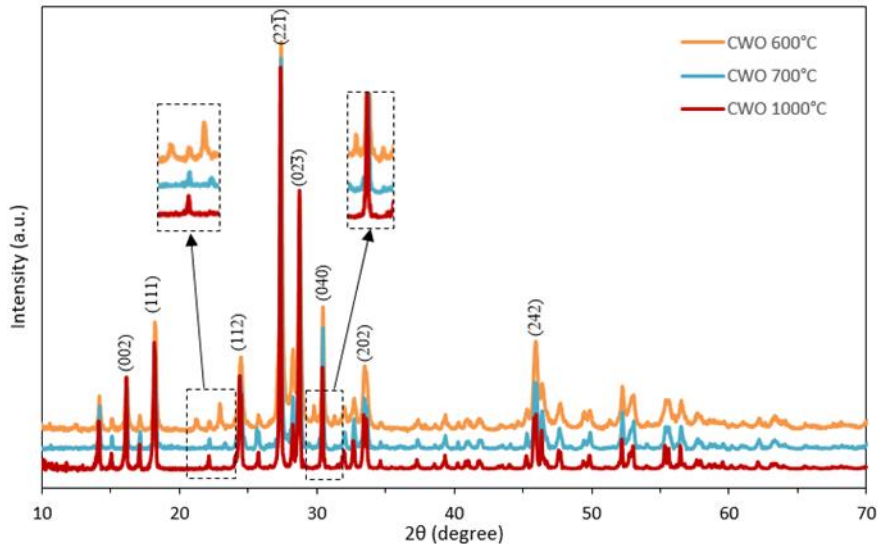


Fig. 8: Diagrammes DRX de CWO calcinés à 600°C, 700°C et 1000°C.

Pour les températures de calcination de 600° C et 700°C, des pics dus à une ou des phases secondaires ont été observés, entre les pics correspondant aux plans cristallographiques (111) et (112) et également entre $(02\bar{3})$ et (202) de la phase monoclinique (voir Fig.8). Ces pics ne sont pas attribuables à une phase particulière, bien que le pic de 29.8° appartienne au diagramme de référence de Ce_2O_3 (ICSD 160206). Dans le cas de CWO, les températures de 600°C et même 700°C sont insuffisantes pour l'obtention d'un produit monophasé.

Cependant, dans le diagramme DRX de l'échantillon calciné à 1000°C, il n'y a plus de pics secondaires (Fig.8), indiquant que la poudre est monophasée.

Pour les diagrammes DRX des échantillons SWO et CWO, calcinés à 600°C et 1000°C, des affinements Rietveld à l'aide du logiciel FullProf ont été réalisés, et ceux correspondant à la température de calcination de 1000°C représentés Fig.9 et Fig.10. Les points rouges correspondent aux points expérimentaux, la ligne noire continue affiche le diagramme RX calculé à partir de la méthode d'affinement de Rietveld et la ligne verte représente la différence entre les données expérimentales et les données calculées appelées résidu. Cette visualisation de la différence entre les données expérimentales et calculées est une bonne façon d'évaluer le succès de l'affinement de Rietveld (Cavalcante *et al.*, 2013).

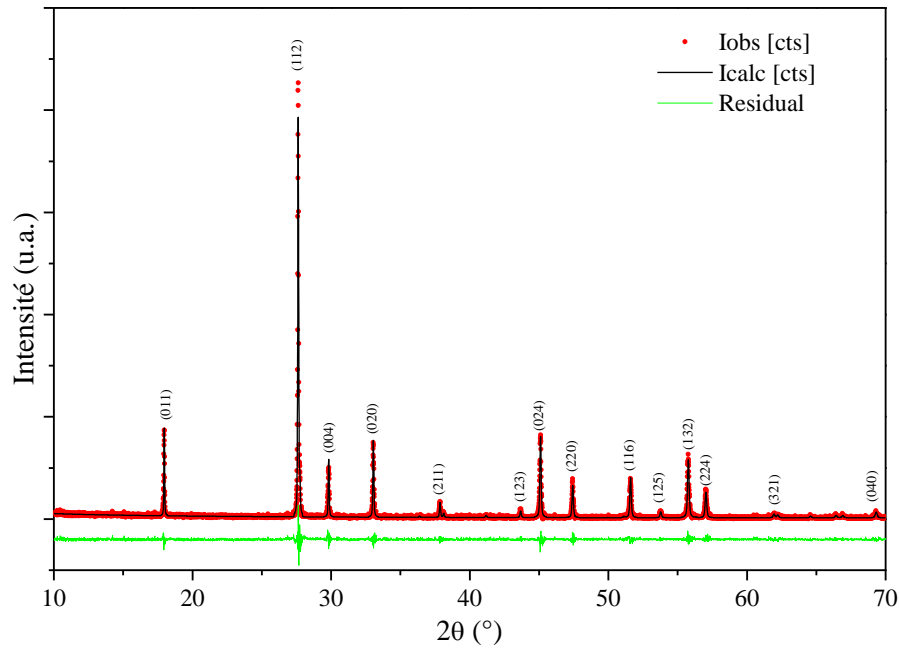


Fig. 9: Diagramme DRX de la poudre SWO obtenue par calcination à 1000°C.

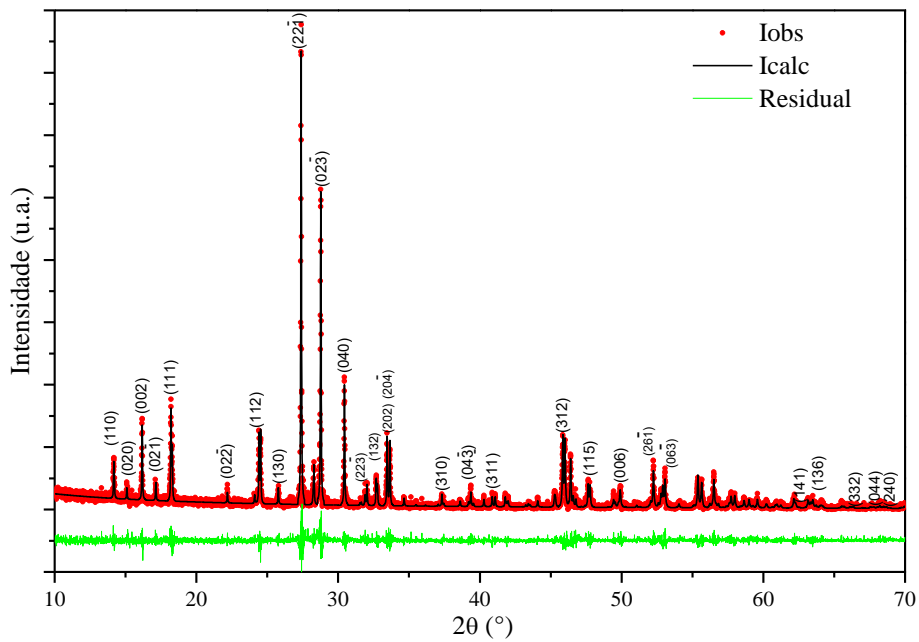


Fig. 10: Diagramme DRX de la poudre CWO obtenue par calcination à 1000°C.

La qualité de l'affinement structural est vérifiée par une concordance entre les valeurs des facteurs R_{wp} , et R_{exp} , ainsi que de faibles valeurs de R_{Bragg} et de X^2 . Les paramètres affinés ont été le facteur d'échelle, le fond continu, le facteur de Debye B, les paramètres de maille, les paramètres de forme de pics (u , v , w), ainsi que et les positions atomiques des oxygènes, dans les deux cas.

Les résultats des affinements de Rietveld pour les échantillons calcinés à 600°C et 1000°C sont regroupés dans les Tab.2 et Tab.3. Les résultats obtenus sur les échantillons calcinés à 700°C et 600°C sont similaires. On peut observer que les données résiduelles dans la Fig.9 (ligne verte), ont des niveaux plus élevés en comparaison avec le graphique de la Fig.10. Cette différence est liée à la faible intensité des pics de diffraction dans le cas de CWO, comme mentionné précédemment.

Ces affinements confirment que les phases quadratique SrWO_4 et monoclinique $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ ont bien été synthétisés, avec des paramètres de maille et des positions atomiques correspondant à ceux de la littérature. Les variations de volume de la maille sont de -0.1 nm^3 pour SWO et de $+0.05 \text{ nm}^3$ pour CWO en fonction de la température de recuit (600 °C et 1000°C). Une diminution du volume de la maille, qui reste une maille moyenne lorsqu'elle est déterminée par diffractions de rayons X, peut s'expliquer par une meilleure cristallinité du matériau, ce qui est cohérent avec une température de recuit plus élevée (cas du SWO). En ce qui concerne CWO, la maille est légèrement plus petite pour la poudre recuite 600°C. Ce phénomène peut s'expliquer si la poudre CWO 600°C est légèrement sous stoechiométrique en cérium, ce que semble indiquer le diagramme de diffraction de rayon X (présence d'un pic de Ce_2O_3). En effet, une sous stoechiométrie va avoir tendance à contracter la maille par rapport à une maille stoechiométrique.

Tab. 2: Données de l'affinement Rietveld pour les échantillons SWO.

Composés	SWO 600°C	SWO 1000°C
Paramètres de maille		
a (Å)	5.4205	5.415
b (Å)	5.4205	5.415
c (Å)	11.9662	11.956
Cel vol. (Å ³)	351.60	350.67
Positions atomiques		
Sr	Sr1	Sr1
x	0.0000	0,0000
y	0.2500	0.5000
z	0.6250	0.2500
occupation	0.2500	0.2500
W	W1	W1
x	0.0000	0.0000
y	0.2500	0.2500
z	0.1250	0.1250
occupation	0.2500	0.2500
O	O1	O1
x	0.2377	0.2542
y	0.1102	0.1076
z	0.0420	0.0421
occupation	1.0000	1.0000
R _{fatores}		
R _p	7.10	10.8
R _{wp}	7.07	14.9
R _{exp}	5.34	8.83
X ²	1.75	2.858
R _{bragg}	0.921	4.280

Tab. 3: Données de l'affinement Rietveld pour les échantillons CWO.

Composés	CWO 600°C	CWO 1000°C		
Paramètres de maille				
a (Å)	7.817	7.822		
b (Å)	11.738	11.738		
c (Å)	11.619	11.616		
β (°)	109.34	109.33		
Cel vol. (Å ³)	1005.95	1006.39		
Positions atomiques				
Ce	Ce1	Ce1		
x	0.3239	0.3199		
y	0.3762	0.3738		
z	0.4051	0.4043		
occupation	1.0000	1.0000		
W	W1	W2	W1	W2
x	0.0000	0.1541	0.0000	0.1548
y	0.1219	0.3553	0.1185	0.3548
z	0.2500	0.0494	0.2500	0.0483
occupation	0.5000	1.0000	0.5000	1.0000
O	O1	O2	O1	O2
x	0.0372	0.1833	0.0001	0.2104
y	0.0621	0.2175	0.0338	0.2033
z	0.3915	0.2673	0.3857	0.2784
occupation	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
O	O3	O4	O3	O4
x	0.0795	0.2051	0.0583	0.2076
y	0.3070	0.4082	0.3065	0.4273
z	0.4795	0.1919	0.4605	0.1943
occupation	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
O	O5	O6	O5	O6
x	0.1269	0.3895	0.1269	0.3708
y	0.5429	0.2782	0.5374	0.2857
z	0.4246	0.0994	0.4280	0.0772
occupation	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
R _{fatores}				
R _p	12.1		12.4	
R _{wp}	14.1		16.2	
R _{exp}	7.80		11.7	
X ²	3.26		1.92	
R _{bragg}	3.71		2.20	

Pour obtenir des informations sur la composition de poudres et leur homogénéité chimique, de nombreuses analyses EDS en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur différents amas et grains de poudres (plus de 20 par échantillon). La quantification des éléments s'est faite sur les atomes de strontium, cérium et tungstène, excluant l'oxygène. En effet, l'analyse quantitative des éléments légers par cette technique n'est pas fiable. Dans les conditions d'acquisition, l'erreur sur la composition atomique est de 1 à 2 %. Des spectres d'analyse EDS caractéristiques sont montrés Fig.11.

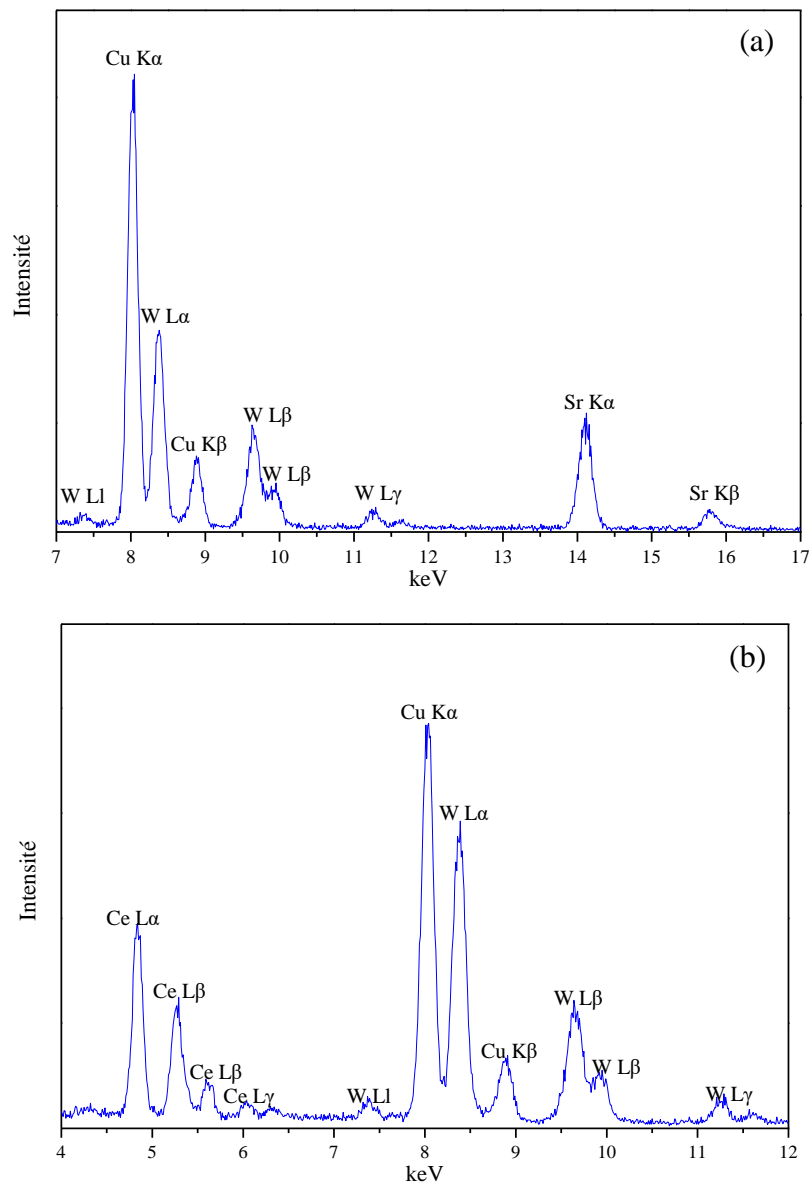


Fig. 11: Spectres EDS sur des poudres de (a) SWO et (b) CWO.

Les pics en énergie correspondent à l'émission de photons X lors de la désexcitation des atomes composant l'échantillon, et leurs valeurs sont quantifiées. On observe ainsi entre 0 et 20keV les photons X des transitions K_{α} et K_{β} pour l'élément strontium, des transitions couches

L_{α} et L_{β} , L_{γ} pour le tungstène et les transitions L_{α} et L_{β} pour l'élément cérium (Ce). Les pics caractéristiques du cuivre proviennent essentiellement du porte échantillon et n'ont pas à être pris en compte. Avec un échantillonnage de 15 analyses en moyenne par matériau, il a été observé que les compositions SWO et CWO étaient identiques à la composition attendue à savoir 50% at.de Sr et 50% at.de W pour l'échantillon SWO et une de 40% at.de Ce et at.60% de W pour l'échantillon CWO, dans les limites de précision de la technique (1-2%). Le Tab.4 présente les données de composition acquises lors de l'analyse EDS.

Tab. 4: Composition chimique des tungstates binaires par analyse EDS (erreur 1-2%).

Échantillon	Résultat d'EDS	Composition
SWO	50% de Sr et 50% de W	SrWO_4
CWO	40% de Sr et 60% de W	$\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

La caractérisation structurale par DRX ainsi que l'analyse chimique ont permis de prouver que les poudres obtenues par EDTA citrate étaient monophasées et correspondaient aux tungstates binaires recherchés, SrWO_4 et $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

1.4. Caractérisation de la poudre de tungstate ternaire

De nombreux essais de synthèse, avec différentes proportions de strontium et cérium, ont été nécessaires avant que d'obtenir une poudre monophasée. Seuls les résultats concernant cette dernière sont présentés. Le diagramme de diffraction de rayons X du tungstate ternaire SCWO est présenté Fig.12. Les pics de Bragg sont caractéristiques d'une bonne cristallisation du matériau. Il est possible d'observer la grande similitude entre les diagrammes de SWO (Fig.9) et SCWO (Fig.12), indiquant que le ternaire a cristallisé dans une structure tétragonale scheelite. Étant donné que le tungstate binaire avec du cérium, $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ peut être décrit avec une déformation monoclinique d'une scheelite du fait de la déficience en cation (Arab *et al.*, 2013), un changement significatif de la structure cristalline de SCWO par rapport à celle de SWO était attendu. Il n'y avait pas de référence de structures dans la littérature sur des phases tungstates ternaires à base de strontium et cérium. Les principaux pics observés ont été indexés comme ceux aux plans cristallins (011), (112), (004), (020), (024) et (132), tels qu'ils sont observés dans SWO.

