

N° d'ordre :

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE et UNIVERSITY OF BALAMAND

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur en Chimie

présentée et soutenue publiquement par

Mira SKAF

le 16 Décembre 2013

Titre :

**Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques
dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de
catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-
précipitation**

JURY

Pr Edmond ABI-AAD

Président

Pr Béchara TAOUK

Rapporteur

Pr Madona LABAKI

Rapporteur

Dr Aline GHANEM

Examinatrice

Dr Samer AOUD

Encadrant

Pr Antoine ABOUKAÏS

Directeur

À ma famille,

À Romain

Remerciements

Et me voilà à la page des remerciements...

Enfin! Cette page qu'on écrit quand on a fini tout le reste, ou presque...

Alors j'espère que je n'oublierai personne en chemin, et me voilà partie dans l'énumération de tous ceux, sans qui, ce travail n'aurait pas été possible...

Je voudrais tout d'abord remercier Pr. Antoine Aboukais pour m'avoir accordé le privilège d'être sa thésarde. J'ai profondément apprécié de travailler avec lui pour ses énormes compétences scientifiques, ses qualités humaines et son enthousiasme communicatif. Je remercie également Dr Samer Couad pour tout ce qu'il m'a appris durant ma thèse, pour sa bonne humeur et ses conseils techniques et scientifiques.

Je voudrais aussi remercier le Jury de cette thèse, et notamment mes rapporteurs, Pr Madona Labaki et Pr Béchara Jaouk qui ont accepté de corriger mon manuscrit, merci pour vos remarques constructives. Merci également au président de ce Jury, Pr Edmond Abi-Quad et aussi à l'examinatrice, Dr Aline Shanem.

Je remercie aussi les deux Universités : en France, Université du Littoral Côte d'Opale et au Liban, Université de Balamand qui m'ont ouvert les portes pour travailler au sein de leurs laboratoires. Je voudrais également adresser un hommage au Pr Pirouz Shirali, directeur de l'unité (Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant), qui malheureusement nous a quitté trop tôt.

Ensuite je voudrais remercier l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) spécialement Mme Salwa Makouzi, Mme Mirande Khalaf et Mr Toufic

Wehbe, et aussi le Conseil National de la Recherche Scientifique (CNRS) spécialement Mr Charles Tabet pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon sujet et pour le financement.

Je tiens à remercier les membres de la Faculté de Sciences à l'Université de Balamand, le doyen Dr Jihad Attieh, Dr Hanna El Makat mais aussi (et par ordre alphabétique) Amale Aoun, Bilal Khoury, Chirine Saliba, Dima Moussa, Mira Younes, Rouba Khawaja, Wadad Daaboul, qui m'ont beaucoup aidé au niveau des manipulations et assuré la bonne ambiance au laboratoire. Un merci aussi à Dr Nissrine El-Kassan de la Faculté de Chemical Engineering qui m'a toujours dépannée au niveau des créneaux sur les machines.

Je remercie également les professeurs et docteurs de l'Université Libanaise Faculté des Sciences 2, spécialement Pr Madona Labaki, sans laquelle je ne serai pas là. Merci de votre temps, écoute, conseils (à tous les niveaux) et surtout votre gentillesse...

Un grand merci à tous les membres de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le vivant (UCEIV). Je commence par remercier les Professeurs et les Maîtres de conférences, Pr Edmond Abi-Rad, Pr Dominique Courcot, Pr Stéphane Siffert, Dr Cédric Sennequin, Dr Lucette Sennequin, Mme Elena Gilinsky, Dr Fred Ledoux et Dr Renaud Cousin. Je remercie aussi les membres de l'administration et du secrétariat.

Mais surtout un grand merci qui vient du cœur aux amis-collègues avec lesquels j'ai partagé des fous rires mais qui étaient aussi là durant mes moments les plus

durs. Je les cite par ordre alphabétique, j'avoue que le RU ne va pas me manquer !!!

Adib Kfoury pour les pauses café qui n'étaient jamais suffisantes et pour la préparation des milieux !!!, Dany Kleis pour m'avoir prêté gentiment l'appartement, Doris Komsi El-Murr pour tout ce qu'on a vécu durant les 6 mois de colocation, Mira Marfal Chedid pour les fous rires en cachette derrière le porosimètre, Mireille Borgie, ma voisine, pour les discussions en accord et en désaccord qu'on a eues ensemble, Rabih Maamary pour pleins de photos accompagnées de pleins de souvenirs, Raya Mrad pour ta bonne humeur et ton calme pendant ma folie, Sara Kany pour les discussions qui finissent jamais et pour les bons thés sur le chemin de retour à la maison, Farek Barakat pour les sorties à Bomel qui tombaient toujours aux bons moments. . .

Un merci aussi à Alejandro, Aziz, Cloé (sans « h »), Dima, Eric Genty, Eric Fertein, Julien, Lémia, Majid, Mary, Remi, Sophie, Souhaib, Trang et Zuhra.

Un merci du cœur à mes amis (non collègues) qui étaient toujours là chacun à sa façon: Mohammad Kamzé, May Abou-Zeid, Elie Kazan, Mirna Abou-Nabhan, Kadi Cortas, Céline Mahfouz, Nadine Abi-Younis, Marianne Ibrahim, Mira Chamoun/Moussa, Zahi Karam, Racha El-Debs, Kabib Aoun, Elie Kayal, Dany Abou-Chedid, Joëlle Rizk et Louis Maksoud.

Je pense également à mes tantes Mireille, Fadwa et Samar ; mes cousines et cousins Majd, Manar, Maïssam, Georges et Julien et je les remercie toutes et tous.

Je veux remercier particulièrement ma famille Jean, Salma, Maya et Elsa Skaf qui m'a supporté (dans tous les sens du terme) durant ces trois années. Leur aide

morale et matérielle a permis à ce travail de continuer jusqu'à aboutir à sa fin, et j'en suis profondément émue et touchée. Ma famille m'a offert tout le réconfort moral et la chaleur humaine dont j'avais besoin dans les moments difficiles. Je veux leur dire qu'ils comptent énormément pour moi.

Pour finir, je remercie Romain, mon amour, qui m'a encouragé et était une source de motivation pendant trois ans. Je remercie la famille de Romain aussi pour leur encouragement continu, leur hospitalité et leur gentillesse.

Un petit souhait pour terminer: j'espère que cette phase sera un beau commencement d'une nouvelle vie, belle, dans laquelle on réalisera nos plans et rêves ensemble. Je t'aime Rom.

« Tout nous paraît impossible, jusqu'à ce qu'on le fasse... »
Nelson Mandela

Résumé

La cérine est connue par étant très performante, autant que support, dans le domaine de l'oxydation catalytique. L'ajout de métaux de transitions améliore, en général, cette activité. Dans ce travail l'argent a été ajouté sur la cérine. Deux méthodes de préparation ont été utilisées : l'imprégnation (Imp), connue par la formation de particules de tailles différentes sur la surface du support et le dépôt-précipitation (DP) qui conduit en général à la formation de nanoparticules dispersées sur la surface et dans la masse du support. Deux séries de catalyseurs $x\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{Imp})$ et $x\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{DP})$ où x est le pourcentage massique de l'argent par rapport à la cérine, ont été préparés dans le but de comparer leurs propriétés physico-chimiques. Ensuite leurs activités catalytiques dans les réactions d'oxydation. Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques telles que la BET, la DRX, la RPE, l'ATD-ATG, la SPX, l'UV et la RTP. Dans les deux séries de catalyseurs, la DRX a montré que des particules de Ag^0 ont été obtenues pour les fortes teneurs en argent ; ces particules sont plus grosses dans les imprégnés que dans les (DP). La présence des nanoparticules dans les deux séries de solides a été aussi confirmée par l'UV (résonance plasmonique). Ces nanoparticules sont de formes sphériques dans les (DP) et mi-sphériques, ou déformées, dans les (Imp). Trois états d'oxydation : Ag^0 , Ag^+ et Ag^{2+} ont été identifiés dans les imprégnés et seulement deux : Ag^0 et Ag^+ dans les DP. La formation des ions Ag^{2+} semble être due à la présence de AgNO_3 sur la cérine au cours de la calcination du solide ce qui était le cas pour les imprégnés et non pour les DP. De plus, les deux isotopes $^{107}\text{Ag}^{2+}$ et $^{109}\text{Ag}^{2+}$ ont été mis en évidence par la technique de la RPE ; ce résultat est considéré comme original et primordial. Par la suite, les deux séries de catalyseurs ont été testés dans les réactions d'oxydations catalytiques du propène, du monoxyde de carbone et du noir de carbone. Le résultat inattendu dans ce travail c'est que, contrairement à la bibliographie, les catalyseurs imprégnés étaient plus actifs que les (DP) pour les trois réactions. La performance catalytique des imprégnés a été reliée à la présence des espèces Ag^{2+} qui sont absents dans les DP. Autrement exprimé à la présence de 3 couples redox $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0$ et Ag^+/Ag^0 dans le cas des solides (Imp), pour seulement un couple redox Ag^+/Ag^0 dans le cas des solides (DP). Une présence adéquate dans les rapports de concentrations de ces trois couples redox dans le catalyseur $10\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{Imp})$ a rendu ce dernier le plus performant comparé aux autres de la même série.

Abstract

Ceria is a well known support in the world of catalytic oxidation reactions. Adding transition metals tend to enhance the catalytic activity. Silver was used in our work, and was added using two different preparation methods: the impregnation (Imp) and the deposition-precipitation (DP). The first is known by the formation of different particles size on the surface of the support, whereas the second is known by the formation of nanoparticles with a good dispersion on the surface and in the bulk of the support. Two catalysts series $x\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{Imp})$ and $x\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{DP})$ (where x is the weight percentage of silver over ceria) were prepared in order to compare their physico-chemical properties and afterward their catalytic performances in three different oxidation reactions. The catalysts were characterized using BET, XRD, EPR, DSG-TG, XPS, UV and TPR techniques. XRD showed on both series the formation of Ag^0 particles for the catalysts with high weight percentages. The sizes of these particles are larger in the (Imp) solids compared to the (DP) ones. Beside of these particles, the formation of Ag^0 nanoparticles was confirmed by the plasmonic resonance in the UV technique. The nanoparticles are spherical in the (DP) solids and half spherical (misshaped) in the (Imp) solids. Three oxidation states were found in the (Imp) catalysts: Ag^0 , Ag^+ et Ag^{2+} compared to only two in the (DP): Ag^0 et Ag^+ . The nitrate present in the AgNO_3 (silver precursor) during the calcination might be the reason of the formation of the Ag^{2+} . That is not the case for the (DP) solids. The two isotopes for Ag^{2+} ($^{107}\text{Ag}^{2+}$ et $^{109}\text{Ag}^{2+}$) were identified with the EPR technique. This result is considered as original and very important. Afterward, the catalysts were tested in the total oxidation of the propylene, carbon monoxide and carbon black. The catalytic results were unexpected and oppose the literature results. (Imp) catalysts showed a higher activity than the (DP) in all the reactions. The catalytic performance of the (Imp) was ascribed to the presence of Ag^{2+} species that are missing in the (DP) catalysts. In other words, this performance is related to the presence of the 3 redox couples $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0$ and Ag^+/Ag^0 for the (Imp), compared to only one: Ag^+/Ag^0 for the (DP). The $10\% \text{Ag}/\text{CeO}_2(\text{Imp})$ solid showed an appropriate concentration ratio of the redox couples, that's why it showed the highest catalytic activity among the other solids from the same series.

Tables des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	14
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	18
Introduction	19
I.1 Les composés organiques volatils (COV)	20
I.1.1 Définition	20
I.1.2 Effets nocifs	21
I.1.2.1 Effet sur l'environnement	21
I.1.2.2 Effet sur la santé.....	22
I.1.3 Législations et normes	23
I.2 Le monoxyde de carbone (CO)	24
I.2.1 Définition	24
I.2.2 Effets nocifs	24
I.2.3 Sources	25
I.2.3.1 Sources naturelles	25
I.2.3.2 Sources résidentielles et tertiaires.....	25
I.2.3.3 Sources liées au trafic	25
I.2.3.4 Sources industrielles	26
I.2.4 Normes et législations.....	26
I.3 Les particules	27
I.3.1 Définition	27
I.3.2 Effets nocifs	27
I.3.2.1 Effet sur l'environnement	27
I.3.2.2 Effet sur la santé.....	28
I.3.3 Législations et normes	29
I.4 La catalyse	32
I.5 Étude bibliographique du support CeO₂	33
I.6 Étude bibliographique des catalyseurs à base d'argent	36
I.6.1 Influence de la nature des espèces d'argent : forme, taille, état d'oxydation et dispersion sur le support, sur l'activité catalytique des solides	36
I.6.2 Influence de la nature du support et de l'interaction Ag-Support sur l'activité catalytique du solide	39

I.6.3	Influence du prétraitement des solides à base d'argent sur l'activité catalytique.....	42
I.6.4	Influence de la teneur en argent sur l'activité catalytique des solides	43
Conclusion		48
 CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS À BASE D'ARGENT/CÉRINE PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE DE DÉPÔT- PRÉCIPITATION ET PAR IMPRÉGNATION		
Introduction.....		53
II.1	Synthèse des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$.....	54
II.1.1	Synthèse du support la cérine (CeO_2)	54
II.1.2	Synthèse des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ par deux méthodes différentes	57
II.1.2.1	Préparation par la méthode d'imprégnation (Imp).....	57
II.1.2.2	Préparation par la méthode dépôt-précipitation (DP)	57
II.1.2.3	Nomenclature	57
II.2	Détermination des surfaces spécifique des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$(Imp) et (DP) par la méthode de BET	58
II.2.1	Principe et conditions expérimentales	58
II.2.2	Résultats des surfaces spécifiques des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP).....	59
II.3	Étude des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$(Imp) et (DP) par diffraction des rayons X (DRX)	61
II.3.1	Principe de la DRX et conditions expérimentales	61
II.3.2	Résultats et discussions.....	62
II.4	Étude des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$(Imp) et (DP) par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse.....	68
II.4.1	Principe et conditions expérimentales	68
II.4.2	La résonance du plasmon de surface	69
II.4.3	Résultats	71
II.4.3.1	Étude par spectroscopie UV/Visible en réflexion diffuse de la cérine	71
II.4.3.2	Étude par spectroscopie UV/Visible en réflexion diffuse des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP).....	72
II.5	Étude des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$(Imp) et (DP) par Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	75
II.5.1	Principe de la RPE et conditions expérimentales	75
II.5.2	Résultats	77
II.5.2.1	Spectre RPE obtenu sur CeO_2 pur	80

II.5.2.2	Spectre RPE obtenu à faibles teneurs en argent pour les solides x%Ag/CeO ₂ (Imp) (1<x<3,5)	81
II.5.2.3	Spectre RPE obtenu à fortes teneurs en argent pour les solides x%Ag/CeO ₂ (Imp) (7<x<15)	83
II.5.2.4	Spectre RPE obtenu à très forte teneur en argent pour les solides x%Ag/CeO ₂ (Imp) (x = 20).....	89
II.5.3	Mécanistique de la formation des espèces Ag ²⁺ au cours de la calcination.....	91
II.5.4	Influence du précurseur à base de Ag ⁺	92
II.5.5	Influence de la nature du support.....	94
II.5.6	Influence de la température de calcination de la cérine	96
II.5.7	Etude par RPE de la réactivité d'oxydo-réductivité du catalyseur 10%Ag/CeO ₂ (Imp) 97	
II.5.7.1	Réduction douce par traitement sous vide du catalyseur 10%Ag/CeO ₂ (Imp) à différentes températures.....	97
II.5.7.2	Réduction en fonction de la température du catalyseur sous atmosphère du propène	99
II.6	Etude des catalyseurs 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) sous des différentes atmosphères : adsorption des molécules sondes : O₂, CO, CO₂, NO	101
II.6.1	Traitement sous vide à T=400°C	101
II.6.2	Adsorption de dioxygène (O ₂) sur le 10%Ag/CeO ₂ (Imp)	102
II.6.3	Adsorption de dioxygène (O ₂) sur le 10%Ag/CeO ₂ (DP).....	105
II.6.4	Adsorption de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO ₂) sur le 10%Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	106
II.6.5	Adsorption d'oxyde d'azote (NO) sur le 10%Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	108
	Conclusion	111
II.7	Étude des catalyseurs 2,14 et 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par analyse thermique (ATD-ATG)	112
II.7.1	Principe et conditions expérimentales	112
II.7.2	Résultats.....	113
II.8	Étude des catalyseurs 2,14% et 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)	118
II.8.1	Principe de la SPX et conditions expérimentales	118
II.8.2	Résultats et discussions.....	120
II.9	Étude des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) sous atmosphère réductrice, étude par réduction à température programmée (RTP)	124
II.9.1	Principe de la RTP et conditions expérimentales	124
II.9.2	Résultats et discussions.....	124
II.9.2.1	Profils RTP du CeO ₂	124

II.9.2.2	Profils RTP des solides x%Ag/CeO ₂ (Imp).....	126
II.9.2.3	Profils RTP des solides x%Ag/CeO ₂ (DP)	131
II.9.2.4	Comparaison du comportement des solides (Imp) et (DP) en RTP	135
II.10	Bilan des résultats	136
CHAPITRE III : ÉVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES SOLIDES ARGENT/CÉRINE PRÉPARÉS PAR IMPRÉGNATION ET PAR DÉPÔT-PRÉCIPITATION		
138		
III.1	Test d'oxydation totale du propène.....	139
III.1.1.1	Description du montage	139
III.1.1.2	Protocole expérimental	140
III.1.1.3	Taux de conversion	140
III.1.1.4	Résultats	141
III.1.1.4.1	Taux de conversion des solides préparés par imprégnation	141
III.1.1.4.2	Taux de conversion des solides préparés par dépôt-précipitation	143
III.1.1.5	Comparaison des deux méthodes de préparation.....	144
III.2	Test d'oxydation totale du monoxyde de carbone	146
III.2.1	Taux de conversion des solides préparés par imprégnation.....	146
III.2.2	Taux de conversion des solides préparés par dépôt-précipitation	147
III.2.3	Comparaison des deux méthodes de préparation.....	148
III.3	Test d'oxydation totale du noir de carbone.....	151
III.3.1	Choix du noir de carbone	151
III.3.2	Tests d'oxydation du noir de carbone (NC).....	152
III.3.3	Oxydation non catalytique du noir de carbone	154
III.3.4	Oxydation catalytique du noir de carbone	154
III.4	Étude des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) après test propène par résonance paramagnétique électronique (RPE).....	159
III.5	Evaluation des performances catalytiques des différents solides 10%Ag(Imp)	160
III.5.1	Influence du support	160
III.5.2	Influence du précurseur.....	162
	Conclusion	163
III.6	Etude du comportement de l'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp) dans deux types de vieillissement.....	164
III.6.1	Vieillissement consécutif à T _{10%} , T _{90%} et T _{100%}	164
III.6.2	Vieillissement en cycles.....	167

III.7 Etude par RPE du catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) vieilli, durant la réaction d'oxydation du propène.....	169
Conclusion	171
CONCLUSION GÉNÉRALE	174
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	178
LISTE DES FIGURES	192
LISTE DES TABLEAUX.....	195
ANNEXE.....	196

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution atmosphérique s'impose comme un sujet qui préoccupe le monde entier, pousse au renforcement des réseaux de mesures de la pollution atmosphérique et explique les agitations politiques et gouvernementales.

Les réglementations posées s'attaquent aux différents types de polluants ainsi qu'à leurs sources.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux polluants parmi ceux : les composés organiques volatils (COV), le monoxyde de carbone (CO) et les particules carbonées (souvent appelées « suies »).

Les rejets de polluants atmosphériques, dont font partie les Composés Organiques Volatils (COV), le monoxyde de carbone et les particules de suie, sont de plus en plus préoccupants et réglementés. Les COV représentent toute une gamme de composés organiques. Les trois sources majeures des COV du CO et des particules de suie sont les industries, les émissions automobiles et les solvants.

La technique d'élimination des polluants la plus courante est la combustion thermique ou incinération qui exige des températures proches de 600-850°C. Cette méthode consomme beaucoup d'énergie et il peut en résulter une combustion incomplète et la formation de sous-produits toxiques si les conditions de mise en œuvre sont mal contrôlées.

En revanche, l'oxydation catalytique offre de multiples avantages. L'utilisation d'un catalyseur pour l'oxydation des COV et des particules de suie abaisse significativement la température de traitement (200-500°C) ce qui présente l'avantage d'avoir un coût économique moins élevé que l'incinération. L'oxydation catalytique est une voie intéressante qui permet également de convertir sélectivement les COV et les particules carbonées en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O) et d'opérer sur des faibles quantités qui ne peuvent pas être traitées facilement par combustion thermique.

Le catalyseur idéal doit être actif à basse température et posséder une sélectivité importante en CO₂. De plus, il doit être capable d'oxyder efficacement de faibles concentrations de polluants à des débits élevés avec peu ou pas de désactivation.

Généralement, les catalyseurs à base de métaux de transition sont moins coûteux que les métaux précieux et montrent une meilleure résistance à l'empoisonnement. Néanmoins, les propriétés catalytiques des oxydes dépendent fortement de la méthode de préparation.

Dans notre travail, le choix du support utilisé, la cérine, se base sur son efficacité et sa performance dans le monde de l'oxydation catalytique. Grâce à son couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, la cérine CeO_2 est capable de capter et de relâcher facilement l'oxygène, ce qui justifie ses différentes utilisations. L'argent a été ajouté sur la cérine par deux méthodes différentes: imprégnation et dépôt-précipitation.

La comparaison entre des solides Ag/CeO_2 préparés par imprégnation et ceux préparés par dépôt-précipitation n'a, à notre connaissance, pas encore été très développée. De même, l'argent a rarement été utilisé dans la réaction d'oxydation totale du propène (un COV). Par contre plusieurs catalyseurs à base d'argent et préparés par différentes méthodes (dépôt-précipitation, sol-gel, imprégnation etc.) et déposés sur des supports nanométriques ou méso et macroporeux ont été utilisés dans plusieurs types de réactions catalytiques, et surtout les réactions d'oxydation catalytique. Par exemple : les catalyseurs Ag/CeO_2 ont été utilisés dans les réactions d'oxydation totale de monoxyde de carbone, de composés organiques volatils comme l'éthylène et le toluène mais aussi dans la réaction d'oxydation totale du noir de carbone. D'autres catalyseurs comme le Ag/MnO_2 ont été utilisés dans l'oxydation du formaldéhyde et du benzène. Les catalyseurs à base de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été beaucoup utilisés dans les réactions d'époxydation du propène et de l'éthylène mais aussi dans des réactions d'oxydation totale de COV et de CO. Ces catalyseurs ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ont aussi été utilisés dans des réactions de réduction de NH_3 en N_2 . D'autres catalyseurs à base de ZrO_2 ont été exploités dans les réactions d'oxydation du méthane, tandis que ceux à base de V_2O_5 ont été testés dans les réactions d'oxydation totale du toluène.

Cette thèse exposera les avantages de la combinaison entre le support : la cérine, le métal : l'argent et la bonne méthode de préparation pour l'obtention d'un catalyseur efficace dans les réactions d'oxydation.

Dans la première partie de ce travail, des généralités bibliographiques seront abordées à propos des COV, des particules de suies, de la cérine et de l'argent.

Le chapitre II de ce manuscrit consistera en la description de la méthode de synthèse et la caractérisation des solides. Nous décrirons aussi les principales techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail (Étude de la surface spécifique (BET), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX), Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD-ATG), Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)...) et exposeront les résultats obtenus pour les deux séries des catalyseurs préparés.

Tandis que le chapitre III sera consacré à l'étude des performances catalytiques des échantillons calcinés à 400°C dans la réaction d'oxydation totale du propène, du monoxyde de carbone et des particules de suies.

Pour comprendre pourquoi les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation sont plus actifs que ceux préparés par dépôt-précipitation, les solides ont été caractérisés par différentes techniques en particulier la RPE après le test d'oxydation du propène. La combinaison des résultats obtenus avant et après ce test a permis d'élucider les sites actifs qui sont responsables de la performance catalytique des imprégnés.

Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale regroupant les principaux résultats.

**CHAPITRE I : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Introduction

La pollution atmosphérique est un des principaux problèmes environnementaux au niveau mondial. Elle se manifeste par la présence dans l'atmosphère de gaz ou de particules qui engendrent une modification de l'air susceptible d'avoir des conséquences néfastes sur la santé ou sur l'environnement. Les émissions de gaz et particules peuvent être d'origine naturelle (éruptions volcaniques, décomposition de matières organiques, incendies de forêts) ou humaine (industries, transports, agriculture, chauffage résidentiel...).

Dans l'atmosphère, ces substances subissent diverses modifications sous l'effet des conditions météorologiques : le vent, l'humidité, les gradients de température... Il en résulte d'autres polluants et une géographie de la pollution différente des émissions d'origine. Il existe des polluants dits "primaires" qui sont émis directement : monoxyde d'azote, dioxyde de soufre, monoxyde de carbone, poussières, métaux lourds, composés organiques volatils. A ceux-ci s'ajoutent des polluants "secondaires" issus de transformations physico-chimiques des gaz sous l'effet des conditions météorologiques particulières : ozone, dioxyde d'azote, particules... Le suivi de la pollution de l'air s'appuie sur l'analyse et la mesure de la concentration de ces différents polluants.

Les principaux polluants de l'atmosphère sont : le dioxyde de soufre, l'ozone, les oxydes d'azote, les particules et les COV.

L'incinération est une façon pour éliminer les polluants de type particules et COV mais consomme beaucoup d'énergie ($>1000^{\circ}\text{C}$). La catalyse peut être adoptée comme meilleure façon de destruction des COV dans un domaine de température relativement basse ($<500^{\circ}\text{C}$).

Dans cette thèse on s'est intéressé à l'étude des performances de nos catalyseurs dans les réactions d'oxydation d'un COV (le propène), du monoxyde de carbone et des particules de suies.

Dans ce chapitre, une définition des principaux polluants atmosphériques traités dans ce travail sera exposée. Leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé seront cités. De même, on présentera les nouvelles législations ou normes définies par les organismes concernés pour ces polluants.

Une étude bibliographique du support, la cérine (CeO_2) et de l'argent sera également exposée dans ce chapitre. Les caractéristiques physico-chimiques du support seront montrées, ainsi que celles de l'argent. La relation entre le support et le métal a été traitée et ces caractéristiques présenteront une justification du choix des catalyseurs étudiés dans ce travail

I.1 Les composés organiques volatils (COV)

I.1.1 Définition

Les composés organiques volatils (COV) regroupent un grand nombre de produits qui peuvent contenir du carbone et de l'hydrogène mais aussi du chlore, de l'azote, de l'oxygène, du fluor, du soufre, du phosphore et des métaux. Ils ont de nombreux effets sur la santé. Certains sont toxiques ou cancérogènes. En outre, les COV interviennent dans le processus de production d'ozone dans la basse atmosphère (1).

Les COV sont émis soit par combustion, soit par évaporation par de multiples sources réparties dans de nombreux secteurs d'activités. Ils font partie de la composition des carburants, mais aussi de nombreux solvants couramment utilisés comme la peinture ou la colle. Les COV sont principalement produits lors de la combustion de la biomasse, ou de carburants, par l'évaporation de carburants, le remplissage des cuves des stations-service, le recouvrement des routes par l'asphalte, l'imprimerie, l'utilisation de peinture (industrie, bâtiment, domestique), la préservation du bois, l'utilisation domestique de solvants... En outre, les COV sont émis par la végétation, notamment par les forêts de feuillus et de conifères.

L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) définit les composés organiques volatils comme étant les substances dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour être presque totalement à l'état de vapeur. L'EPA précise qu'il s'agit des produits dont la tension de vapeur est supérieure à 0,13 Pa à 0°C et qui possèdent une longévité et une réactivité avec l'atmosphère suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques. Ces produits sont donc susceptibles d'intervenir dans des phénomènes de smog, de dépérissement forestier et d'effet de serre (2).

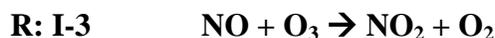
Ces polluants sont des précurseurs de l'ozone et certains d'entre eux (comme le benzène) sont considérés comme cancérigènes pour l'homme :

I.1.2 Effets nocifs

I.1.2.1 Effet sur l'environnement

Les COV influent directement sur le milieu naturel et participent au réchauffement climatique par effet de serre, et sont partiellement responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique (couche atmosphérique comprise entre 20 et 40 km d'altitude). Les COV ont également une action directe sur les peuplements végétaux et sur les populations animales et peuvent engendrer une pollution olfactive (3).

L'ozone troposphérique (couche atmosphérique comprise entre 7 et 12 km d'altitude) se forme lors de mécanismes complexes où les COV jouent un rôle essentiel. L'ozone est présent naturellement dans la troposphère. Il se forme par combinaison du dioxygène avec l'oxygène atomique provenant de la dissociation du dioxyde d'azote NO_2 sous l'effet d'un rayonnement $h\nu$ de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le dioxyde d'azote est reformé par la réaction du monoxyde d'azote (NO) sur l'ozone précédemment produit en accord avec le cycle de Chapman suivant les réactions suivantes :



Des réactifs radicalaires puissants provenant de la dégradation de COV peuvent oxyder le NO pour former le NO_2 . En effet, il existe une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires permettant la formation de NO_2 à partir de NO. Le cycle de Chapman se trouve donc perturbé et on obtient un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et d'oxygène présents dans l'air comme le montre la modification du cycle de Chapman. Ces réactions photochimiques sont relativement lentes, de quelques heures à quelques jours, tandis que les réactions radicalaires sont rapides (instabilité et forte réactivité des radicaux).