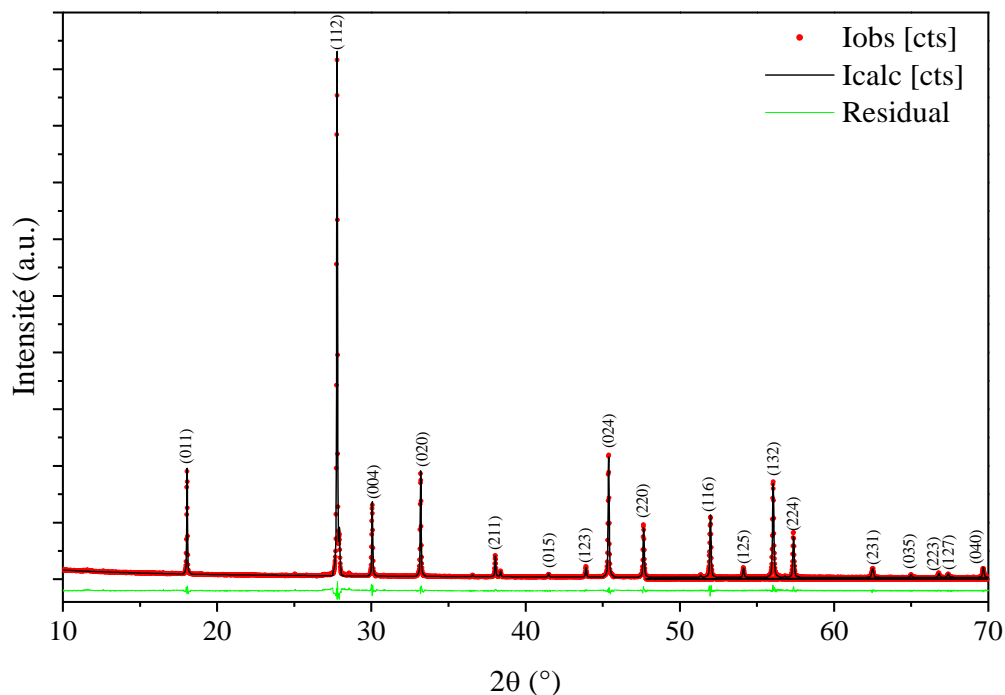


Fig. 12: Diagramme de diffraction X de SCWO calciné à 1000°C.

La fraction atomique de chaque élément dans la structure cristalline du SCWO a été déterminée par analyse chimique EDS, en réalisant une quinzaine d’analyses par échantillon. Le résultat moyen des analyses est présenté dans le Tab.5.

Tab. 5: Composition chimique moyenne d’un tungstate ternaire par analyse EDS (erreur 1-2%).

% atomique			fraction atomique			
Ce	Sr	W	Ce	Sr	W	lac.
19.7	26.8	53.5	0.37	0.50	1	0.13

En normalisant les pourcentages obtenus par rapport au tungstène, on obtient une composition moyenne $Sr_{0,50}Ce_{0,37}(WO_4)$, (avec une déviation standard de 0,02). Les cations de Sr et Ce occupent le site A de la structure scheelite ABO_4 , mais les résultats obtenus montrent que l’occupation du site A n’est pas complète (on a $A_{0,87}BO_4$ A=Sr, Ce), ce qui est lié à la valence 3^+ du cérium, différente de la valence 2^+ du strontium. Des lacunes de cations sont donc présentes dans la structure. La formule du tungstate ternaire peut ainsi s’écrire $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\blacksquare_{1/7}WO_4$ où le symbole \blacksquare représente la lacune dans la structure du matériau.

Les affinements Rietveld du diagramme RX obtenu à partir de la poudre de tungstate ternaire ont été réalisés en respectant cette composition chimique, avec deux groupes d’espaces

différents, le groupe d'espace $I4_1/a$ correspondant à la structure scheelite de $SrWO_4$, dans lequel un seul site de Wyckoff est possible pour les cations Sr^{2+} et Ce^{3+} et le groupe d'espace $I\bar{4}$ avec deux positions de Wyckoff possibles. Ce choix de groupe d'espace est justifié par l'étude en diffraction électronique au paragraphe 2.6. Pour les affinements, des fiches .cif de matériaux similaires étudiés par Pereira *et al.* (2015) et Abakumov *et al.* (2014) ont été utilisées.

Le Tab.6 présente les données générées par les affinements. Les affinements dans le groupe d'espace $I4_1/a$ concordent bien avec les données expérimentales pour le composé SCWO, avec des facteurs de fiabilité acceptables. Les paramètres de maille de la structure de scheelite ternaire $Sr_{0,5}Ce_{0,35}WO_4$ sont plus petits que ceux de la structure SWO, une contraction du volume cellulaire d'environ 1,4% en volume a été observée. Ceci est en accord avec la substitution de Sr^{2+} par Ce^{3+} car l'ion Ce^{3+} a un rayon inférieur à Sr^{2+} . La perte de symétrie du groupe d'espace $I4_1/a$ à $I\bar{4}$ correspond à une division de chaque position atomique. Ainsi, les cations ont été distribués dans deux sites différents. Encore une fois, les facteurs de fiabilité montrent un bon accord entre les diagrammes de diffraction calculés et expérimentaux. Les différences de facteurs de fiabilité pour les deux raffinements de la structure $Sr_{0,5}Ce_{0,35}WO_4$ sont trop faibles pour distinguer les deux groupes d'espace (N° 82 et 88). Cela peut être lié au caractère polycristallin des échantillons avec une distribution hétérogène de taille dans la gamme nanométrique. Ainsi, les investigations sur un ordre possible de cations sur les sites (2b) et (2c) à travers les affinements Rietveld des diagrammes DRX n'avaient pas de sens.

La variation des coordonnées atomiques observées pour les atomes d'oxygène donne lieu à différentes distorsions des polyèdres (AO_8 et WO_4), comme on peut le voir dans le Tab.7, qui résume les longueurs de liaisons A-O, W-O ainsi que les angles des liaisons O- A-O et O-W-O. A des fins de comparaison, les longueurs de liaison et les angles obtenus pour la phase binaire SWO a été présentée. La présence de cérium dans la structure de la scheelite SCWO tungstate ternaire conduit à la contraction des tétraèdres WO_4 et l'extension des octaèdres AO_8 . Dans le composé binaire $SrWO_4$ la longueur de W-O est de 1,840Å et deux valeurs d'angles O-W-O de 107° et 114°. La distance W-O dans la structure $Sr_{0,5}Ce_{0,35}WO_4$ dans le groupe d'espace $I4_1/a$ est plus courte (1,790Å) mais les angles O-W-O restent sensiblement les mêmes, 107,7° et 113°. La longueur A-O entre SWO et SCWO augmente démontrant que la contraction de WO_4 est accompagné d'une dilatation du polyèdre AO_8 et les angles O-A-O ne sont pas modifiés pas de manière significative. En revanche, la structure affinée avec le groupe d'espace $I\bar{4}$ montre beaucoup plus de distorsion de WO_4 et AO_8 . Dans ce groupe d'espace, il y a deux distances W-

O de 1,796 et 1,755Å. Les angles O-W-O s'écartent de l'angle tétraédrique idéal de 109,9°. Le polyèdre AO₈ a quatre distances A-O différentes et des angles différents O-A-O (voir Tab.7). Ainsi, la structure affinée dans le groupe d'espace I $\bar{4}$ est beaucoup plus déformée que la structure correspondante dans I4₁/a.

Tab. 6: Données d'affinement Rietveld pour les échantillons SCWO.

Composés	SCWO	SCWO	
Structure	Tétragonal	Tétragonal	
Groupe d'espace	I4 ₁ /a (N° 88)	I $\bar{4}$ (N° 82)	
Paramètres de maille			
a (Å)	5.3942	5.3942	
c (Å)	11.8847	11.8847	
Cel. vol. (Å ³)	345.809	345.811	
Positions atomiques			
Sr	Sr1 (4b)	Sr1(2b)	Sr2(2c)
<i>x</i>	0.0000	0.0000	0.0000
<i>y</i>	0.2500	0.5000	0.0000
<i>z</i>	0.6250	0.2500	0.5000
<i>occupation</i>	0.2499	0.2495	0.2495
Ce	Ce2 (4b)	Ce3(2b)	Ce4(2c)
<i>x</i>	0.0000	0.0000	0.0000
<i>y</i>	0.2500	0.5000	0.0000
<i>z</i>	0.6250	0.2500	0.5000
<i>occupation</i>	0.1654	0.1713	0.1713
W	W3 (4a)	W5(2a)	W6(2d)
<i>x</i>	0.0000	0.0000	0.0000
<i>y</i>	0.2500	0.0000	0.5000
<i>z</i>	0.1250	0.0000	0.7500
<i>occupation</i>	0.5000	0.5000	0.5000
O	O4 (16f)	O7(8g)	O8(8g)
<i>x</i>	0.3559	0.2520	0.6489
<i>y</i>	0.0135	0.1387	0.7894
<i>z</i>	0.2919	0.9252	0.1603
<i>occupation</i>	2.0000	2.0000	2.0000
R _{factors}			
R _p	6.23	9.38	
R _{wp}	7.32	8.73	
R _{exp}	5.07	6.70	
X ²	2.08	1.70	
R _{bragg}	3.12	2.75	

Tab. 7: Longueurs et angles de connexion dans les polyèdres [WO₄] et [AO₈] des échantillons SWO et SCWO.

Composé		SWO	SCWO	SCWO	
Groupe d'espace		I ₄ /a	I ₄ /a	I ₄	
Polyèdre		WO ₄			
Distance (Å)	W—O	1.840 (8)	1.790 (4)	1.755 (4)	1.796 (4)
Angle (°)	O—W—O	106.9	107.7	105.0	104.2
		114.6	113.1	111.7	120.5
Polyèdre		AO ₈			
Distance (Å)	A—O1	2.533 (4)	2.561 (4)	2.519 (5)	2.581 (2)
	A—O2	2.571 (6)	2.585 (0)	2.588 (9)	2.675 (1)
Angle (°)	O—A—O	68.8	67.9	68.3	65.4
		74.8	73.5	70.2	72.6
		75.6	77.5	79.5	76.8
		76.1	78.5	85.38	77.7
		98.6	98.4	97.2	99.2
		128.3	126.8	122.7	130.5
		134.5	135.1	138.5	132.9
		150.5	151.0	152.8	148.9

On trouve dans la littérature des structures scheelite avec deux cations différents sur le site A (Abakumov *et al.*, 2014; Morozov *et al.*, 2015), qui s'écrivent de façon générale (A, A')_n(BO₄)_m où le site B peut être occupé par du tungstène (W) ou du molybdène (Mo). Certaines d'entre elles, à base de molybdène, sont des phases incommensurables. Une petite différence de taille des cations, la mise en ordre des cations A et A' et la présence de lacunes de cations sont des facteurs influençant favorisant l'existence de phases incommensurables dans des scheelites mixtes (Abakumov *et al.*, 2014). Une étude par microscopie électronique, diffraction et haute résolution, a été réalisée afin de déterminer plus finement la structure de $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\blacksquare_{1/7}WO_4$.

1.5. Détermination de la structure du tungstate ternaire

L'étude de la structure par microscopie électronique de $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\blacksquare_{1/7}WO_4$ a été réalisée sur un microscope conventionnel Tecnai 200kV et un Titan FEG 300 kV corrigé de l'aberration sphérique. Des images haute résolution ont été simulées avec le logiciel JEMS. Les résultats ont été publiés dans la revue scientifique Acta Crystallographica B (Damascena dos Passos *et al.*, 2017).

Pour effectuer l'analyse en MET, une petite quantité de poudre de tungstate a été dispersée dans de l'éthanol, dans un mortier en agate et a été broyée, afin de diminuer l'agglomération des grains de poudre. Ensuite, la dispersion a été placée dans un bécher et a été agitée quelques minutes par ultra sons pour assurer une dispersion efficace des particules. Après

le processus de dispersion, un compte-gouttes a été utilisé pour récupérer une partie de la solution et déposer quelques gouttes sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous. Au fil du temps, l'alcool s'évapore et seules les particules de tungstate adhèrent à la grille.

De nombreuses images ont été prises à partir d'échantillons des tungstates binaires et ternaires pour déterminer la taille moyenne des grains. Les grains ayant des formes de plaquettes, une longueur et une largeur ont été mesurées pour chaque grain. En moyenne, 300 grains ont été mesurés et analysés pour obtenir la distribution granulométrique moyenne ajustée par la distribution log normale ou gaussienne à l'aide d'un tableur. Les images générées par MET ont été traitées dans le programme Gatan Digital Micrograph.

1.5.1 Diffraction électronique

Les tâches de diffraction des clichés d'électrons (DE) observés suivant différents axes de peuvent tous être indexés dans la structure quadratique de la scheelite. La Fig.13 montre des clichés de DE de haute symétrie, avec des axes de zones [001], $[1\bar{1}0]$, [110] et $[11\bar{1}]$.

Dans le cliché DE pris le long de [001] (Fig.13a), les tâches de diffraction présentent la symétrie d'ordre 4 caractéristique de la structure quadratique le long de l'axe c, mais les tâches de faible intensité ne peuvent pas être indexés avec des indices entiers. Ils correspondent aux deux vecteurs incommensurables, $q_1 = 0.54a^* + 0.82b^*$, $q_2 = -0.82a^* + 0.54b^*$, et donc à modulation de structure bidimensionnelle, ce qui conduit à une indexation des clichés de diffraction dans un super-espace de dimension $(3 + 2)$, donc avec cinq indices (Van Smaalen, 2008). Des tâches de diffraction indexées $(00l/00)$ avec $l = 2n$, sont présentes dans les Fig.13b et Fig.13c. Elles sont interdites dans le groupe d'espace $I4_1/a$ de la structure scheelite et pourrait correspondre à un phénomène de double diffraction. Cette dernière hypothèse est invalidée par le fait que, lors d'expériences de tilt, elles ne disparaissent pas. Une réduction de la symétrie de $I4_1/a$ à $I\bar{4}$ (N° 82) doit alors être considérée. Cette perte de symétrie a déjà été observée pour les tungstates et molybdates ternaires scheelite telles que $(Ca, Eu)WO_4$ et $(Ca, Eu)MoO_4$ (Morozov *et al.*, 2015). Ainsi, le groupe super-espace pour SCWO a été identifié comme étant $I\bar{4}(\alpha\beta 0, -\beta\alpha 0)00$, avec $\alpha=0.54$ et $\beta=0.82$.

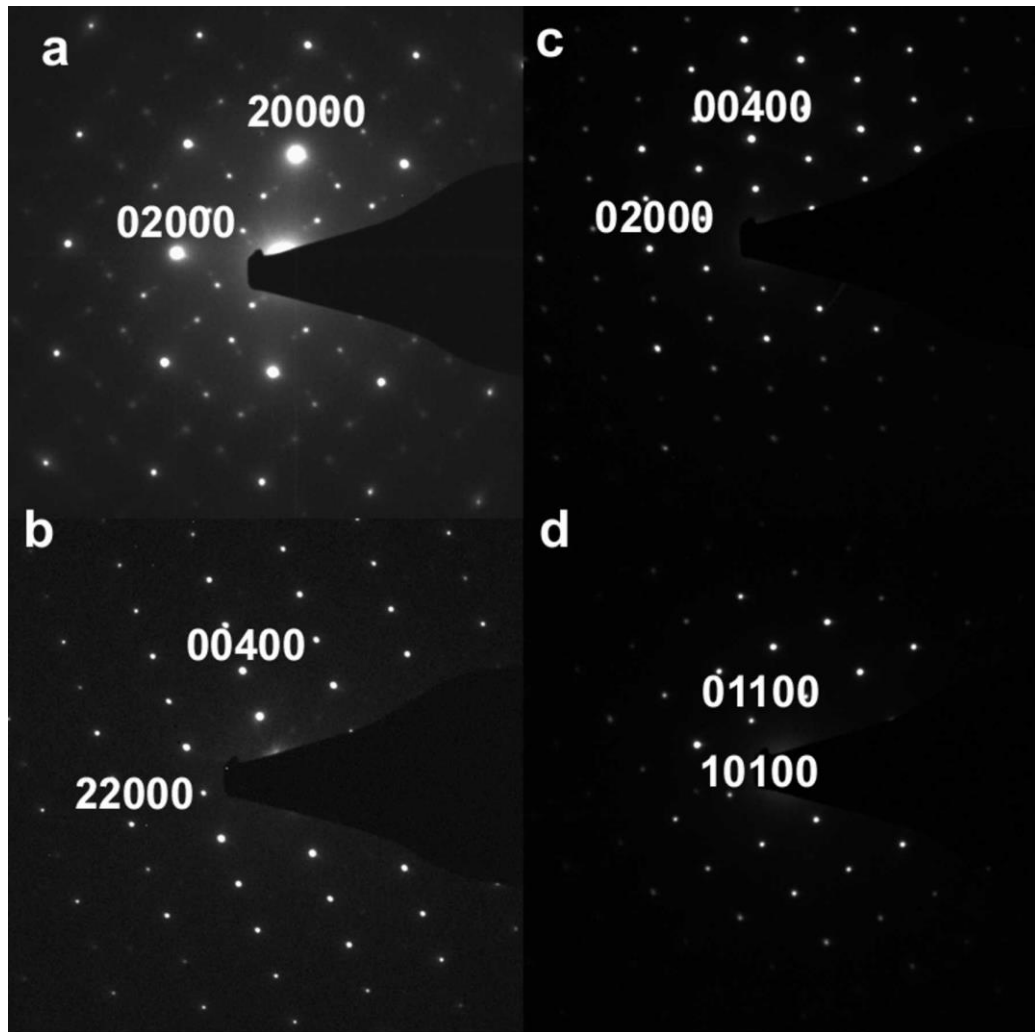


Fig. 13: Clichés de diffraction d'électrons de $\text{Sr}_{0,50}\text{Ce}_{0,35}\text{WO}_4$, pris selon des axes zone (a) $[001]$, (b) $[\bar{1}\bar{1}0]$, (c) $[100]$ et (d) $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

La Fig.14 montre la partie du cliché de diffraction d'électrons $[001]$, d'où les deux vecteurs de q_1 et q_2 ont été extraits ; toutes les tâches faibles peuvent être indexées en utilisant q_1 et q_2 . Avec un taux de lacunes de $1/7$ et une différence de rayons de $\Delta r = 0,15\text{\AA}$ entre Sr^{2+} et Ce^{3+} , $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\blacksquare_{1/7}\text{WO}_4$ appartient au même groupe de scheelites partiellement ordonnées que $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\blacksquare_{1/7}\text{MoO}_4$ (Morozov *et al.*, 2012). Les mêmes vecteurs de modulation, $q_1 = 0.54a^* + 0.82b^*$ et $q_2 = -0.82a^* + 0.54b^*$ sont observés pour cette structure, mais la différence de charge Δq entre les cations A et A' sont $\Delta q = 2$ (Na^+ , Gd^{3+}) et $\Delta q = 1$ dans le cas de (Sr^{2+} , Ce^{3+}). Une autre différence est que des modulations bidimensionnelles incommensurables à ce jour ont été observées dans les molybdates de structure quadratique, mais pas dans les tungstates. Les tungstates ternaires adoptent en général

une structure monoclinique modulée dans une seule direction (Morozov *et al.*, 2013). Ainsi, on peut conclure que les modulations bidimensionnelles sont liées à un petit Δr et à des lacunes sur le site A, mais pas à la différence de charge entre les cations A et A' (Δq). De plus, nous avons montré que de telles modulations peuvent se produire dans les tungstates, pas seulement dans les molybdates.