Les COV peuvent être classés suivant leur capacité à générer de l’ozone troposphérique. L’échelle de Potentiel de Création d’Ozone Photochimique (PCOP) prend en compte la variation de la quantité d’ozone formée due à l’émission d’un COV en prenant comme référence l’éthylène. Le PCOP est évalué de la manière suivante :

$$\text{PCOP} = \frac{\text{augmentation de la concentration en ozone en présence du COV}}{\text{augmentation de la concentration en ozone en présence d'éthylène}} \times 100$$

Les aromatiques possèdent le potentiel de réaction photochimique le plus élevé sur un classement de 120 composés organiques. Leur PCOP est compris entre 21,8 et 138,1, tandis que celui de l’éthylène est égal à 100 (4)

1.1.2.2 Effet sur la santé

La pollution constitue un danger immédiat pour la santé et s’amplifie avec la durée d'exposition. Les personnes les plus sensibles sont les enfants, les personnes âgées, les grands fumeurs et les malades du cœur ou des poumons. La pollution peut favoriser l’apparition de maladies, en aggraver certaines, et parfois même précipiter le décès de ces personnes (5)

Les COV sont principalement captés par les voies respiratoires. Des problèmes de santé, comme des irritations cutanées et des réactions allergiques, peuvent également survenir suite à un contact cutané avec des produits riches en COV ou des matières contaminées par des COV (linge, literie).

En cas d'exposition aiguë, les COV provoquent des irritations des yeux, des voies respiratoires et digestives et peuvent entraîner une réaction allergique ou des problèmes neurologiques (maux de tête, ivresse, vertiges, nausées). A long terme, une exposition aux COV peut générer des cancers de la peau ou du système respiratoire. (Tableau I-1)

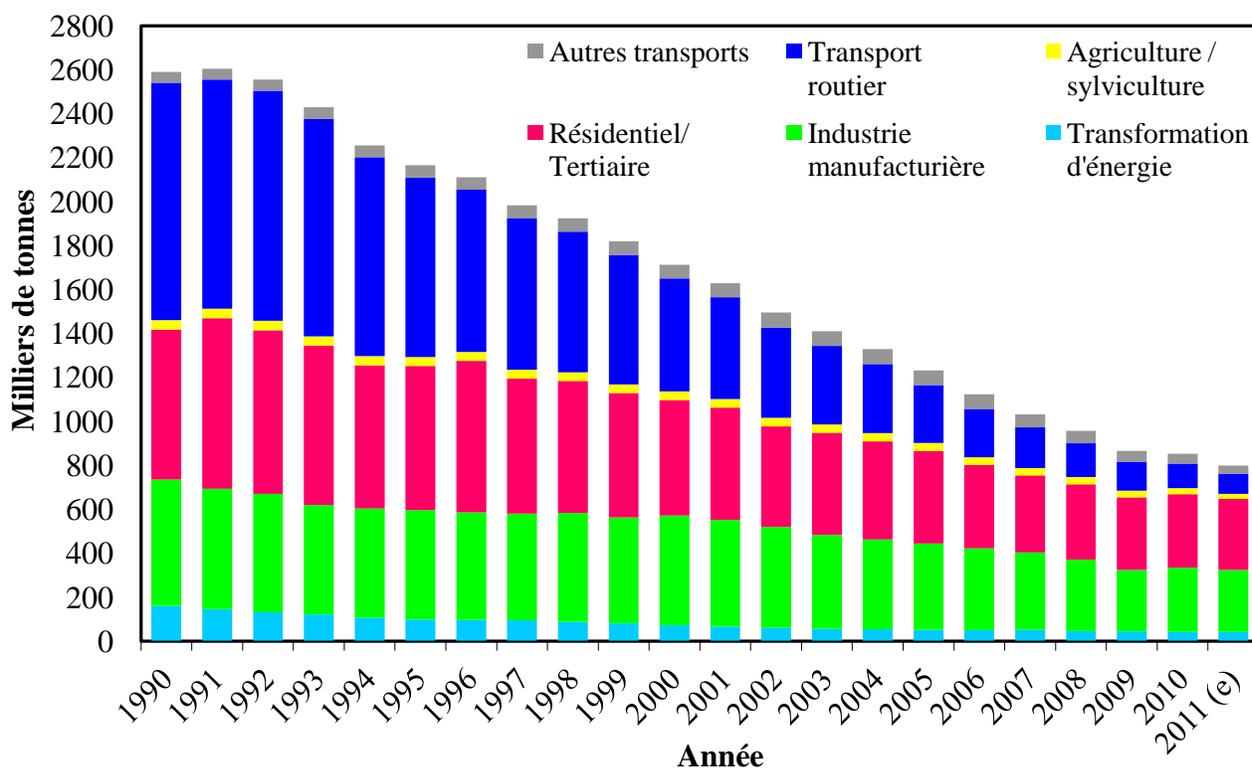
Tableau I-1: Toxicité des COV

Toxicité aiguë	Toxicité chronique
narcose, irritations, neuropathies, hepatotoxicité, toxicité cardiaque, hématologique et rénale	anémie, eczémas, allergie cancer, effets hématologique

I.1.3 Législations et normes

En 2011, les émissions nationales (France) de COV sont estimées à 799 000 tonnes. Les secteurs les plus émetteurs sont le résidentiel-tertiaire (40 %) et l'industrie manufacturière (35 %). Les émissions nationales ont globalement diminué de 69 % depuis 1990. Cette baisse s'explique principalement par la diminution des émissions des secteurs du transport routier (- 92 % entre 1990 et 2011), de la transformation d'énergie (- 74 %), du résidentiel-tertiaire (- 53 %), de l'industrie manufacturière (- 51 %) et de l'agriculture/sylviculture (- 45 %). La forte baisse des émissions traduit les progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures, la mise en place du pot catalytique ainsi que par l'augmentation de la part de véhicules diesel moins émetteurs de COV que les véhicules essences (Figure I.1) (1).

Le protocole de Genève (adopté le 18 novembre 1991) prévoyait une réduction des émissions françaises de COV de 30 % entre 1988 et 1999. Cet objectif a été atteint en 2000. Le protocole de Göteborg a fixé un objectif d'émissions de 1,1 million de tonnes en 2010. La directive 2001/81/CE (directive NEC) sur les plafonds nationaux d'émission de certains polluants atmosphériques a fixé à 1,05 million de tonnes les émissions de la France en 2010. Ces objectifs ont été atteints. La directive sur les plafonds d'émission devrait être révisée en 2013 pour fixer de nouveaux objectifs pour l'année 2020. Le protocole de Göteborg, amendé en 2012, fixe également de nouveaux objectifs pour 2020. Pour la France, l'engagement de réduction des émissions de COV est de - 43 % par rapport à 2005, ce qui représente environ 702000 tonnes en 2020. Le protocole amendé entrera en vigueur lorsque 20 pays l'auront ratifié (1).



e = estimation préliminaire ; France métropolitaine.

Figure I.1: Émissions de composés organiques volatils non méthaniques en France (6)

I.2 Le monoxyde de carbone (CO)

I.2.1 Définition

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore et inodore. Sa présence résulte d'une combustion incomplète, et ce quel que soit le combustible utilisé : bois, butane, charbon, essence, fuel, gaz naturel, pétrole, propane. Il diffuse très vite dans l'environnement (1).

I.2.2 Effets nocifs

Une fois mélangé à l'air, il pénètre dans le sang par les poumons où il perturbe le transport de l'oxygène par les globules rouges. Les organes sont alors mal oxygénés, en particulier le cerveau qui est l'organe le plus sensible au manque d'oxygène. L'intoxication au monoxyde de carbone met rapidement la vie en danger. Le manque d'oxygénation de l'organisme entraîne des maux de

tête, des vertiges pouvant aller jusqu'à des nausées et vomissements et dans les cas extrêmes, aller jusqu'au coma et à la mort (1).

En tant que gaz précurseur du dioxyde de carbone et de l'ozone, le monoxyde de carbone participe aux mécanismes de formation de l'ozone troposphérique néfaste pour la santé et l'environnement et contribue à l'effet de serre.

I.2.3 Sources

I.2.3.1 Sources naturelles

Les sources naturelles du monoxyde de carbone sont les océans, les feux de prairies et de forêts, les volcans, les gaz des marais et les orages.

I.2.3.2 Sources résidentielles et tertiaires

À l'intérieur des habitations, les principales sources de monoxyde de carbone sont les foyers utilisant un combustible carboné (bois, charbon, huile, gaz, pétrole...) comme des appareils de chauffage, de production d'eau chaude, un four ou une cuisinière. La quantité de monoxyde de carbone produite dépend du fonctionnement d'un appareil, d'une ventilation insuffisante de l'endroit où se trouve l'appareil ou d'un mauvais entretien. Le monoxyde de carbone est responsable d'intoxications domestiques et professionnelles lors d'émanation en milieu clos (1).

I.2.3.3 Sources liées au trafic

En ce qui concerne le trafic routier, les principales sources de monoxyde de carbone sont les véhicules à moteur : les gaz d'échappement des voitures et des camions mais il se trouve aussi dans ceux des locomotives, des bateaux et des avions. Des taux importants de monoxyde de carbone peuvent être rencontrés quand un moteur tourne au ralenti dans un espace clos (garage) ou en cas d'embouteillage dans des espaces couverts (tunnels, parkings) (1).

1.2.3.4 Sources industrielles

La métallurgie du fer et autres métaux, les raffineries de pétrole, les fabriques de pâte à papier et de noir de carbone, les industries qui fabriquent différents composés chimiques sont également de grands producteurs de monoxyde de carbone, sans compter les incinérateurs, ou les industries qui produisent du gaz de chauffage (1).

Il ne faut pas oublier les incendies qui produisent des quantités non négligeables de monoxyde de carbone.

Les principaux secteurs émetteurs de monoxyde de carbone en 2008 sont : l'industrie manufacturière avec 36 % des émissions totales, le résidentiel / tertiaire (32 %) et le transport routier (20 %).

Les émissions de monoxyde de carbone sont réglementées par la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe (1).

I.2.4 Normes et législations

La surveillance porte sur l'ensemble du territoire national depuis le 1er janvier 2000. Une information du public, dont l'État est le garant, doit être réalisée périodiquement et une alerte doit être déclenchée en cas de dépassement de seuil. L'État délègue ses missions de surveillance à des organismes agréés "équilibrés" regroupant quatre collèges (État, collectivités territoriales, industriels, associations).

La loi prescrit également l'élaboration pour les agglomérations de plus de 250 000 habitants de Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) et pour les agglomérations de plus de 100 000 habitants d'un Plan de Déplacement Urbain (PDU). Le PDU vise à développer les transports collectifs et les modes de transport propres, à organiser le stationnement et à aménager la voirie. Des itinéraires cyclables devront être réalisés à l'occasion de réalisation ou de rénovation de voirie.

La loi instaure une procédure d'information et d'alerte à 2 niveaux, gérée par le Préfet. Celui-ci doit informer le public et prendre des mesures d'urgence en cas de dépassement du seuil d'alerte (restriction des activités polluantes, notamment de la circulation automobile). Elle intègre les principes de pollution et de nuisance dans le cadre de l'urbanisme et dans les études d'impact relatives aux projets d'équipement (1).

I.3 Les particules

I.3.1 Définition

Les particules sont constituées de fines matières liquides (brouillards) ou solides (poussières, fumées) dans l'air ambiant. Elles se forment par condensation, par accumulation ou par pulvérisation mécanique. Elles sont directement émises ou résultent de réactions chimiques entre précurseurs. Elles peuvent être d'origine naturelle (poussières désertiques, volcaniques, biologiques, feux de forêt...) ou dues aux activités humaines (chauffage, centrales électriques, industries, véhicules à moteur...) (1).

Les particules d'origine industrielle comportent parfois des métaux lourds (cadmium, nickel, chrome), alors que celles d'origine automobile sont généralement fines ou ultrafines et sont composées d'éléments carbonés, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de sulfates.

I.3.2 Effets nocifs

I.3.2.1 Effet sur l'environnement

Selon une équipe internationale de chercheurs, pilotée par l'Institut de recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (CNRS / Université de Lyon 1), la réactivité des particules de suie s'accroît de manière très marquée sous l'action directe de la lumière solaire. Des réactions jusque là jugées sans influence peuvent se produire de façon très efficace avec le rayonnement solaire.

Par exemple, sous irradiation solaire, le dioxyde d'azote, un des polluants à l'origine de la production photochimique d'ozone, réagit avec la suie sur des temps très longs et produit

efficacement de l'acide nitreux (HNO_2). Ce dernier est, en zone urbaine, le précurseur principal d'un radical hydroxyle (OH) (surnommé le « détergent atmosphérique »), qui est à l'origine de la dégradation de presque tous les polluants. Néanmoins, les sous-produits de cette réaction (comme l'oxyde d'azote) demeurent des précurseurs d'ozone. En revanche, cette réaction est inhibée dans l'obscurité au bout de quelques dizaines de minutes.

L'impact de cette photochimie des suies ne s'arrête pas là. En effet, la lumière induit également la formation de composés, appelés nitro-HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), connus pour être extrêmement toxiques pour la santé. Ces composés vont emprisonner les oxydes d'azote à la surface de la suie. Ces " pièges " à oxydes d'azote vont ainsi subsister toute la nuit et pourront voyager sur de longues distances par le jeu des déplacements de masses d'air, et libéreront leur emprise sous l'effet de la lumière du jour. Ils produiront ainsi de l'ozone dans des zones initialement non polluées.

Un des exemples importants de l'impact d'aérosols venant de l'activité humaine est le « Nuage Brun Asiatique » ("*Asian Brown Cloud*") qui trouve ses origines dans les émissions en Chine et en Inde. Ce nuage, principalement constitué de suie, est une immense masse d'aérosols qui plane sur l'Océan Indien et qui a des effets potentiels de grande envergure sur toute la population vivant autour de cet océan dans cette région (ce qui représente plus de 1 milliard d'habitants) dans de nombreux domaines tels que la visibilité, le climat, la santé publique ou agriculture...(7)

1.3.2.2 Effet sur la santé

Les effets des particules de suies sont variables selon leur taille et leur composition physico-chimique. Les particules inhalées ont un diamètre aérodynamique moyen inférieur à $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}). Les particules comprises entre 3 et $10\ \mu\text{m}$ se déposent sur la trachée et les bronches. Les particules inférieures à $3\ \mu\text{m}$ atteignent les alvéoles pulmonaires et peuvent pénétrer dans le sang. Les particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) (entre 1 et $2,5\ \mu\text{m}$) font actuellement l'objet des préoccupations sanitaires les plus importantes (1).

Des engagements européens et internationaux fixent des objectifs de réduction ou de limitation des émissions des polluants. De plus, des directives européennes fixent, pour les concentrations dans l'air, des valeurs limites à ne pas dépasser et des objectifs à atteindre.

I.3.3 Législations et normes

En 2011, les émissions de PM_{10} sont estimées à 355 000 tonnes, les émissions de $PM_{2,5}$ à 245 000 tonnes et celles de PM_1 ($< 1 \mu m$) à 141 000 tonnes.

Les secteurs les plus émetteurs de PM_{10} en France sont l'industrie manufacturière (34 % en 2011), le résidentiel-tertiaire (27 % en 2011), l'agriculture-sylviculture (19 % en 2011). Le transport routier contribue pour 17 % aux émissions de PM_{10} à l'échelle nationale, rejetées surtout par les moteurs diesel.

De 1990 à 2011, les émissions totales de PM_{10} ont baissé de 42 %. Les émissions du secteur de la transformation d'énergie ont baissé de 91 %, celles du résidentiel-tertiaire de 55 %, celles des transports routiers de 31 %, celles de l'industrie manufacturière de 28 %, et celles de l'agriculture/sylviculture de - 15 %. Ainsi, le résidentiel/tertiaire qui était la première source de PM_{10} en 1990, se classe en 2011 en deuxième position après l'industrie manufacturière (Figure I.2) (1).

En 2011, trois secteurs contribuent majoritairement aux émissions de $PM_{2,5}$: le résidentiel/tertiaire (39 %), l'industrie manufacturière (30 %) et le transport routier (19 %).

Le protocole de Göteborg a été amendé en 2012 et fixe de nouveaux objectifs pour 2020. Pour la première fois, un objectif de diminution des $PM_{2,5}$ a été donné La France s'est engagée à réduire ses émissions de $PM_{2,5}$ de 27 % par rapport à l'année 2005, ce qui représente environ 222000 tonnes en 2020. Le protocole amendé entrera en vigueur lorsque 20 pays l'auront ratifié.

Les émissions de PM_1 proviennent en grande partie du secteur résidentiel/tertiaire (64 % en 2011). Le transport routier et l'industrie manufacturière représentent ensuite respectivement 18 et 11 % des émissions de PM_1 en 2011. Les $PM_{2,5}$ et les PM_1 sont principalement émises par la combustion du bois, du gazole, du fioul et du charbon. Les teneurs en PM_{10} sont en moyenne

plus élevées à proximité du trafic automobile qu'en situation de fond urbain. Les plus fortes concentrations sont mesurées durant l'hiver et le printemps.

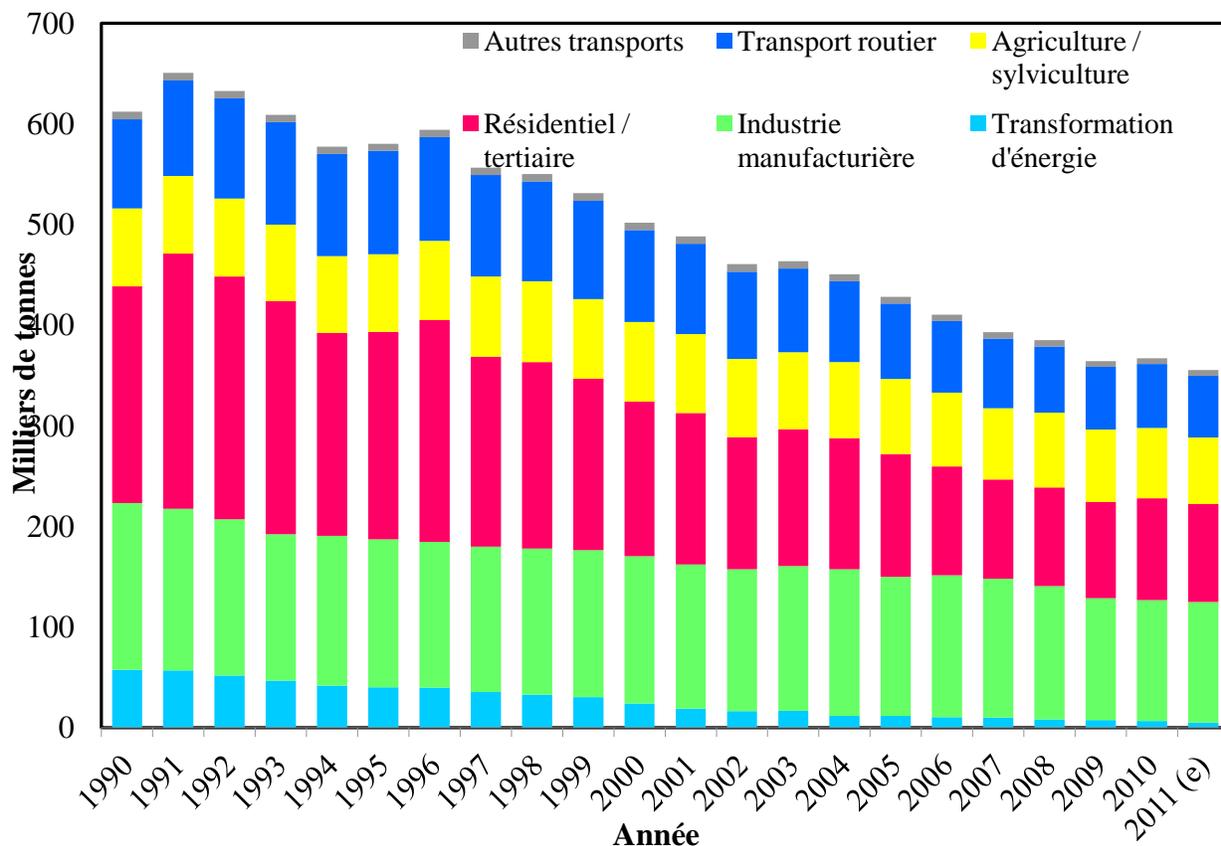


Figure I.2: Évolution des émissions de PM10* en France par secteur (6)

Afin de lutter contre les effets sanitaires de la pollution chronique de l'air par les particules et de respecter la réglementation, un plan particules a été présenté en juillet 2010, dans le cadre de la loi n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant un engagement national pour l'environnement (Grenelle 2). Ce plan prévoit des actions dans différents secteurs : domestique, industriel et résidentiel tertiaire, transports et agriculture. Fin 2012, pour l'ensemble des secteurs, 40 % des actions prévues sont abouties, 50 % sont en cours ou en voie d'achèvement et 10 % restent à faire.

Parmi les actions de réductions possibles, la France prévoyait d'expérimenter des Zones d'Action Prioritaires pour l'Air (ZAPA). Ce dispositif repose sur l'interdiction d'accès de certains types de véhicules dans les villes concernées. Il devait permettre de réduire les

concentrations en PM₁₀. Toutefois, la mise en place de ce dispositif a été abandonnée en 2012 car jugé socialement injuste et écologiquement inefficace. Par la suite, un Comité Interministériel de la Qualité de l’Air (CIQA) a été mis en place. Les travaux de ce comité ont abouti à un plan d’urgence pour la qualité de l’air composé de 38 mesures réparties autour de 5 priorités :

- favoriser le développement de toutes les formes de transport et de mobilité propres par des mesures incitatives.
- réguler le flux de véhicules dans les zones particulièrement affectées par la pollution atmosphérique.
- réduire les émissions des installations de combustion industrielles et individuelles.
- promouvoir fiscalement les véhicules et les solutions de mobilité plus vertueuses en termes de qualité de l’air
- informer et sensibiliser les citoyens aux enjeux de la qualité de l’air.

Le Tableau I-2 montre les réglementations de la directive 2008/50/CE.

Tableau I-2: Valeurs réglementaires : La directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l’air ambiant et un air pur pour l’Europe

- pour les PM₁₀ :

	Valeurs limites pour la protection de la santé humaine
Moyenne annuelle	2001 : 46 µg/m ³ avec une décroissance annuelle jusqu’en 2005 2005 : 40 µg/m ³ .
Moyenne journalière	2001 : 35 dépassements maximum de 70 µg/m ³ avec décroissance annuelle de 5 µg/m ³ jusqu’en 2005 2005 : 35 dépassements maximum de 50 µg/m ³

- pour les PM_{2.5} :

	Valeur cible	Valeur limite
Moyenne annuelle	2010 : 25 µg/m ³	Juin 2008 : 30 µg/m ³ avec une décroissance annuelle jusqu’en 2015 2015 : 25 µg/m ³

I.4 La catalyse

L'incinération est une façon d'éliminer les principaux polluants atmosphériques, mais cette méthode consomme beaucoup d'énergie (Température >1000°C). La catalyse est jugée comme étant un moyen de destruction plus efficace et s'opère dans un domaine de température relativement bas (<500°C).

L'oxydation catalytique possède les avantages suivants, et selon les cas :

- Un coût réduit
- Une grande efficacité

Par contre, le choix du catalyseur est crucial. Les recherches dans ce domaine visent à optimiser les catalyseurs solides afin d'obtenir un catalyseur efficace, peu cher et durable. Idéalement, le catalyseur doit être actif à basse température et posséder une sélectivité importante en CO₂. De plus, il doit être capable d'oxyder de faibles concentrations de COV à des débits élevés sans pour autant se désactiver.

Récemment, plusieurs solides à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh et Au) (8), (9), (10) et (11) et de métaux de transitions (Cr, Co, Cu, Ni, et Mn) (12), (13), (14) et (15) ont été utilisés en catalyse dans des réactions variées. Ces métaux sont actifs à basse température mais leurs applications restent limitées à cause de leurs coûts relativement élevés. Il est ainsi nécessaire de trouver des catalyseurs moins chers, plus stables thermiquement et qui résistent à l'empoisonnement.

Dans ce qui suit, une étude bibliographique du support CeO₂ sera présentée. Cette étude nous servira de justification du choix du support dans les réactions catalytiques présentées dans ce travail.

I.5 Étude bibliographique du support CeO₂

Le choix du support est très important en catalyse car l'activité du catalyseur est influencée par sa stabilité thermique, ses caractères acido-basiques et oxydo-réducteurs ainsi que par sa surface spécifique.

La cérine est souvent retenue en catalyse hétérogène au regard des propriétés d'oxydo-réduction qu'elle présente. Elle est surnommée par « le réservoir d'oxygène » vu la facilité de perte et de gain et de stockage de l'oxygène de surface (16). Ceci lui procure une tendance aux fortes activités catalytique.

Plusieurs études, effectuées au sein du laboratoire (Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant- Dunkerque - France), ont justifié de l'importance de la cérine et ont décrit ses avantages par rapport à d'autres supports (3), (17) et (18).

Nolan et al (19) ont démontré que la grande utilisation de la cérine en catalyse était due à la facilité de ce solide à créer des lacunes en oxygène suite à la réduction de surface suivant la notion de Kroger–Vink (19), (20) et (21). Dans cette réaction, deux électrons provenant de l'oxygène sont transférés à deux ions de cérium voisins à la lacune. Ces ions cériums (Ce⁴⁺) sont réduits en Ce³⁺. L'importance de la lacune en oxygène réside dans la création de sites actifs et favorise la migration de cette lacune au travers du solide. La formation d'une lacune est due à la formation d'ions Ce³⁺, avec une configuration de Ce 4f¹. Cette lacune se situe entre une bande de valence et l'état Ce4f non occupée. Les lacunes d'oxygène créent alors un site actif sur la surface de la cérine. La diffusion de cette lacune et son déplacement dans le solide se fait par le mécanisme de « hopping » décrit par Catlow en 1990 (22). L'énergie d'activation de cette diffusion est de l'ordre entre 0,16 eV et 3,17 eV dépendant essentiellement de la méthode de préparation, de l'échantillon et de la stœchiométrie.

L'influence de la forme des particules de cérine sur l'activité des catalyseurs a été étudiée dans plusieurs types de réactions catalytiques (23).

Qu et Al (24) ont démontré que plus la surface spécifique de la cérine est élevée, et plus la taille des particules des sites actifs formées est petite, plus les probabilités d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique du solide devient plus élevée. Leur étude a été effectuée sur une cérine mésoporeuse dopée en argent dans le but d'oxyder du monoxyde de carbone.

En 2012, Guimarães et al (25) ont conclu que la méthode de préparation de la cérine influe énormément sur son comportement catalytique. Ils ont aussi confirmé que la cérine assure une bonne dispersion des métaux sur la surface et favorise l'interaction Cu — Ce. Ceci grâce à la facilité de la mobilité de l'oxygène de surface de la cérine.

D'autres chercheurs ont aussi insisté sur la nécessité d'une bonne dispersion pour une plus grande affinité du métal avec la cérine amenant ainsi à une performance catalytique plus élevée (16), (26), (27) et (28).

D'autres équipes ont préparé des oxydes mixtes avec la cérine et ont étudié l'influence de ces dopages sur la mobilité de l'oxygène de la cérine (29), (30) et (31).

La cérine est largement utilisée comme support en catalyse. La performance catalytique de la cérine est largement améliorée avec la présence de métaux nobles (Pd, Rh, Pt et Ru) (16), (32) et des métaux de transitions (Cu, Zr, Co, Mn ...) (33) et (34)

Cette amélioration a été observée dans différents types de réactions catalytiques, comme par exemple pour :

- l'oxydation totale du monoxyde de carbone (25), (35) et (36)
- l'oxydation des particules de suie (37) et (38)
- l'oxydation des COV (3), (39) et (40)
- la réduction des NO_x (DeNO_x) (41) et (42).

La cérine assure la stabilité et la grande dispersion des métaux ajoutés (32) et (34). Elle minimise la probabilité de l’empoisonnement du catalyseur vu la grande interaction (métal—O—Ce) (32).

Hosokawa et al (32) ont précisé d’après les recherches de Murrell et Corlin que les métaux déposés sur la cérine sont majoritairement dans leur état d’oxydation le plus élevé. La cérine aide à la formation des oxydes métalliques.

Annegi et al (43) ont démontré que les particules de métal déposées sur la cérine prennent généralement des formes sphériques à cause de la forte interaction du métal avec ce support.

Tabakova et al, (16) et Sciré et al (44) ont conclu que l’ajout des métaux comme Au, Ag et Cu améliore la mobilité et la réactivité de l’oxygène de surface de la cérine. Ceci procure à ce support une forte activité catalytique.

Imamura et al (34) Shimuzu et al (45) Biabani-Ravandi et al (46) et Xue et al (47) ont déduit de leurs études que la cérine facilite le transfert des oxygènes des oxydes de métaux présents à la surface. L’oxygène désorbé joue un rôle dans la réaction catalysée. L’oxygène de la cérine participe à la réaction d’oxydation suivant le mécanisme de Mars Van Krevelen (Figure I.3)

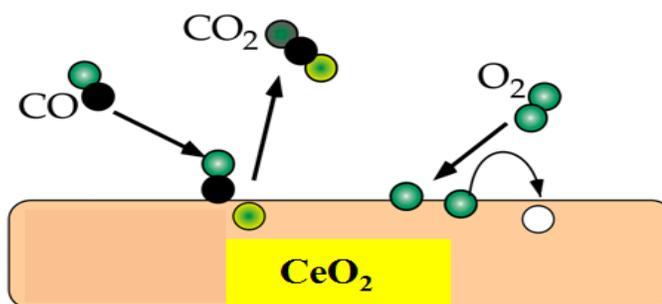


Figure I.3: Mécanisme de Mars Van Krevelen (exemple: oxydation du CO)

Dans ce type de mécanisme l'espèce réactive est un atome d'oxygène du réseau de l'oxyde (sous la forme d'O²⁻) qui réagit avec le réactif (le polluant dans notre cas). Cet oxygène est ensuite régénéré par l'arrivée d'oxygène de la phase gazeuse.

Dans ce qui suit, une étude bibliographique de l'argent sera présentée. Cette étude nous servira de justification du choix du métal ajouté sur la cérine dans les réactions catalytiques présentées dans ce travail.

I.6 Étude bibliographique des catalyseurs à base d'argent

L'argent n'est pas spécialement reconnu pour la force de son pouvoir catalytique en comparaison avec d'autres métaux nobles comme l'or, le platine, le palladium etc... Pourtant son coût plus faible a incité les chercheurs à l'utiliser dans diverses réactions catalytiques.

Récemment, plusieurs équipes de recherche (24), (26), (34), (42), (48), (49) et (50) se sont intéressées à l'étude des catalyseurs à base d'argent vu les propriétés que ce métal peut offrir dans de nombreuses réactions.

Il est généralement connu que l'activité des catalyseurs à base d'argent dépend principalement de la taille des particules (50), (51), (52), (53) et (54), de l'état d'oxydation (55) et (56) et surtout de la relation avec le support (24), (40), (57) et (58).

D'après la littérature (59), (60), (61), (62), (63) et (64), la méthode de dépôt-précipitation permet de former des nanoparticules de métal qui sont responsables de l'activité catalytique élevée de ces solides comparée à celle des solides préparés par d'autres types de méthodes par exemple : l'imprégnation.

Dans ce qui suit, une première partie exposera l'influence de la nature des espèces d'argent (taille, état d'oxydation), de la nature du support, des prétraitements et des teneurs sur l'activité catalytique selon les résultats obtenus dans la littérature. Une deuxième partie montrera le rôle tenu par ces espèces actives dans les mécanismes de combustion des polluants

I.6.1 Influence de la nature des espèces d'argent : forme, taille, état d'oxydation et dispersion sur le support, sur l'activité catalytique des solides

Les espèces d'argent pouvant être formées sur un support sont variées : Ag^0 (argent métallique) avec oxygène physisorbé, Ag^+ , Ag^{2+} ions isolés, Ag_n^{x+} clusters, avec une bonne dispersion. Ces espèces se trouvent alors sous forme métallique ou bien sous forme oxydée (65).

Annegi et al ont déduit de leurs travaux de recherche que les particules Ag^0 sont uniquement en contact avec des grosses particules de Ag_2O et ne sont jamais en contact avec des petites particules de Ag_2O ni avec des particules de CeO_2 (43).

La réduction des espèces oxydées d'argent durant la calcination est inhibée par la cérine. Annegi et al (43) se sont basés sur les résultats de Murrell et Carlin qui ont mis en évidence que la cérine est capable de maintenir l'argent dans ses états d'oxydation les plus hautes. Il a été reconnu que l'ajout de métaux sur des supports avec un pouvoir oxydo-réducteur assez fort permet la formation des oxydes métalliques bien dispersés à la surface. La forte interaction entre le CeO_2 et les particules d'oxyde d'argent inhibe la réduction de ces derniers. Les oxydes de métal sont alors à la base de la grande activité catalytique.

Annegi et al (43) ont démontré que les particules d'argent formées sur la cérine sont généralement de forme sphérique, ce qui n'est pas le cas pour d'autres supports comme l'oxyde d'alumine et l'oxyde de zirconium sont utilisés. La présence des espèces oxydées d'argent sur la cérine est plus probable que sur d'autres supports (dans lesquels l'argent métallique domine), ceci est expliqué par la présence d'un « réservoir d'oxygène » dans la cérine qui permet de stabiliser les espèces d'argent dans leur état oxydé. Annegi et al ont aussi conclu que la présence d'oxyde d'argent Ag_2O inhibe la réaction d'oxydation du noir de carbone en attribuant cela à l'absence d' Ag^0 . Ce dernier est responsable de la formation d'espèces super oxydes d'oxygène O_2^- actives en combustion de noir de carbone.

Les solides à base d'argent, plus précisément le $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sont couramment utilisés dans la réaction d'époxydation de l'éthylène (40) et (66) grâce à leur grande sélectivité vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène et de leur caractère inerte concernant l'isomérisation des oxydes d'éthyles formés en acétaldéhyde (ce dernier favorise la réaction d'oxydation totale). Les solides à base d'argent préparés par imprégnation par voie humide ont montré une grande l'activité catalytique et ceci a été attribué par la littérature (40) et (66) à la présence de et les grosses particules d'argent.

Chen et al (26) ont montré que les espèces d'argent formées sur la surface des catalyseurs dépendent de la nature du support et influent beaucoup sur l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Ils ont prouvé que la quantité et la dispersion des espèces dépendent du support utilisé. Les catalyseurs avec des particules de Ag^0 de diamètre compris entre 8 et 10 nm donnent une activité catalytique bien supérieure aux autres catalyseurs.

Kundakovic et al (52) ont montré que les particules de grande dimension sont plus efficaces dans la réaction d'oxydation du méthane. Des petites particules d'argent (2%) (<5nm) ont une faible activité. Ceci est dû aux différents types d'oxygène adsorbé à la surface sur les espèces d'argent. Certaines de ces espèces d'oxygène sont responsables de la combustion partielle les autres de la combustion totale. Ces espèces forment des oxydes d'argent (Ag_2O , AgO). Les petites particules sont monocristallines par contre les grosses sont polycristallines et favorisent la formation des espèces $\text{Ag}-\text{O}$.

D'autres études (50) ont prouvé que la nature et la taille des espèces d'argent influent énormément sur l'activité catalytique des solides dans la réaction de réduction du NH_3 en N_2 . Ces espèces jouent également un rôle vis-à-vis de la sélectivité en N_2 . À basse température, les fines particules de Ag^0 sont les sites actifs et les grosses augmentent la sélectivité en N_2 . Par contre, à haute température les espèces Ag^+ sont responsables de l'activité catalytique du solide.

Les espèces Ag^+ sont actives (67) et (68) dans la réaction de DeNOx ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$). Les concentrations des Ag^+ et Ag_n^{y+} sur la surface du solide jouent un rôle essentiel dans ce type de réaction (69).

D'autres auteurs (28) ont attribué l'activité catalytique à la grande dispersion obtenue pour les nanoparticules Ag^0 et Ag_2O . L' Ag^0 était sous forme de clusters tandis que les Ag_2O étaient dispersées sur le solide. Les résultats catalytiques sont en bonne adéquation avec la température de réduction par RTP (Réduction en température programmée). Ces travaux ont montré que la forte interaction créée entre le support et l'argent facilite l'interaction et augmente l'activité des solides.

Qu et al (24) ont prouvé que la plupart de l'argent présent sur leur solide était le Ag^0 , ceci permettait la formation d'espèces oxygénées comme le O_2^- et le O^- et augmente la formation des lacunes d'oxygène dans le support en facilitant la réduction de ce dernier.

Ozacar et al (70) ont attribué la forte activité catalytique de solides à base d'argent déposé sur du manganèse à la présence stable des espèces Ag^0 et Ag^+ et à leur morphologie en nanofibres.

Biobani-Ravandi et al (46) ont montré que les nanoparticules des espèces d'argent étaient les sites actifs dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. La nature de ces espèces n'a pas été définie par contre ce qui importe c'était la taille de la particule.

Schimizu et al (45) ont expliqué que l'activité catalytique dans la réaction de combustion du noir de carbone, est fonction de la dispersion des espèces Ag_2O sur la surface de la cérine. De plus, ils ont confirmé que l'argent joue un rôle d'oxydant fort plutôt qu'un rôle de catalyseur. Corro et al (71) ont démontré que l'argent métallique et les espèces d'oxyde d'argent participent à la réaction de combustion du noir de carbone : l'argent métallique favorise la formation d'espèces oxydées sur la surface du solide et la combustion. Par conséquent les oxydes d'argent sont qualifiés d'oxydant fort.

Des travaux (46) montrent que la présence d'espèces d'argent sous forme réduites n'est pas dans l'intérêt de l'activité catalytique ce qui est dû à l'absence des oxydes d'argent. Le prétraitement sous oxygène a pour conséquence d'améliorer l'activité catalytique. D'une part, un nombre d'espèces O_2 adsorbées plus élevé sera présent et d'autre part les espèces d'oxyde d'argent seront plus actives. En effet, les espèces actives dans les réactions d'oxydation sont celles qui perdent leur oxygène facilement et peuvent le récupérer de l'atmosphère ambiante. Ceci est amélioré par la facilité de perte et gain de l'oxygène du support. Ainsi, des espèces réduites ne seront pas favorisées dans de telles réactions.

Yamazaki et al (72) ont proposé que l'activité soit liée à la présence d'espèces oxygénées faiblement adsorbées à la surface du solide. Ces auteurs ont mis en évidence que les particules d'argent de forte dimension ont une probabilité plus élevée de former des espèces oxygénées favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces auteurs (72) ont également trouvé que la taille optimale et la plus modérée des espèces d'argent formées sur la cérine pour la combustion de noir de carbone est entre 30 et 40 nm.

I.6.2 Influence de la nature du support et de l'interaction Ag-Support sur l'activité catalytique du solide

Imamura et al (34), ont étudié le comportement des catalyseurs Ag/CeO_2 préparés par co-précipitation dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et du méthane. Ils ont démontré que la cérine joue un rôle essentiel dans la réaction d'oxydation du CO à basse température en facilitant la libération de l'oxygène provenant de Ag_2O ce qui est dû à la capacité oxydo-réductrice élevée de la cérine. En revanche, à haute température, les espèces Ag^+ sont réduites en Ag^0 sous forme d'agrégats ce qui inhibe la réaction catalytique. Ceci confirme que les espèces actives sont les Ag^+ . De plus, la cérine permet d'obtenir une bonne dispersion des

espèces d'argent ce qui a pour conséquence de maintenir l'activité catalytique élevée dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Tang et al (49), ont mis en évidence que l'activité catalytique des solides $\text{Ag}/\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, dans la transformation du formaldéhyde en CO_2 et H_2O , dépend essentiellement de l'ajout de l'argent. Ce métal joue, ici, un rôle essentiel dans l'activation du cycle de l'oxygène (Figure I.4). La réactivité de l'oxygène dépend donc de plusieurs facteurs : la cérine, les espèces Ag_2O et de MnO_x

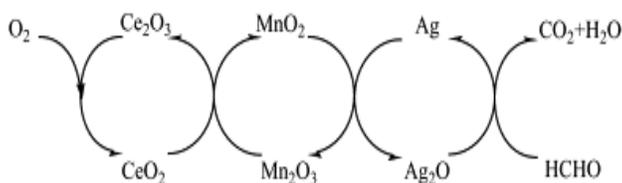


Figure I.4: Mécanisme de transfert d'oxygène dans les cycles redox de la cérine, de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde d'argent dans l'oxydation du formaldéhyde

De plus il a été démontré que l'oxygène libéré lors de la décomposition des espèces Ag_2O réintègre le cycle pour ré-oxyder les espèces Ag. La diffusion ou la mobilité de l'oxygène parmi les oxydes présents facilite la réaction d'oxydation du formaldéhyde.

Les catalyseurs Ag/CeO_2 ont montré une réaction d'oxydation totale ce qui confirme que l'interaction entre l'argent et le support peut induire une réaction soit totale ou partielle (40) et (66) .

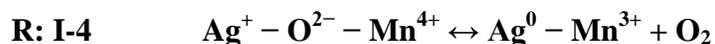
Xue et al (47) ont utilisé l'argent, dans la réaction d'oxydation sélective du toluène sur des catalyseurs $\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$. Ils ont remarqué que la présence simultanée d'argent métallique et d'argent sous la forme $\text{V}-\text{Ag}-\text{O}$, favorise l'oxydation sélective du toluène en benzaldéhyde et en acide benzoïque. Ceci est dû à la diminution de l'acidité du support et à l'augmentation du pouvoir oxydo-réducteur grâce à l'ajout de l'argent.

Qu et al (24) ont aussi prouvé l'importance du rôle du support (CeO_2) dans les réactions d'oxydation de monoxyde de carbone. Une conversion totale a été observée pour $T < 65^\circ\text{C}$ sur un catalyseur Ag/CeO_2 méso poreux. Ils ont démontré que la cérine est classée parmi les supports les plus efficaces grâce aux caractéristiques physico-chimiques de la cérine.

D'après Cordi et al (73), les catalyseurs Ag/Al₂O₃ s'activent par l'intermédiaire de la faible liaison Ag—O à la surface du solide, qui favorise la déshydrogénation du groupement OH. D'ailleurs l'argent forme la liaison la plus faible avec l'oxygène par comparaison avec d'autres métaux. Ces auteurs ont également trouvé que la molécule de dioxygène se dissocie à la surface des espèces d'argent et se transforme en O⁻, l'espèce d'oxygène la plus active.

D'après la littérature (28), les espèces d'argent favorisent l'adsorption de l'oxygène sur la surface qui facilite l'oxydation des polluants. Le choix du support est crucial dans l'apport en oxygène qu'il peut fournir durant la réaction. La cérine est connue comme étant un « réservoir » d'oxygène, favorisant la circulation de l'oxygène entre les espèces d'argent, le support et le polluant. La réaction d'oxydation peut se faire sur deux niveaux distincts : soit à l'aide de l'atome (ou la molécule) d'oxygène se liant à l'argent (liaison Ag—O), soit au niveau de l'interface Ce —O—Ag mettant en évidence l'importance du support et de l'interaction entre le support et l'argent.

La réaction d'oxydation de CO étudiée par Ozacar et al (70) était la suivante et suit le mécanisme proposé par Mars et Van Krevelen.



Les techniques de caractérisation ont montré une haute dispersion de ces espèces d'argent. Les auteurs ont aussi remarqué la formation d'un couple Ag²⁺/Ag⁺ dans leurs solides et ont attribué cette formation à la forte interaction de l'argent ajouté et le support. En effet, l'oxygène mobile sur la surface du solide oxyde une partie de l'argent (Ag⁰ et Ag⁺ en Ag²⁺). La présence de l'argent dans ces solides a augmenté la vitesse de mobilité de l'oxygène de surface. Ces études ont confirmé que la réaction catalytique s'effectue à l'interface entre l'argent et le support et que la dispersion de ces solides provient essentiellement de la forte interaction et interaction créées entre les espèces d'argent et le support. Les auteurs n'ont pas lié l'activité catalytique des solides à la présence des espèces Ag²⁺.

Des études (43) menées sur les solides à base d'Ag/ZrO₂, d'Ag/Al₂O₃ et d'Ag/CeO₂ ont permis de montrer que la forte activité catalytique des deux premiers solides est due à la présence des Ag⁰ en plus grande quantité par rapport au solide à base de cérine. Les auteurs ont démontré que l'argent métallique favorise la formation de suboxydes (avec des liaisons du type O=C=C=C=O), et de super oxydes (O²⁻) favorisant la combustion.

Les espèces, à base d'oxygène, faiblement adsorbées à la surface du catalyseur sont des espèces actives pour les catalyseurs Ag/CeO₂ (74) et (72). En effet, il a été confirmé par des résultats de O₂-TPD que des espèces oxygénées atomiques se désorbaient des solides à base d'argent déposé sur la cérine en forme moléculaire. Ceci n'a pas été observé pour la cérine seule. Ceci pointe sur l'importance de l'interaction entre l'argent et la cérine et confirme que suite à l'interaction entre le métal et le support, des espèces oxygénées actives de la forme O_n^{x-} sont formées. Ceci est favorisé si la surface de contact entre l'argent et la cérine est élevée pour faciliter l'apport en oxygène. Même si les particules d'argent à faible taille (<20 nm) créent une interaction élevée avec la cérine, ces espèces sont trop petites pour former des espèces d'oxygénées actives sur leurs surfaces. En outre, des particules trop larges ne peuvent pas garder un contact avec la cérine.

I.6.3 Influence du prétraitement des solides à base d'argent sur l'activité catalytique

D'après Cordi et al (73), les catalyseurs Ag/Al₂O₃ ne sont pas actifs sous atmosphère réductrice, la présence d'oxygène étant nécessaire pour activer l'oxydation.

Zhang et al (75) ont étudié l'effet du prétraitement (sous O₂ ou Ar) et de la quantité d'argent dans la réaction d'oxydation du CO. Le traitement sous argon des catalyseurs Ag/SBA-15 avec un faible pourcentage d'argent (≤6 wt %), a montré une grande activité dans l'oxydation du CO. Par contre, pour les hautes teneurs (> 6wt%), le traitement en O₂ était responsable de la forte activité catalytique. Les résultats UV-vis et H₂-RTP ont montré que le traitement sous Ar favorise la formation de petites particules d'argent métallique sur les faibles teneurs en argent. Par contre quand le pourcentage en argent augmente, l'agrégation des espèces d'argent a été favorisée par l'argon résultant en une baisse dans l'activité catalytique. Le traitement sous O₂ a favorisé la formation des espèces oxygénées à la surface des solides Ag/SBA-15 où les particules sont grosses à haute teneurs en argent (>6 wt%) et ceci a augmenté l'activité catalytique de ces solides. Les auteurs ont conclu que les petites particules d'argent métallique présent dans les solides à faibles teneurs en argent formées sous argon, et les espèces oxygénées à la surface des grosses particules (formées sous O₂) sont la clé d'une grande activité catalytique.

Il est également important de noter qu'une atmosphère réductrice peut entraîner la réduction du support ce qui interrompra le transport d'oxygène (46).

I.6.4 Influence de la teneur en argent sur l'activité catalytique des solides

Biobani-Ravandi et al (46) ont trouvé que le meilleur catalyseur a été préparé avec 20 % en masse d'argent.

Ye et al (28) ont étudié la performance catalytique des catalyseurs $x\%$ Ag/nanoMnO₂ ($1\% < x < 10\%$) préparés par imprégnation dans les réactions d'oxydation du benzène et du monoxyde de carbone. L'activité catalytique diminue après ajout d'argent pour des teneurs supérieures à 5% en masse.

Plusieurs études (26) et (28) ont mis en évidence la dégradation de l'activité catalytique pour les hautes teneurs en argent, l'attribuant à une baisse de la dispersion, et par suite à une forte agglomération et une diminution du nombre de sites actifs sujets à l'adsorption des espèces oxygénées et des polluants. D'après Chen et al (65), il suffit de trouver la concentration optimale en argent donnant la meilleure dispersion, la taille optimale et le rapport adéquat des couples oxydo-réducteurs ($\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ et Ag^+/Ag^0) dans le solide pour avoir une activité catalytique élevée. L'augmentation de la teneur en argent n'était pas dans l'intérêt de l'oxydation totale pour Ozbeck et al (66). Par exemple, à fort pourcentage en argent (17,16 % wt) les solides deviennent plus sélectifs en époxydes et moins sélectifs en CO₂ et H₂O

Les études en catalyse attribuant l'activité des catalyseurs à la présence des espèces Ag^{2+} sont très rares. En effet, les catalyseurs à base d'argent forment de l'argent métallique et de l'argent monovalent (Ag^+) après calcination, ces deux espèces étant les plus stables. Les espèces Ag^{2+} sont généralement obtenues après irradiation de l'échantillon par des rayons gamma (76), (77), (78), (79) et (80) et sont connues par leur pouvoir oxydant fort en comparant avec les Ag^+ et Ag^0 et aussi avec d'autres métaux (81).

L'argent n'a été que peu exploité pour les réactions de reformage à sec et pour le vaporeformage. Des travaux ont montré que des solides préparés à base d'argent déposé sur la cérine par dépôt précipitation ont une faible activité catalytique (16) et (27).

Les polluants choisis pour tester les catalyseurs sont le propène, le monoxyde de carbone et le noir de carbone. Ces polluants sont considérés comme des molécules sondes pour la

pollution atmosphérique. Ils sont présents dans la plupart des émissions atmosphériques et sont nocifs à l'environnement et à l'être humain.

Hu et al (82) ont établi un mécanisme de la réaction d'oxydation totale du propène. Ce mécanisme débute par l'activation de la liaison allylique C—H et par l'arrachement de l'hydrogène sous l'action de l'oxygène adsorbé. Cet arrachement engendre la formation du hydroperoxyl [HOO], ou d'un groupement hydroxyle [HO] à la surface du solide. En parallèle, des espèces allyliques C₃H₅ chimisorbées à la surface du catalyseur sont également formées. Le groupement [HOO] est facilement transformé en [HO]. Le caractère anionique de C₃H₅ et sa tendance à la stabilité en formant des liaisons π facilitent la combustion de cette espèce en CO₂ et H₂O en présence d'oxygène. Les hydroxyles [HO] formés réagissent entre eux pour former la vapeur d'eau et un oxygène adsorbé à la surface du catalyseur. Ces réactions en chaîne forment un cycle complet de réactions consécutives.

Le mécanisme d'oxydation du CO sur les différents oxydes de métaux (Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO_x, CeO₂ et CuO) est décrit dans la littérature (46) et (83). L'oxydation suit le mécanisme proposé par Mars et Van Krevelen. Quand la molécule de CO s'adsorbe sur la surface du solide, la liaison C=O est activée par le transfert d'électron de l'orbitale "d" de l'argent à celle 2 π^* du CO. L'espèce d'oxygène actif adsorbée auparavant sur l'argent est alors consommée. Le support (CeO₂ ou autre oxyde) joue le rôle de transporteur et de donneur d'oxygène. La forte interaction entre le support et les espèces d'argent augmente la réactivité. Une forte dispersion favorise l'activité.

Les catalyseurs à base d'argent sur différents supports sont également utilisés dans la réaction de combustion du noir de carbone.

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation du noir de carbone est complexe à décrire. De plus, l'oxydation du noir de carbone est extrêmement exothermique et est difficile à contrôler (74). Des études plus détaillées (84) ont montré l'intervention de l'oxygène moléculaire, atomique et surtout des radicaux [OH] dans la réaction de combustion du noir de carbone. La présence d'espèces oxygénées métastables sur la surface du NC cause une augmentation légère dans la masse de la particule. La désorption de ces espèces a comme produit majeur le monoxyde

de carbone. Les chercheurs ont aussi prouvé la présence de trois types de complexes carbone – oxygène (carbonyle, semiquinone et pyrone) mais seulement une fraction de ces complexes intervient dans la réaction. Durant cette réaction, deux sites de dégagement de CO et CO₂ ont été détectés par DTP (Désorption en Température Programmée) avec des énergies d'activation égales à 285 et 335 kJ mol⁻¹ respectivement.

Moulijn et Kapteijn (85) ont proposé un mécanisme réactionnel unique pour toute molécule contenant de l'oxygène (ex : CO₂, H₂O, O₂, NO et N₂O). ce mécanisme comporte au moins deux étapes : la première se résume dans le transfert d'un atome oxygène du gaz au solide (la particule) pour former un complexe à la surface. Dans la deuxième ce complexe décompose les liaisons carbonnées et un atome de carbone est perdu de la surface. Ces deux étapes produisent essentiellement le CO. La densité en oxygène est un facteur important pour la combustion totale, c'est pour cela le mécanisme incluant une molécule d'oxygène est actif à basse température.

En général, les réactions catalytiques d'oxydation du noir de carbone ne sont pas possible que si la réduction des oxydes métalliques par le carbone est thermodynamiquement possible (74). Plusieurs mécanismes impliquant des molécules d'oxygène faiblement liées à la surface et l'oxygène gazeux du catalyseur sont à l'origine de la combustion du noir de carbone.

Les réactions catalytiques sur le noir de carbone (NC) dépendent de plusieurs paramètres tels que le type de suie utilisé (réelle ou modèle), de la taille des particules, du rapport NC/ catalyseur, de la rampe de montée en température, de la concentration en oxygène et de la présence de NOx

Mul et al. (86) ont utilisé le ¹⁸O₂ pour étudier le mécanisme réactionnel de la combustion du noir de carbone sur différents oxydes (Cr₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ et K₂MoO₄). Ils ont alors proposé trois différents mécanismes possibles :

- Un mécanisme d'oxydo-réduction à la surface du solide pour le Co₃O₄ et le Fe₂O₃
- Deux mécanismes incluant l'oxydo-réduction à la surface et le « spillover ». Ceci implique aussi les espèces d'oxygène adsorbées à la surface du solide pour le Cr₂O₃

- Un mécanisme redox impliquant l'oxygène en masse des solides MoO_3 , V_2O_5 et K_2MoO_4 .

D'autres études (74) réalisées par des pulsations de $^{18}\text{O}_2$ ont été appliquées sur les solides à base de cérine. Deux mécanismes étaient possibles :

- Le premier implique des ions super oxydes (O_2^-) adsorbés à la surface
- Le deuxième se base sur l'implication de l'oxygène de masse du catalyseur

Des travaux, effectués sur des solides à base d'argent déposés sur la cérine (45), ont confirmé l'implication de l'oxygène présent sur le support dans le mécanisme réactionnel. Ces travaux ont également mis en évidence que l'ajout d'argent favorise et améliore la réduction de la cérine.

Simonsen et al (87) ont étudié des catalyseurs à base de cérine et ont conclu que la réaction d'oxydation de noir de carbone nécessite un transfert d'oxygène du catalyseur jusqu'à la particule de noir de carbone, ce qui a pour conséquence d'initier la réaction de combustion à des températures relativement basses. Un contact entre le catalyseur et la particule de noir de carbone s'avère donc nécessaire pour amorcer la réaction. Les auteurs ont démontré que la réaction se produit à l'interface NC— CeO_2 et que la particule de noir de carbone reste en contact avec la cérine durant le processus.

L'absence ou la déficience en oxygène ambiant engendre la réduction stœchiométrique du support. Cette réduction se passe simultanément et à une température identique que celle de la combustion du noir de carbone, confirmant l'oxydation des particules de suie par l'oxygène contenu dans la masse du catalyseur (74).

Ce mécanisme réactionnel (Figure I.5) a été proposé par Yamazaki et al (72) et peut être décrit de la façon suivante: l'oxygène provenant de l'air ambiant se pose sur une particule d'argent qui est en forte interaction avec le support CeO_2 . On a la formation d'une espèce oxygénée atomique qui sera le premier site actif pour la combustion du noir de carbone. Une grande surface d'interaction entre Ag et CeO_2 favorise la formation de ces espèces oxygénées, par contre une taille modérée de l'argent est indispensable pour que la particule d'argent soit toujours en contact avec la cérine. L'espèce oxygénée atomique migre jusqu'à la surface de

CeO₂ et se transforme en O_n^{x-} (O₂⁻ en fait partie), on a ainsi la formation de la deuxième espèce active. Ces deux espèces sont en équilibre durant la réaction de combustion. Enfin, la deuxième espèce active migre vers les particules de suie à l'interface entre CeO₂ et NC, l'oxyde et rejette le CO₂.

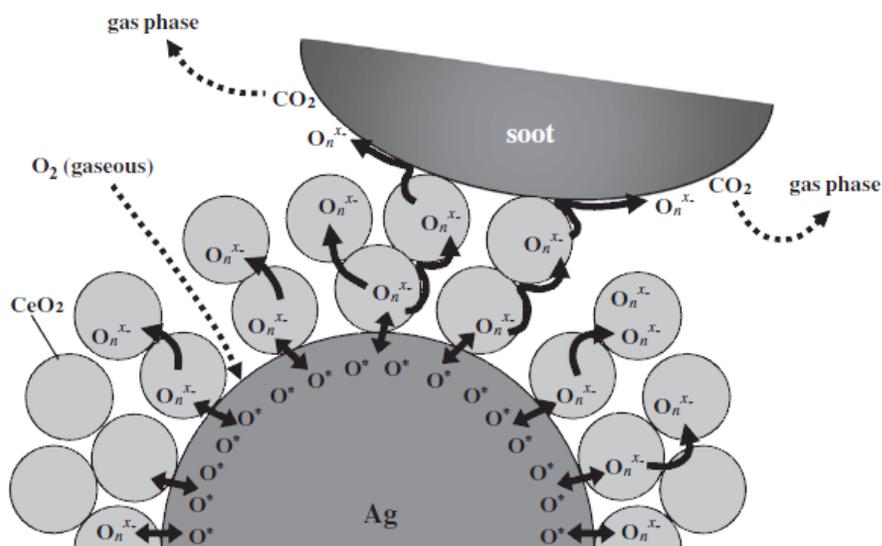
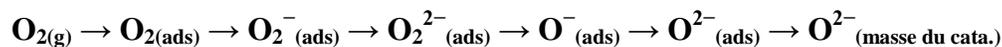


Figure I.5: Mécanisme réactionnel de la combustion du noir de carbone sur des catalyseurs Ag/CeO₂

Bassou et al (38) ont étudié la combustion du noir de carbone sur des catalyseurs à base de cériine. Ils ont montré qu'un contact important entre la cériine et le noir de carbone est primordial dans la réaction. Ces auteurs ont également démontré que les particules de carbone doivent rester en contact avec le catalyseur tout au long de la réaction. Effectivement, plus le contact entre le support et la particule carbonée est fort, plus l'interaction est forte et du coup l'oxydation s'effectue à des températures plus faibles. Contrairement à cela, durant le contact faible, les particules carbonées ne rentrent pas en contact intime avec le support et leur combustion devient plus difficile.