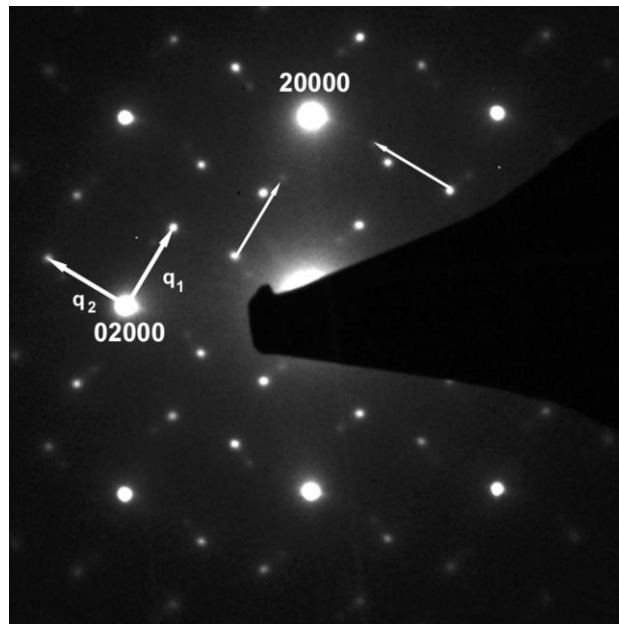


Fig. 14: Partie du cliché DE [001] montrant que toutes les tâches supplémentaires sont dues aux vecteurs incommensurables q_1 et q_2 .

1.5.2 Microscopie électronique à haute résolution

Des images de microscopie électronique à haute résolution (HREM en anglais) ont été prises dans la direction [001] pour laquelle la structure projetée correspond à des colonnes mixtes de cations (Sr, Ce) et W (Fig.15a) et le long de la direction [111], pour laquelle la structure projetée correspond à des colonnes atomiques distinctes pour les cations (Sr, Ce) et W (Fig.15b). Les cations (Sr, Ce) occupant le site A sont représentés en bleu clair et les cations W du site B en bleu foncé, les liaisons entre A–O et B–O sont représentées par des tiges de couleur vert clair (modèle « ball and stick »).

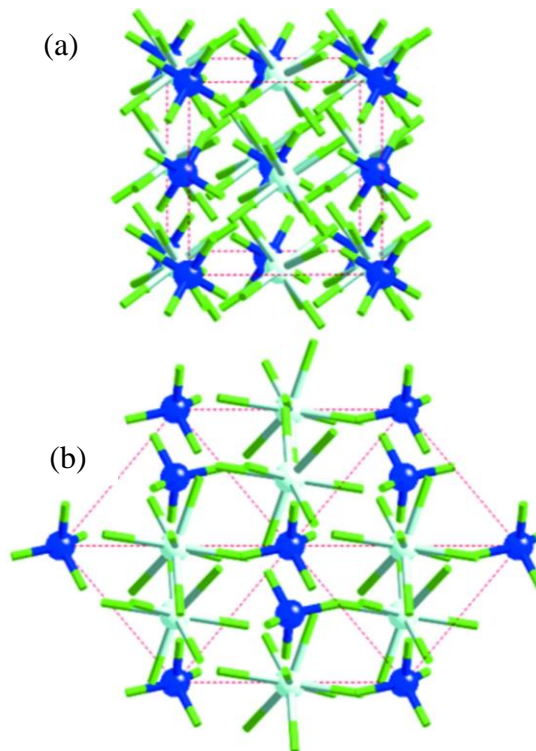


Fig. 15: Projection de la structure ABO_4 selon deux cristallographies différentes (a) $[001]$ et (b) $[111]$.

La Fig.16 montre une image HREM prise le long de $[001]$, ainsi qu'une image de transformée de Fourier rapide (FFT en anglais) et deux images filtrées. La FFT est similaire au cliché DE de la Fig.14, avec les mêmes tâches incommensurables. Des FFT effectuées dans différentes régions de l'image HREM ne présentent pas toujours ces tâches, indiquant que les modulations sont localisées. L'image filtrée en utilisant uniquement des tâches q_1 et q_2 confirment l'existence des nano-domaines 10 à 20 nm présentant des modulations incommensurables. L'image filtrée, en utilisant uniquement les tâches de Bragg 20000 et 02000, a un contraste amélioré par rapport à l'image d'origine, ne présente aucun défaut et peut être interprétée en termes de colonnes de cations.

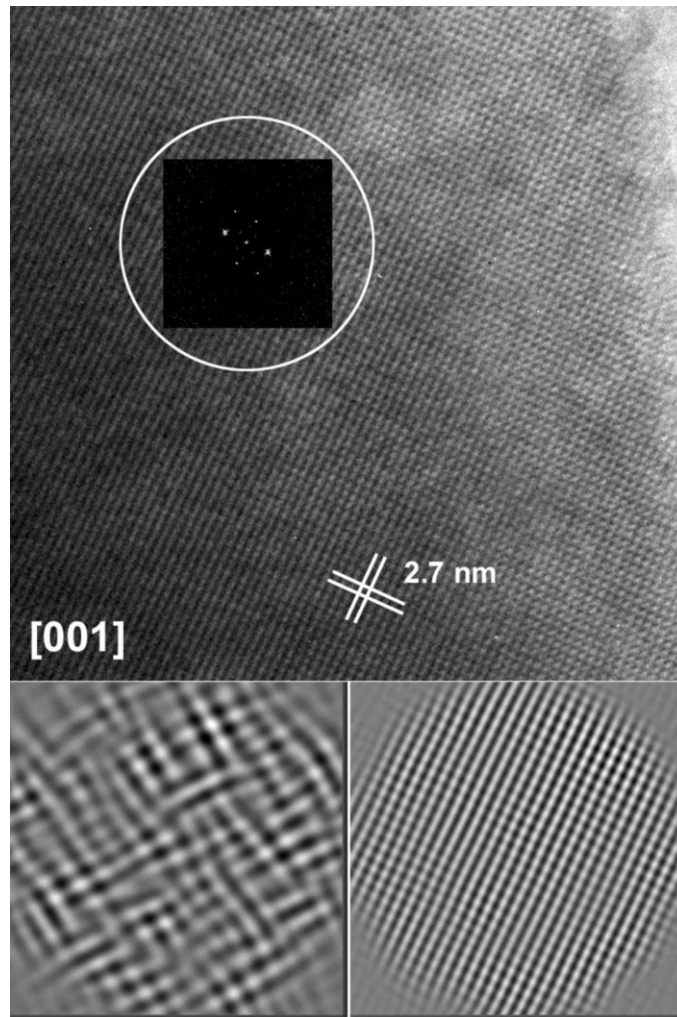


Fig. 16: Image HREM faite le long de [001], avec la FFT correspondant et des images filtrées en dessous.

Des images HREM ont été réalisées le long de [111] afin d'étudier une mise en ordre possible des cations Sr^{2+} et Ce^{3+} . Cette direction de projection nous permet d'interpréter les images HREM en termes de colonnes atomiques de W, séparées des colonnes atomiques de (Sr, Ce) (voir Fig.15b). En particulier, le long de la trace des plans (112), il y aura successivement deux colonnes W et deux colonnes (Sr, Ce). La Fig.17 montre une image HREM prise le long de [111] dans laquelle les variations d'épaisseur donnent lieu à des motifs différents. Les deux inserts correspondent à des images filtrées d'une partie mince et d'une partie épaisse de l'échantillon. Dans l'image correspondant à la partie mince de l'échantillon, la position et l'intensité des points clairs, varient le long du tracé du plan (112), suggérant des occupations atomiques des colonnes différentes.

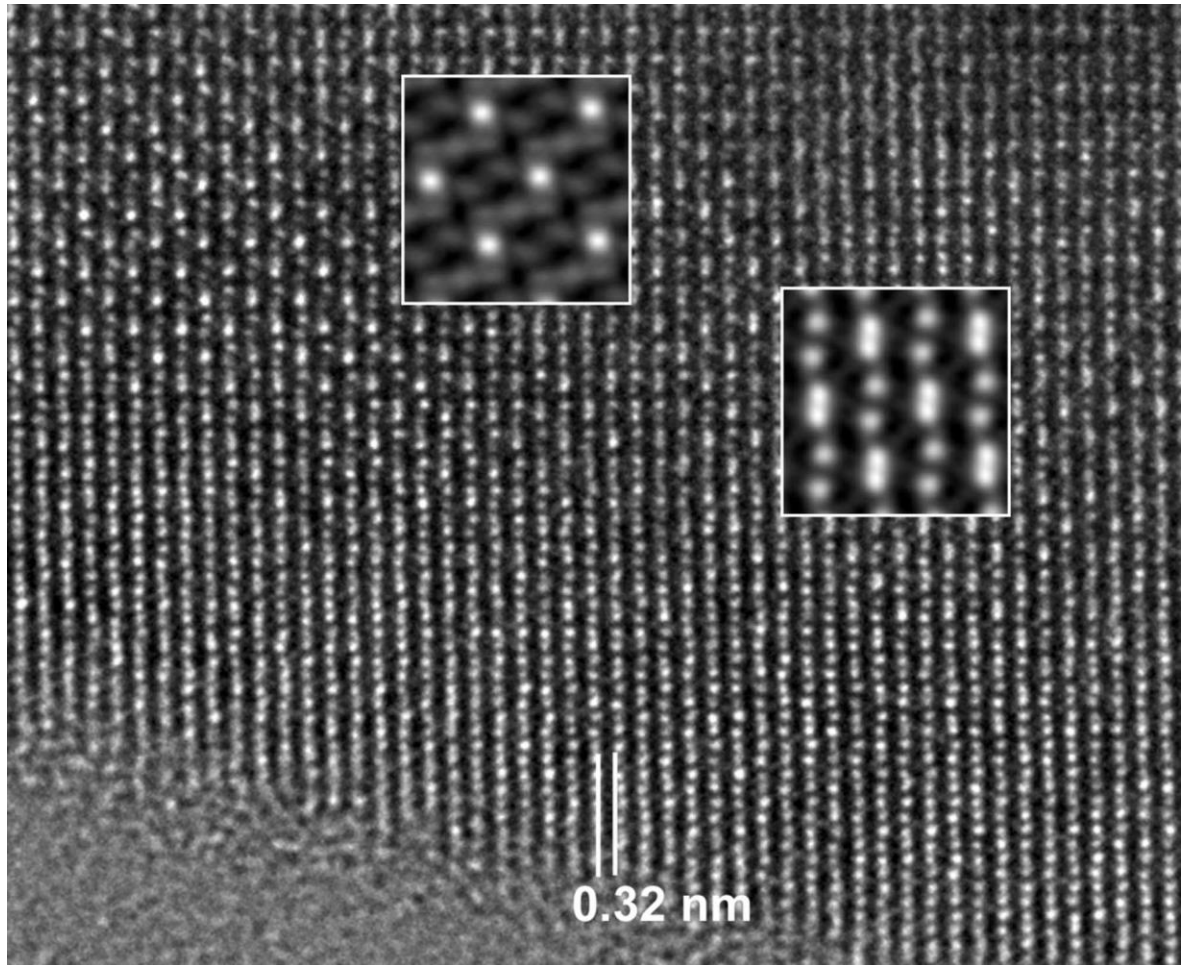


Fig. 17: Image HREM prise le long de [111]. 2 motifs caractéristiques sont aussi présentés.

Des images HREM ont donc été simulées en utilisant deux modèles structuraux et comparées aux images filtrées. Le modèle (1) correspond à celui utilisé pour l’affinement Rietveld, avec Sr et Ce qui occupent aléatoirement les mêmes deux sites 2b et 2c. Le modèle (2) correspond à une mise en ordre de cations, avec Sr qui occupe uniquement les sites 2b alors que Ce n’est que sur les sites 2c. Les lacunes ont été distribuées aléatoirement sur les deux sites. Le motif observé dans la partie épaisse de l’échantillon ne peut être reproduit qu’avec le modèle (2), pour une épaisseur de 5-7 nm. Des variations d’intensité de colonnes dans la partie mince de l’échantillon sont reproduites à une épaisseur de 3 nm toujours avec le modèle (2) (Damascena dos Passos *et al.*, 2017).

Ainsi, nous avons montré que le nouveau composé $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\blacksquare_{1/7}WO_4$ cristallisait dans une structure quadratique de groupe d’espace $I\bar{4}$, dont les paramètres de maille, les positions d’oxygène ont été déterminés. Une mise en ordre partielle des cations Sr^{2+} et Ce^{3+} ,

accompagnée de déplacements atomiques, a été mise en évidence. Les modulations incommensurables sont limitées à des domaines de 10-20 nm.

1.6. Morphologie des grains de poudre de tungstates

Il est important d'étudier l'effet de la température de calcination sur la croissance des cristallites de tungstates, car la taille de grain interfère avec la densité des pastilles ou des disques de membrane fabriqués avec le matériau, et donc influence son comportement électrique et catalytique.

Des images MET ont été effectuées pour déterminer, entre autres aspects, les caractéristiques morphologiques des grains de poudres de SWO, CWO et SCWO. En même temps, des analyses EDS ont été effectuées pour déterminer la composition atomique des échantillons, comme indiqué dans la section 17. Les Fig.18 et Fig.19 montrent les images des échantillons de SWO et de CWO calcinés à 600°C et à 1000°C, respectivement. Les images illustrent le caractère hétérogène de la taille de grain des échantillons. Les formes des grains sont aléatoires, mais les contrastes des images en champ clair suggèrent que l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètres, ce qui indique une morphologie de plaquettes pour les plus gros grains. En effet, ceux-ci ont une taille latérale 4 à 8 fois plus grandes que leur épaisseur.

Environ 300 mesures de taille ont été effectuées pour chaque échantillon afin de déterminer la distribution de taille et la taille moyenne des grains et il a été possible de tracer un histogramme montrant la distribution des tailles de grains mesurées. Pour tous les échantillons, la distribution en taille est importante, ce qui semble être une caractéristique de la méthode de synthèse EDTA-citrate (Arab *et al.*, 2013). Dans le cas de SWO calciné à 600°C, on observe une distribution bimodale de taille (Fig.18a) avec une taille moyenne de 50nm et une autre taille moyenne autour de 400nm.

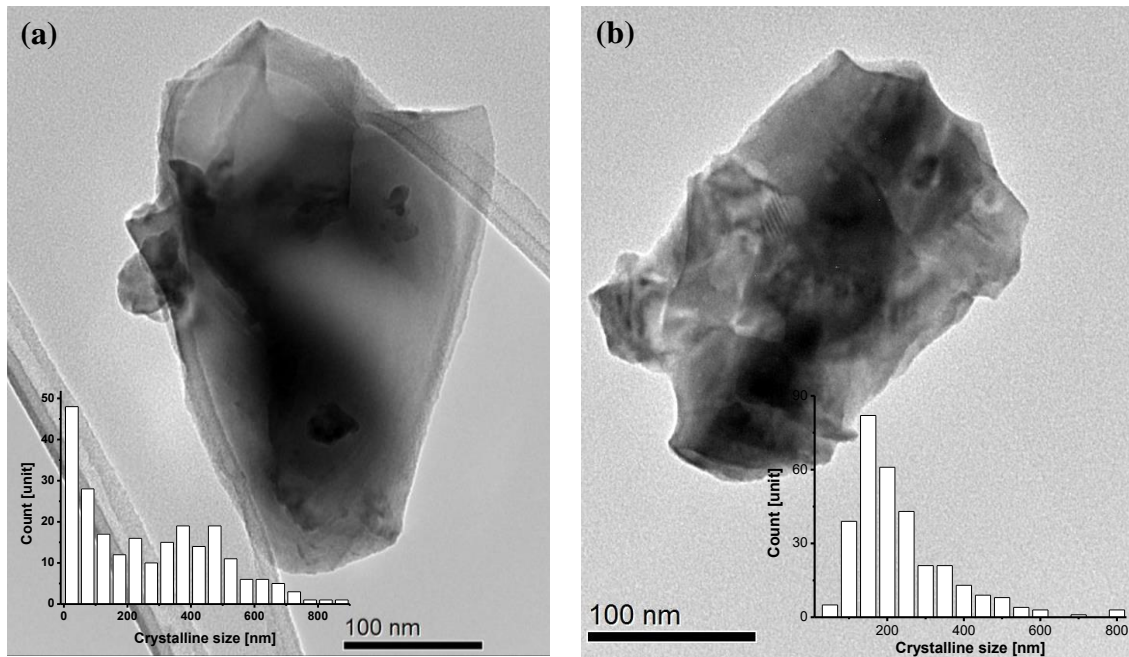


Fig. 18: Images de grains (a) SWO et (b) CWO à 600°C avec les histogrammes de distribution de taille.

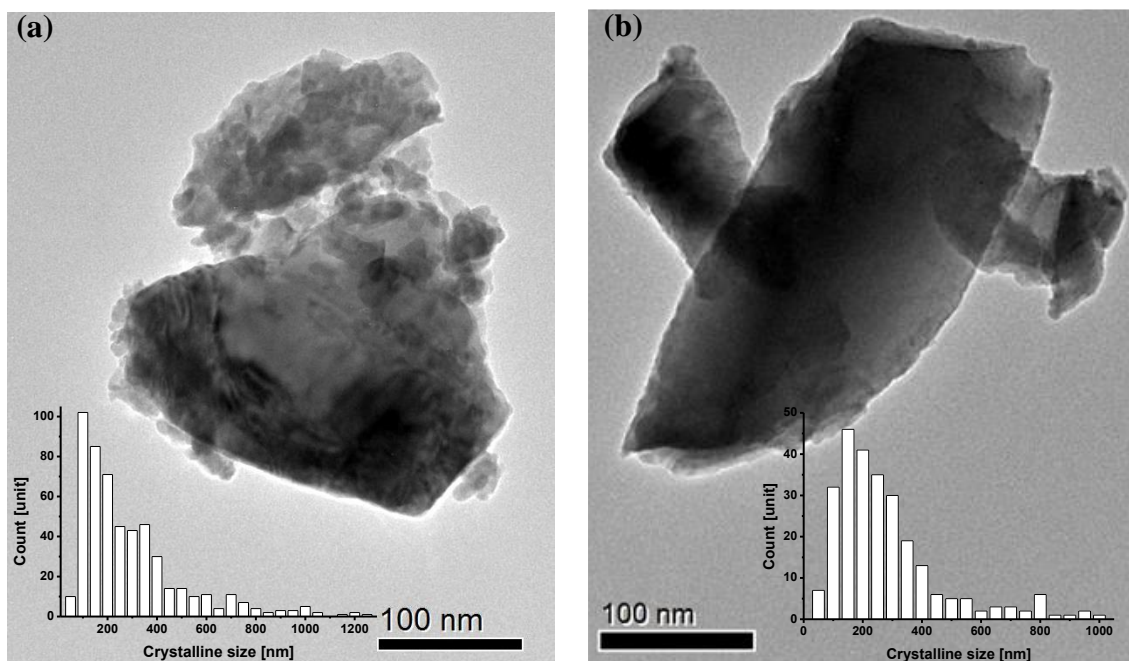


Fig. 19: Images de grains (a) SWO et (b) CWO à 1000°C avec les histogrammes de distribution de taille.

Cependant, dans l'échantillon calciné à 1000°C (Fig.19a), il n'y a plus qu'une distribution avec une seule valeur moyenne définie. Les poudres de CWO, ne présentent qu'une seule distribution de taille pour les deux températures de calcination. Pour les deux tungstates binaires, la taille de grain est inférieure dans l'échantillon calciné à 600°C par rapport à celui calciné à 1000°C, ce qui confirme la croissance de grains entre ces températures et légitime le choix d'étudier les propriétés sur les échantillons calcinés à 1000°C, plus stables. La taille des

crystallites a été déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et comparée à la taille des grains observée par MET. Pour tenir compte d'éventuelles micro déformations et pour avoir une valeur de taille de cristallite, l'approche par les diagrammes de Williamson-Hall Eq. (1) a été utilisée. La largeur intégrale β est reliée à la taille D des cristallites et aux déformations ε . On suppose alors que la microdéformation est la même dans toutes les directions cristallographiques, assumant ainsi la nature isotrope du cristallite (Mote, Purushotham and Dole, 2012). Seuls les pics d'intensité relative supérieure à 10% ont été utilisés.

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin\theta \quad \text{Eq. (1)}$$

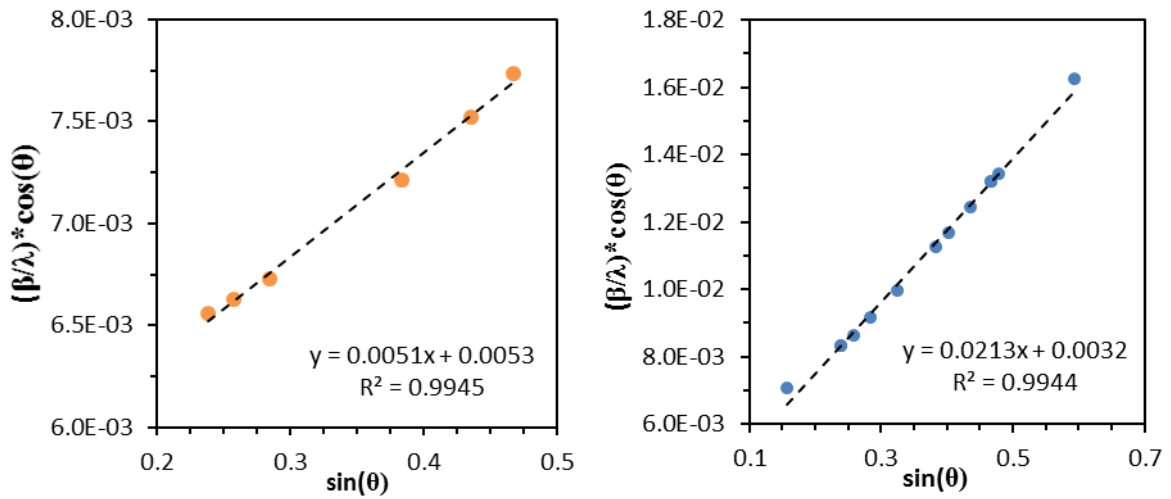


Fig. 20: Diagrammes de Williamson-Hall pour SWO calciné à (a) 600°C et (b) 1000°C.

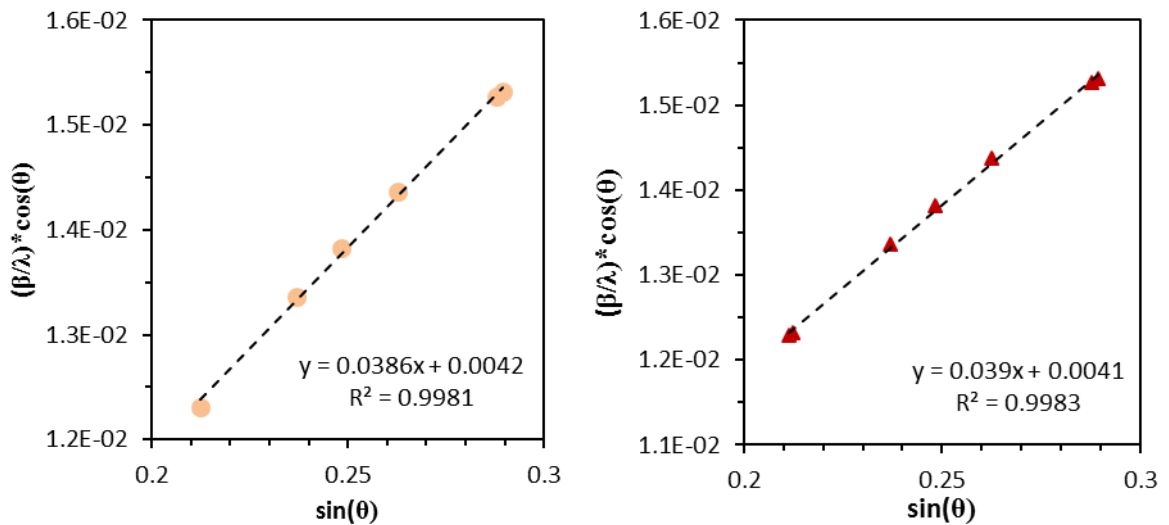


Fig. 21: Diagrammes de Williamson-Hall pour CWO calciné à (a) 600°C et (b) 1000°C.

Tab. 8: Tailles de cristallites et de grains pour SWO et CWO.

Composés	Williamson-Hall			MET
	D(nm)	ϵ (%)	R ²	D(nm)
SWO 600°C	170	0.0196	0.994	235
SWO 1000°C	281	0.0820	0.994	271
CWO 600°C	238	0.1486	0.998	220
CWO 1000°C	244	0.1502	0.998	295

Les Fig.20 et Fig.21 montrent les diagrammes de Williamson-Hall pour les échantillons SWO et CWO, respectivement. Les résultats obtenus à partir de l'Équation 1 ont été comparés aux tailles moyennes de grains déterminées par MET. Les différentes valeurs sont répertoriées dans le Tab.8. Les valeurs de taille de obtenus par Williamson Hall sont en accord avec les tailles de grains mesurées par MET, ce qui indique des grains de poudres monocristallins. Les valeurs de micro déformations sont nettement plus important dans le cas de CWO que de SWO, CWO cristallise dans une structure monoclinique, plus propice à des micro déformations que la structure quadratique de SWO.

Une étude similaire a été réalisée pour l'échantillon ternaire SCWO calciné à 1000°C. Là encore les grains ont une morphologie quelconque (Fig.22) et l'histogramme de distribution de taille, visible dans le coin inférieur de la Fig.22, est en log normal, avec une taille moyenne de grain comprise entre 100 et 150 nm.

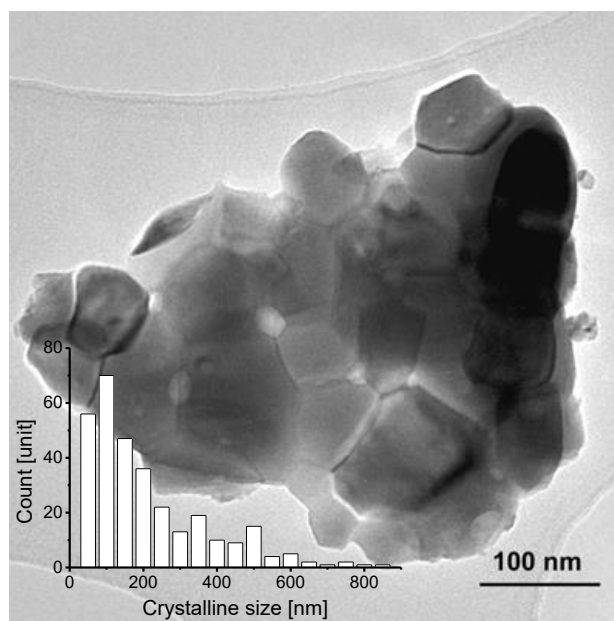


Fig. 22: Images MET de grains de SCWO avec histogramme de distribution de grain respectif à 1000°C.

Dans le cas de SCWO, certains grains sont polycristallins, comme le montrent la Fig.22.

Les tailles de cristallites obtenues par Williamson-Hall (Fig.23) sont comparées aux tailles de grains mesurées dans des images MET dans le Tab.9.

La microdéformation est importante dans le tungstate ternaire, et ceci est à mettre en relation avec l'étude structurale précédente (paragraphes 1.5 et 1.6)

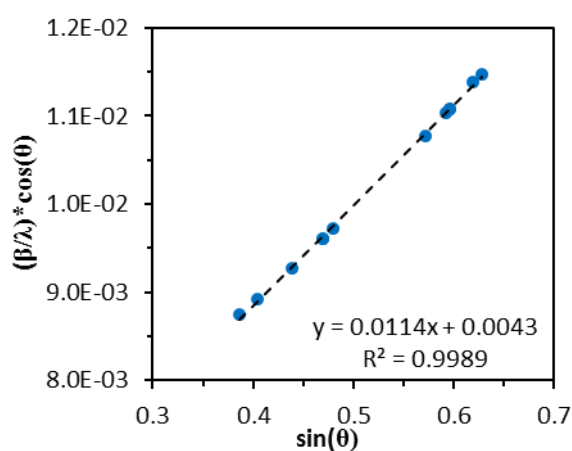


Fig. 23: Diagramme de Williamson-Hall pour SCWO calciné à 1000°C.

Tab. 9: Tailles de cristallites et de grains pour SCWO

Composé	Williamson-Hall			MET
	D(nm)	ϵ (%)	R^2	D(nm)
SCWO 1000°C	232	0.1656	0.999	216

CHAPITRE II

Propriétés catalytiques et propriétés de conduction

Dans ce chapitre, les efficacités catalytiques des tungstates ternaire et binaires dans l'oxydation partielle du méthane sont présentées et discutées. Les propriétés de transport liées au transfert et/ou d'échange de charges pendant les réactions d'oxydo-réduction ont été explorées par spectroscopie d'impédance dans la même gamme de température. Le montage réalisé durant la thèse d'un réacteur membranaire est aussi décrit ;

2.1 Propriétés catalytiques des tungstates de strontium et cerium

2.1.1 Appareillage et principe de la mesure

Afin d'étudier les propriétés catalytiques d'un matériau, lors d'une réaction solide - gaz, une plateforme d'analyse des interactions a été mise en place au laboratoire IM2NP. Elle est constituée d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, Bruker – Tensor 27) couplé à un spectromètre de masse quadripolaire (QMS, MKS - CIRRUS LM99). Les deux appareils sont reliés à un contrôleur numérique de débitmètres massiques de type MKS permettant de gérer les flux nécessaires avec des concentrations de gaz contrôlées. La réaction catalytique est réalisée au sein d'un réacteur tubulaire en quartz, maintenu à l'intérieur d'un four fonctionnant à haute température (jusqu'à 1200°C) et à la pression normale. La température est fixée puis contrôlée par un thermocouple disposé près de l'échantillon, à une valeur appelée température de catalyse et notée T_{cat} . Le catalyseur, échantillon polycristallin ≈ 150 mg, est maintenu au milieu de la zone isotherme (25cm) du réacteur et entre deux séparateurs poreux inertes. Le mélange gazeux (CH_4 dans l'air) traverse les séparateurs et l'échantillon à un débit de gaz fixé à $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec des concentrations différentes (2500, 11250 et 25000 ppm dans ce travail). Les gaz sortants, transformés ou non, sont ensuite dirigés vers une cellule d'analyse FTIR (domaine spectral d'utilisation 4000 à 400 cm^{-1}) puis orientés vers le détecteur du QMS (domaine d'analyse massique 0 à 200 uma). Le dispositif IRTF - QMS est piloté par des PC interfacés qui permettent le contrôle et le suivi des mesures en fonction des paramètres de réaction. Les variations d'intensité des pics d'absorption infrarouge (modes de vibration des molécules) sont ensuite enregistrées par les spectromètres toutes les 30 secondes jusqu'à l'équilibre des systèmes en interaction.

Afin de mettre en évidence un effet catalytique lié à des interactions solide-gaz en utilisant le montage précédent, un protocole de mesure est mis en place pour observer les gaz produits lors d'une réaction catalytique sur un échantillon et mener ainsi des mesures comparatives. Avant chaque analyse, le système est purgé sous air/argon pendant 3h jusqu'à ce qu'un fond plat soit obtenu dans le spectre FTIR. Cette étape est indispensable pour éliminer les traces d'humidité et de gaz atmosphériques pouvant exister dans le réacteur, ou les traces des gaz provenant des manipulations antérieures. Les tests ont été réalisés dans la plage de température de $500 - 800^\circ\text{C}$ en présence d'air synthétique ou d'argon.

Dans un premier temps, les mesures IRTF ont été effectuées à « blanc » (sans catalyseur) dans une gamme de températures variables pour s'assurer que le réacteur catalytique n'est pas

lui-même actif vis à vis du mélange air-gaz. Ces études donnent aussi les spectres IR des bandes d'absorption de CH_4 , CO et CO_2 , qui vont servir ensuite d'étalons dans les tests catalytiques. Ensuite, l'échantillon est placé dans le réacteur et le système est chauffé à une température de 1000°C , supérieure aux températures d'activité catalytique pendant une heure, pour dégager toutes les molécules adsorbées (surtout des molécules CO_2 , H_2O) sur la surface de l'échantillon, des zones poreuses et des parois du réacteur. Cette étape est effectuée sous un flux permanent d'air sec, en enregistrant régulièrement les spectres IRTF. Une fois la phase préparation et traitement d'échantillons est validée, on maintient tout le temps le système sous flux permanent d'air sec.

Au cours des analyses par infrarouge, on obtient des spectres caractéristiques de l'oxydation des gaz mis en jeu dans le processus catalytique (Fig.24).

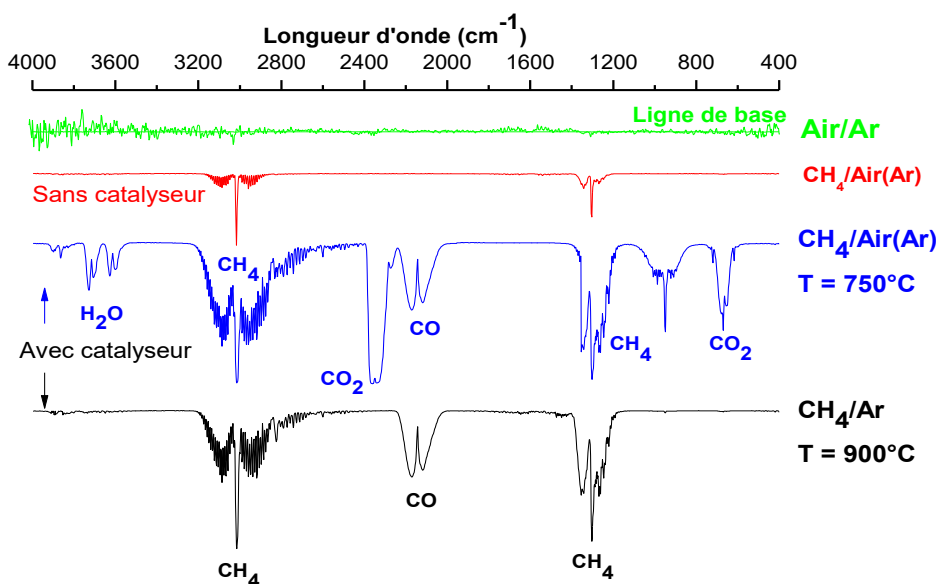


Fig. 24: Spectres IR obtenus à différent stades de conversion du méthane: spectres sans catalyseur (vert, rouge), spectres IR avec catalyseurs sous air (bleu) et sous argon (noir).

Les deux premiers spectres sont réalisés à blanc (sans échantillon) et les deux derniers en présence du catalyseur. En l'absence du catalyseur, une première série de mesure a permis d'établir une ligne de base plate (référence), puis des spectres en présence uniquement du méthane. Cette première série de mesure, nous donne les intensités maximales des modes de vibration du méthane à chaque concentration. En présence de l'oxyde catalytique, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent et sont attribués au CO_2 , CO et à H_2O . Les spectres infrarouges montrent que des molécules d'eau se sont formées lors de la transformation

catalytique du méthane, mais leur quantification par spectroscopie IRTF reste difficile, étant donné le faible coefficient d'absorption d'H₂O par rapport aux autres gaz.

D'autre part aucune bande d'absorption caractéristique d'éventuels éléments résiduels (CH_n, n = 0, 1, 2, 3) n'a été observée. Les différents modes de vibrations associés à ces gaz sont listés dans le tableau suivant.

Tab. 10: Modes vibratoires spécifiques aux gaz CH₄, CO et CO₂.

Gaz	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
CH ₄ (CH ₃ , CH ₂ , CH)	3020 et 1300
CO	2120 et 2170
CO ₂	2350 et 670

2.1.2 Résultats et discussion : catalyse de l'oxydation du méthane

Les résultats sont des profils d'activité catalytique déduits de l'évolution des intensités des bandes d'absorption de CH₄, CO et CO₂ en fonction du temps, de la température et de la concentration en méthane. Les valeurs d'intensité (I_{gaz}) sont en effet directement proportionnelles à la quantité de gaz identifiée lors de la réaction catalytique (loi de Beer Lambert). Ainsi, le processus de transformation du méthane est mis en évidence par l'apparition des bandes d'adsorption du monoxyde et le dioxyde de carbone, qui peuvent correspondre à des réactions d'oxydation partielle ou totale se produisant sur des sites actifs en oxygène (O*).