Il est clair que les réactions d'oxydation (du propène, du monoxyde de carbone et du noir de carbone) avec des catalyseurs Ag/CeO₂ reposent sur un mécanisme commun, celui décrit par Mars Van Krevelen. Ce mécanisme se base sur un cycle d'espèces d'oxygène qui se déplacent

entre le support et le gaz ambiant. Ce cycle est catalysé par la présence de l'argent et est accompli grâce à un transfert d'électron entre l'argent et la cérine (24)



Il est confirmé que la re-adsorption du dioxygène n'est pas une étape limitant la réaction. En revanche la diffusion des ions O^{2-} dans la masse du catalyseur l'est (74).

Conclusion

La catalyse est particulièrement adaptée à la dépollution de l'air. De plus, le couple métal/ support a un impact direct sur la performance catalytique. Au regard des résultats trouvés dans la bibliographie, l'argent et la cérine (CeO_2) s'avèrent être de très bons candidats pour le cadre de notre étude. Ceci sera de tester des catalyseurs à base d'argent déposé sur la cérine dans les réactions d'oxydations totales de propène, de monoxyde de carbone et du noir de carbone.

Les études précédemment réalisées ont montré que les caractéristiques physico-chimiques de la cérine améliorent l'activité catalytique du métal lié à ce type de support en lui procurant les caractéristiques suivantes :

- La cérine favorise la bonne dispersion du métal à la surface
- La cérine favorise l'interaction entre le métal et la surface du support
- La cérine favorise la stabilité des métaux dans un état d'oxydation élevée
- La forte interaction engendre la formation de particules de métal de forme sphérique
- L'oxygène de la cérine rentre dans les réactions catalytiques et le support tout entier est impliqué
- La réactivité et la mobilité de l'oxygène de la cérine sont favorisées par la présence de métaux nobles et de métaux de transition
- La cérine favorise la formation d'espèces oxygénées différentes sur la surface, ces espèces sont responsables de l'activité catalytique
- Les espèces d'oxygènes sont faiblement adsorbées à la surface, ainsi, elles sont plus réactives

Le rôle de l'argent a aussi été décrit dans la littérature et peut se résumer ainsi :

- L'utilisation d'argent est plus économique que l'utilisation d'autres métaux nobles
- Son activité catalytique dépend particulièrement de la taille, de son état d'oxydation et du support utilisé
- L'argent formé à la surface d'un support peut être sous forme d'argent métallique, d'ions isolés, de clusters ou d'oxyde d'argent
- Les sites actifs trouvés par la littérature variaient entre Ag^0 , Ag^+ dispersé, et Ag_2O dispersé.
- Les sites actifs d'argent favorisent l'adsorption des espèces oxygénées à la surface du solide
- Les espèces d'oxygène adsorbées et leur réactivité dépendent de la nature des espèces d'argent formées à la surface du solide
- La taille des particules doit être modérée, une particule trop grosse perd le contact avec le support et la probabilité de formation d'espèces oxygénée à sa surface diminue
- L'argent favorise la mobilité et la réactivité de l'oxygène de la cérine
- Des teneurs élevées en argent sont trouvées actives, par contre une teneur trop forte cause l'agrégation des espèces actives et une perte dans l'activité catalytique

Selon l'espèce d'argent, la modalité d'implication dans les réactions diffère. Trois mécanismes ont été observés :

- 1- Les espèces d'oxydes d'argent (AgO ou Ag_2O) jouent le rôle d'oxydants. Ainsi un système oxydo-réducteur est créé, favorisé par la présence de trois couples redox ($\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0$ et Ag^+/Ag^0). Le pouvoir oxydo-réducteur de ces espèces est favorisé sur la cérine, cette dernière permettant d'affaiblir la liaison Ag-O facilitant ainsi la libération de l'oxygène. Le mécanisme permettant la ré-oxydation des espèces Ag^+ ou Ag^{2+} est bien plus rapide que celui de Ag^0 .

En effet selon le potentiel standard d'oxydoréduction, les espèces Ag^{2+} sont des oxydant très forts ($E^\circ=2,0 \text{ V}$, $\text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^0$), ces espèces se positionnent en tête de la liste des oxydants forts après le fluor ($E^\circ=2,87 \text{ V}$, $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^-$). Les espèces Ag^+ moins ($E^\circ =0,8 \text{ V}$, $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) et en parallèle l' Ag^0 est considéré comme un réducteur très faible. Donc la réaction incluant les deux premières espèces est plus favorable que celle incluant l'argent métallique (81).

- 2- Les ions d'argent (Ag^+ , Ag^{2+}) et l'argent métallique (Ag^0) jouent le rôle de catalyseur. Leur activité est due au transfert d'électron et à l'activation de la liaison, C—H pour le propène ou C=O pour le CO. Ces ions favorisent aussi la formation d'espèces oxygénées en réagissant avec l' O_2 de l'air ambiant. Ces espèces formées (O_n^{x-} essentiellement O_2^- , O^-) représentent les sites actifs dans les réactions catalytiques de décomposition de polluants. Ceci est accompagné d'un cycle d'oxygène incluant le support. Ce dernier se ré-oxyde suivant le mécanisme de Mars Van Krevelen.
- 3- Les sites à base d'argent (quelle que soit leur nature) permettent l'adsorption des réactifs de la réaction (polluant+oxygène). Il est donc crucial d'obtenir une dispersion élevée de ces sites au sein du couple Ag/cérine pour permettre une oxydation complète des polluants grâce à l'apport de l'oxygène de l'air, de l'oxygène de la masse de la cérine ou dans les espèces à base d'argent.

Ceci nous permet de conclure que la présence d'argent sous sa forme métallique ou oxydée, est dans l'intérêt de la réaction catalytique. La présence simultanée de ces espèces peut aussi favoriser l'activité des solides dans les réactions catalytiques. Ces espèces agissent sur la décomposition des polluants avec l'aide du support CeO_2 . Les oxydes d'argent réagissent en tant qu'oxydant et se basent essentiellement sur la libération de l'oxygène, qui est facilité grâce à l'interaction avec la cérine. Les ions d'argent favorisent la formation d'espèces oxygénées sur la surface du solide. Celles-ci sont les espèces actives dans les réactions catalytiques et aident à la décomposition des polluants à l'interface entre les espèces d'argent et la cérine.

Par la suite, des solides à base d'argent déposés sur la cérine seront étudiés. Ces solides seront testés dans des réactions d'oxydation totale du propène (peu étudiée dans la littérature), du monoxyde de carbone et du noir de carbone.

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS À
BASE D'ARGENT/CÉRINE PRÉPARÉS PAR LA
MÉTHODE DE DÉPÔT-PRÉCIPITATION ET PAR
IMPRÉGNATION**

Introduction

Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature (88) et (89) pour la synthèse des catalyseurs à base d'argent comme la co-précipitation, l'imprégnation, la méthode de dépôt-précipitation, la sol-gel, l'échange ionique etc...

Durant cette étude, des catalyseurs à base d'argent déposé sur la cérine, ont été préparés suivant deux méthodes : dépôt-précipitation (DP) et imprégnation (Imp). Dans cet objectif, une série de solides à différentes teneurs en argent a été préparée.

L'objectif est d'obtenir une très bonne dispersion du précurseur d'argent afin que la phase active, obtenue par décomposition ultérieure, soit la plus réactive possible pour oxyder des polluants tels que le CO, la suie et le propène.

La facilité de préparation des solides est le principal avantage de la méthode d'imprégnation (comparée à d'autres méthodes de préparation qui nécessitent des conditions de pH, de température). Il est bien connu que, durant cette préparation, des particules de différentes tailles allant des nanoparticules jusqu'aux grosses particules sont formées (90). D'après la bibliographie, la présence de particules de petite dimension a un impact sur la réaction catalytique grâce à la grande surface de contact entre la particule et l'air ambiant permettant aux particules d'adsorber plus d'espèces oxygénées actives en catalyse (40), (50) et (52).

La préparation des catalyseurs par la méthode de dépôt-précipitation conduit en général à la formation des nanoparticules du métal déposé dans la masse d'un support. Ces catalyseurs sont connus par leur performance dans plusieurs réactions en particulier les réactions d'oxydation (59), (60), (61), (62), (63) et (64).

Les catalyseurs ainsi préparés, ont été séchés et calcinés à 400°C et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire, la mesure de l'aire spécifique par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (UV-Vis/RD), la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX), la résonance paramagnétique électronique (RPE), l'étude thermique par ATD-ATG et

finalement par la réduction à température programmée (RTP). Les résultats obtenus par les deux méthodes de préparation seront comparés et discutés.

Ce chapitre décrira alors les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des catalyseurs ainsi que les résultats des caractérisations physico-chimiques.

II.1 Synthèse des catalyseurs x%Ag/CeO₂

II.1.1 Synthèse du support la cérine (CeO₂)

L'hydroxyde de cérium Ce(OH)₄ est synthétisé à partir de nitrate de cérium (III) hexahydraté Ce(NO₃)₃.6H₂O (ACROS, pureté : 99,9%) et d'hydroxyde de sodium NaOH (PANREAC, pureté : 99%). Deux solutions sont ainsi préparées :

- Une solution de nitrate de cérium ;
- Une solution d'hydroxyde de sodium 5 fois plus concentrée (pour obtenir un excès de NaOH par rapport au Ce(OH)₄ et ainsi de faire précipiter la totalité des ions cérium selon la réaction:



La solution de nitrate de cérium est ajoutée goutte à goutte dans la solution d'hydroxyde de sodium sous agitation. On observe alors la formation de l'hydroxyde céreux Ce(OH)₃ qui, en présence d'air, forme un complexe mauve dû à des intermédiaires réactionnels : les hydroxydes céroso-cériques [Ce(OH)₃-Ce(OH)₄]. Ce dernier est filtré puis lavé à l'eau distillée chaude (60°C) pour éliminer les ions Na⁺, NO₃⁻ et OH⁻ en excès. Le solide mauve obtenu est séché à l'étuve pendant vingt heures à 100°C. La coloration mauve laisse alors place à une coloration jaune due à l'oxydation de Ce³⁺ présent dans Ce(OH)₃ en Ce⁴⁺ de Ce(OH)₄. Par conséquent l'hydroxyde de cérium se trouve majoritairement sous la forme de Ce(OH)₄ avec néanmoins la présence de Ce(OH)₃ à l'état de trace ou à une quantité relativement faible et la formation aussi de l'oxyde de cérium CeO₂ en quantité non négligeable (3) et (90). Ce dernier est obtenu par l'oxydation de Ce(OH)₄ au cours de la préparation. La transformation complète de Ce(OH)₄ en

CeO_2 peut s'effectuer après sa calcination à haute température (réaction R: II-2), (3), (90) et (91) :



La température de calcination du support a été choisie suite à une étude thermogravimétrique permettant de déterminer la température pour laquelle CeO_2 sera complètement stable. La Figure II.1 représente les courbes ATD et ATG obtenues lors de la calcination de l'hydroxyde de cérium de la température ambiante jusqu'à 1000 °C à raison de 5 °C.min⁻¹ sous un flux d'air de 75 mL.min⁻¹.

Un léger phénomène endothermique est observé à 82 °C associé à une perte de masse rapide, celle-ci peut être due au départ de molécules d'eau physisorbée à la surface de la cérine (90).

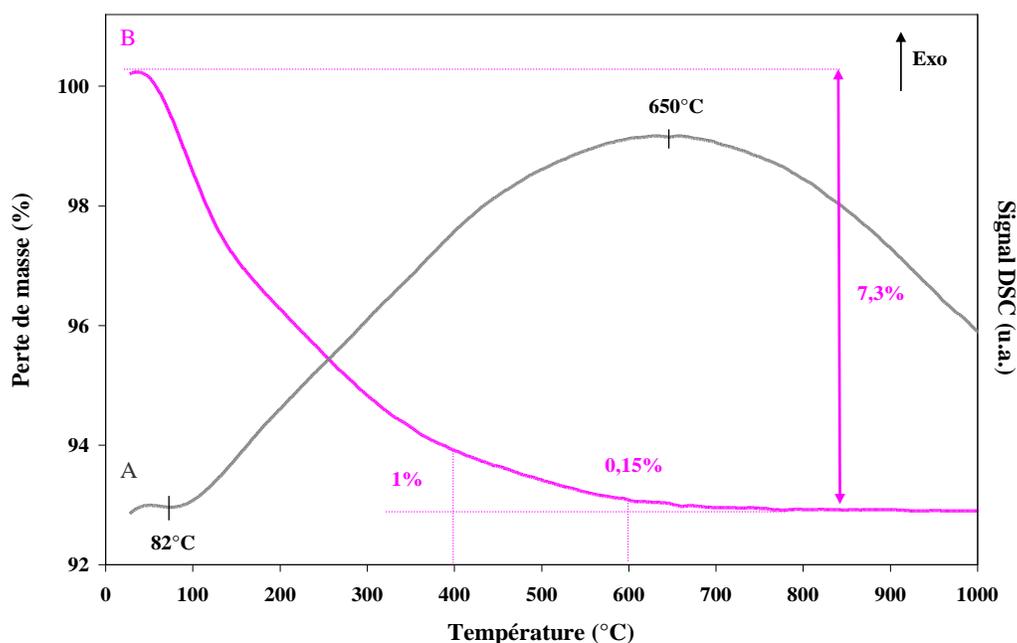


Figure II.1: Courbes ATD et ATG de l'hydroxyde de cérium séché

Une seconde perte de masse, correspondant à la déshydratation totale du solide (90) est observée entre 140 °C et 700 °C (réaction R: II-2)

Selon cette réaction, la perte de masse théorique due à la déshydratation de $Ce(OH)_4$ est de 17,3%. Or, la perte de masse déterminée expérimentalement est de seulement 7,3 % : La différence entre ces deux valeurs peut être expliquée par une déshydratation préalable, ayant lieu durant la préparation et le séchage à l'étuve. Ce résultat est similaire à ceux obtenus par plusieurs auteurs (17), (18) et (90), le produit non calciné est donc constitué de $Ce(OH)_4$ résiduel, de CeO_2 avec la présence d'une petite quantité de $Ce(OH)_3$.

La Figure II.2 représente les courbes ATD-ATG du support non calciné en palier à 400 °C durant 4 h. La courbe ATG indique qu'à partir d'un temps de palier égal à 100 min, la perte de masse est nulle ce qui met en évidence la déshydratation totale du solide et la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 pur.

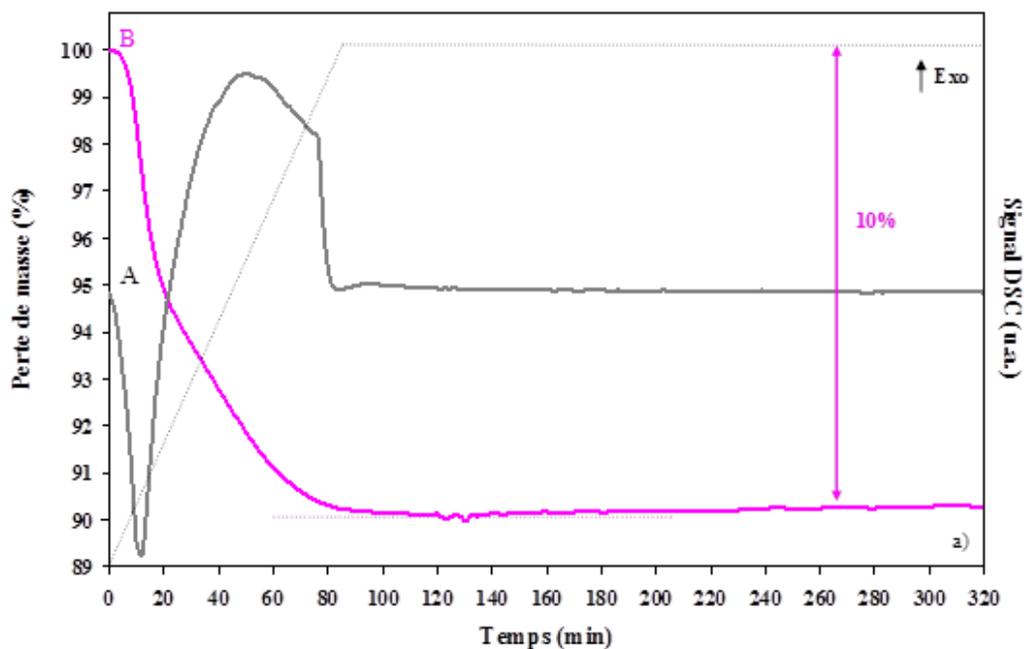


Figure II.2: Courbes ATD et ATG de l'hydroxyde de cérium séché avec un palier de 4 h de la température ambiante jusqu'à 400 °C

II.1.2 Synthèse des catalyseurs x%Ag/CeO₂ par deux méthodes différentes

II.1.2.1 Préparation par la méthode d'imprégnation (Imp)

Le catalyseur est préparé grâce au protocole suivant : 1 g de support (CeO₂) est dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO₃, PANREAC, pureté : 99 %). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 2 h, puis la solution est évaporée dans un évaporateur rotatif sous vide. Le résidu est séché durant 24 h à 100 °C puis traité thermiquement sous air à 400 °C (1°C.min⁻¹) pendant 4 h (39).

II.1.2.2 Préparation par la méthode dépôt-précipitation (DP)

Le catalyseur est préparé en utilisant la soude (NaOH) comme agent précipitant. 1 g de support (CeO₂) préalablement calciné sous air à 400 °C est mis en suspension dans une solution de nitrate d'argent (AgNO₃, PANREAC, pureté : 99 %). La suspension est chauffée à 80°C et le pH est ajusté à 8 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. La suspension est maintenue 4 heures sous agitation (39) et (90). Puis elle est alors filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau chaude afin d'éliminer les ions Na⁺. Le catalyseur est ensuite séché durant 24 heures dans une étuve à 80°C, puis traité thermiquement sous air à 400 °C (1°C.min⁻¹) pendant 4 heures.

II.1.2.3 Nomenclature

Dans la suite de ce travail, les nomenclatures utilisées pour désigner les solides seront les suivantes :

x%Ag/CeO₂(Imp) : pour les solides préparés par la méthode d'imprégnation.

x%Ag/CeO₂(DP) : pour les solides préparés par la méthode de dépôt-précipitation.

Où x , la teneur en argent (% massique Ag/CeO₂), varie de zéro jusqu'à 20 ($x= 0 ; 1 ; 2,14 ; 3,5 ; 7 ; 10 ; 12 ; 15$ et 20).

Les caractérisations des solides préparés sont nécessaires pour étudier la nature des espèces d'argent et les propriétés physico-chimiques de chaque catalyseur.

II.2 Détermination des surfaces spécifique des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par la méthode de BET

II.2.1 Principe et conditions expérimentales

Les catalyseurs présentent à leur surface des pores de tailles différentes qui augmentent la surface de contact avec le milieu extérieur, c'est la surface active du catalyseur. La valeur de la surface spécifique est un paramètre très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est souvent recherchée.

Les aires spécifiques des solides ont été mesurées à l'aide d'un appareil Qsurf M1 (Thermo Electron). La mesure a été effectuée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (-196°C) sur le solide. La méthode BET repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée. Tout d'abord, une masse de 20 à 75 mg (en fonction de l'aire spécifique escomptée) de produit est introduite dans la cellule BET. L'échantillon, avant la mesure, est dégazé pendant 30 minutes (balayage à l'azote à une température de 80 °C pour un échantillon non calciné et de 120 °C pour un échantillon calciné). L'échantillon est pesé à nouveau pour déterminer la masse perdue lors du dégazage. La mesure est automatisée et se déroule en deux étapes : l'adsorption et la désorption au cours desquelles la variation de la conductivité thermique, d'un mélange gazeux constitué de 30 % d'azote (gaz adsorbé) et de 70 % d'hélium (gaz vecteur), est mesurée. L'adsorption se déroule à la température de l'azote liquide (-196°C). Cette température permet à l'azote d'être physisorbé. Lorsque cette étape est terminée, l'échantillon est remis à température ambiante ce qui y induit une désorption de l'azote. L'azote désorbé y est quantifié par un catharomètre, ensuite l'appareil affiche, grâce à la masse de l'échantillon introduite dans l'appareil, la valeur de l'aire spécifique en m².g⁻¹.

Cette méthode repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée. Elle s'appuie sur l'équation suivante:

$$\text{Eq: II-1} \quad X/(V_a (1 - X)) = 1/(V_m C) + (X(C - 1))/(V_m C)$$

Avec, X : pression relative comprise entre 0,05 et 0,3 Pa ; V_a : volume adsorbé par gramme de solide, V_m : volume de gaz nécessaire pour obtenir théoriquement une monocouche d'adsorbant par gramme de solide et C : constante décrivant les interactions adsorbant-adsorbant.

À partir de cette équation, on peut déterminer les valeurs C et V_m . Connaissant ces dernières valeurs, on peut ainsi calculer l'aire spécifique en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur de la surface occupée par une molécule réelle de l'adsorbant. En faisant l'hypothèse qu'à -196°C , la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, il est ainsi possible d'évaluer l'aire spécifique à partir de la formule suivante :

$$\text{Eq: II-2} \quad S_{sp} = \frac{2,8091 \times D \times V_{cal}}{m_{dégazé} \cdot D_{cal}}$$

où, D : aire du pic de désorption, D_{cal} : aire du pic de calibration, V_{cal} : volume de calibration, ($V_{cal} = 0,5 \text{ mL}$), $m_{dégazé}$: masse du produit dégazé.

II.2.2 Résultats des surfaces spécifiques des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(\text{Imp})$ et (DP)

La Figure II.3 représente les variations des surfaces spécifiques en fonction de la teneur en argent pour les deux séries des solides préparés par les deux méthodes (imprégnation et dépôt-précipitation) et calcinés à 400°C .

Avant l'ajout de l'argent sur l'oxyde de cérium, la surface spécifique déterminée pour ce dernier est de $122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Pour les deux séries des solides, la surface spécifique de la cérine diminue légèrement avec l'ajout de faibles quantités d'argent ($x = 1\%$, $2,14\%$ et $3,5\%$). Cette légère diminution est plus importante pour les $x\%Ag/CeO_2(\text{Imp})$ comparée à celle obtenue pour les $x\%Ag/CeO_2(\text{DP})$. Par contre, une forte diminution de la surface spécifique du support est observée pour les deux séries après l'ajout d'une grande quantité d'argent sur la cérine ($x > 3,5\%$)

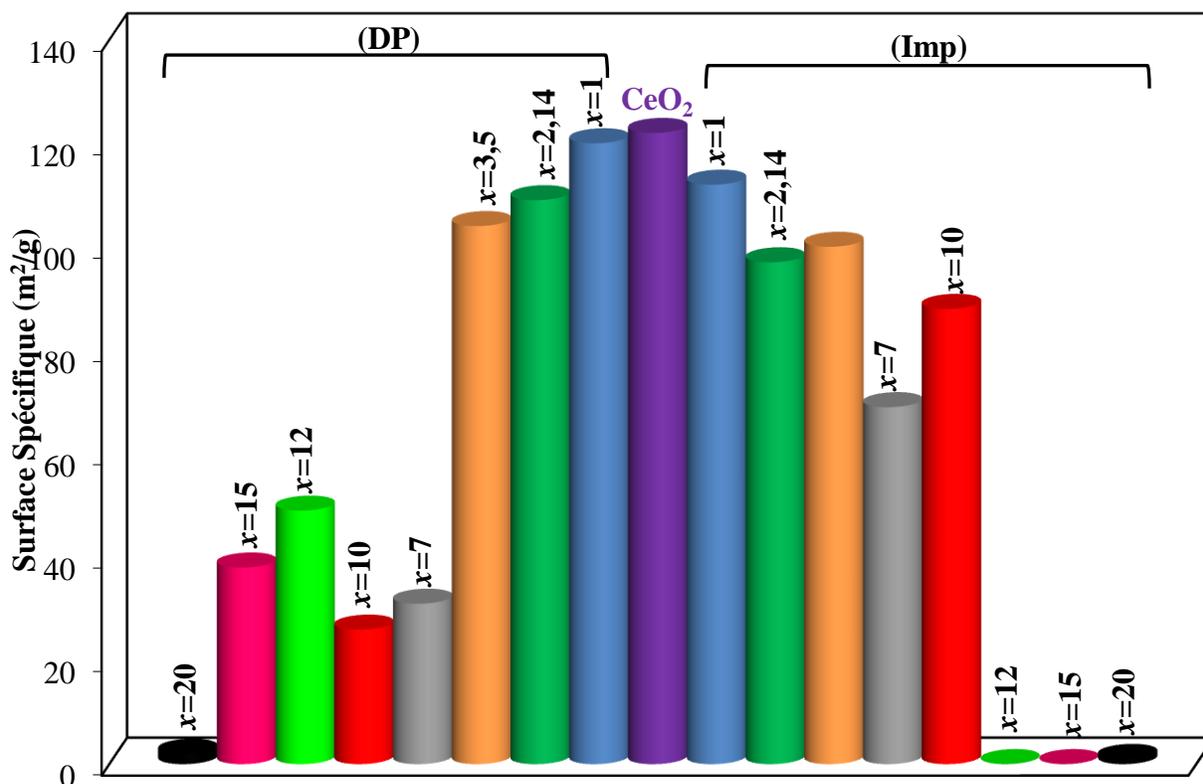


Figure II.3: Surfaces Spécifiques des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP)

Cette diminution est moins importante pour les $x\%Ag/CeO_2$ (DP) comparée à celle obtenue pour les $x\%Ag/CeO_2$ (Imp). Dans les deux séries, la faible diminution de la surface spécifique observée pour les faibles teneurs et la forte diminution observée pour les teneurs très élevées peuvent être dues aux différentes tailles de particules d'argent formées sur la surface de la cérine.

La formation de particules de tailles différentes sur la surface de la cérine suivant la méthode de préparation peut élucider et expliquer les variations des surfaces spécifiques obtenues pour les deux séries des solides. En effet, il est bien connu que la préparation de tels types de catalyseurs par la méthode de dépôt-précipitation conduit essentiellement à la formation des nanoparticules pour des faibles teneurs des métaux concernés sur les surfaces des supports, et un mélange des nanoparticules et de petites particules pour les fortes teneurs. Par contre, leur préparation par la méthode d'imprégnation conduit principalement à la formation d'un mélange hétérogène de tailles de particules allant de petites particules pour les faibles teneurs aux grosses

particules pour les fortes teneurs. D'autre part, il est bien connu qu'une bonne dispersion de l'argent est généralement obtenue pour les faibles teneurs (24) et une mauvaise accompagnée par une agglomération et une diminution importante dans la surface spécifique du catalyseur pour les fortes teneurs (24), (83) et (92). Afin d'avoir une idée sur la formation des particules d'argent et leur taille une étude par DRX de ces échantillons était nécessaire.

II.3 Étude des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1 Principe de la DRX et conditions expérimentales

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées d'un solide. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont donnés directement par la loi de Bragg :

$$\text{Eq: II-3} \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Avec: d_{hkl} : distance interréticulaire (Å), hkl : les indices de miller, 2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté ($^{\circ}$), λ : longueur d'onde K_{α} du cuivre (1,5406 Å) et n : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier).

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre BRÜKER D8 Advance. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation K_{α} Cuivre, d'un détecteur LynxEye, d'un goniomètre θ - θ (Figure II.4) et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles).

L'échantillon à analyser est placé sous forme de poudre sur un support plat. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de 20° à 80° avec un pas de mesure de $0,02^{\circ}$ et une durée d'intégration de 4 s.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel EVA, commercialisé par la société SIEMENS. Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux de composés de références répertoriés dans la base de données du « Joint Committee

on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) établie par le « International Center for Diffraction Data » (ICDD).

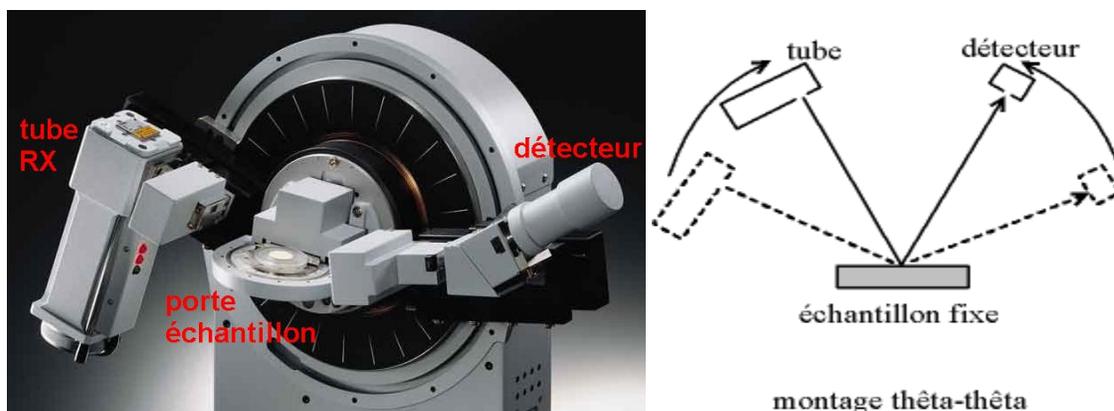


Figure II.4: Goniomètre de la marque BRUKER D8 Advance et principe du montage θ - θ

En plus de l'identification des phases cristallines, cette technique permet le calcul de la taille des cristaux en utilisant l'équation de Debye-Scherrer :

$$\text{Eq : II-4} \quad D = 0,9 \lambda / (\beta \cos\theta)$$

Avec : D: diamètre des cristallites (en nm), λ : longueur d'onde (en nm), β : la largeur à mi-hauteur de la raie (en rad), θ : angle de Bragg (en $^\circ$).