Ces sites actifs sont favorisés par l'adsorption et la décomposition du dioxygène ;



L'oxygène actif peut également provenir directement de l'oxyde, notamment à haute température, lorsque la conduction ionique est thermiquement activée. La présence de sites actifs en surface est favorisée par l'existence de lacunes dans l'oxyde et leur diffusion sous activation thermique. Dans le cas des oxydes conducteurs, l'oxygène des sites actifs a deux origines

- i) L'oxygène adsorbé à partir de l'air qui réagit avec les molécules de gaz adsorbées, ce qui correspond au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Amman *et al.* 2003).
- ii) Les espèces oxygénées des sites actifs du solide réagissent également avec les molécules de gaz adsorbées, correspondant au mécanisme de Mars-Van Krevelen (Baldychev *et al.* 2011)

L'apparition d'une bande d'absorption de l'eau peut être relié au processus d'oxydation totale (Eq. 2). Dans le cas d'un mélange gazeux riche en méthane, nous avons déjà observé une bande d'absorption significative d'environ 1000 cm^{-1} correspondant à l'eau (Arab *et al.*, 2013). Dans le cas de l'oxydation totale (Eq. 2) les eaux produites se condensent en dehors du réacteur catalytique (à basse température) avec la formation de gouttelettes, ce qui n'est pas le cas de l'oxydation partielle (Eq. 3). Cette dernière réaction peut être favorisée en utilisant un mélange de gaz pauvre en oxygène (CH_4/Argon), comme indiqué dans nos travaux précédents concernant SrWO_4 (Arab *et al.*, 2013). La Fig.25 montre l'activité catalytique du composé ternaire SCWO à 600°C pour différentes concentrations de CH_4 .

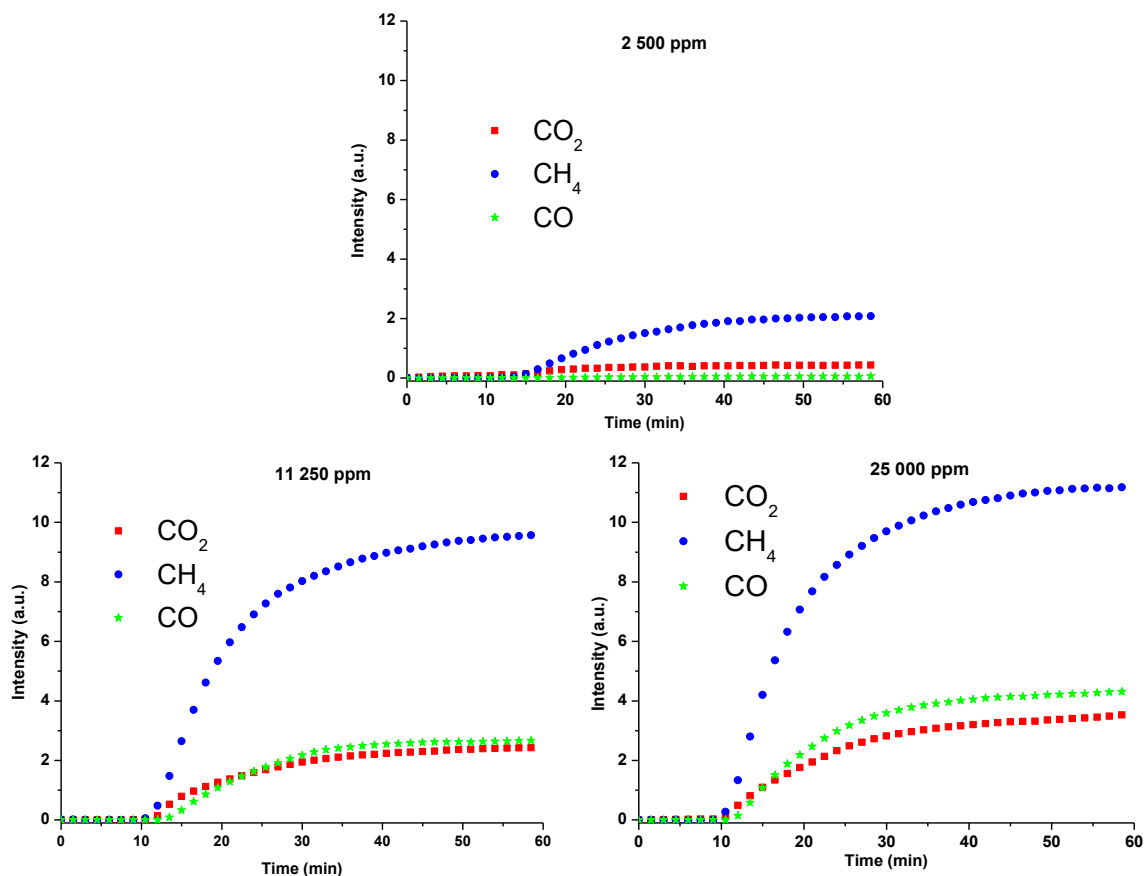
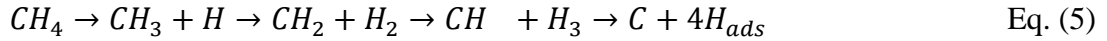


Fig. 25: Activité catalytique de SCWO à 600°C , sous 2500, 11250 et 25000 ppm de méthane/air sec.

L'évolution de l'activité catalytique est sigmoïde et commence par une étape d'activation de 10min. Au cours de cette étape, il y a adsorption d'oxygène (Eq. 4) donnant lieu à des sites d'oxygène O* activés et à l'adsorption de méthane due aux décompositions successives (Eq. 5):



La seconde étape montre une augmentation rapide des intensités en fonction du temps, traduisant une activité cinétique importante qui dure environ 30min. Cette période correspond à au moins deux phénomènes : l'adsorption des gaz et le démarrage des réactions de surface correspond à la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène avec de l'oxygène actif pour produire du CO et de H₂, ou de CO₂ et de l'H₂O. Cette étape est caractérisée par une augmentation des intensités des bandes d'absorption de CO et de CO₂ et une diminution de celle du CH₄ en fonction de la température catalytique. Ceci prouve la capacité des tungstates à catalyser les réactions d'oxydation partielle et totale du méthane pouvant conduire à la production de gaz de synthèse.

Enfin, la troisième étape est définie par le plateau de saturation, correspondant à un équilibre thermodynamique d'un mécanisme d'adsorption et de désorption. Il est important de rappeler que ces mesures sont réalisées avec une alimentation continue en méthane. Autrement dit, ce processus (adsorption et désorption) peut être expliqué par un mécanisme de dégradation et de régénération, si on tient compte de l'état des sites actifs. On remarque également que le niveau du plateau de saturation évolue en fonction de la température et la cinétique de conversion est plus rapide avec un flux de gaz de plus en plus riche en méthane.

Le taux de conversion du méthane a été calculée selon les relations suivantes :

$$\tau_{CO_2} = \frac{I_{CO_2}}{(I_{CH_4} + I_{CO_2} + I_{CO})} ; \tau_{CO} = \frac{I_{CO}}{(I_{CH_4} + I_{CO_2} + I_{CO})} \quad \text{Eq. (6)}$$

Les résultats de mesures catalytiques en présence de la nouvelle phase ternaire et du binaire SrWO₄ sont comparés entre 600 ° C et 725 ° C pour différentes concentrations de CH₄, comme indiqué sur la Fig.26. Globalement, l'oxydation du méthane commence déjà à 600°C pour SWO et SCWO pour les différentes concentrations, sauf à 2500 ppm pour le composé ternaire (Fig.26a'). A cette concentration, l'oxyde ternaire présente déjà un taux de conversion relativement élevé (≈ 20% à 600°C) à basse température par rapport à l'oxyde binaire. Pour les différentes concentrations de méthane, la conversion totale est atteinte à 700-725°C. Par

ailleurs, la même température de conversion totale a été obtenue sous une concentration de méthane/air beaucoup plus élevée (Arab *et al.*, 2013).

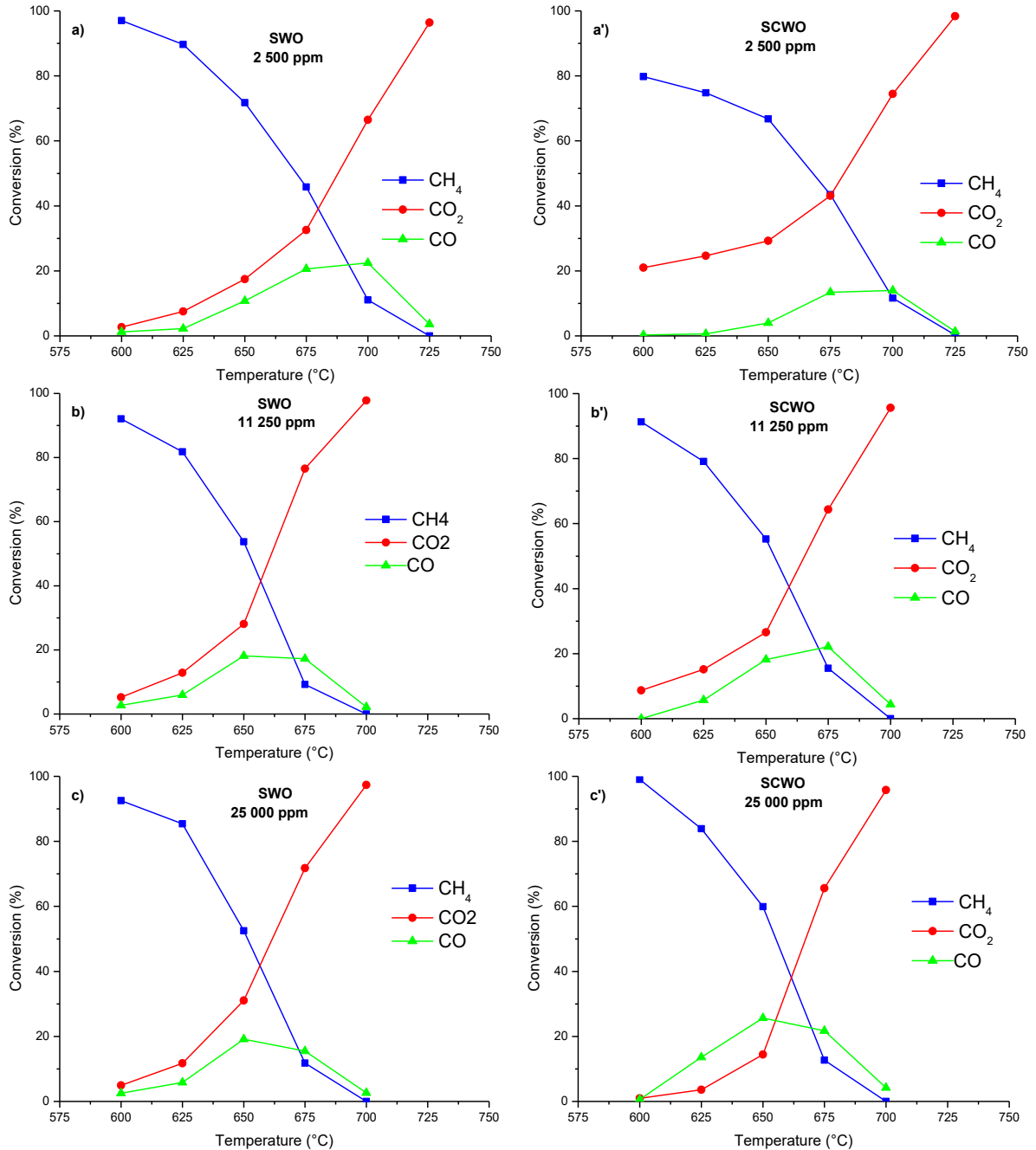


Fig. 26: Efficacité catalytique de SWO (a,b,c) et SCWO (a',b',c') à différentes concentration de CH₄ 2500 ppm(a,a'), 11250 ppm(b,b') and 25000 ppm(c,c').

L'analyse des résultats des réactions catalytiques pour les deux échantillons montre une production de CO due à une réaction d'oxydation partielle et du CO₂, correspondant au processus d'oxydation totale. Le CO de l'oxydation partielle est produit avec un taux de conversion maximal de 30% pour 25000 ppm de CH₄ avec l'oxyde ternaire SCWO à 650°C

(Fig.26c'). Pour l'oxyde binaire SWO, le taux de production maximal est d'environ 20% pour 2500 ppm à 700°C (Fig.26a) Pour les deux échantillons, le maximum de production de CO est légèrement déplacé vers les basses températures au fur et à mesure que la concentration de CH₄ augmente. Ceci est probablement dû à la saturation des sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur.

À basse température, (inférieure à 675°C) la quantité de CO₂ est toujours supérieure à la quantité de CO, pour les deux composés, excepté pour le ternaire SCWO à forte concentration de CH₄ (Fig.26c'). Le processus d'oxydation totale conduit à la même quantité de CO₂ pour le SWO, quelle que soit la concentration en CH₄, alors que pour le SCWO, la production de CO₂ décroît avec l'augmentation de la concentration en CH₄, en faveur de l'oxydation partielle (Eq. 3). L'oxydation partielle du méthane est optimale à 650-675°C puis devient totale à 700°C. De plus, à haute température et sous atmosphère oxygénée, le monoxyde de carbone est instable et peut se transformer spontanément en CO₂. Ainsi, l'oxyde ternaire SCWO apparaît comme un oxyde plus sélectif que le binaire SWO pour les réactions de conversion du méthane à différentes concentrations, avec un taux d'oxydation partielle supérieur à celui obtenu par oxydation totale à basse température (650°C). L'oxydation totale diminue alors que l'oxydation partielle augmente, favorisant ainsi la production de gaz de synthèse, avec moins de production d'eau.

Au regard de ces résultats, il apparaît que l'insertion du Cérium trivalent a un impact sur les transformations catalytiques observées. A ce titre de comparaison, l'activité catalytique de la phase binaire Ce₂(WO₄)₃, a aussi été sondée malgré une différence de structure, monoclinique versus quadratique. L'activité catalytique de CWO montre une transformation du méthane, mais à 2500 ppm l'oxydation est uniquement totale (Fig.27a), alors qu'à forte concentration (11250 et 25000 ppm), les deux réactions (partielle et totale) coexistent (Fig.27b et c). A 650°C, l'oxydation totale est de 60 à 70%, alors qu'elle n'excède pas les 30% dans le cas de SWO et SCWO, pour les trois concentrations testées. L'oxydation partielle caractéristique de la réaction Syngas, est inexistante à faible concentration mais a un rendement de l'ordre de 20% pour des concentrations riches en méthane. Cependant, la réaction Syngas est de plus en plus marquée vers les faibles températures pour des concentrations élevées.

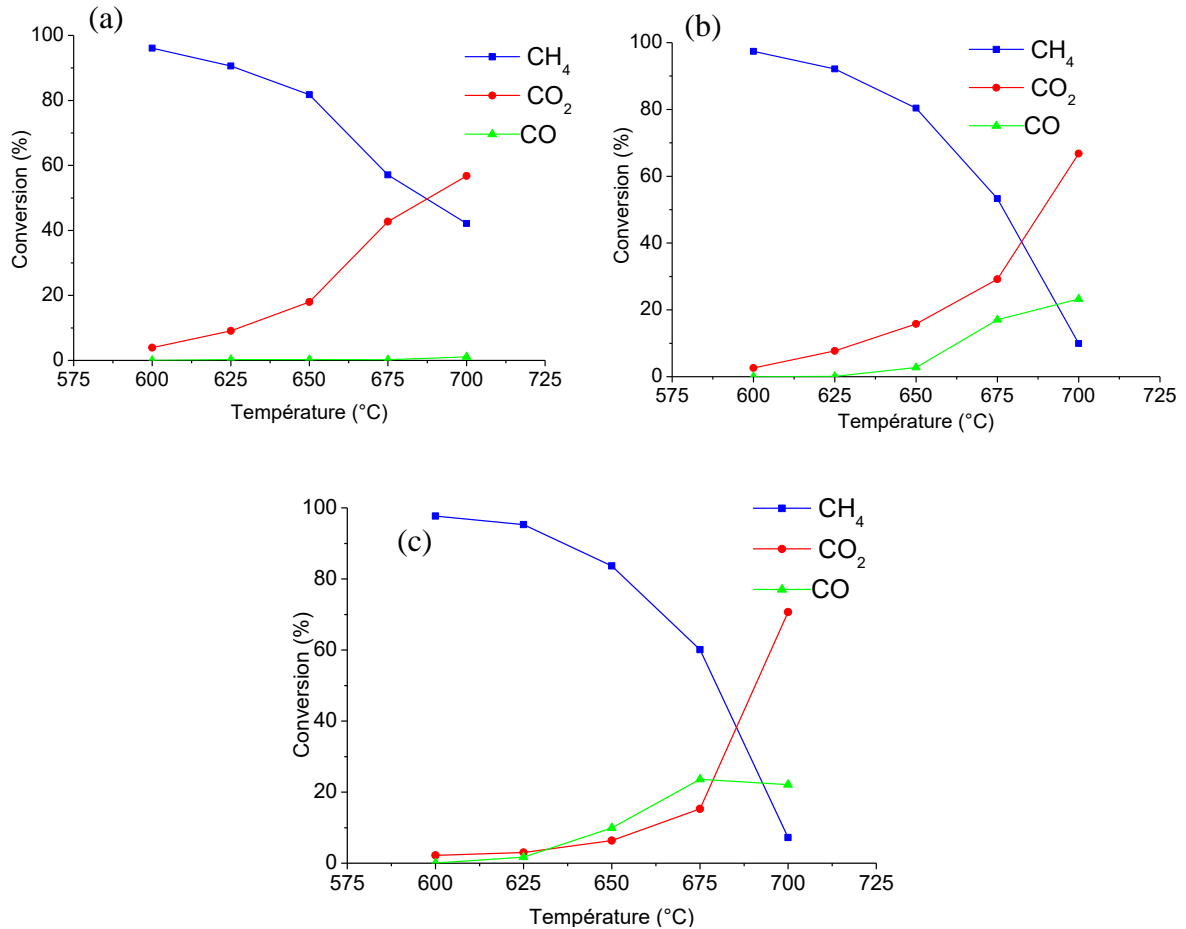


Fig. 27: Consommation de CH₄ et conversion du CO et du CO₂ à différentes températures avec une concentration initiale de CH₄ de (a) 2500 ppm, (b) 11250 ppm et (c) 25000 ppm pour l'échantillon CWO.