La sensibilité de cette technique est d'environ 1 % en masse de l'élément. Cette limite peut varier selon le composé analysé et la taille des cristallites.

II.3.2 Résultats et discussions

Les Figures II.6 et II.7 représentent respectivement les diffractogrammes RX en fonction de la teneur en argent pour les deux séries des solides préparés (Imp) et (DP) après leur calcination à 400°C sous un flux d'air pendant 4 heures.

Le diffractogramme du support CeO_2 (courbe mauve) présente des raies de diffraction bien résolues, caractéristiques de la phase cérianite de la cérine (CeO_2) (JCPDS-ICDD 34-0394). Les pics correspondants sont localisés sur 2θ : $28,55^\circ$; $33,07^\circ$; $47,48^\circ$; $56,34^\circ$; $69,86^\circ$; $77,08^\circ$ et $79,83^\circ$.

Dans cette structure, les atomes de cérium occupent un réseau cubique à faces centrées alors que les atomes d'oxygène sont dans des sites tétraédriques (Figure II.5).

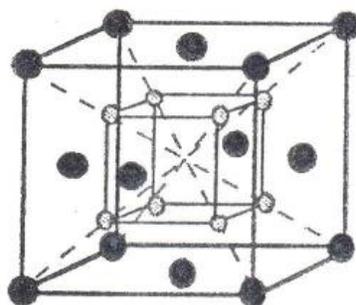


Figure II.5: Structure cristallographique de la cérine (Ce en noir et O en blanc)

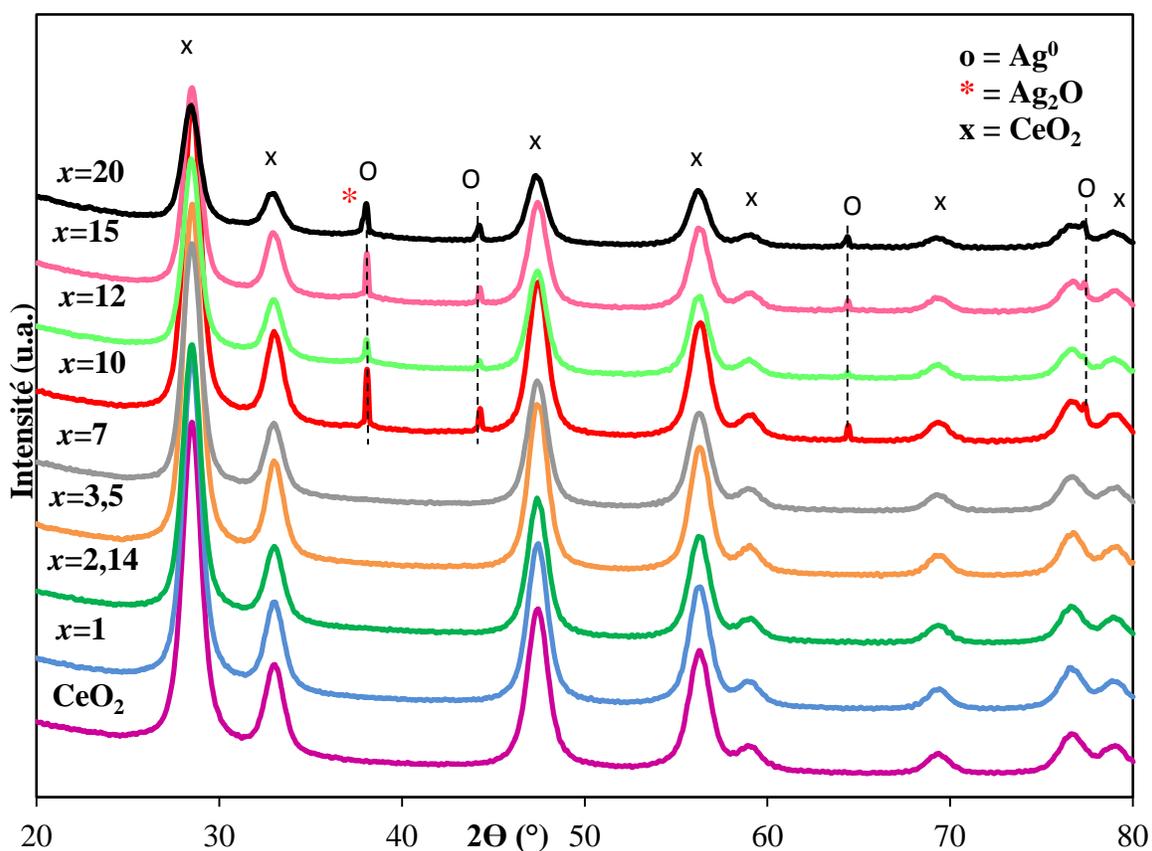


Figure II.6: Diffractogrammes de CeO_2 et des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ préparés par imprégnation

Après l'ajout de l'argent sur la cérine, le diffractogramme de la cérine reste inerte tant que la teneur en Ag pour les catalyseurs préparés est inférieure à 10%.

À partir de ces deux dernières teneurs, il y a apparition, à côté des raies correspondantes à la cérine, d'autres qui sont localisées à 2θ : $38,08^\circ$, $44,21^\circ$, $64,35^\circ$ et $77,23^\circ$ (JCPDS-ICDD 01-1167). Ces dernières raies peuvent, sans ambiguïté, être attribuées à la présence de cristaux de Ag^0 sur la cérine.

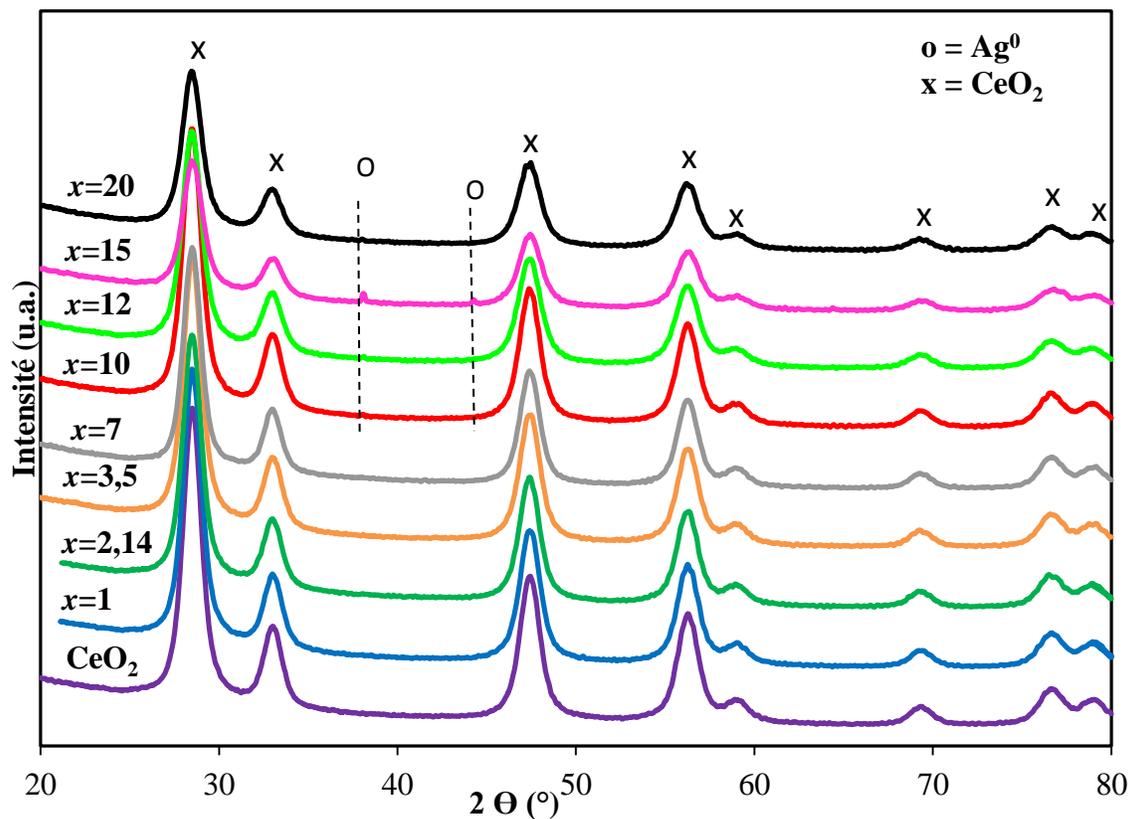


Figure II.7: Diffractogrammes de CeO_2 et des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ préparés par dépôt-précipitation

À partir de la différence obtenue dans les intensités de ces dernières raies entre les deux séries (Imp) et (DP), il est clair de déduire que le nombre de cristaux de Ag^0 détecté par la DRX dans les solides (Imp) est plus grand que celui détecté dans les solides (DP).

Puisque la détection de la technique de DRX est sensible à partir d'une certaine quantité et taille des cristaux (>5 nm) ; les résultats précédents ne peuvent pas exclure la formation des nano et petites particules de Ag^0 à faibles teneurs d'argent dans les deux séries de catalyseurs. Il est bien connu d'une façon générale, et comme nous avons déjà signalé précédemment, que la préparation des catalyseurs suivant la méthode de dépôt-précipitation conduit essentiellement à la formation des nanoparticules des métaux concernés sur la surface et dans la masse du support (90). Par conséquent, ces particules ne peuvent pas être détectées par la DRX. Ceci peut être aussi expliqué par la grande dispersion des espèces d'argent sur la surface du solide à cause de la faible quantité présente, qui ne donne pas lieu à des raies observables dans les diffractogrammes (26), (93) et (94). Ces résultats confirment ceux obtenus en BET en montrant une agglomération d'argent pour les fortes teneurs et qui est moins marquée pour les solides (DP) que pour les solides (Imp).

De plus, il est intéressant de signaler que dans les diffractogrammes des échantillons $12\%Ag/CeO_2(Imp)$, $15\%Ag/CeO_2(Imp)$ et $20\%Ag/CeO_2(Imp)$, un pic à $2\theta = 37,86^\circ$ épaulé à celui localisé à $2\theta = 38,08^\circ$ a été observé (Figure II.8). Le fichier JCPDS-ICDD 41-1104 correspondant montre que ce pic fait partie du diffractogramme de l'oxyde d'argent (Ag_2O). Les autres pics de ce diffractogramme, d'intensités relativement faibles sont localisés à des valeurs de 2θ proches de celles de la cérianite ce qui explique leur absence. Cet épaulement était absent dans le cas des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(DP)$ même pour les fortes teneurs en Ag. Cette absence peut être due à la formation des nano ou petites particules de Ag_2O non détectables par la DRX.

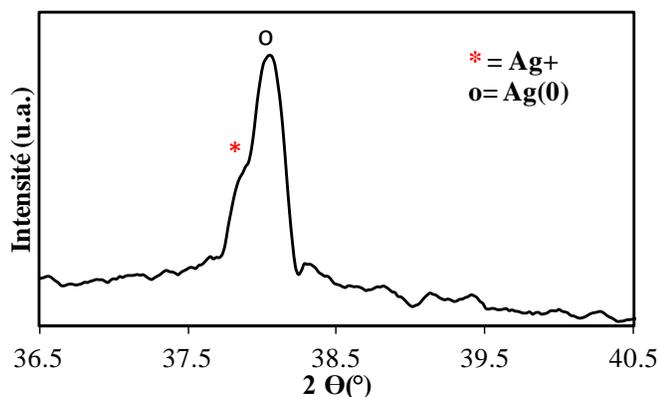


Figure II.8: Zoom sur le diffractogramme du $20\%Ag/CeO_2(Imp)$

Pour les fortes teneurs en argent, l'agglomération des espèces est plus probable. En plus un frittage peut causer un grossissement des cristaux.

De nombreuses études avec une grande teneur en argent ont montré la présence de pics correspondants aux espèces d'oxyde d'argent Ag₂O (41), (95), (96) et (97).

L'absence des phases cristallines de AgO et la présence en faible quantité de celle de Ag₂O peuvent être dues au fait que les cristallites de ces oxydes ont des tailles très petites non détectables en DRX. En effet, certaines études ont montré l'absence des phases Ag₂O et AgO même avec des concentrations élevées en argent (98). Ceci peut être à cause de la mobilité d'oxygène dans les oxydes d'argent (49) donc ces derniers se cristallisent très mal par conséquent on ne peut pas obtenir leur diffractogramme.

L'intensité des raies de la cérianite devient plus faible pour les fortes teneurs. Les rayons atomiques de l'argent métallique (1,6 Å) et de l'oxyde d'argent (1,26 Å) étant supérieurs au rayon atomique du Ce⁴⁺ (0,8 Å), il est donc impossible que l'argent soit inséré dans la maille de l'oxyde de cérium. La diminution de l'intensité du pic de cérianite peut être expliquée par la migration des ions Ag⁺ et Ag⁰ à la surface de ce solide, ceci gêne l'état cristallin du CeO₂ et l'intensité du pic diminue (98). De plus, il est probable que ces raies diminuent à cause de la diminution de la quantité de CeO₂ relativement par rapport à l'argent dans l'échantillon avec l'augmentation de la teneur.

Il est aussi à noter pour les deux séries des catalyseurs que l'intensité des raies du diffractogramme de la cérianite diminue apparemment à partir d'une teneur de 10% en argent mais effectivement ils deviennent plus larges. Ces élargissements sont plus marquants dans les solides (DP) que les imprégnés. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les tailles des particules de cérium sont devenues plus petites en présence de l'argent. Ce type de destruction de la phase cristalline de la cérium pure en présence d'argent semble être dû au fait que les ions Ag⁺ provenant des nitrates réagissent avec certains oxygènes du réseau de la cérium pour former une solution solide de (Ag⁺--O²⁻--Ce⁴⁺)_n mal cristallisée. Une partie de la phase cérianite cristallisée est détruite ce qui fait diminuer les intensités des raies correspondant au diffractogramme de CeO₂. Cette destruction sera plus importante dans le cas des catalyseurs (DP) que dans les (Imp) puisque les ions Ag⁺ sont insérés sur la surface et dans la masse de la cérium dans les (DP), alors

que dans les imprégnés ils se trouvent seulement sur la surface. Par conséquent, le nombre de O^{2-} du réseau qui réagit avec les ions Ag^+ dans les solides (DP) sera plus grand que dans les imprégnés.

Le Tableau II-1 illustre les tailles des particules de CeO_2 et de l'argent métallique dans les solides (DP) et (Imp), en utilisant l'équation (Eq : II-4).

Ces résultats confirment que par la méthode (DP), une meilleure dispersion des particules d'argent sur la surface de CeO_2 peut être obtenue et que la taille des particules d'argent est inférieure à celle obtenue par imprégnation.

Ces calculs montrent aussi la non-homogénéité des échantillons préparés par imprégnation.

Tableau II-1: Tailles des particules calculées pour la cérine et pour l'argent dans les catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (DP) et (Imp) (n.d. = non déterminée)

Teneurs	Taille des particules en nm			
	CeO_2		Ag^0	
	DP	Imp	DP	Imp
1% Ag	7,42	7,72	n.d	n.d
2,14% Ag	7,32	7,75	n.d	n.d
3% Ag	7,65	8,01	n.d	n.d
7% Ag	7,66	7,99	n.d	n.d
10% Ag	7,68	8,08	n.d	74,60
12% Ag	6,87	10,12	n.d	65,6
15% Ag	6,78	9,23	55,8	70,22
20% Ag	6,83	7,8	n.d	39,7

II.4 Étude des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP) par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

II.4.1 Principe et conditions expérimentales

L'étude des solides par cette technique peut nous apporter des informations complémentaires sur leur structure, la signature d'environnement et les valences de certains atomes ou ions qui constituent ces solides.

En effet en catalyse hétérogène où les catalyseurs sont des poudres opaques peu transparentes, la technique par réflexion est appliquée dans un spectrophotomètre UV-Visible. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent :

- la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir
- la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace.

L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0 (Figure II.9). On définit la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$ (ou son pourcentage). On parle de R_∞ pour une couche épaisse non transparente. Cependant des expressions mathématiques permettent de relier la réflectance à l'absorption réelle de l'échantillon. La fonction de Kubelka-Munk (Eq: II-5) qui relie la valeur R_∞ d'un échantillon infiniment épais aux paramètres k et S liés respectivement à l'absorption et à la diffusion-réflexion, est en général utilisée:

$$\text{Eq: II-5} \quad F(R_\infty) = k/S = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty$$

L'analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des solides a été effectuée sur un appareil Cary-5000 de VARIAN équipé d'une chambre de réflexion diffuse « Harrick ».

Le spectrophotomètre utilisé est à double faisceau et double monochromateur. Cet instrument couvre une plage spectrale allant de 175 à 3300 nm et équipé de 3 lampes (Deutérium : ultraviolet, Tungstène : visible et proche infrarouge, Mercure : contrôle des longueurs d'ondes)

et de deux détecteurs (tube photomultiplicateur : ultraviolet et visible, détecteur photoconducteur de PbS refroidi par effet Peltier : proche infrarouge). Un système d'atténuation du faisceau de référence permet de mesurer les signaux extrêmement faibles.

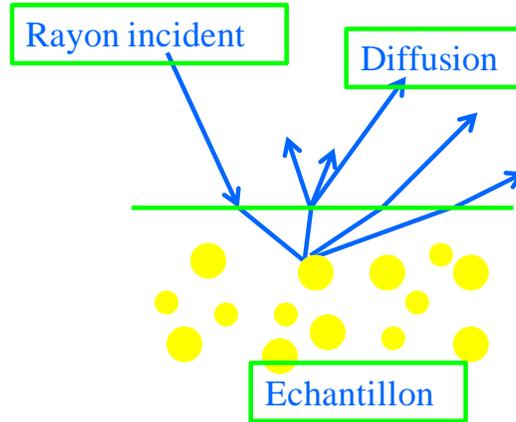


Figure II.9: Principe de la réflexion diffuse

Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 200 à 800 nm avec une accumulation de 0,1 s et une vitesse d'acquisition de $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, la largeur de la fente est fixée à 2 nm. Une pastille de PTFE (polytétrafluoréthylène) a été utilisée pour la mesure de la ligne de base.

II.4.2 La résonance du plasmon de surface

Lorsque des particules métalliques sont soumises à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que leur taille : $\lambda \gg \varnothing_{\text{particules}}$, tous les électrons libres de la bande de conduction de ces particules subissent le même champ (Figure II.10) et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface qui se traduit par une bande d'absorption.

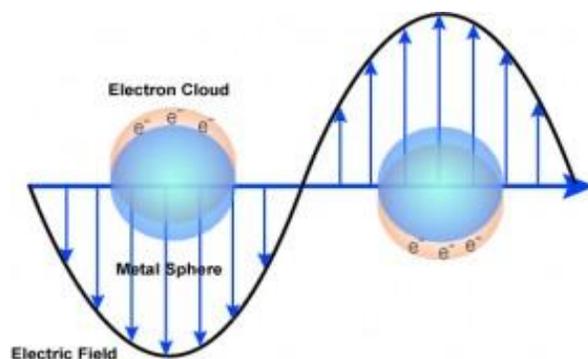


Figure II.10: Interaction d'une nanoparticule sphérique avec une onde électromagnétique (\varnothing particules $\ll \lambda$).

Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent. La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que le milieu environnant. Ce phénomène correspond alors aux oscillations collectives d'électrons de conduction en réponse à une excitation optique. Les légers déplacements en longueur d'onde de ce type de bande sont induits par la taille, la forme géométrique et l'environnement des particules (90), (99) et (100).

La dépendance en taille affecte principalement la largeur et l'intensité de la bande de résonance, alors que l'effet sur la longueur d'onde est assez réduit. Une diminution du diamètre des nanoparticules s'accompagne d'une augmentation du taux de collisions des électrons avec les ions du cœur et avec la surface. Lorsque le rayon atomique augmente, la fraction d'électrons proches de la surface diminue conduisant à une diminution de l'amortissement de la résonance de plasmon de surface.

La différence de comportement entre l'argent, l'or et le cuivre s'explique par la position relative du seuil de transition inter-bandes par rapport à la position spectrale. Il en ressort que l'augmentation de l'indice du milieu diélectrique a pour effet de décaler la bande de plasmon vers le rouge, d'amplifier son amplitude et de diminuer l'élargissement spectral, augmentant ainsi le temps de vie du plasmon de surface (99).

Lua et al (100) ont remarqué que la bande de la résonance plasmonique subit un déplacement vers les longueurs d'ondes les plus faibles avec l'augmentation de la teneur en

argent. De même l'intensité de la bande de transition relative à l'argent métallique augmente indiquant ainsi la formation de Ag^0 à des teneurs plus grandes que 7 % en argent. La tendance globale observée était l'augmentation du nombre de couple Ag^+/Ag^0 avec l'augmentation de la teneur en argent.

II.4.3 Résultats

II.4.3.1 Étude par spectroscopie UV/Visible en réflexion diffuse de la cérine

La Figure II.11 représente les spectres UV-Visible en réflexion diffuse de l'oxyde de cérium pur après calcination à 400 °C. Le spectre présente deux bandes d'absorption, la première à 256 nm et la deuxième à 342 nm.. Dans la littérature (24), (90), (101) et (102) ces deux bandes ont été attribuées respectivement aux transferts de charges entre $Ce^{3+} \rightarrow O^{2-}$ et $Ce^{4+} \rightarrow O^{2-}$. Aucune absorbance n'a été observée entre 500 nm et 800 nm pour la cérine seule.

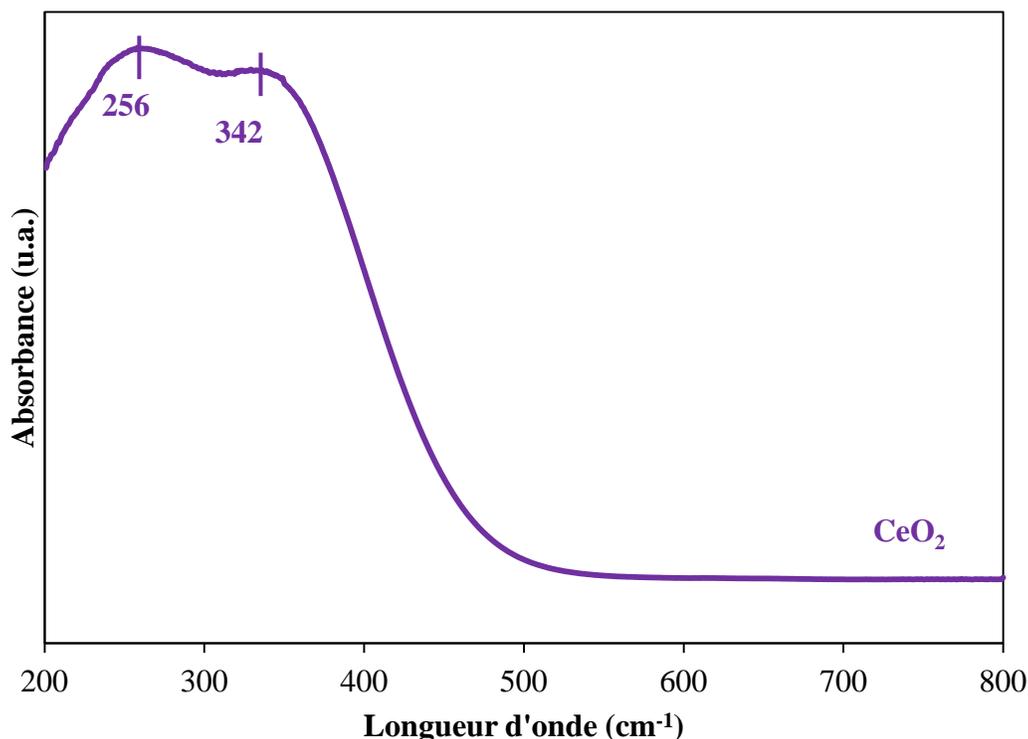


Figure II.11: Spectre UV-Visible de CeO_2 calcinée à 400 °C

II.4.3.2 Étude par spectroscopie UV/Visible en réflexion diffuse des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP)

Les Figures II.12 et II.13 illustrent les bandes d'absorption obtenues respectivement sur les solides x%Ag/CeO₂(Imp) et x%Ag/CeO₂(DP) après leur calcination à 400°C.

Quand la teneur en Ag augmente, les intensités des bandes attribuées au transfert de charge entre la cérine et l'oxygène diminuent. Cette diminution est plus importante pour la série des (Imp) comparée à celle obtenue pour les solides (DP). De plus, à partir d'une teneur de 7% en Ag, une nouvelle bande d'absorption dans les deux séries des solides apparaît : Une bande très large qui s'étale entre $\lambda = 350$ et $\lambda = 750$ nm pour les solides (Imp) et une bande normale située à $\lambda = 390$ nm dans le cas des solides (DP).

La diminution dans l'intensité des deux bandes d'absorption de la cérine pure est, sans ambiguïté, due à la présence des ions Ag⁺ dans ou sur le support. Ces ions réagissent avec les oxygènes du réseau de la cérine et empêchent plus ou moins, le transfert de charge entre Ce³⁺→O²⁻ et Ce⁴⁺→O²⁻. Cette diminution est plus importante dans le cas des solides (Imp) comparé aux (DP). Ceci peut être expliqué par le fait que les ions Ce³⁺ sont localisés plus à la surface du support et puisque les ions Ag⁺ sont plus nombreux dans les imprégnés sur la surface que dans la masse.

Plusieurs études (24), (26) et (103), ont montré que les bandes situées à 210-240 nm sont attribuées au transfert entre 4d¹⁰-4d⁹5s¹ des espèces Ag⁺ finement dispersées sur la surface du solide. Ces études ont également montré que les bandes centrées entre 290 et 350 nm sont attribuées aux bandes d'absorption des clusters de Ag_n⁺. D'autres études (100) ont montré, que la bande de transition de Ag⁰ se trouve à des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm et celle de Ag⁺ se trouve à des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm. Ce qui confirme que les bandes de transfert de charge de la cérine cachent les autres bandes. Certaines bandes de transfert de charges des espèces d'argent sont chevauchées avec celle de la cérine.

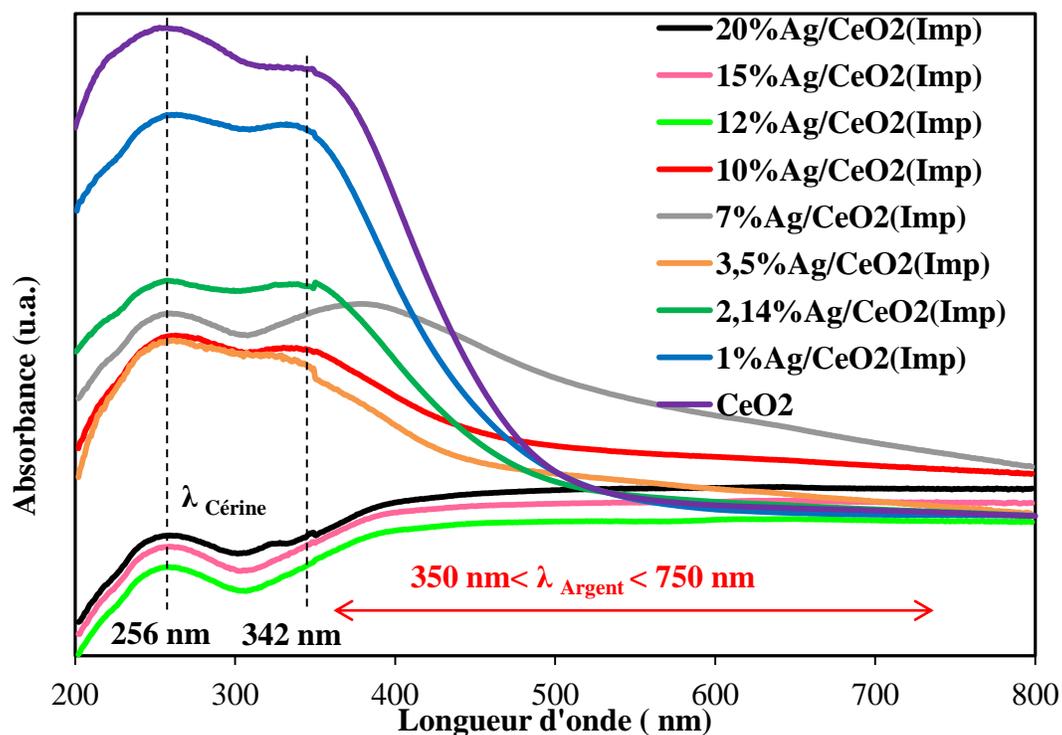


Figure II.12: Spectres UV-Visible de CeO_2 et des solides $x\%Ag/CeO_2(Imp)$

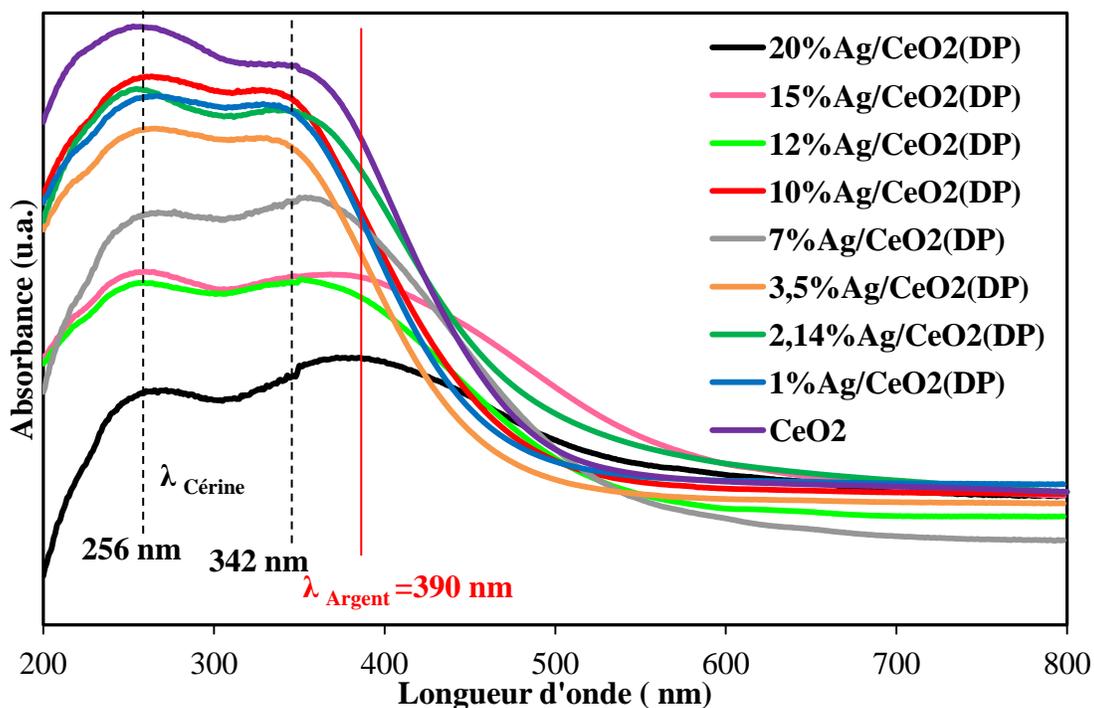


Figure II.13: Spectres UV-Visible de CeO_2 et des solides $x\%Ag/CeO_2(DP)$

Vu que les bandes d'absorption de la cérine expliquée ci-dessus apparaissent au même endroit, il sera difficile de bien discerner entre les deux espèces Ag et Ce.

La bande large obtenue entre 350 et 750 nm pour les solides (Imp) et la bande normale à 390 nm pour les solides (DP) sont aussi des bonnes signatures de la présence des nanoparticules de Ag⁰ dans les catalyseurs à fortes teneurs en argent des deux séries. Ces résultats confirment aussi qu'à côté des cristaux d'argent métallique (grosses particules), déjà détectés par la DRX pour les mêmes solides, il y a la formation des nanoparticules ($d < 10$ nm).

La bande à 390 nm obtenue dans le cas des solides (DP) est une bonne signature de la présence des nanoparticules de Ag⁰ de formes plutôt sphériques. En effet, il est bien connu que les bandes d'absorption obtenues dans cette zone sont caractéristiques du phénomène de résonance du plasmon de surface de fines particules métalliques sphériques de cuivre, argent et or (24), (90), (99), (104) et (105).

De plus, la bande large de 350 à 750 nm indique que les nanoparticules de Ag⁰ présentes dans les solides (Imp) ont des formes allant de sphériques aux étalées (ou hémisphériques). Ceci confirme qu'ils sont plus ou moins en forte interaction avec la surface de la cérine.

D'après plusieurs auteurs (106) et (107), il est bien admis que la bande d'absorption obtenue vers les longueurs d'ondes les plus élevées (550-750 nm) peut être attribuée au phénomène de résonance de plasmon longitudinale due à des agrégats métalliques ou à la déviation par rapport à la géométrie sphérique des nanoparticules. Par contre, la bande d'absorption observée vers les longueurs d'ondes les plus basses (350-550 nm) peut être attribuée à des particules métalliques de forme sphérique.

Le spectre des nanoparticules sphériques donne une seule bande de transfert de plasmon, par contre les particules non sphériques donnent une ou plusieurs bandes selon leur forme. Ceci est décrit par la théorie de Mie (106).

Il est aussi connu par la littérature (108) et (109) que les particules de forme sphérique sont en faible interaction avec le support où elles sont localisées, alors que la déformation des autres particules moins sphériques engendre une forte interaction. Cette différence entre leurs interactions avec le support est expliquée par le fait que les particules sphériques possèdent une

surface de contact, avec le support, moins importantes par rapport à des particules non sphériques.

Certains auteurs attribuent le déplacement des bandes d'absorption à la taille des particules (90) d'autres attribuent ceci à la densité électronique du métal sur la CeO_2 [(24) et (110)]. En effet l'absorption plasmonique est représentée par l'équation suivante [(24) et (110)].

$$\text{Eq: II-6} \quad \lambda_p = [4\pi^2 c^2 m_{\text{eff}} \epsilon_0 / N e^2]^{1/2}$$

où λ_p est la longueur d'onde de la bande plasmonique, m_{eff} la masse effective des électrons célibataires du métal, ϵ_0 la permittivité absolue = $8,854187 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹ et N : la densité électronique du métal

À partir de cette équation, une indication sur l'interaction entre l'argent et le support CeO_2 peut être déduit. En fait, si la bande d'absorption est obtenue à des valeurs de λ élevées ceci entraîne une diminution dans la densité électronique N de l'argent, cette diminution est traduite par un échange électronique fort de l'argent vers la cérine, autrement dit une interaction forte entre ces deux espèces. Ceci confirme notre hypothèse déjà énoncée précédemment que les nanoparticules d'argent obtenues dans les catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(\text{Imp})$ sont en forte interaction avec la cérine alors celles obtenues dans les $x\%Ag/CeO_2(\text{DP})$ sont en faible interaction.

II.5 Étude des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(\text{Imp})$ et (DP) par Résonance paramagnétique électronique (RPE)

II.5.1 Principe de la RPE et conditions expérimentales

La technique RPE est largement utilisée pour l'étude d'espèces ayant un ou plusieurs électrons non appariés. La nature des informations obtenues peut varier de la simple confirmation de la présence d'une entité paramagnétique à la description détaillée de la symétrie, de l'état d'oxydation des atomes voisins, du nombre de ligands, de la nature des liaisons, et de la sphère de coordination d'une espèce paramagnétique dans une matrice ou déposée sur un support.

C'est une technique qui se démarque des autres techniques spectroscopiques par sa grande sensibilité (0,1 ppb ; 10^{11} spin/cm³), ce qui permet l'étude des solides renfermant de très faibles teneurs d'entités paramagnétiques. Cet avantage peut devenir un inconvénient puisqu'en présence d'une trop grande quantité d'espèces paramagnétiques, l'élargissement voire la disparition des signaux empêche toute étude RPE approfondie.

Les spectres RPE sont obtenus à partir de l'équation de l'Hamiltonien de spin:

$$\text{Eq: II-7} \quad \mathcal{H} = \beta \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

avec H : champ magnétique, S : spin électronique, I : Spin nucléaire, A : constante de couplage hyperfin, D : constante d'interaction dipolaire, β : le magnéton de Bohr et g : le facteur spectroscopique.

Le premier terme de l'équation correspond à l'effet Zeeman, le second à la structure hyperfine et le troisième à la structure fine.

L'expérience consiste à faire varier le champ magnétique à fréquence constante jusqu'à ce que la condition de résonance paramagnétique soit satisfaite. L'énergie absorbée est alors enregistrée et la dérivée première de la courbe d'absorption énergétique est obtenue comme résultante du champ magnétique appliqué. L'appareil utilisé est un spectromètre EMX de marque BRUKER. Tous les spectres ont été enregistrés en bande X à une fréquence de 9,5 GHz. Le champ magnétique est modulé à 100 kHz avec une puissance de 12 mW de façon à éviter la saturation du signal. La fréquence ν et le champ H sont mesurés simultanément. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et -196 °C. Les spectres obtenus ont été traités grâce au programme WINEPR de BRUKER.

Le facteur g est donné par la relation suivante :

$$\text{Eq: II-8} \quad h\nu = g\beta H$$

où h représente la constante de Planck

Des mesures simultanées de H et de ν permettent une détermination précise de g. En comparant les paramètres RPE, facteur g et constante de couplage hyperfin A, avec la bibliographie,

l'environnement des espèces paramagnétiques de ces solides peut être déterminé. Les échantillons x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) ont été étudiés par RPE dans le but de voir s'il existe des espèces paramagnétiques dans ces catalyseurs et d'identifier leurs natures. Avant le passage en RPE, une masse voisine de 50 mg est pesée dans un tube de quartz et de pyrex. Celle-ci est traitée pendant 30 min sous vide à 1×10^{-5} mbar.

Il est à noter que dans certains spectres, une impureté de manganèse a été détectée par RPE, c'est pour cela certains spectres RPE ont montré de faibles signaux avec une structure hyperfine de 6 raies centrées à $g = 2,005$ et avec une séparation de $A = 87$ G, ce signal a été attribué par la littérature aux impuretés de manganèse Mn^{2+} (111). Ces impuretés seront marquées par une étoile (*) dans ces spectres, en cas de leur existence, afin de ne pas les confondre avec d'autres signaux.

II.5.2 Résultats

Les Figure II.14 et II.15 représentent, respectivement, les spectres RPE des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) enregistrés à -196°C et à température ambiante. Les catalyseurs sont préalablement calcinés à 400°C pendant 4 heures puis avant leur passage en RPE ils sont traités sous vide à température ambiante pendant une demi-heure.

Les spectres obtenus, formés de plusieurs signaux, deviennent de plus en plus complexes quand la teneur en argent augmente. Pour décrire ces spectres, on va les classer en quatre catégories

- le spectre obtenu sur la cérine pure en absence d'argent (paragraphe II.5.2.1)
- les spectres obtenus à faibles teneurs en argent allant de 1 à 3,5 % (paragraphe II.5.2.2)
- les spectres obtenus à fortes teneurs allant de 7 à 15 % (paragraphe II.5.2.3)
- le spectre du solide 20%Ag/CeO₂(Imp) (paragraphe II.5.2.4)

À signaler que tous les spectres enregistrés à température ambiante sont formés de signaux relativement larges et mal résolus comparés à ceux obtenus à -196°C. De plus, tous les spectres obtenus pour les catalyseurs x%Ag/CeO₂(DP) sont constitués d'un seul signal identique à celui obtenu pour l'oxyde de cérium pur.

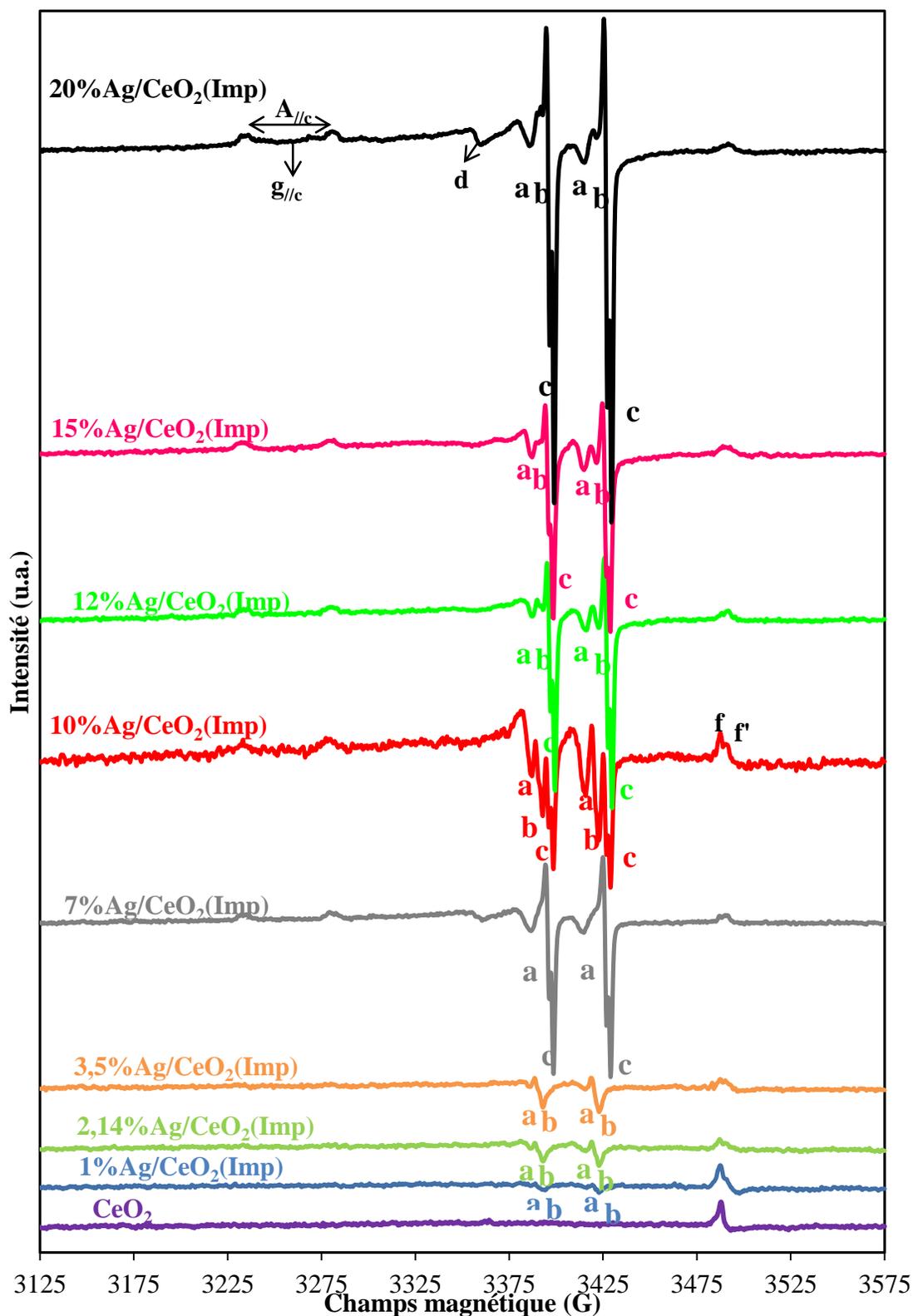


Figure II.14: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ des échantillons CeO_2 et $x\%Ag/CeO_2(Imp)$

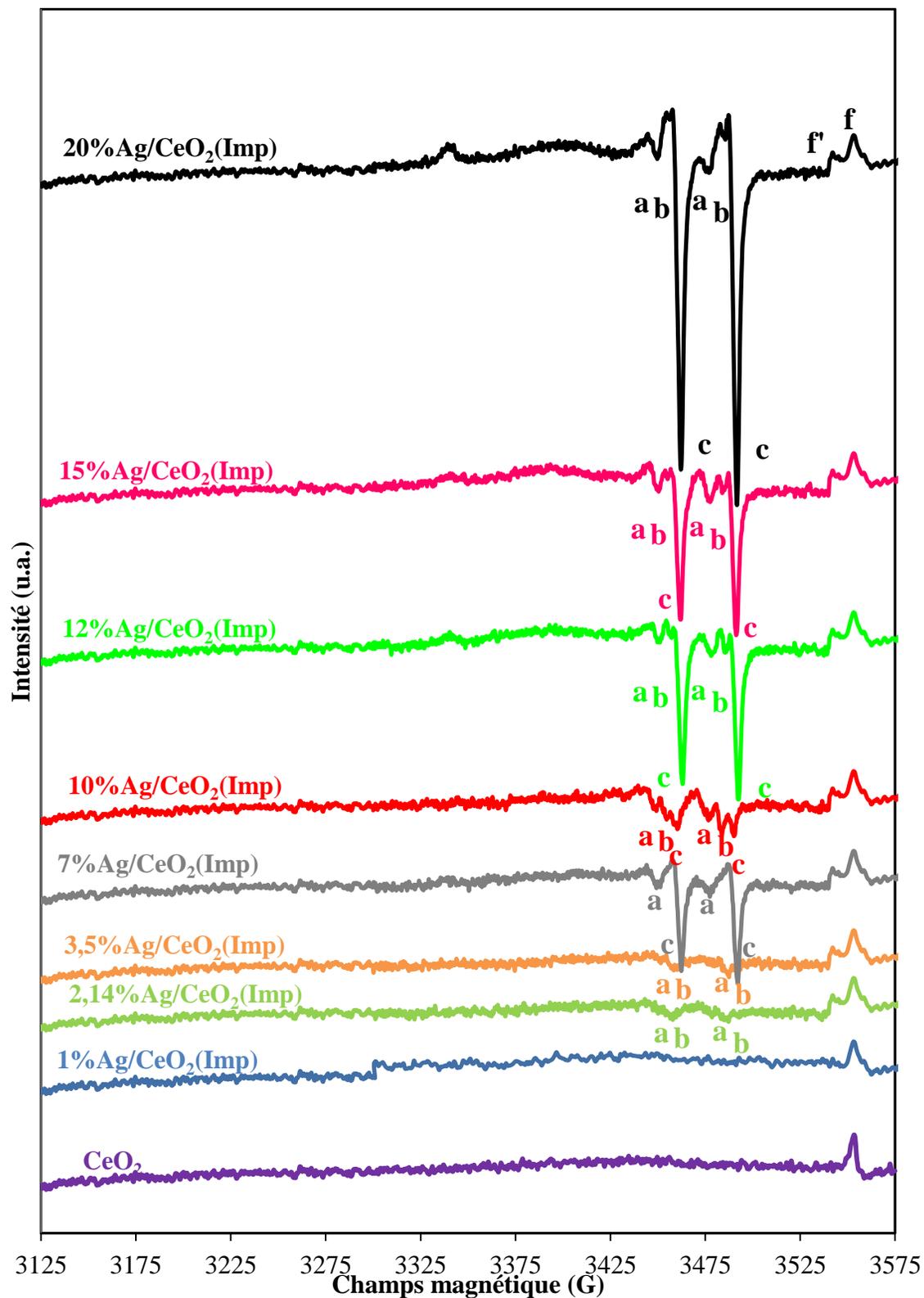


Figure II.15: Spectres RPE enregistrés à 20 °C des échantillons CeO_2 et $x\%Ag/CeO_2(Imp)$

II.5.2.1 Spectre RPE obtenu sur CeO_2 pur

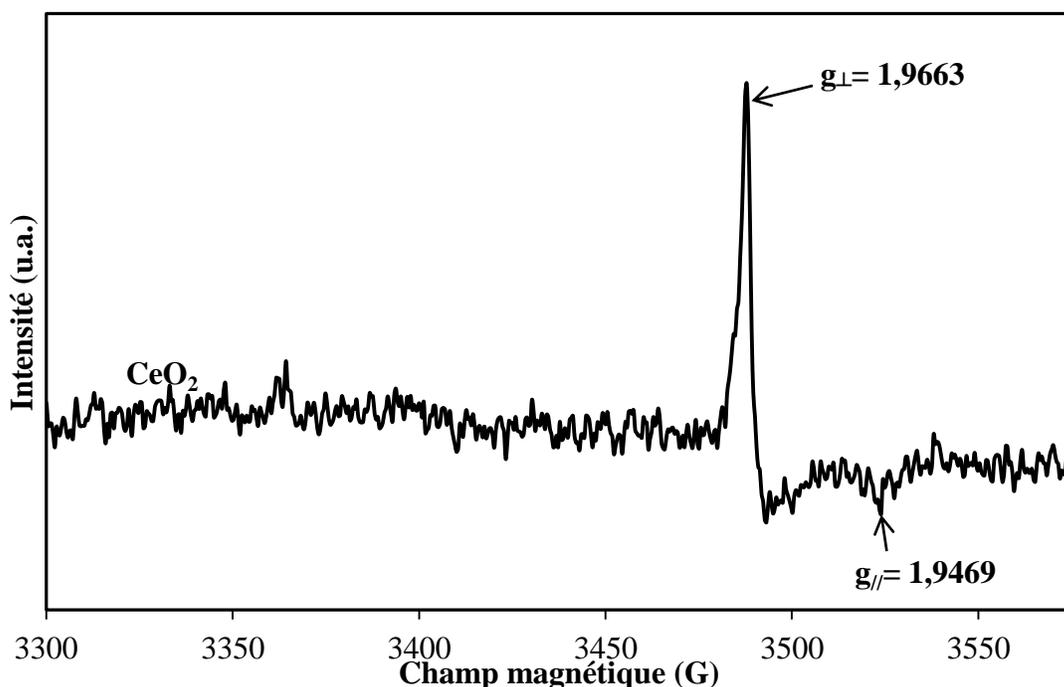


Figure II.16: Spectre RPE enregistré à $-196^{\circ}C$ du support CeO_2 calciné à $400^{\circ}C$

La Figure II.16 représente le spectre RPE du support CeO_2 déjà calciné à $400^{\circ}C$ enregistré à la température de l'azote liquide ($-196^{\circ}C$). Ce spectre est formé d'un seul signal anisotrope de symétrie axiale caractérisé par les paramètres $g_{\perp} = 1,9663$ et $g_{\parallel} = 1,9469$.

D'après différents travaux effectués au laboratoire (3) et (90) et ailleurs (24) et (112), ce signal a été attribué à des ions Ce^{3+} stabilisés par des lacunes d'oxygène (ions f^1 : $g_e > g_{\perp} > g_{\parallel}$) ou plus exactement à un électron piégé dans une orbitale libre Ce^{4+} , ce qui donne à la cériine son caractère paramagnétique (Ce^{3+} : $[Xe], 4f^1$). L'orbitale « f » est rempli à moins que sa moitié ceci explique la valeur de $g < g_e$ (g_e étant la valeur du facteur g de l'électron libre). Le signal Ce^{3+} sera présent dans tous les spectres RPE obtenus en présence d'argent. Pour le différencier des autres, il sera convenable de le marquer par un « f ».

II.5.2.2 Spectre RPE obtenu à faibles teneurs en argent pour les solides $x\%Ag/CeO_2(Imp)$ ($1 < x < 3,5$)

La Figure II.17 représente le spectre RPE enregistré à $-196^\circ C$ pour un échantillon de $Ag/CeO_2(Imp)$ contenant une faible teneur en argent. Ce spectre est constitué, à côté du signal « f », par trois signaux, nommés « a », « b » et « f ».

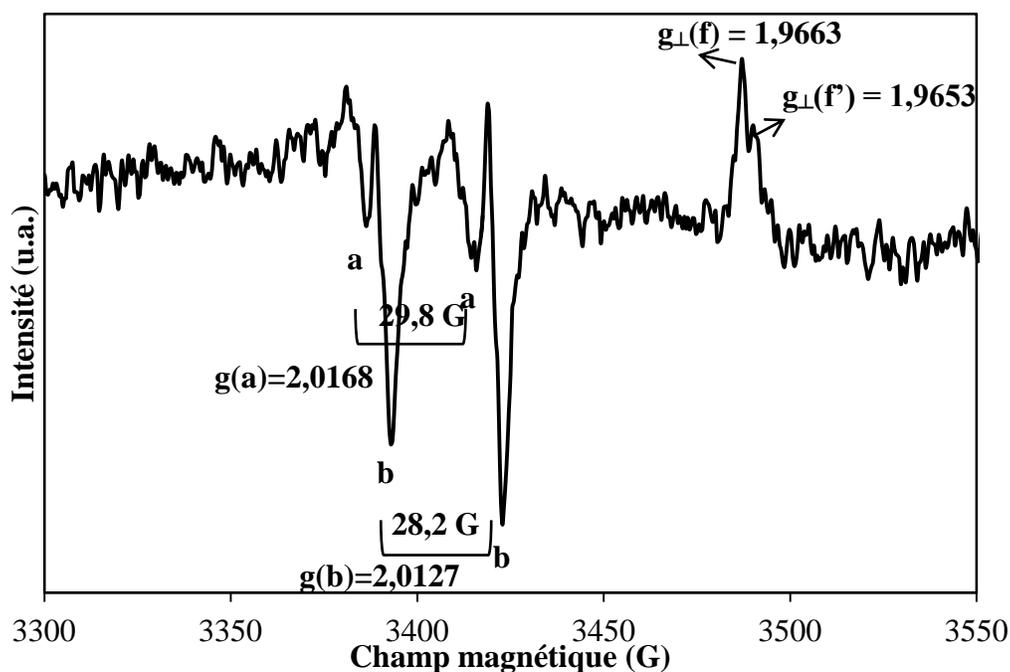


Figure II.17: Spectre RPE enregistré à $-196^\circ C$ du catalyseur $2,14\%Ag/CeO_2(Imp)$

Les deux premiers signaux centrés respectivement sur $g(a)=2,0168$ et $g(b)=2,0127$ dont chacun est caractérisé par une structure hyperfine de deux raies et dont les constantes de couplages hyperfins mesurées sont $A(a) = 29,8$ et $A(b) = 28,2$ G. Des valeurs similaires de constantes de couplages ont été mesurées dans des signaux RPE à symétries axiales et ont été attribuées à des ions Ag^{2+} ($4d^9$; $4^2D_{5/2}$; $S=1/2$; $I=1/2$) présents dans différentes matrices (Tableau II-2, (76), (77), (78), (113), (114), (115), (116), (117), (118), (119), (120), (121) et (122)).

Tableau II-2: Valeurs des facteurs g et des constantes de couplages A trouvées dans la littérature

Solide	Valeurs de g	Valeurs de A (G)	Réf.
Ag ₂ Na-Y	$g_{//}=2,260, g_{\perp}=2,0381$	$A_{//}=35, A_{\perp}=31$	(76)
AgCl	$g_{//}=2,165, g_{\perp}=2,041$	$A_{//}=35, A_{\perp}=23$	(117) et (118)
H ₂ SO ₄	$g_{\perp}=2,065$	$A_{\perp}=30$	(119)
Solution d'acide gelée	$g_{//}=2,265, g_{\perp}=2,065$	$A_{//}=48, A_{\perp}=31,6$	(120)
SiO ₂	$g_{//}=2,249, g_{\perp}=2,036$	$A_{\perp}=32\pm 1$	(121)
SiO ₂	$g_{//}=2,233$	$A_{//}=25$	(122)
1% Ag/KNO ₃	$g_{x1}=2,0028, g_{y1}=2,075, g_{z1}=2,3886$ $g_{x2}=2,0234, g_{y2}=2,0749,$ $g_{z2}=2,3802$	$A_{x1}=24, A_{y1}=22, A_{z1}=30$ $A_{x2}=26, A_{y2}=24, A_{z2}=28$	(77)
Ag/Zn ²⁺ [AgBr ₆] ⁴⁻	$g_{//}=2,078, g_{\perp}=2,065$ $g_1=2,044, g_2=2,073, g_3=2,124$	x	(113)
Ag/TiO ₂	$g_{//}=2,048, g_{\perp}=2,268$	$A_{//}=22, A_{\perp}=35$	(114)
Ag/KCl	$g_{//}=2,193, g_{\perp}=2,035$	$A_{//}=40,9, A_{\perp}=30$	(115)
Ag/NaCl	$g_{//}=2,198, g_{\perp}=2,041$	$A_{//}=39, A_{\perp}=31$	

La seule différence entre ces dernières valeurs et celles obtenues sur nos solides c'est que, dans la littérature ces valeurs de constantes correspondent aux composantes perpendiculaires des signaux de symétries axiales. De plus, leurs composantes parallèles sont généralement bien résolues. Si on assimile les deux raies des structures hyperfines obtenues sur les deux signaux « a » et « b » à des composantes perpendiculaires, l'absence des composantes parallèles peut être due à un effet dynamique de Jahn -Teller (115) ou à la formation des espèces Ag²⁺ sous formes de clusters. Cette dernière hypothèse est la plus probable puisque, après enregistrement les deux signaux « a » et « b » à température ambiante, leur forme n'a pas vraiment changé comparée à celle obtenue à -196°C. En fait, il est bien connu qu'avec l'effet de

Jahn-Teller, le signal RPE peut passer d'une symétrie axiale à une symétrie sphérique quand la température d'enregistrement passe de -196°C à la température ambiante, ce qui n'était pas le cas pour les deux signaux « a » et « b ». La formation des espèces Ag²⁺ sous forme de clusters peut expliquer les signaux relativement larges et quasi-symétriques de « a » et « b ». Puisque les teneurs en argent sont relativement faibles, les formes quasi-symétriques des signaux « a » et « b » RPE nous conduisent à admettre que les sites des ions Ag²⁺ sont identiques et très proches les uns des autres et ils doivent être probablement localisés à la surface de la cérine.

Le troisième signal « f' » apparaît aussi après l'ajout de l'argent sur la cérine. Ce signal est très similaire au signal « f » avec une légère différence dans les valeurs de g_{\perp} ($g_{\perp}(f) = 1,9663$ et $g_{\perp}(f') = 1,9653$).