Compte tenu de l'équilibre des réactions d'oxydation et l'apparition du CO, ces transformations ne sont qu'une preuve indirecte de la production d'hydrogène. Des analyses complémentaires ont donc été effectuées par QMS pour prouver la présence de l'hydrogène. Les produits de l'oxydation du méthane ont été analysés en suivant différentes unités de masse atomique, CO (masse 28) et H₂ (masse 2), ainsi que H₂O et CO₂. (Fig.28). Les profils QMS montrent que le catalyseur SCWO a un meilleur rendement que le SWO en termes de ratio H₂:CO. Globalement, ce rapport est d'environ 0,5 dans la gamme de concentration utilisée (2500 ppm à 25000 ppm), tandis qu'une réaction d'oxydation partielle complète devrait fournir un rapport de 2:1. Ce faible rapport H₂: CO peut s'expliquer par la survenue simultanée des oxydations partielle et totale, entraînant la coexistence dans le mélange gazeux de CO₂ et d'H₂. Ce mélange peut donner lieu à une recombinaison avec de l'eau (WGS), conduisant à la consommation de H₂ et à la production de CO, réduisant ainsi le rapport H₂:CO. Le fait que H₂O ait été observé par QMS renforce cette hypothèse.

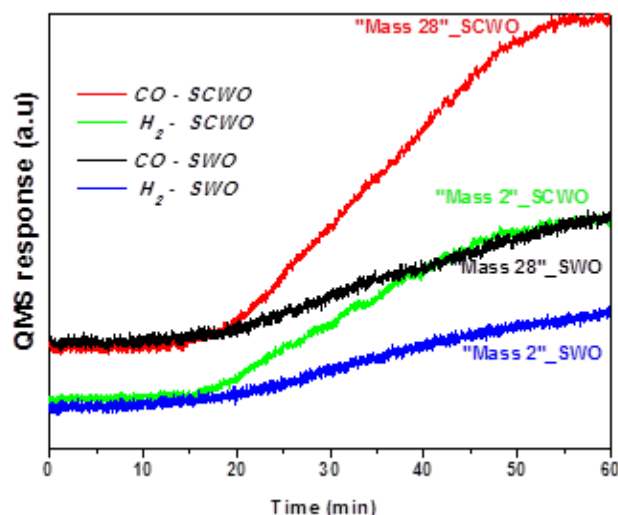


Fig. 28: Profils QMS de CO et H₂ enregistrés lors de l'oxydation de CH₄ (25000 ppm) à 650°C en présence de SWO et SCWO.

On trouve dans la littérature (Enger *et al* 2008, Zhou *et al* 2008, Goodman *et al* 2018) des rapports H₂:CO allant de 0.4 à 2 (Sengodan *et al.* 2018), mais dans des conditions expérimentales différentes de celles de ce travail en termes de flux et concentration de méthane, pression, température. En effet, classiquement, pour réaliser l'oxydation partielle du méthane, il faut un mélange gazeux avec 2 fois plus de CH₄ que de O₂. D'autre part, le flux de gaz par rapport à la quantité de catalyseur, exprimé en Vitesse Spatiale Horaire du Gaz (GHSV = Gas Hourly Space Velocity) est très élevé, de l'ordre de 50000 mL.h⁻¹.g⁻¹. De faibles GHSV favorise l'oxydation totale du méthane, alors que des GHSV élevées favorisent l'oxydation partielle (Das *et al* 2018). Or nos conditions expérimentales sont de 2500 à 25000 ppm CH₄/air et une GHSV de 4000 mL.h⁻¹.g⁻¹, donc très loin des conditions permettant de réaliser une bonne production d'hydrogène. Nous avons travaillé à pression atmosphérique, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature.

Néanmoins, la potentialité des oxydes de tungstates pour catalyser l'oxydation partielle du méthane à des températures inférieures à 700°C est démontrée.

Généralement, l'efficacité catalytique dépend de la capacité du solide à stocker ou libérer des atomes d'oxygène, de la formation de lacunes d'oxygène combinées aux modifications des valences des cations ou à la formation de défauts de Schottky avec des lacunes de cations. En ce qui concerne les résultats microstructuraux des matériaux utilisés, il apparaît que la scheelite ternaire présente plus de défauts que les oxydes binaires, en particulier sur les sites cationiques, tandis que la phase monoclinique est plutôt une structure déformée (distorsion de polyèdres)

que lacunaire. En plus des cations de cérium insérés, tous les facteurs précédents peuvent modifier les propriétés de diffusion (conduction) et modifier l'activité catalytique. En d'autres termes, la conductivité et l'oxydation catalytique sont fortement corrélées.

2.2 Propriétés électriques des tungstates de strontium et cérium

La spectroscopie d'impédance électrique SIE est une technique d'analyse intéressante pour étudier les phénomènes de transport dans les matériaux. Elle permet d'étudier la conductivité et les effets des interfaces dans le cas de matériaux peu conducteurs avec un courant alternatif. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation des diagrammes (réponses) électriques par des associations de circuits électriques composés de résistances, condensateurs et des inductances traduisant le caractère résistif, capacitif ou inductif du matériau. Ainsi, la SIE permet d'analyser les comportements électriques des grains, des joints de grains et des interfaces avec les électrodes dans le cas d'échantillons polycristallins.

2.2.1 Principe de la mesure et appareillage

La méthode repose sur l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant, et la réponse permet d'avoir l'amplitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Lorsque l'on applique une tension alternative de la forme $U(t) = U_0 e^{j\omega t}$, avec $f = \omega/2\pi$, la réponse en régime permanent est de la forme $I(t) = I_0 e^{j\omega t + \varphi}$, où φ est le déphasage courant/tension, ω la pulsation, f la fréquence, U_0 et I_0 la tension et l'intensité maximales. L'impédance complexe est alors définie par:




$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. (7)}$$

En général, les impédances sont tracées à partir de représentation Nyquist (Z'' vs. Z') donnant lieu à des profils sous forme de demi-cercles dans le cas de systèmes polycristallins, qui intègrent à la fois, une conduction intrinsèque, une conduction au joint de grains et de la diffusion aux interfaces électrolyte – électrodes. Dans certains cas, on observe un segment linéaire à basse fréquence (10 kHz et 0,1Hz) à la suite d'un demi-cercle. Cette impédance dite de Warburg est caractéristique des phénomènes de diffusion à l'interface des électrodes. Ainsi, le diagramme d'impédance peut se décomposer en plusieurs parties selon l'intervalle de fréquences considéré : haute, moyenne et basse fréquence. La partie réelle de l'impédance

traduit l'aspect résistif de la conduction et la partie imaginaire exprime l'aspect capacitif ou inductif.

L'interprétation des courbes SIE se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Puis, dans une deuxième étape, il s'agit d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique lié au matériau (voir Tab.11). L'impédance Z d'un solide homogène et isotrope est composée d'une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait et d'une capacité pure pour un isolant parfait, et à un circuit RC en parallèle pour un composant mixte (semi – conducteur).

Tab.11: Définition et symbole des éléments électriques et de leurs impédances (Santos, 2007)

Élément	Relation U par I		Impédance
Résistance	$U = IR$		$Z = R$
Condensateur	$I = C \left(\frac{dU}{dt} \right)$		$Z = 1/j\omega C$
Inducteur	$U = L \left(\frac{dI}{dt} \right)$		$Z = j\omega L$

Dans le cas où les solides ont des imperfections (structure hétérogènes, distribution de taille, porosité, forme) les demi-cercles sont désaxés et présentent un angle de dépression par rapport à l'axe des abscisses. La capacité, CPE Élément de phase constante, considérée n'est pas parfaite (condensateur imparfait).

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrique (SIE) ont été effectués dans les modes de courant alternatif et continu, en utilisant une cellule sous une pression normale dans la plage de température de 400 à 900 °C. Un analyseur d'impédance (Modulab MTS AMETEK AMT - Solartron Analytical) a été utilisé dans la gamme de fréquence de 1 à 10^6 Hz. Les échantillons polycristallins ont été compactés sous forme de pastilles cylindriques d'épaisseur d'environ 2 mm et de 1cm de diamètre, à une pression de 2 kbar, puis placées entre deux électrodes cylindriques en platines d'un diamètre de 1 cm. La porosité des pastilles était de 28% pour le SWO et le CWO, et de 18% pour le SCWO.L'étape de frittage obéit aux mêmes cinétiques de chauffage et de refroidissement que celles présentées dans les étapes de précalcination et de calcination illustrées (voir Fig.6).

Les mesures en fonction de la température, sont réalisées grâce à un four tubulaire horizontal (type Carbolite) doté d'un contrôleur de température CTF-12. Le four est couplé à l'impédancemètre de sorte que les températures peuvent être réglées par le logiciel Modulab

MTS en une seule programmation. Les mesures électriques ont été effectuées avec plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement, de 400°C à 900°C par pas de 25°C, en respectant un temps de stabilisation de 30min.

2.2.2 Résultats et discussion

Les mesures électriques ont été tracées à l'aide de la représentation de Nyquist de l'impédance (Z'_{Real} vs. $-Z''_{Img}$). Les demi-cercles de la Fig. 29 sont interprétés avec des fits circulaires (circuits équivalents classiques), qui correspondent à une résistance R en parallèle avec un « élément de phase constante » $Z_{CPE} = 1/(JA\omega)^n$ où A a la dimension d'une capacité (Farad) uniquement pour $n = 1$. La valeur de l'exposant n dépend des hétérogénéités et de la porosité des granulés. Pour les valeurs inférieures à 1, les demi-cercles sont caractérisés par l'angle de dépression par rapport à l'axe $\delta = (1 - n)\pi/2$.

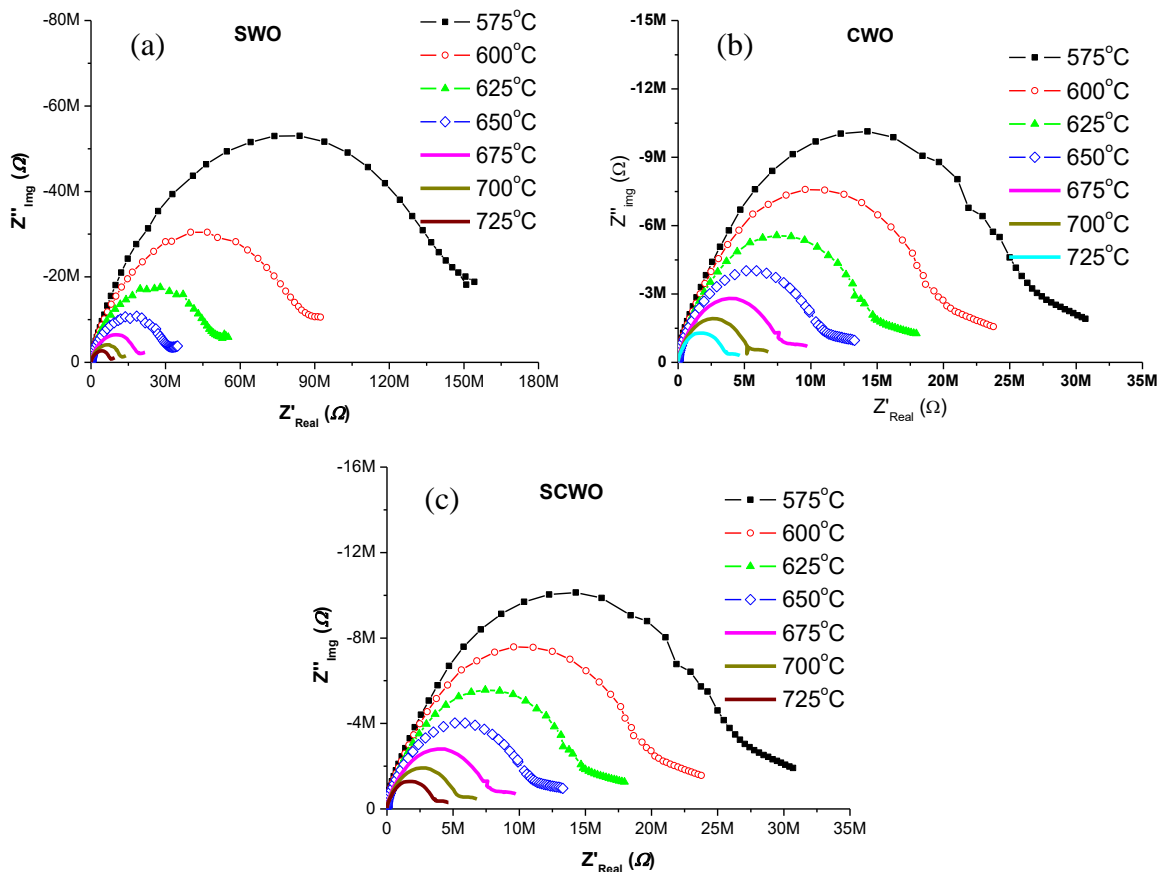


Fig. 29: Diagrammes Nyquist obtenus entre 575°C à 725°C pour (a) SWO; (b) CWO et (c) SCWO.

Pour les trois composés SWO, CWO et SCWO, les tracés de Nyquist sont composés de demi-cercles à haute fréquence et de petits segments presque linéaires à basse fréquence. Le demi-cercle principal correspond à la conduction du cœur du grain et un segment linéaire (de pente positive) suggère un comportement de type Warburg correspondant à la diffusion des ions aux

interfaces des électrodes. Pour les trois composés, le diamètre des demi-cercles diminue avec l'augmentation de la température. Cette tendance illustre clairement le comportement semi-conducteur des binaires SWO, CWO et du ternaire SCWO. Les valeurs de Z' obtenues pour le CWO et SCWO sont cinq fois plus élevées que celles du SWO, ce qui indique que CWO et SCWO sont plus conducteurs que le binaire SWO (voir Fig.29). Le segment à basse fréquence est linéaire et augmente avec la température pour SWO, alors que pour CWO et SCWO, le segment à basse fréquence fait partie d'un demi-cercle à grande rayon de courbure qui diminue avec la température, ce qui est caractéristique de la présence de joints de grains. La différence de profils Nyquist pour les trois composés est donc liée à l'agglomération plus ou moins prononcée des grains de poudre. Pour SWO, les grains sont monocristallins et dispersés (Fig.18 et Fig.19), alors que pour SCWO les images MET montrent clairement la présence de joints de grains (Fig.22).

Selon les angles de dépression de chaque demi-cercle, l'exposant déduit n varie pour les trois échantillons de 0.68 à 0.90 en fonction de la température. Ces valeurs, inférieures à 1, reflètent la large distribution et l'hétérogénéité de la taille des grains, en accord avec les images TEM (Fig.19 et Fig.22).

Les tungstates de scheelite sont connus pour présenter une conduction mixte, électronique et ionique (Schwartz *et al* 2012, Tanaka *et al* 2012, Sugiura *et al* 2016, Ogo *et al* 2018, Reddy *et al* 2013) activée thermiquement et liée à la présence de défauts et de distorsions structurales dans les matériaux qui favorisent la diffusion des porteurs de charge. En fait, comme indiqué dans nos études structurales précédentes (Kumar *et al* 2015), dans la phase ternaire, l'insertion de cérium dans la structure scheelite entraîne une contraction des tétraèdres WO_4 et une expansion des polyèdres AO_8 . L'oxyde ternaire obtenu présente des lacunes cationiques, avec une concentration de 1/7, selon la composition chimique $Sr_{1/2}Ce_{5/14}\square_{1/7}WO_4$ (Damascena dos Passos *et al.*, 2017). En plus des lacunes cationiques, certains auteurs ont suggéré la présence de lacunes d'oxygène dans les structures scheelites (Esaka 2000), ou de l'oxygène interstitiel (Schwartz *et al* 2012).

La conductivité totale est composée de conductivité électronique et ionique et peut être écrite $\sigma = \sigma_{AC} = \sigma_e + \sigma_i = \sigma_{DC} + \sigma_i$. L'exploitation des diagrammes Nyquist basée sur la relation de Jonsher $\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + \beta f^s$, nous a permis de mettre en évidence différents modèle de conduction dans la phase ternaire et dans $SrWO_4$. Cette partie est développée en détail dans un article publié dans International Journal of Hydrogen and Energy (Damascena dos Passos *et al.*, 2018).

Les énergies d'activation des phénomènes de conduction ont été calculées à partir des tracés d'Arrhenius en utilisant l'équation suivante pour la conductivité en courant continu:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. (8)}$$

où E_a est l'énergie d'activation pour la conduction et T la température de l'échantillon en degrés Kelvin.

Dans le cas de la conduction ionique obtenue en mode AC, la conductivité est modulée par la température et suit une loi d'Arrhenius, telle que:

$$\sigma T \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. (9)}$$

La variation de la conductivité de SWO, CWO et SCWO avec l'inverse de la température, dans les deux modes de courant, est illustrée Fig.30. Pour les trois composés, le terme σ_{AC} est supérieur à σ_{DC} , indiquant la présence de conduction ionique. L'oxyde binaire CWO a des conductivités plus élevées (σ_{AC} et σ_{DC}) que l'oxyde ternaire, qui lui-même est meilleur conducteur que le binaire SWO. Ceci peut être lié au cérium, un cation qui peut être oxydé suivant la réaction $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+} + e^-$. Ce phénomène d'oxydation entraîne une augmentation des conductivités électronique et ionique. A haute température, les oxydes binaire CWO et ternaire SCWO présente une conductivité AC 10 fois supérieure et une conductivité DC 40 fois supérieure à la structure SWO de base scheelite.

Les valeurs des énergies d'activation déduites des profils d'Arrhenius sont résumées dans le Tab. 12. Pour les trois échantillons, la valeur de E_a à haute température en mode AC et DC (1.1 à 1.5 eV) est supérieure aux valeurs d'énergie d'activation à basse température (0.73 à 0.98 eV), excepté le cas des valeurs obtenues en mode DC pour SWO. Les énergies d'activation de SWO sont plus élevées à basse température (environ 1.6 eV) qu'à haute température, tandis que l'inverse est généralement observé dans les oxydes semi-conducteurs (Groenink *et al* 1979, Arora *et al* 1983).