L'apparition de ce nouveau signal « f' » peut être due soit à la formation de nouveaux ions de Ce³⁺ différents de ceux qui ont été attribués au signal « f » ou à un simple changement de l'environnement de certains ions Ce³⁺, responsables du signal « f », par l'ajout de l'argent ce qui fait diminuer l'intensité de ce dernier et apparaître le signal « f' ».

La formation de ces ions Ag²⁺ pourrait être responsable de l'apparition des signaux « a » et « b ».

II.5.2.3 Spectre RPE obtenu à fortes teneurs en argent pour les solides x%Ag/CeO₂(Imp) (7<x<15)

La Figure II.18 représente le spectre RPE enregistré à -196°C pour un échantillon de Ag/CeO₂(Imp) contenant une forte teneur en argent. Ce spectre est formé, à côté des signaux « a », « b », « f » et « f' » d'un autre nommé « c ». Le signal « c » est caractérisé par une structure hyperfine de deux raies dont chacune est formée par un doublet (c₍₁₎ et c₍₂₎). La présence de cette structure hyperfine dont les constantes de couplages sont de l'ordre de 30 G, nous conduit sans ambiguïté à attribuer rapidement le signal « c » à des ions Ag²⁺ (4d⁹; S=1/2; I=1/2) (Tableau II-2, (76), (77), (78), (113), (114), (115), (116), (117), (118), (119), (120), (121) et (122)).

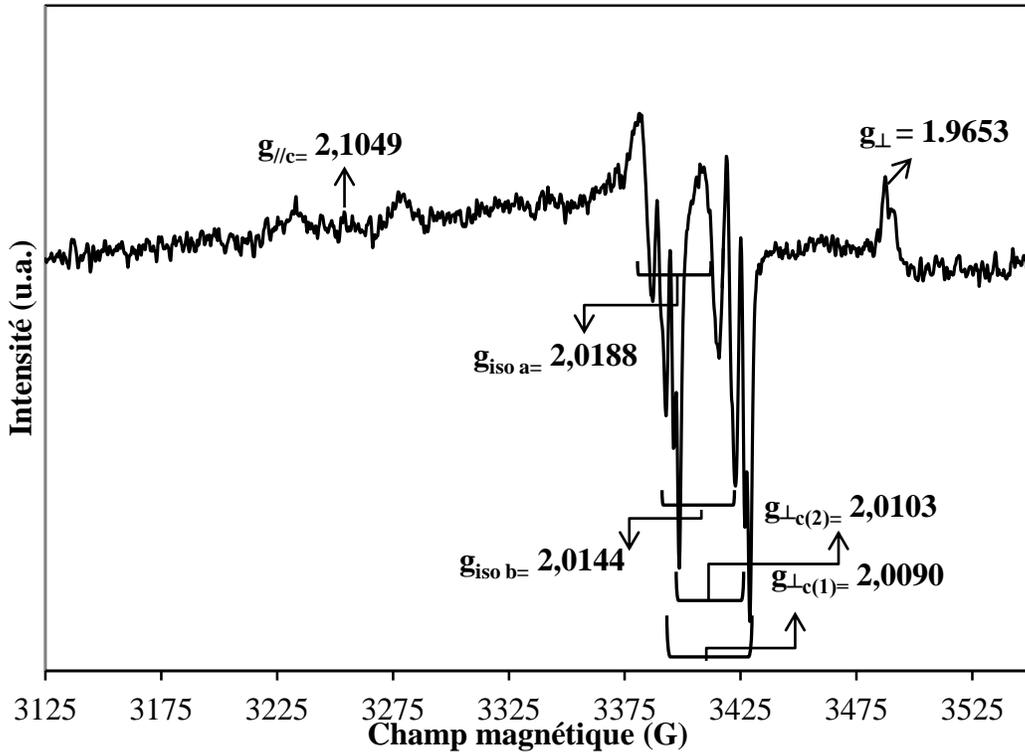


Figure II.18: Signaux RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ du catalyseur $10\%Ag/CeO_2(Imp)$

L'éclatement de chaque raie de la structure hyperfine en un doublet, nous laisse penser :

- soit à des ions Ag^{2+} , responsables du signal « c », localisés sur des sites dans les catalyseurs de symétries orthorhombiques ou rhomboédriques qui conduisent à donner un signal RPE avec trois composantes pour la constante de couplage hyperfin A (A_{xx} ; A_{yy} ; A_{zz}) et trois valeurs principales pour le facteur spectroscopique g (g_{xx} ; g_{yy} ; g_{zz}) dont les deux premières valeurs de A (A_{xx} ; A_{yy}) et de g (g_{xx} ; g_{yy}) seront déterminées à partir des deux doublets observés dans le spectre.
- soit à des ions Ag^{2+} localisés sur deux sites différents avec des symétries axiales donnant ainsi deux signaux superposés avec, pour chacun, deux composantes pour la constante du couplage hyperfin A (A_{\perp} ; $A_{//}$) et deux valeurs principales pour g (g_{\perp} ; $g_{//}$). La superposition de ces deux signaux peut conduire à former les doublets observés dans le spectre RPE.

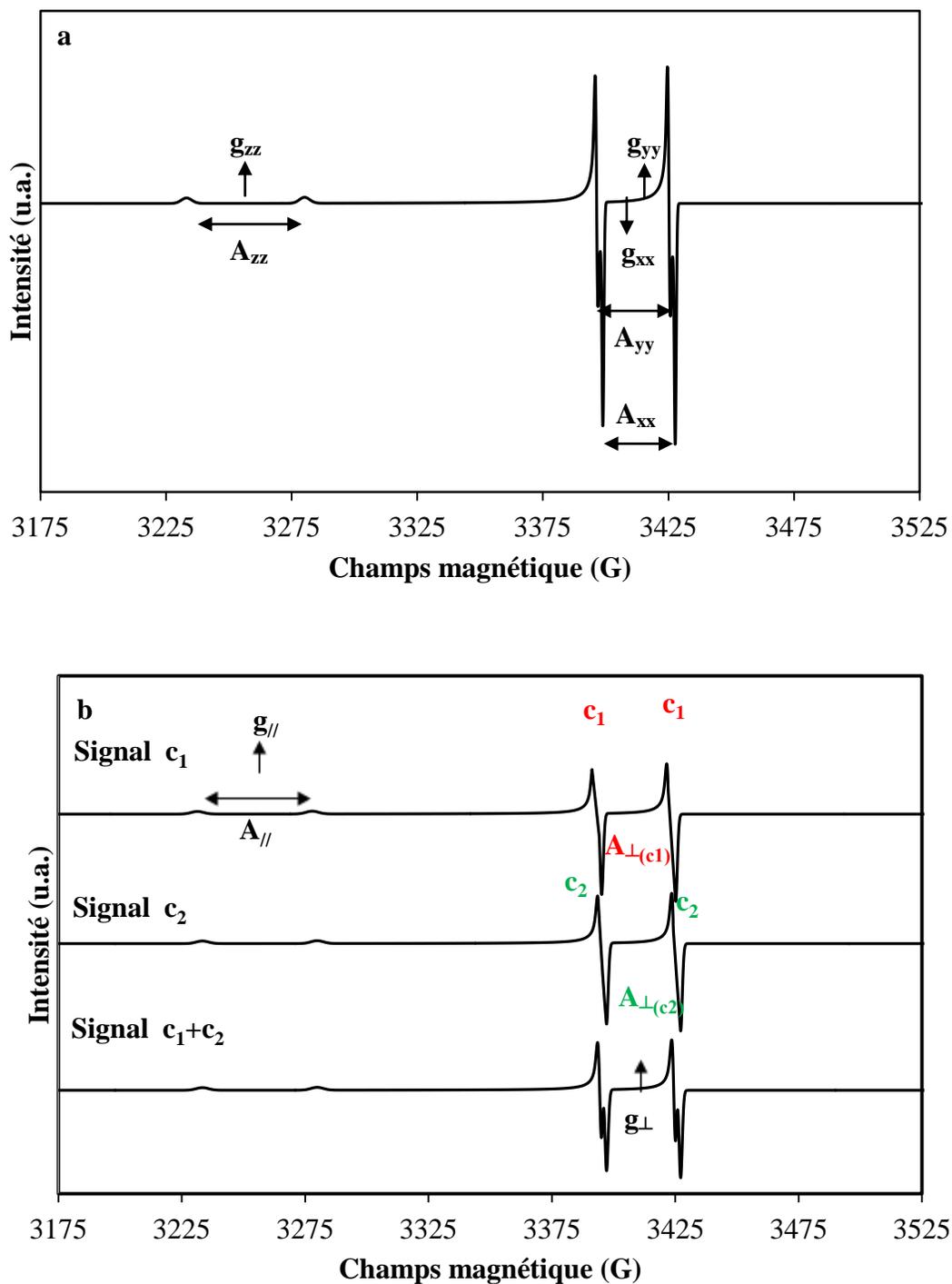


Figure II.19: Signaux RPE calculés : (a) un signal calculé correspond à un seul site Ag^{2+} de symétrie orthorombique ; (b) deux signaux calculés (c_1 et c_2) correspondent à deux sites Ag^{2+} avec une symétrie axiale pour chacun, et leur superposition

Afin d'attribuer le signal « c » à « le ou les » bons sites des ions Ag²⁺, des calculs théoriques (simulations) des signaux RPE ont été effectués en se basant sur les données des deux hypothèses ci-dessus. La Figure II.19 représente les deux signaux calculés :

- Le premier qui correspond aux ions Ag²⁺ localisés sur un seul site dans la cérine avec une symétrie orthorhombique ou rhomboédrique a été calculé à partir de $g_{xx} = 2,0096$; $g_{yy} = 2,0110$ et $g_{zz} = 2,1062$ avec $A_{xx} = 30,58$ G; $A_{yy} = 30,74$ G et $A_{zz} = 47,06$ G (Figure II.19 : a)
- Le deuxième signal qui correspond aux ions Ag²⁺ localisés sur deux sites différents était la sommation des deux signaux $c_{(1)}$ et $c_{(2)}$ de symétries axiales calculés à partir de $g_{\perp(1)} = g_{\perp(2)} = 2,0102$ et $g_{\parallel(1)} = g_{\parallel(2)} = 2,1062$ avec $A_{\perp(1)} = 32,88$ G ; $A_{\perp(2)} = 28,40$ G et $A_{\parallel(1)} = 49,80$ G ; $A_{\parallel(2)} = 43,30$ G (Figure II.19 :b)

La Figure II.19 illustre la similarité parfaite entre les deux signaux calculés d'une part et le signal expérimental « c » d'autre part.

Afin de choisir lequel de ces deux signaux calculés peut expliciter la présence de ces doublets dans le signal « c », une analyse des paramètres RPE (g et A) de ces signaux a été exploitée. Puisque dans le cas des deux signaux $c_{(1)}$ et $c_{(2)}$ de symétries axiales calculés, les valeurs de g_{\perp} et g_{\parallel} sont les mêmes alors celles de A_{\perp} et A_{\parallel} sont complètement différentes, ceci signifie que les ions Ag²⁺ correspondant à ces deux signaux ont les mêmes symétries environnementales dans la matrice du catalyseur Ag/CeO₂ malgré la différence observée dans les constantes de couplages hyperfins. Cette différence dans ces dernières valeurs peut être due à la différence dans les moments magnétiques nucléaires des espèces paramagnétiques concernées.

En effet, il est bien connu (79) que l'argent possède deux isotopes ¹⁰⁷Ag et ¹⁰⁹Ag, avec des abondances naturelles très proches (51,83% et 48,17% respectivement). Les deux isotopes possèdent les mêmes spins nucléaires ($I = 1/2$), par contre leurs moments magnétiques nucléaires sont différents : $\mu(^{107}\text{Ag}) = -0,1135700 \mu_N$ et $\mu(^{109}\text{Ag}) = -0,1306905 \mu_N$ (avec magnéton nucléaire, $\mu_N = 5,050783 \cdot 10^{-27}$ J.Tesla⁻¹).

Il est bien connu en physique atomique et en particulier dans le domaine de l'étude des espèces paramagnétiques en présence d'une induction magnétique (Effet Zeeman) que la constante de couplage hyperfin résultant entre le spin électronique « \vec{S} » d'une espèce paramagnétique et son spin nucléaire « \vec{I} » est proportionnelle à son moment magnétique nucléaire. Une relation peut être alors établie entre eux qui est, par exemple dans le cas des isotopes d'argent, la suivante :

$$\mu(^{109}Ag) / \mu(^{107}Ag) = A_{\perp(109)} / A_{\perp(107)} = A_{\parallel(109)} / A_{\parallel(107)}$$

Connaissant d'une part le rapport des moments magnétiques des deux isotopes d'argent :

$$\mu(^{109}Ag) / \mu(^{107}Ag) = -0,1306905\mu_N / -0,1135700\mu_N = 1,15075$$

et d'autre part les rapports des constantes de couplages hyperfins du signal « c » dont leurs valeurs ont été confirmées par les signaux calculés :

$$A_{\perp(1)} / A_{\perp(2)} = 32,88 \text{ G} / 28,40 \text{ G} = 1,15775 \quad \text{et} \quad A_{\parallel(1)} / A_{\parallel(2)} = 49,80 \text{ G} / 43,30 \text{ G} = 1,15011$$

Les valeurs du rapport entre les constantes de couplages d'une part et les moments magnétiques nucléaires de ^{109}Ag et ^{107}Ag d'autre part sont quasiment les mêmes, il est donc évident d'attribuer les doublets observés dans le signal « c » aux deux isotopes : $^{109}Ag^{2+}$ et $^{107}Ag^{2+}$. En effet, chaque isotope ionique, caractérisé par $S = 1/2$ ($4d^9; 4^2D_{5/2}$) et $I = 1/2$, donne un signal de symétrie axiale avec une structure hyperfine des deux raies. Les écarts obtenus entre les deux constantes de couplages perpendiculaires :

$$A_{\perp(109)} - A_{\perp(107)} = A_{\perp(1)} - A_{\perp(2)} = 32,88 - 28,40 = 4,48 \text{ G}$$

et entre celles de couplages parallèles :

$$A_{\parallel(109)} - A_{\parallel(107)} = A_{\parallel(1)} - A_{\parallel(2)} = 49,80 - 43,30 = 6,50 \text{ G}$$

sont dus à un effet isotopique ou bien un éclatement isotopique (split isotopique) (Figure II.20).

D'autres auteurs (76), (79), (116) et (123) ont aussi observé le split isotopique mais seulement dans le cas de l'argent métallique.

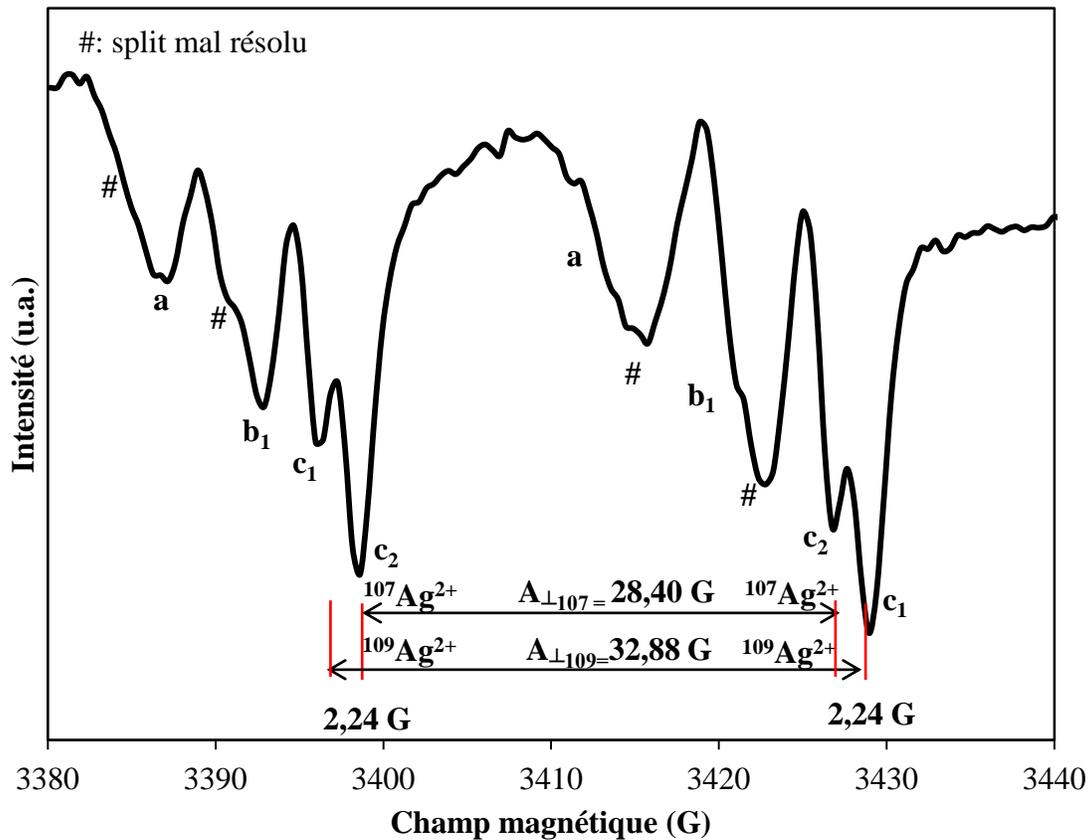


Figure II.20: Zoom sur le split isotopique observé dans le cas du signal "c": Exemple sur l'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp)

Les mêmes phénomènes sont observés dans les signaux « a » et « b » mais avec de mauvaises résolutions dues aux largeurs des signaux. Mais dans certains cas, les doublets sont manifestés par des épaulements et de bonnes résolutions dans d'autres cas. Ceci confirme que les doublets obtenus dans le signal « c » sont dus à des effets isotopiques. La résolution de ce phénomène dépend de la température de calcination.

La bonne résolution du signal « c » est due au fait que les sites des ions Ag^{2+} sont bien dispersés sur la surface de la cérine. C'est aussi évident du fait que leur concentration est faible.

II.5.2.4 Spectre RPE obtenu à très forte teneur en argent pour les solides $x\%Ag/CeO_2$ (Imp)
($x = 20$)

À côté des signaux obtenus précédemment, un nouveau signal « d » apparaît à une très forte teneur en argent ($x = 20$). Apparemment ce signal est isotrope, large et centré sur $g = 2,0433$. Suite à la forme de ce signal, il semble résulté de l'agglomération de certains ions Ag^{2+} auparavant dispersés pour former des clusters ou de petites particules de ces ions. En fait, le signal « c » dont les structures hyperfines sont bien résolues avec $g_{\perp(1)} = g_{\perp(2)} = 2,0102$ et $g_{\parallel(1)} = g_{\parallel(2)} = 2,1062$ a une valeur de $g_{iso} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3 = 2,0422$.

Cette valeur est proche de celle obtenue pour le signal « d » ($g = 2,0433$), ceci nous laisse supposer que les ions Ag^{2+} formant les clusters ont les mêmes sites que ceux qui sont dispersés et responsables du signal « c ». Une fois que le nombre de ces derniers sites se sature par les ions Ag^{2+} , la formation des clusters commence. Ceci parce que les distances entre les ions diminuent tout en conservant les mêmes symétries environnementales que les espèces Ag^{2+} dispersées.

Le Tableau II-3 illustre les intensités des signaux précédents « a », « b », « c », « d » et « f » en fonction de la teneur en argent.

L'intensité du signal « a » augmente avec la teneur, elle sera multipliée par 14 quand la teneur passe de 1 à 20%. L'intensité de « b » augmente avec la teneur pour atteindre un maximum à une teneur de 10% puis au-delà de cette teneur elle diminue légèrement. Le signal « c » restant absent jusqu'à une teneur de 3,5% puis il apparaît et augmente dans le rapport de 1 à 3 quand la teneur passe de 7 à 20%.

À partir de cette dernière teneur, il y a apparition du signal « d » indiquant la formation des clusters des ions Ag^{2+} . Les intensités des signaux « a », « b » et « d » restent relativement faibles comparées à celle de « c ». Si l'intensité du signal « f » diminue entre les teneurs 1 et 3,5% alors entre ces deux teneurs, il y a apparition du signal « f' » et son intensité augmente, par contre, les intensités de ces deux signaux restent constantes quand la teneur en argent varie entre 7 et 20%.

Tableau II-3: Intensités des signaux « a », « b », « c », « d » et « f » en fonction de la teneur en argent

	Intensité x 10 ³ (u.a.)						
	a	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂	d	f
1% Ag	0,5	1	1	x	x	x	5
2,14% Ag	1	3	3	x	x	x	2
3,5% Ag	1	6	6	x	x	x	2,2
7% Ag	4	x	x	14 et 25	17,5	x	1,5
10% Ag	4	7	8	12et 19	17 et 14	x	2,8
12% Ag	3	2	1	17 et 35	32 et 21	x	1,3
15% Ag	5	2	1	20et 37,5	35et 25	x	1,1
20% Ag	7	5	5	45 et 72	70et 50	3,5	0,6

En conclusion, les deux ions isotopiques : $^{109}Ag^{2+}$ et $^{107}Ag^{2+}$ sont responsables de la formation simultanées :

- des signaux « a » et « b » dans les spectres RPE obtenus par les catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(Imp)$ à faibles teneurs en argent ($1 < x < 3,5$)
- des signaux « a », « b » et « c » dans ceux obtenus à fortes teneurs ($7 < x < 15$) et pour le solide à très forte teneur ($x = 20$) certains sites responsables d'une très bonne dispersion des sites, se saturent et les clusters commencent à se former.

Les espèces Ag^{2+} sont généralement obtenues après irradiation de l'échantillon par des rayons gamma (76), (77), (78), (79) (80) et (123). Ceci n'a pas été notre cas. Ces espèces sont connues par leur pouvoir oxydant fort en comparant avec les Ag^+ et aussi avec d'autres métaux ($E^\circ = 2,0$ V, $Ag^{2+} \rightarrow Ag^0$) (81).

Le signal « c » est le plus fin parmi les autres signaux (« a », « b » et « c »), les espèces d'argent formant le signal « c » sont alors plus fines et plus dispersées que celles formant les signaux « a » et « b ».

Les résultats de la BET ont montré une grande surface spécifique signature d'une grande dispersion sur le solide 10%Ag/CeO₂(Imp). Pour les autres solides à teneurs ($x=7, 12, 15$ et 20%). L'absence du signal « b » peut être expliquée par une agrégation des espèces d'argent.

L'originalité de ce travail réside dans l'obtention des espèces Ag^{2+} connues par leur pouvoir oxydant plus fort que le Ag^+ et Ag^0 par simple calcination d'un catalyseur et préparé par une simple méthode qui est l'imprégnation.

II.5.3 Mécanistique de la formation des espèces Ag^{2+} au cours de la calcination

Afin d'avoir une idée sur la mécanistique de la formation des ions Ag^{2+} au cours de la calcination des solides ($Ag^+NO_3^-$)/ CeO_2 , un suivi par la RPE a été effectué à chaque température de cette calcination. Dans ce but, le catalyseur 10% Ag/CeO_2 (Imp) a été choisi puisqu'il a donné en RPE un spectre où tous les signaux précédents étaient présents et bien résolus (sauf le « d »).

La Figure II.21 représente les spectres RPE de l'échantillon 10% Ag/CeO_2 (Imp) après calcination à différentes températures entre 100 et 800°C. Avant le passage en RPE, le solide était traité sous vide à température ambiante pendant 30 min.

Les échantillons fraîchement préparés, calcinés à 100°C et à 200°C ont donné des spectres identiques à celui de la cérine toute seule. À 300°C, les signaux « a », « b » et « c » apparaissent avec des mauvaises résolutions et de faibles intensités. Ces signaux deviennent bien résolus et très intenses après calcination du solide à 400°C alors l'intensité du signal « f » diminue. Des calcinations à 500°C puis 600°C ont montré que les intensités de tous les signaux diminuent pour disparaître à 700°C. À 500°C, le doublet du signal « b » dû à l'éclatement isotopique est observé à côté de celui du « c ».

L'apparition des signaux « a », « b » et « c » a lieu entre les températures de calcination de 300-400°C du catalyseur 10% Ag/CeO_2 (Imp), qui est le domaine de températures où les nitrates de ($Ag^+NO_3^-$) peuvent thermiquement se décomposer pour donner principalement de NO_2 . Puisque durant cette décomposition les ions Ag^{2+} se forment, il est donc possible que leur formation se fait suivant la réaction II-3 avec la participation de O^{2-} du réseau de l'oxyde de cérium.



La lacune d'oxygène créée dans son réseau sera comblée par l'oxygène détaché de NO_3^- au cours de sa décomposition et si c'est nécessaire par le flux de O_2 .

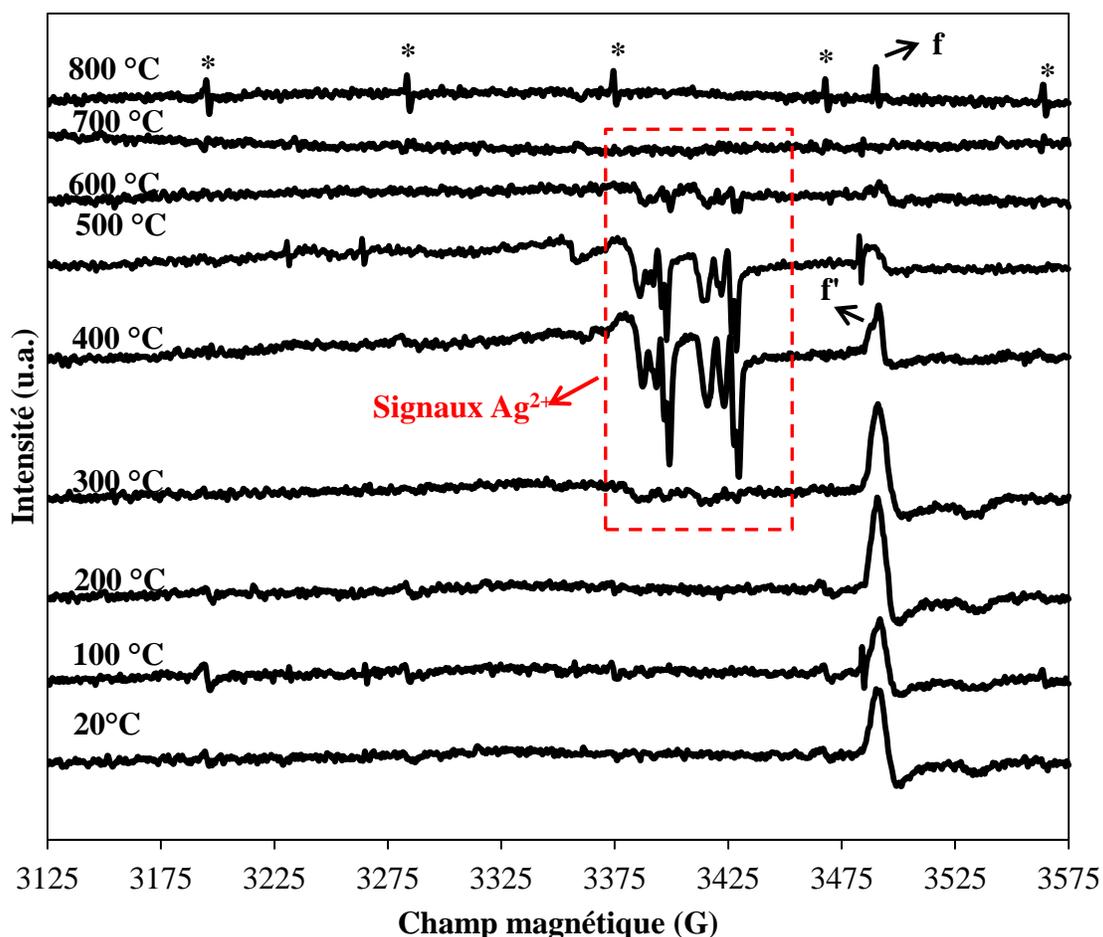


Figure II.21: Spectres RPE enregistrés à -196°C pour l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(\text{Imp})$ sur différentes températures de calcination

Afin de confirmer que la formation des ions Ag^{2+} se fait à partir des nitrates du précurseur d'argent ($Ag^+NO_3^-$) et que l'oxygène du réseau de la cérine est également impliqué, un précurseur à base de sulfate d'argent ($2Ag^+SO_4^{2-}$) a été utilisé pour remplacer le nitrate d'argent. Puis le support CeO_2 a été ensuite remplacé par d'autres supports : ZrO_2 , TiO_2 ou Al_2O_3 .

II.5.4 Influence du précurseur à base de Ag^+

À la place du nitrate d'argent, le catalyseur $10\%Ag/CeO_2$ (Imp) a été préparé à partir d'une solution de sulfate d'argent $(Ag^+)_2SO_4^{2-}$. Le support d'oxyde de cérium est déjà calciné à 400°C . Comme dans le cas du catalyseur préparé à partir de nitrate d'argent, le solide fraîchement

préparé à partir du précurseur sulfate a été calciné à $400^\circ C$ pendant 4 heures puis traité sous vide pendant 30 minutes.

La Figure II.22 représente les spectres RPE enregistrés à $-196^\circ C$ pour les deux catalyseurs $10\% Ag/CeO_2(Imp)$ préparés à partir des deux précurseurs : nitrate et sulfate.