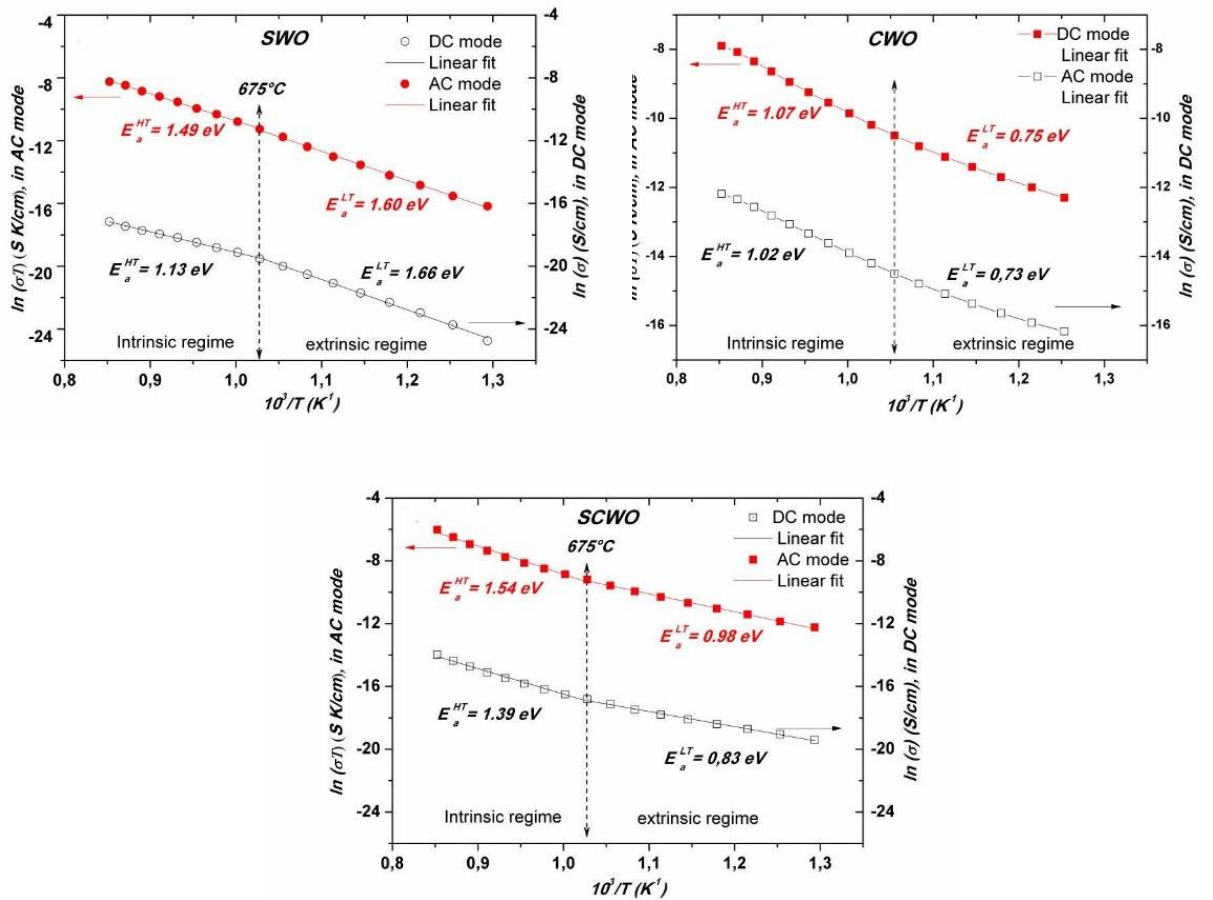


Fig. 30: Evolution avec la température de la conductivité dans les modes AC et DC pour les trois composés

Ces valeurs anormales peuvent être liées aux conditions d'humidité, sous atmosphère atmosphérique, pouvant induire des contributions protoniques (Muralidharan *et al* 2015, Kim *et al* 2003). Dans un précédent travail, des mesures électriques similaires ont été effectuées sur un composé $SrWO_4$ synthétisé avec la même méthode citrate EDTA, mais à un pH plus élevé (Arab *et al.*, 2013). Dans ce cas, les barrières énergétiques déduites, obtenues avec une valeur moyenne (en première approximation) sur toute la plage de température, étaient deux fois plus faibles que celles obtenues dans le présent travail. Cette différence peut être liée à la taille moyenne (grains plus petits et une distribution de taille plus étroite) du composé synthétisé à pH 10, par rapport au SWO du présent travail. De plus, les valeurs du Tableau 12 sont proches de celles obtenues à partir de cristallites auto-assemblées, mesurées dans les deux modes de courant (Lee *et al* 1991). Les courbes de $\ln\sigma$ en fonction de l'inverse de la température (Fig.30) montrent un changement de pente autour de $675^\circ C$ pour les deux échantillons dans chaque mode de conductivité. Selon l'analyse thermique, aucune transition de phase ne se produit dans la plage de température étudiée. Ainsi, les changements de pente peuvent être liés à un

changement de mécanisme de conduction entre un régime extrinsèque (basse température LT) et un régime intrinsèque (haute température HT).

Tab.12: Energies d'activation et de formations des défauts obtenues entre 500 et 900°C.

Echantillons	SWO		CWO		SCWO	
	AC	DC	AC	DC	AC	DC
Mode de courant	AC	DC	AC	DC	AC	DC
Energie d'activation E_a^{LT} (eV)	1.60	1.66	0.75	0.73	0.98	0.83
Energie d'activation E_a^{HT} (eV)	1.49	1.13	1.07	1.02	1.54	1.39
Energie de formation E_f (eV)	0.18		0.60		1.12	

Erreur sur les énergies : $\Delta E_a: \pm 0.05$ eV.

Dans le domaine extrinsèque, ($T < 675$ ° C), la conductivité est connue pour être principalement électronique. Ceci est confirmé par des valeurs similaires des énergies d'activation dans les modes AC et DC. Les défauts extrinsèques sont liés à l'adsorption superficielle de l'oxygène et/ou de l'eau (Groenink *et al* 1979, Esaka 2000, Cheng *et al* 2017). L'équilibre des lacunes en oxygène et des trous d'électrons avec les espèces atmosphériques peut être décrit comme suit: $V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_O^{\times} + 2h^{\bullet}$. Ce processus peut concurrencer l'adsorption de l'eau: $V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times} + H_2O \rightleftharpoons 2OH_O^{\bullet}$

En raison du caractère hydrophile des pastilles de SrWO₄ (Kim *et al* 2003), la conduction protonique devrait être envisagée. Comme indiqué dans la littérature, l'énergie d'activation E_a^+ due à la conduction de protons varie de 0,1 à 0,2 eV dans les composés de scheelite (Ge *et al* 2017, Muralidharan *et al* 2015). Cependant, les valeurs élevées des énergies d'activation indiquent que la conduction protonique reste faible par rapport à la conduction des électrons dans SrWO₄.

Dans le domaine intrinsèque, dans la région HT haute température, la conductivité est régie par des processus thermiquement activés tels que la migration ou la formation de défauts Schottky (lacunes de cations et d'anions). Les barrières d'énergie sont associées au déplacement des défauts en fonction de l'équilibre de Schottky, c'est-à-dire $V_A'' + V_O^{\bullet\bullet} = 0$, avec $V_{A,O}$ correspondant aux lacunes Sr, Ce ou O dans la structure AWO₄, en utilisant la notation Kröger-Vink. Ensuite, la conductivité évolue en fonction de l'équilibre interne et de l'équilibre avec l'atmosphère environnante, tels que :

$$O_O^{\times} + V_i^{\times} \rightleftharpoons O_i^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} ; O_O^{\times} \rightleftharpoons V_A'' + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 ; O_O^{\times} \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{Eq. (10)}$$

Plusieurs études ont rapporté que l'oxygène pourrait être très mobile dans la scheelite à haute température (Zhang et al 1998, Esaka 2000, Kumar *et al* 2015), entraînant la formation de lacunes en ions oxygène. La conduction par des défauts de Frenkel a également été proposée dans la structure scheelite, avec de l'oxygène interstitiel (Kumar *et al* 2015). L'énergie d'activation est alors composée de l'énergie de migration E_m et de la moitié de l'énergie de formation E_f , telle que $E_a = E_m + \frac{1}{2} E_f$. L'énergie de formation obtenue pour l'oxyde SWO (0.2 eV) est respectivement trois et six fois plus faible que celle du CWO (0.60 eV) et du SCWO (1.2 eV). Cette différence suggère différents types de défauts impliqués dans le processus de conduction. Le SWO semble avoir un type de défauts de Frenkel avec une faible énergie de formation par rapport à ceux dans le composé ternaire SCWO. Nous avons montré que la conduction se fait dans SrWO_4 essentiellement par l'intermédiaire de polarons, liés à la réduction de W^{6+} en W^{5+} qui induit une distortion des tétraèdres WO_4 .

Dans le cas de SCWO, la substitution du strontium par le cérium a augmenté la conductivité totale, électronique et ionique. En plus des cations identifiés, les lacunes (1/7), la substitution de Sr^{2+} par Ce^{3+} , entraînent des modifications de l'état d'oxydation des cations. L'oxydation de Ce ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e^-$) entraîne une augmentation de la conductivité, en particulier de la contribution électronique par rapport à celle ionique. Dans ce cas, les porteurs de charge sont transportés par sauts de barrière corrélés impliquant les lacunes cationiques avec des énergies d'activation relativement faibles dans la plage de températures de 600 à 700°C. Dans la même plage de température, il apparaît clairement un changement dans le mécanisme de décomposition du méthane, une diminution de l'oxydation totale et une augmentation de l'oxydation partielle, ce qui n'a pas été observé pour le SWO.

2.3 Montage d'un réacteur membranaire

Le principe de base du réacteur à membrane est associé au phénomène de diffusion des gaz dans les éléments solides perméables permettant le processus de séparation entre les gaz. L'opération rappelle les principes de la filtration, cependant, dans le cas de la perméation par des membranes solides composées d'oxydes, le mécanisme de diffusion est le principe prédominant dans le processus de séparation.

Il est possible de diviser le système d'exploitation du réacteur en trois secteurs distincts: le premier secteur est caractérisé par le contrôle en entrée des gaz réactifs et inertes, le deuxième

secteur est constitué du réacteur lui-même et le troisième secteur est associé aux instruments analytiques du système.

La partie initiale est caractérisée par un système de contrôle du débit des gaz réactifs, ainsi que des vannes et des indicateurs de pression. Pour la configuration d'entrée du réactif, 06 (six) gaz ont été choisis, lesquels sont présentés dans le Tab.13.

Tab. 13: Gaz participant au système d'exploitation du réacteur à membrane et leurs fonctionnalités.

Gaz	Description de l'utilisation
Hydrogène	Utilisé comme gaz de référence dans le chromatographe
Méthane	Réactif principal utilisé dans la réaction d'oxydation partielle
Air synthétique	Utilisé comme réactif et également dans le système d'actionnement pneumatique de la vanne du chromatographe
Oxygène	Réactif oxydant
Argon	Gaz inerte utilisé pour diluer les réactifs
Hélium	Gaz porteur utilisé dans la colonne chromatographique

Les gaz ont été emballés dans des bouteilles de 10m³ et stockés dans un endroit approprié, des tubes en acier inoxydable de ¼" ont été utilisés pour raccorder les bouteilles de gaz aux vannes de régulation et tous les tuyaux utilisés dans l'ensemble du système étaient de ¼" Acier inoxydable. Le panneau de vannes dans le premier secteur du système comprend des vannes de régulation de pression, ainsi que des vannes de régulation de débit d'entrée de gaz et des indicateurs qui renseignent la valeur de pression à l'entrée et à la sortie du réacteur. La Fig.31 montre la représentation de la partie d'entrée de gaz et des éléments décrits ci-dessus.

Le système est équipé de deux régulateurs de débit dotés d'une interface informatique, c'est-à-dire qu'il est possible de configurer le débit de chaque contrôleur, les vannes mentionnées contrôlent le débit des gaz d'entrée du haut du réacteur, le flux de méthane et le flux d'argon. Une bonne précision dans le contrôle de ces flux est nécessaire en raison du contrôle strict de la concentration de méthane à l'entrée du réacteur. Cette variable est extrêmement importante pour les expériences.

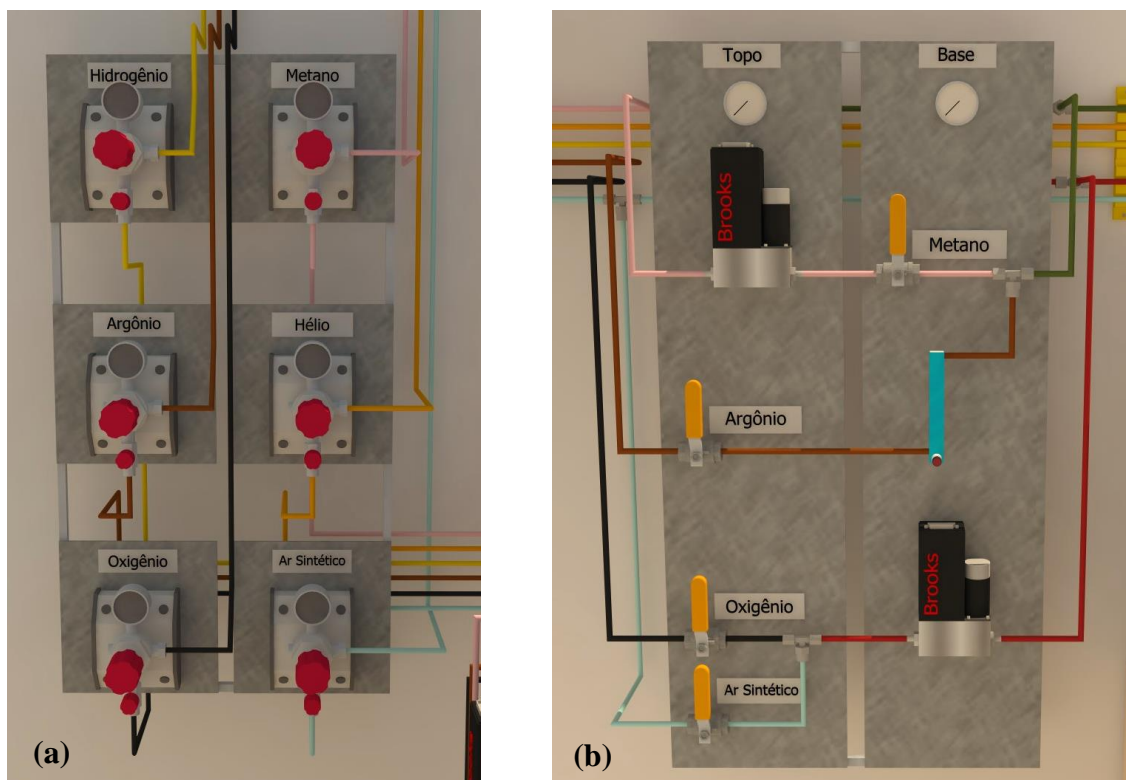


Fig. 31: (a) illustration du panneau de la vanne de pression et (b) illustration du panneau de la vanne de régulation.

Les vannes qui contrôlent le débit des gaz de la base du réacteur sont manuelles sans aucun type d'automatisation, pas besoin de rigueur dans le contrôle du débit de la base, seul le souci de maintenir la pression du système. L'hydrogène et l'hélium ne servent qu'à la consommation et au fonctionnement du chromatographe, ils ne participent pas en tant que réactifs. L'hydrogène est le gaz de référence pour les détecteurs et l'hélium est le gaz utilisé dans le transport des échantillons par la colonne chromatographique, également appelée gaz porteur.

La deuxième partie du système d'exploitation de réacteur, qui maintient la membrane, est constituée d'un réacteur en acier réfractaire est constitué de deux tubes concentriques reliés entre eux par une forme de disque de diamètre de la membrane environ 13mm. L'épaisseur de la membrane peut varier entre 1 et 2mm en fonction de la résistance mécanique du matériau. Le tube extérieur a un diamètre de 14mm et une longueur totale de 30 à 40cm. La chambre à air a un diamètre de 3 mm et une longueur comprise entre 20 et 25cm.

Le tube concentrique externe est composé de deux parties reliées entre elles (voir Fig.32), la partie inférieure supportant la membrane céramique fixée à l'aide d'un agent de scellement organométallique au milieu du tube. Le tube concentrique interne est également

composé de deux parties, et la membrane est située entre ces deux parties, qui permettent le passage d'air synthétique ou d'oxygène (partie inférieure), selon la configuration, jusqu'à la membrane, tandis que la partie supérieure du tube interne laisse pénétrer le mélange d'hydrocarbures et de gaz inerte.

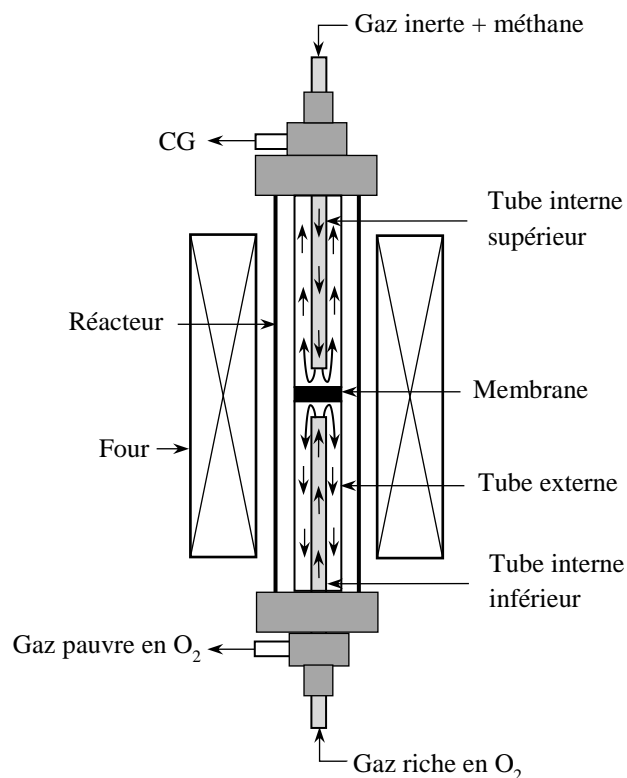


Fig. 32: Schéma du flux de gaz à l'intérieur du réacteur.

Sur le haut et le bas du réacteur, il y a aussi une sortie de gaz qui permet dans la partie inférieure d'évacuer du gaz pauvre en oxygène. Au sommet du réacteur entre l'hydrocarbure (méthane) et le gaz inerte (argon), les gaz résultant de la réaction quittent également le haut du réacteur pour analyse dans le chromatographe.

Les gaz haut et bas sont maintenus sous un gradient de pression pour favoriser la diffusion de l'oxygène gazeux à travers la membrane, c'est-à-dire que la pression à la base du réacteur doit être supérieure à la pression au sommet. Il y a une limitation de gradient de pression en raison de la résistance mécanique de la membrane qui peut se rompre. Le système d'exploitation du réacteur est également composé d'un four tubulaire vertical Carbolite VST-1200 avec contrôle de la température auquel il entoure le réacteur.

La troisième partie du système consiste en un chromatographe Varian 3800 CG équipé de contrôleurs TCD (Déflecteur de Conductivité Thermique) et FID (Déflecteur de Flamme

Ionique) et d'un système d'acquisition de données informatiques couplé. Les gaz résultant de la réaction sont dirigés vers l'entrée analytique du chromatographe, le TCD et le FID peuvent être utilisés pour détecter les gaz. Pour les gaz d'échappement de la base du réacteur, seul le TCD est disponible, la configuration pour l'analyse des gaz est soumise à la composition du gaz à analyser. Les deux détecteurs peuvent analyser en même temps. La colonne chromatographique est spécifique à chaque type de mélange gazeux lors de l'analyse du courant de sortie supérieur. En général, une colonne capillaire est utilisée en raison de la quantité de composés générés dans la réaction dans le flux de sortie de la base. une colonne garnie peut être utilisée. Comme déjà dit, la configuration dépendra des gaz à détecter. Les informations provenant des détecteurs sont envoyées et interprétées par le logiciel Star Workstation version 6.41, qui permet de définir le temps d'injection des échantillons pour l'analyse et de saisir le temps de rétention de chaque gaz dans la colonne chromatographique.

La configuration du système a été réalisée pendant la période de doctorat et la configuration finale peut être visualisée sur la Fig.33.

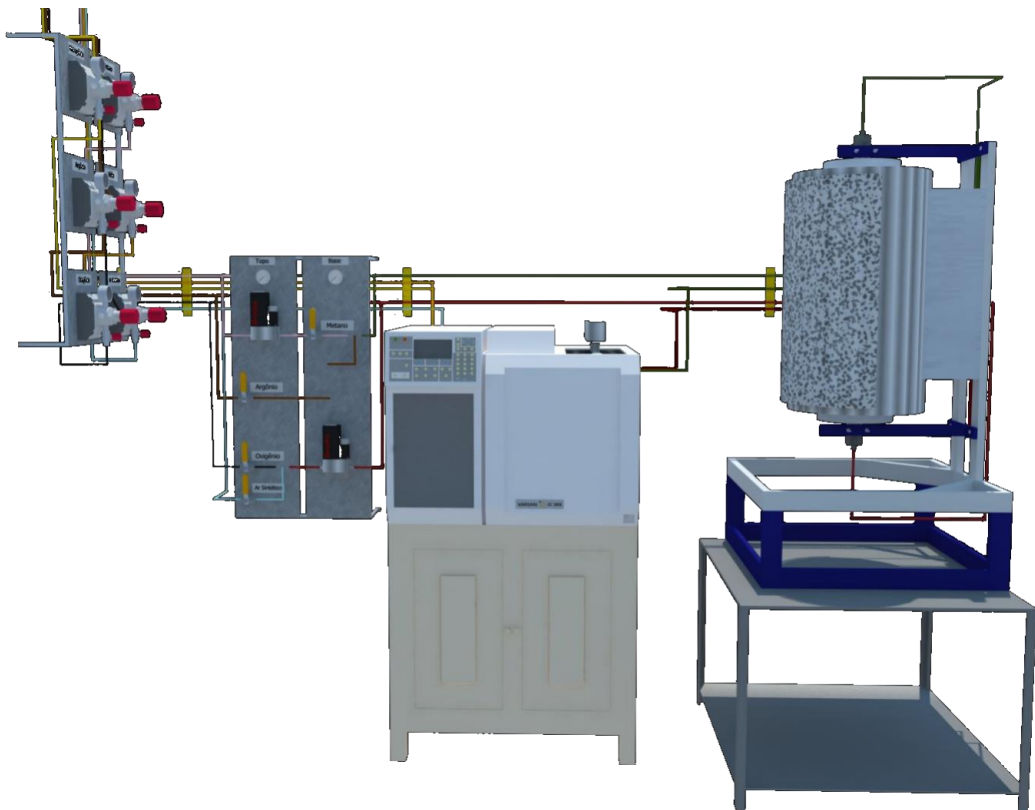


Fig. 33: Illustration représentative du système d'exploitation du réacteur à membrane.

CONCLUSION

La méthodologie de synthèse EDTA-Citrate a été utilisée pour produire de manière satisfaisante des tungstates binaires à base de strontium et de cérium SrWO_4 et $\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (SWO et CWO) ainsi qu'un nouveau tungstate ternaire SCWO, jamais synthétisé auparavant. Cette méthode de synthèse produit des grains de poudre monophasée, avec une taille moyenne autour de 100- 250 nm, mais avec une très large distribution en taille, pouvant aller jusqu'à quelques microns. La structure du nouveau composé ternaire SCWO a été identifiée comme quadratique avec un groupe d'espace $I\bar{4}$, moins symétrique que celui de la scheelite SWO_4 ($I4_1/a$). Une mise en ordre partielle des cations Sr^{2+} , Ce^{3+} et lacunes sur le site A de la scheelite ABO_4 a été mise en évidence par microscopie électronique haute résolution. Ce nouveau composé ternaire a comme formule chimique par $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\blacksquare_{1/7}\text{WO}_4$. Des domaines d'une vingtaine de nanomètre dans les grains sont à l'origine des modulations incommensurables observées dans ce composé.

Les propriétés catalytiques sur l'oxydation partielle du méthane, ainsi que les propriétés électriques de la nouvelle structure $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\blacksquare_{1/7}\text{WO}_4$ ont été étudiées pour la première fois et comparées à celles des composés binaire SrWO_4 et $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. Dans la plage de température et de concentrations de méthane dans l'air considérées, l'oxydation du méthane sur les catalyseurs s'est produite selon les réactions d'oxydation partielle (production d' H_2 et CO) mais aussi totale (production de CO_2 et d' H_2O). Le maximum de vitesse d'oxydation partielle a été obtenu à 650 °C avec l'oxyde ternaire. Pour différentes concentrations (2500 ppm, 11250 ppm et 25000 ppm) la décomposition complète du méthane a été obtenue à 700 °C. Le catalyseur $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\blacksquare_{1/7}\text{WO}_4$ présente un décalage de température vers les basses températures du taux d'oxydation partielle avec une concentration croissante de méthane, tandis que l'oxydation totale reste faible. En ce qui concerne la production de gaz de synthèse (oxydation partielle), l'oxyde ternaire a un meilleur rendement que le composé binaire SWO. Ainsi la potentialité des tungstates pour la catalyse de l'oxydation partielle du méthane a été montrée.

Les mesures électriques dans les modes AC et DC ont montré une conduction mixte, électronique et ionique, pour les différents tungstates. La substitution partielle du strontium par le cérium a considérablement amélioré la conduction du SCWO par rapport au SWO. La conductivité en fonction de la température a révélé une transition électrique à 675°C, allant d'un régime extrinsèque à un régime intrinsèque. A haute température, les énergies d'activation déduites sont proches pour les deux échantillons. Mais à basse température, les énergies des barrières sont plus faibles pour le SCWO, favorisant le processus d'oxydation partielle.

Un réacteur membranaire a été conçu et réalisé pendant cette thèse. Néanmoins, des problèmes mécaniques, de tenue des membranes réalisées à partir des matériaux tungstates, ont empêché à ce jour l'utilisation de ce réacteur pour l'oxydation du méthane.

Au regard des résultats obtenus, plusieurs aspects restent à optimiser et à explorer. Ainsi les perspectives de cette thèse sont multiples, à la fois au niveau des matériaux catalytiques mais aussi au niveau des conditions expérimentales d'oxydation partielle du méthane.

La caractérisation microstructurale des poudres obtenues par la méthode EDTA-citrate a montré leur grande inhomogénéité en taille ; il serait intéressant de disposer de poudres plus homogènes, en optimisant/modifiant la méthode de synthèse EDTA-citrate, en introduisant par exemple un autre surfactant. Le composé scheelite ternaire, avec l'introduction de cérium trivalent, a des propriétés structurales, électriques et catalytiques qui sont modifiées par rapport au composé scheelite SrWO_4 . Afin d'étudier le rôle du Ce dans la nouvelle phase ternaire, l'étude complète d'une solution solide $\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (x de 1 à ?...) pourrait être envisagée pour la première fois. Du point de vue structural, il serait intéressant de déterminer à partir de quel x le composé ternaire a une structure monoclinique, ainsi que ce qui détermine le taux de lacunes cationiques.

Des informations complémentaires sur la nature des porteurs de charge pourraient être obtenues en réalisant des études de conductivité sous différentes pressions partielles d'oxygène. Un système expérimental de mesure sous pression partielle et en température a été mis en place pour mener cette étude. Pour mettre en évidence le rôle de la conduction ionique lors de l'oxydation du méthane, l'activité catalytique sera menée sous atmosphère réduite et inerte (Argon/Azote). Ainsi seul l'oxygène du composé catalytique interviendra dans les réactions. La transformation du méthane a été réalisée dans ce travail avec une vitesse spatiale horaire du gaz relativement faible, or l'oxydation partielle est favorisée par des vitesses spatiales horaires du gaz élevées, ce qui pourrait être réalisé en augmentant le flux de gaz, ou en diminuant la masse de catalyseur. L'oxydation du méthane peut aussi être envisagée avec des échantillons de poudre dispersée sur un support céramique, pour s'affranchir des problèmes de tenues mécaniques des membranes réalisées dans ce travail, et des problèmes d'étanchéité. Dans ce cas, la quantité de catalyseur et la proportion des gaz utilisés peuvent être modifiées pour se placer dans les conditions stoechiométriques favorables aux réactions d'oxydation. En parallèle, des études cinétiques peuvent être menées permettant de déterminer les énergies d'activation des sites d'adsorption/décomposition.

REFERENCES

- Abakumov AM, Morozov VA, Tsirlin A.A, Verbeeck J, Hadermann J. (2014) ‘Cation ordering and flexibility of the BO_4^{2-} tetrahedra in incommensurately modulated $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ (B = Mo, W) scheelites.’, *Inorganic chemistry*. American Chemical Society, 53(17), pp. 9407–15. doi: 10.1021/ic5015412.
- Abbas HF, Wan Daud WMA (2010) Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int J of Hydrogen Energy*;35: 1160-1190
- Abbasi R, Huang G, Istratescu GM, Wu L, Hayes RE (2015) Methane oxidation over Pt, Pt: Pd, and Pd based catalysts: effects of pre-treatment. *Can J Chem Eng*; 93:1474–82.
- Amin AM, Croiset E, Epling W (2011) Review of methane catalytic cracking for hydrogen production *Int J of Hydrogen Energy*;36: 2904-2935
- Ammann M, Pöschl U, and Rudich Y (2003) ‘Effects of reversible adsorption and Langmuir–Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(2), pp. 351–356.
- Angeli SD, Monteleone G, Giaconia A, Lemonidou AA (2014) State-of-the-art catalysts for CH_4 steam reforming at low temperature *Int J of Hydrogen Energy*; 39:1979-1997
- Arab M, Lopes-Moriyama AL, dos Santos TR, Pereira de Souza C, Gavarrri JR, Leroux Ch. (2013) ‘Strontium and cerium tungstate materials SrWO_4 and $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$: Methane oxidation and mixed conduction’, *Catalysis Today*. Elsevier B.V., 208(0), pp. 35–41. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.036>.
- Arora SK, Godbole RS, Lakshminarayana D. (1983) Lattice disorder and electrical conductivity of flux-grown $\text{Ca}(\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$ crystals. *J Mater Sci*; 18:1359-1364
- Barbosa HP, Silva IGN, Felinto MC, Teotonio ES, Malta OL, Brito HF (2016) ‘Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method’, *Journal of Luminescence*, 170, pp. 736–742. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.07.014.
- Balachandran U, Dusek JT, Mieville, R L, Poeppel R B, Kleefisch MS, Pei S, Kobylinski TP, Udovich CA and Bose AC, (1995) Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Appl.; Catal. A: Gen.*, 133, 1, 19-29.
- Baldychev I, Vohs J, M. and Gorte RJ (2011) ‘The effect of support on redox properties and methanol-oxidation activity of vanadia catalysts’, *Applied Catalysis A, General*. Elsevier B.V., 391(1), pp. 86–91.
- Bouzidi C, Sdiri N, Boukhachem A, Elhouichet H, Férid M.(2015) Impedance analysis of $\text{BaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ceramics. *Superlattices and Microstructures*; 82:559-573.
- Cavalcante LS, Sczancoski JC, Batista NC, Longo E, Varela JA, Orlandi MO (2013) ‘Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO_4 microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution’, *Advanced Powder Technology*, 24(1), pp. 344–353. doi: 10.1016/j.appt.2012.08.007.
- Cheng J, He J (2017), Electrical properties of scheelite structure ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells *Materials Letters*; 209: 525-527

- Choi So, Moon SH, (2009) Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite catalysts for methane steam reforming. *Catal Today*; 146:148–53.
- Colussi S, Gayen A, Camellone MF, Boaro M, Llorca J, Fabris S, Trovarelli A; (2009) Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: enhanced activity in catalytic combustion of methane. *Angew Chem Int Ed*; 48:8481-8484.
- Dabre KV, Dhoble SJ and Lochab J (2014) ‘Synthesis and luminescence properties of Ce^{3+} doped MWO_4 (M=Ca, Sr and Ba) microcrystalline phosphors’, *Journal of Luminescence*, 149, pp. 348–352. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.01.048.
- Damascena dos Passos RH, Arab M, Pereira de Souza C, Leroux Ch. (2017) ‘ $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\text{W}_{1/7}\text{O}_4$: A new modulated ternary scheelite compound’, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. doi: 10.1107/S2052520617002827.
- Damascena dos Passos RH, Pereira de Souza C, Leroux Ch, Arab M.(2018) ‘Catalytic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{WO}_4$: The role of mixed conduction in methane oxidation’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), pp. 15918–15930. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.143>.
- Das S, Gupta R, Kumar A, Shah M, Sengupta M, Bhandari S, and Bordoloi A (2018), Facile Synthesis of Ruthenium Decorated $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ Nanorods for Catalytic Partial Oxidation of Methane, *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 2953-2961
- Dincer I, Acar C. (2015) Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrogen Energy*; 40:11094-11111
- Enger BJ, Lodeng R, Holmen A. (2018) A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Applied Catalysis A* 346 1-27
- Esaka T, Minai T. (1992) Oxide ions conduction in solid solution based on the scheelite oxide PbWO_4 . *Solid state ionics* ; 52:319-325.
- Esaka T. (2000) Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides. *Solid State Ionics* ;136-137:1-9.
- Escolastico S, Solis C, Haugsrud, Magras A, Serra JM. (2017) On the ionic character of H_2 separation through mixed conducting $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25}$ membrane. *Int J Hydrogen Energy*, 42:11392-11399.
- Etchegoyen Grégory (2005) Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse; *thèse de doctorat de l'université de Limoges*.
- Farrauto RJ, (2012) Low temperature oxidation of methane. *Science*; 337:659-660.
- Froment GF, (2000) Production of synthesis gas by steam- and CO_2 -reforming of natural gas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163, 147–156
- Ge M, Cai J, Iocozzia J, Cao C, Huang J, Zhang X, Shen J, Wang S, Zhang S, Zhang KQ, Lai Y, Lin Z (2017), A review of TiO_2 nanostructured catalysts for sustainable H_2 generation, *Int J of Hydrogen Energy*; 42: 8418-8449

Godini HR, Gili A, Görke O, Arndt S, Simon U, Thomas A, (2014) ‘Sol–gel method for synthesis of Mn–Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for methane oxidative coupling’, *Catalysis Today*, 236, pp. 12–22. doi: 10.1016/j.cattod.2014.01.005.

Godlewska P, Tomaszewicz E, Macalik L, Hanuza J, Ptak M, Tomaszewski PE, Ropuszyńska-Robaka P (2013) ‘Structure and vibrational properties of scheelite type Cd_{0.25}RE_{0.5}□_{0.25}MoO₄ solid solutions where □ is the cationic vacancy and RE=Sm–Dy’, *Journal of Molecular Structure*, 1037, pp. 332–337. doi: 10.1016/j.molstruc.2012.12.063.

Gonçalves R F, Cavalcante LS, Nogueira IC, Longo E, Godinho MJ, Szczancoski JC (2015) ‘Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of CaWO₄:Eu³⁺ microcrystals’, *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 17(7), pp. 1654–1666. doi: 10.1039/C4CE02279C.

Goodman ED, Latimer AA, Yang AC, Wu L, Tahsini N, Abild-Pedersen F, and Cargnello M, (2018), Low-Temperature Methane Partial Oxidation to Syngas with Modular Nanocrystal Catalysts, *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 5258-5267

Groenink JA, Binsma H. Electrical conductivity and defect chemistry of PbMnO₄ and PbWO₄. 1979; *J Sol Stat Chem* ; 29:227-236

Gubanov AI, Dedova ES, Plyusnin PE, Filatov EY, Kardash TY, Korenev S V (2014) ‘Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors’, *Thermochimica Acta*, 597, pp. 19–26. doi: 10.1016/j.tca.2014.10.003.

Horn R, Schlögl R. (2015) Methane activation by heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*; 145:23-39.

Ionashiro M (2004) *Giolito - Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial.

Jiang P, Gao W, Cong R, Yang T (2015) ‘Structural investigation of the A-site vacancy in scheelites and the luminescence behavior of two continuous solid solutions A(1-1.5x)Eu(x)□(0.5x)WO₄ and A(0.64-0.5y)Eu(0.24)Li(y)□(0.12-0.5y)WO₄ (A = Ca, Sr; □ = vacancy).’, *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)*. The Royal Society of Chemistry, 44(13), pp. 6175–83. doi: 10.1039/c5dt00022j.

Kang F., Hu Y, Chen L, Wang X, Wu H, Mu Z (2013) ‘Luminescent properties of Eu³⁺ in MWO₄ (M=Ca, Sr, Ba) matrix’, *Journal of Luminescence*, 135, pp. 113–119. doi: 10.1016/j.jlumin.2012.10.041.

Khobragade N, Sinha E, Rout SK, Kar M (2013) ‘Structural, optical and microwave dielectric properties of Sr_{1-x}Ca_xWO₄ ceramics prepared by the solid state reaction route’, *Ceramics International*, 39(8), pp. 9627–9635. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.084.

Kim JS, Lee HS, Jeong CH. Electrical properties of lead tungstate PbWO₄ crystals. 2003, *J Korean Phys Soc*; 42:1042-1045

Kumar Maji B, Jena H, Asuvathraman R, Govindan Kutty KV.(2015) Electrical conductivity and thermal expansion behavior of MMoO₄ (M = Ca, Sr and Ba) *J All Compounds* ;640:475-479.

Lee WK, Liu JF, Nowick AS. 1991, Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality. *Phys Rev Lett* 1991; 67:1559-1561