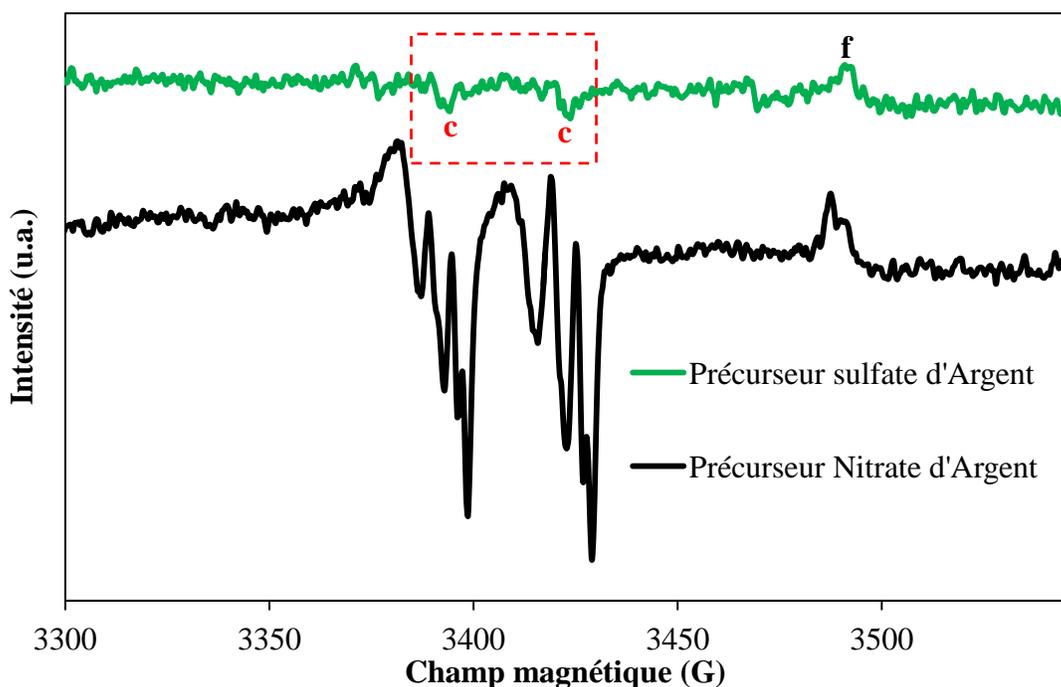


Figure II.22: Spectres RPE enregistrés à $-196^\circ C$ des différents catalyseurs $10\% Ag/CeO_2$ précurseur nitrate et sulfate

Contrairement à ce qui a été obtenu à partir du précurseur de nitrate, le spectre obtenu par le catalyseur de sulfate est formé par deux signaux « f » et « c ». Le premier qui est dû au Ce^{3+} est de faible intensité comparé à celui obtenu par le catalyseur de nitrate alors le signal « c » est mal résolu et de très faible intensité.

Par conséquent, les ions Ag^{2+} formés à partir du catalyseur de sulfate ne sont que des traces comparés à ceux formés par l'autre catalyseur. Il est évident de conclure que les ions nitrates sont indispensables pour former des ions Ag^{2+} à partir de Ag^+ .

II.5.5 Influence de la nature du support

Dans le but d'étudier l'effet du support sur la formation des signaux « a », « b », « c » et « d » attribués déjà aux différents sites d'ions Ag²⁺, des catalyseurs d'argent déposés sur différents supports : ZrO₂, TiO₂ et Al₂O₃, avec une teneur massique de 10%, ont été synthétisés, par la méthode d'imprégnation. Le même précurseur (Ag⁺NO₃⁻) déjà utilisé pour préparer le 10%Ag/CeO₂(Imp) a été utilisé.

Les spectres RPE obtenus, après calcination des solides fraîchement préparés à 400°C puis traités sous vide à température ambiante pendant 30 minutes, sont représentés sur la Figure II.23.

Après ajout de l'argent sur les différents supports, le CeO₂ montre la présence des signaux Ag²⁺ en leur forme la plus définie, résolue et intense.

Le solide 10%Ag/Al₂O₃(Imp) reste inerte vis-à-vis de la RPE en effet, aucun signal a été enregistré dans le spectre de ce solide. L'absence de signaux RPE pour ce solide semble être due à la non mobilité de l'oxygène du support Al₂O₃. On a pu observer un signal de Ag²⁺ sur l'oxyde de titane qui est relativement bien résolu. Par contre sur l'oxyde de zirconium le signal formé était large non résolu et pas bien défini. Ces données nous donnent une idée de la qualité de dispersion des espèces sur la surface du support. En effet les espèces Ag²⁺ sont le plus dispersées sur la cérine. Elles sont aussi bien dispersées sur l'oxyde de titane par contre sur l'oxyde de zirconium, vu le signal large obtenu, elles sont des grosses particules mal dispersées sur la surface du solide. Ceci confirme encore une fois que l'oxygène mobile du support est nécessaire pour la formation des espèces Ag²⁺.

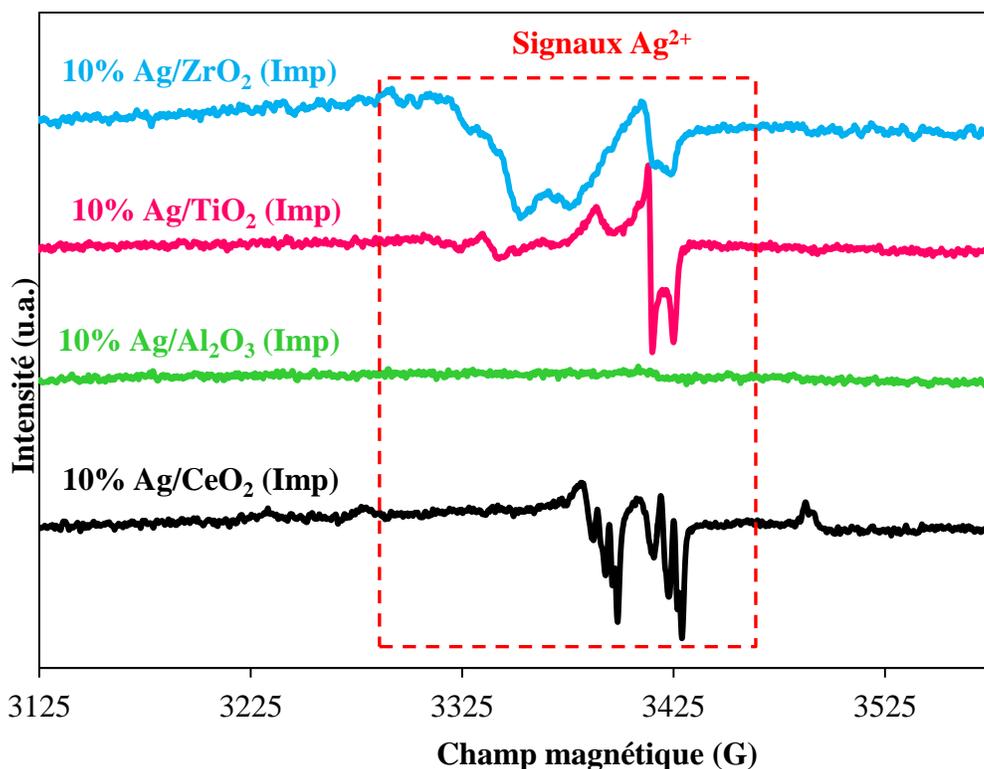


Figure II.23: Spectres RPE enregistrés $-196^{\circ}C$ des différents catalyseurs $10\% Ag/ CeO_2$, Al_2O_3 , TiO_2 ou ZrO_2 (Imp)

Une autre interprétation est aussi envisageable :

Le spectre RPE enregistré à $-196^{\circ}C$ pour le solide $10\%Ag/TiO_2$ (Imp) est formé d'un signal principal de symétrie orthorhombique ou rhomboédrique caractérisé par $g_{xx} = 2,0032$; $g_{yy} = 2,0094$ et $g_{zz} = 2,0250$. Des signaux similaires ont été déjà obtenus dans différentes matrices (124) et (125) où ils ont été attribués aux espèces oxygénées O_2^- . Le signal obtenu sur $10\%Ag/TiO_2$ (Imp) reste thermiquement stable à température ambiante.

Pour le solide $10\% Ag/ZrO_2$ (Imp), le spectre RPE enregistré à $-196^{\circ}C$ est formé des deux signaux principaux de symétries axiales. Le premier signal relativement intense est caractérisé par $g_{//} = 2,290$ et $g_{\perp} = 2,040$ avec un doublet dans la composante perpendiculaire de séparation de l'ordre de 20 G alors que le second signal, moins intense, est caractérisé par $g_{//} = 2,0310$ et $g_{\perp} = 2,0032$ avec un doublet dans la composante perpendiculaire de l'ordre de 8 G.

Vu le doublet obtenu dans la composante perpendiculaire du premier signal qui est de l'ordre de 20 G et la valeur relativement élevée de son g_{\parallel} , il est évident d'attribuer ce signal à une espèce oxygénée O_2^- en interaction avec un ion Ag^+ ($I = 1/2$). Le second signal peut être attribué, sans ambiguïté, aussi à une espèce O_2^- adsorbée sur le support ZrO_2 plus loin des espèces argentées comparée à la première espèce.

À signaler, que cette dernière espèce reste thermiquement stable à température ambiante. Par contre, l'intensité du premier signal diminue fortement et devient large et symétrique montrant que l'espèce O_2^- correspondant devient très mobile sur la surface du solide.

En conclusion, la présence simultanée de nitrate dans le précurseur d'argent et d'un oxygène mobile dans le réseau du support d'un catalyseur est une condition nécessaire pour former, suivant le mécanisme proposé ci-dessus, des espèces Ag^{2+} . La température de calcination doit aussi être convenable, elle était de 400°C dans le cas de 10%Ag/CeO₂(Imp).

II.5.6 Influence de la température de calcination de la cérine

Pour s'assurer de la contribution des nitrates et leur provenance dans la réaction de formation des espèces Ag^{2+} , des catalyseurs préparés à base d'une cérine calcinée à 600°C (une température nécessaire et suffisante pour éliminer les nitrates provenant du précurseur de la cérine, nitrate de cérium) ont été préparés. Deux précurseurs d'argent ont été utilisés dans la préparation de deux échantillons différents.

- Le premier échantillon (10% en masse d'argent) a été préparé à l'aide du précurseur nitrate d'argent, on verra ainsi si la formation des espèces Ag^{2+} est catalysée par la présence des nitrates provenant du précurseur d'argent. Ce sont les seuls nitrates qui restent après calcination de la cérine à 600°C.
- Le deuxième échantillon (10% en masse d'argent) sera préparé sur une cérine calcinée à 600°C à l'aide d'un précurseur de sulfate d'argent. Dans cet échantillon on élimine la présence des nitrates dans le solide.

Les deux catalyseurs seront calcinés à 400°C une température suffisante pour stabiliser cristallographiquement le solide et aussi pour pouvoir les comparer avec le reste des catalyseurs.

Aucun signal d'espèces Ag²⁺ n'a été observé dans les spectres RPE de ces derniers catalyseurs (résultats RPE non présentés).

Ceci confirme que la formation des espèces Ag²⁺ nécessite la présence simultanée des nitrates et de l'oxygène mobile du support. La température 600°C était suffisante pour cristalliser parfaitement la cérine et ceci a réduit la mobilité de l'oxygène (126) et a empêché du coup la formation des espèces Ag²⁺.

II.5.7 Etude par RPE de la réactivité d'oxydo-réductivité du catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp)

Suite à la présence de tous les signaux RPE obtenus précédemment et leur bonne résolution, le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp), calciné à 400°C pendant 4 heures, a été choisi pour étudier par la RPE ses propriétés oxydo-réductrices.

II.5.7.1 Réduction douce par traitement sous vide du catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) à différentes températures

Avant le chauffage sous vide à une température donnée, le catalyseur est désorbé sous vide pendant 30 min à température ambiante. La montée de température était de 1°C par min.

La Figure II.24 illustre les spectres RPE enregistrés à -196°C en fonction de la température du traitement sous vide du catalyseur.

Toutes les intensités de tous les signaux ont été regroupées dans le Tableau II-4.

Une diminution de l'intensité du signal « c » est observée à partir de 100°C pour disparaître complètement à 250°C. Le signal « a » reste thermiquement quasi-stable jusqu'à la température de 200°C puis son intensité commence à diminuer jusqu'à sa disparition complète à 300°C.

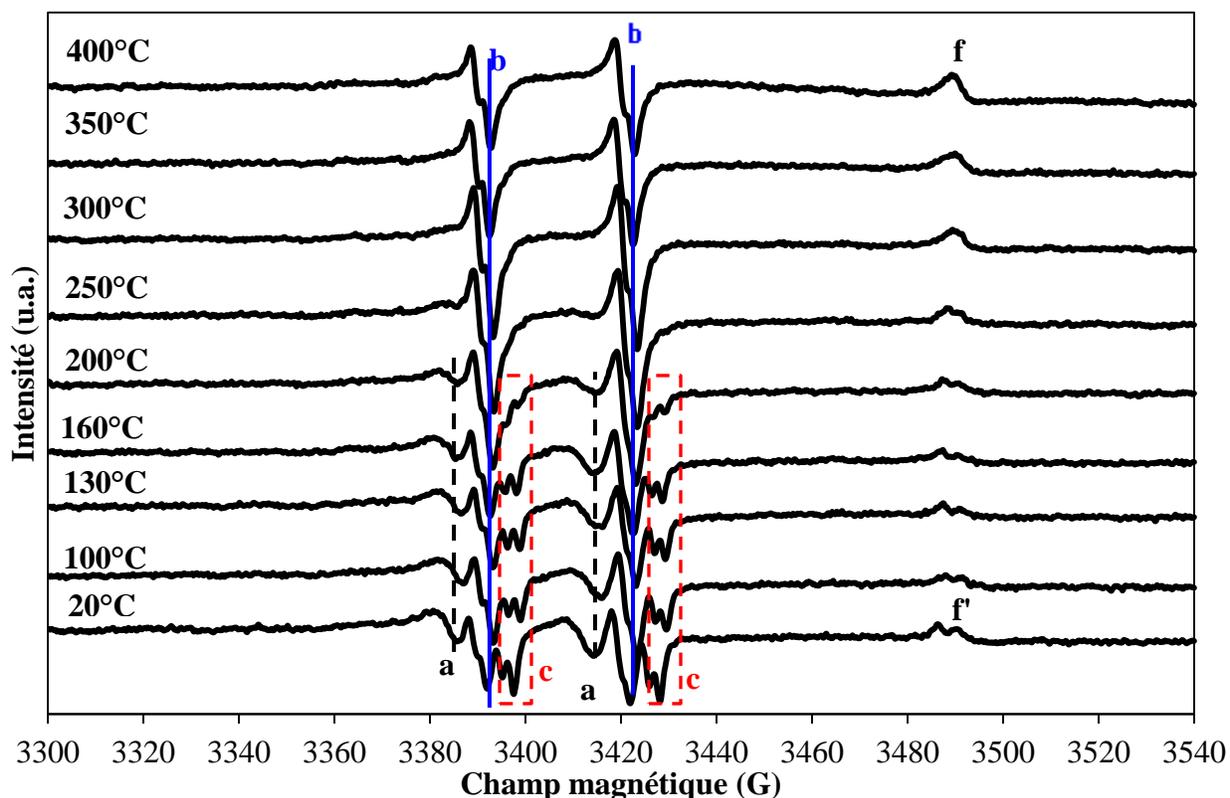


Figure II.24: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ de l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ durant le chauffage sous vide

Contrairement aux variations précédentes, l'intensité du signal « b » augmente au début avec la température pour atteindre un maximum à $300^{\circ}C$ puis elle diminue légèrement entre 300 et $400^{\circ}C$. Pour les signaux « f » et « f' » déjà attribués à deux types de Ce^{3+} , l'intensité de « f' » diminue partiellement alors que celle de « f » augmente surtout au-delà de $300^{\circ}C$.

Parmi les différents types de Ag^{2+} , les résultats obtenus ci-dessus montrent que ceux qui sont responsables du signal « c » se réduisent facilement et rapidement, suivis par ceux qui ont été attribués au signal « a » qui demandent plus du chauffage sous vide ($200^{\circ}C$) pour se réduire.

L'augmentation de l'intensité du signal « b » entre la température ambiante et $300^{\circ}C$ peut être expliquée par le fait que certaines grosses particules formées par des ions Ag^{2+} étaient avant leur traitement sous vide non détectables par la RPE à cause de leur forte interaction dipolaire. Après leur chauffage sous vide, certains ions Ag^{2+} des grosses particules se réduisent en laissant

d'autres ions Ag²⁺ dans des particules plus petites donc ils deviennent identifiables par la RPE ce qui fait, par conséquent, augmenter le signal « b ».

Tableau II-4: Variations des intensités des signaux « a », « b » et « c » durant le chauffage sous vide

	Intensité x 10 ³ (u.a.)						
	a	b ₂	b ₁	c ₁	c ₂	f	f'
20°C	4	7	8	6	8	1,6	1,6
100°C	2,5 et 3	2 et 10	8 et 4	4 et 4,5	4,5 et 5	1,4	1
130°C	2,5 et 3	9	7 et 2	4,5 et 6	4 et 5	1,3	0,4
160°C	2,5 et 3	10	7,5 et 2	4 et 5	4 et 4,5	1,3	0,5
200°C	1,5 et 2	12	10 et 2,5	4 et 2	2	1,5	0,6
250°C	0,2	4 et 14	11 et 7	x	x	1,6	0,8
300°C	x	4 et 14	12 et 6	x	x	1,7	x
350°C	x	2 et 10	9 et 4	x	x	2,6	x
400°C	x	2 et 8	4	x	x	3,5	x

À partir de 300°C, les ions Ag²⁺ commencent effectivement à se réduire mais un traitement sous vide à 400°C n'était pas suffisant pour les réduire complètement. Pour les signaux attribués aux ions Ce³⁺, la diminution du signal « f' » peut être due à la réduction de certains ions Ag²⁺ se trouvant à son environnement ce qui fait varier les valeurs de g_⊥ et g_∥. Un nouveau signal attribué au Ce³⁺ sera alors créé. Si avec les nouvelles valeurs de g, le nouveau signal se déplace vers le signal « f », dans ce cas l'intensité de ce dernier va augmenter ce qui explique ce phénomène observé par le résultat.

L'augmentation de l'intensité du signal « b » avec le chauffage jusqu'à 300°C peut être expliqué par le fait que les espèces « b » deviennent des particules plus fines et plus dispersées en se réduisant.

II.5.7.2 Réduction en fonction de la température du catalyseur sous atmosphère du propène

Avant son chauffage sous atmosphère du propène, le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp), préalablement calciné à 400°C pendant 4 heures, était soumis sous vide à température ambiante pendant 30 min. 2 mbar du propène ont été ensuite introduits à cette dernière température.

La Figure II.25, représente les spectres RPE enregistrés à $-196^\circ C$ après chauffage du catalyseur à différentes températures en présence du propène.

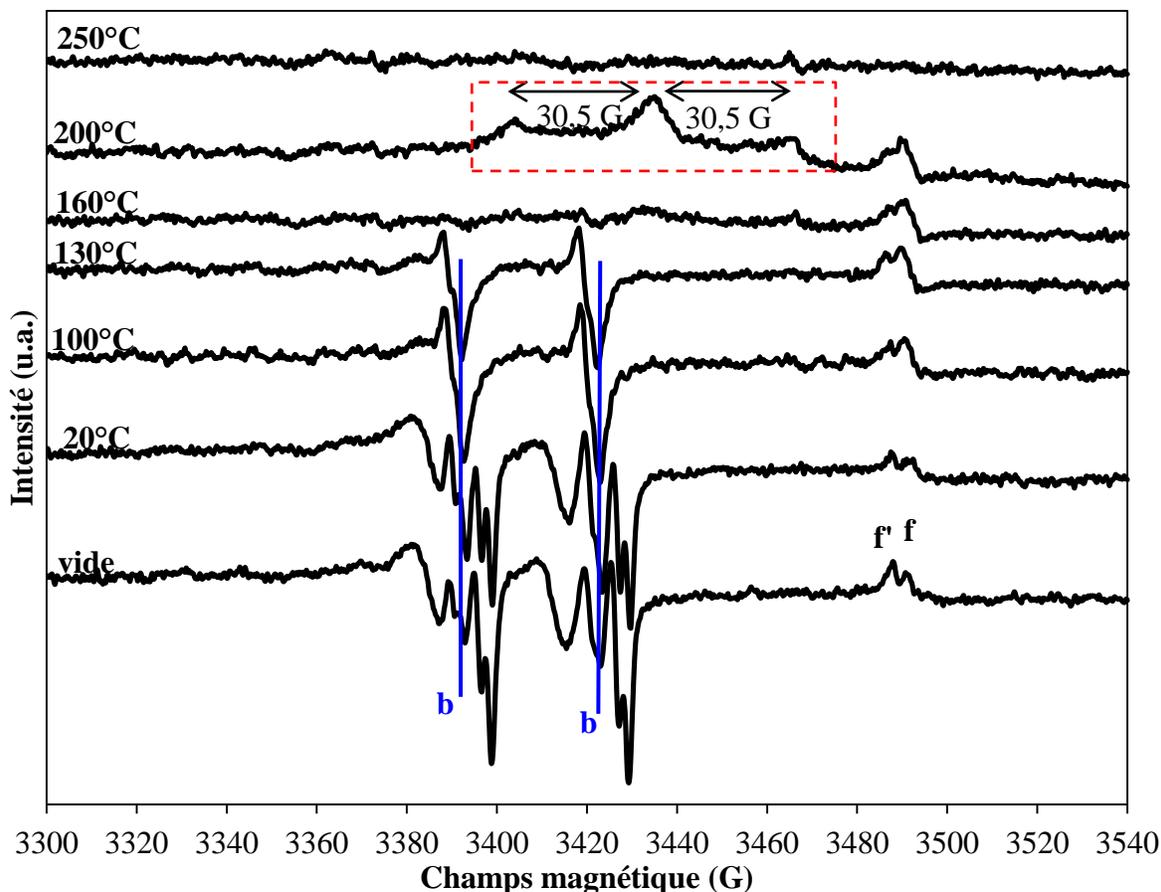


Figure II.25: Spectres RPE enregistrés à $-196^\circ C$ de l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ durant le chauffage sous propène

Un chauffage du catalyseur à $100^\circ C$, fait disparaître, d'un côté, les signaux « a » et « c » et augmenter d'un autre côté l'intensité du signal « b ». Après chauffage à $130^\circ C$, l'intensité du signal « b » diminue pour disparaître complètement à $160^\circ C$. Les variations des intensités des signaux « f » et « f' » après chauffage sous propène suivent le même protocole que celles observées après le traitement sous vide mais plus rapidement. La réduction des trois types d'ions Ag^{2+} sous propène se fait à des températures plus basses que celles obtenues sous vide. La même interprétation de la variation de l'intensité du signal « b » sous vide peut être aussi utilisée pour interpréter cette variation en présence du propène.

De plus, le chauffage sous atmosphère du propène du catalyseur à 160°C, un nouveau signal avec une structure hyperfine apparaît. Ce signal devient plus intense et mieux résolu après un chauffage du catalyseur à 200°C. La structure hyperfine de ce nouveau signal, centré sur $g_{\text{iso}} = 1,9973$, est constituée de trois raies dont la constante de couplage hyperfin mesurée est de l'ordre de 30,5 G.

Des signaux similaires ont été obtenus dans différentes matrices (108), (109) et (110) et ont été attribués au radical NO ($I_N = 1$). La présence de ce radical peut être le résultat de la réduction par le propène des résidus de nitrates restant dans la matrice du catalyseur même après sa calcination à 400°C. Après chauffage du catalyseur à 250°C en présence du propène, le triplet du radical NO° disparaît.

La réduction des échantillons sous vide et sous propène donne une idée primitive sur la stabilité thermique des espèces Ag²⁺. Ceci montre que les espèces formant les signaux « a » et « c » sont plus réactives et influencées par leur environnement physico-chimique que les espèces formant les signaux « b ». Par contre ces dernières sont plus résistantes à la réduction. Des expériences avancées qui aideront à la compréhension de l'implication des espèces d'argent (Ag²⁺) seront présentées dans la suite.

II.6 Etude des catalyseurs 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) sous des différentes atmosphères : adsorption des molécules sondes : O₂, CO, CO₂, NO

Les deux types de catalyseurs ont subi une série d'adsorption de molécules chimiques (O₂, N₂, CO, NO, N₂O, NO₂) afin d'étudier leurs propriétés oxydo-réductrices.

II.6.1 Traitement sous vide à T=400°C

Chaque catalyseur a subi un traitement thermique avant l'adsorption des gaz et ceci pour éliminer l'eau physisorbée et les impuretés de la surface.

Ce traitement est effectué à 400°C sous vide ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar). Une montée en température de 5°C.min⁻¹ permet d'atteindre la température de traitement maintenue par la suite pour une durée d'une heure. Un traitement thermique à des températures plus basses (100°C et 200°C) a

été effectué sur les catalyseurs en but de préserver au plus les signaux de Ag²⁺. Mais aucun signal n'a été observé après l'adsorption des molécules sondes sur les solides. Un traitement à 400°C a été alors adopté. L'adsorption a été effectuée sur un bâti en verre, muni d'une pompe turbo d'huile à diffusion et une jauge pour suivre le vide et la pression des molécules introduites avant leur adsorption sur le catalyseur.

II.6.2 Adsorption de dioxygène (O₂) sur le 10%Ag/CeO₂(Imp)

Une bouteille de 20%O₂/He a été utilisée durant l'adsorption de 250 mL de O₂.

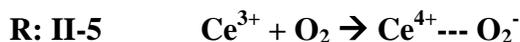
La Figure II.26 montre les spectres RPE de l'échantillon imprégné 10%Ag/CeO₂(Imp) avant et après traitement à 400°C, puis après adsorption d'oxygène. Il est clair que le signal « b » avec son splitting isotopique « b₁ » et « b₂ » sont les seules raies qui restent après traitement sous vide (1x10⁻⁵) à 400°C.

Les autres espèces responsables des signaux « a » et « c » se sont réduites et donc les signaux et raies correspondantes ne sont plus présentes dans le spectre RPE.

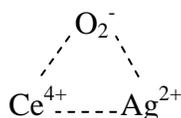
Le signal RPE correspondant aux ions Ce³⁺ augmente après traitement thermique à 400°C. Ceci peut signifier qu'en effectuant un traitement sous vide à 400 °C, la réduction des ions Ce⁴⁺ en Ce³⁺ est favorisée par la présence de l'argent sur la cérine ce qui se traduirait par une formation plus importante de lacunes d'oxygène.

Après adsorption de l'oxygène moléculaire à température ambiante sur le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp), un signal, enregistré à -196°C, de symétrie axiale est obtenu. Les valeurs de g correspondantes sont g_{||} = 2,0343 et g_⊥ = 2,0109. Ce signal peut être, sans ambiguïté, attribué aux espèces O₂⁻ adsorbées sur la surface du catalyseur (90), (111) et (127). L'absence du signal quand il est enregistré à température ambiante peut être due soit au temps de relaxation spin-réseau qui est très court à cette température soit aux espèces O₂⁻ qui sont faiblement adsorbées sur la surface du catalyseur. La valeur de g_{||} = 2,0343 obtenue pour le signal est très proche à celle obtenue (90) après adsorption de l'oxygène moléculaire sur la cérine pure (g_{||} = 2,0363), il est donc évident de suggérer que l'espèce O₂⁻ est adsorbée sur l'ion Ce⁴⁺ du support. En effet,

l'intensité du signal « f », attribué aux ions Ce^{3+} , diminue après cette adsorption, il semble donc que la formation de l'espèce oxygénée se fait suivant la réaction :



La légère différence dans les valeurs de $g_{//}$ entre les signaux RPE obtenus sur la cérine pure et le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) peut être expliqué par la présence des espèces d'argent au voisinage de O_2^- adsorbé sur le catalyseur. En effet, la diminution de l'intensité du signal « b » après cette adsorption est probablement due à l'interaction entre l'espèce oxygénée et certains ions Ag^{2+} responsables du signal « b ».



L'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp) a subi un chauffage jusqu'à 400°C en présence de l'oxygène adsorbé.

La Figure II.26 montre l'évolution des signaux en fonction du chauffage sous oxygène.

Après chauffage à 100°C du catalyseur en présence d'oxygène moléculaire, le signal O_2^- devient plus intense alors que celui de « b » diminue. Ceci montre que le chauffage favorise l'adsorption de l'oxygène sur les ions Ag^{2+} du signal « b » puisque l'intensité du dernier diminue tout en restant en interaction avec les ions Ce^{4+} de la cérine.

À partir d'un chauffage à 200°C l'intensité du signal O_2^- diminue fortement, par contre les signaux « a » et « c » réapparaissent à côté de « b ». La diminution du signal O_2^- est une bonne confirmation que l'espèce oxygénée était faiblement liée à la surface du catalyseur donc thermiquement instable. Ceci peut être du aussi à la formation d'une autre molécule d'oxygène qui n'est pas détectable par RPE. Le chauffage à hautes températures a permis la régénération par une simple réoxydation de certaines espèces d'argent déjà réduites quand le catalyseur a été soumis sous vide à 400°C.

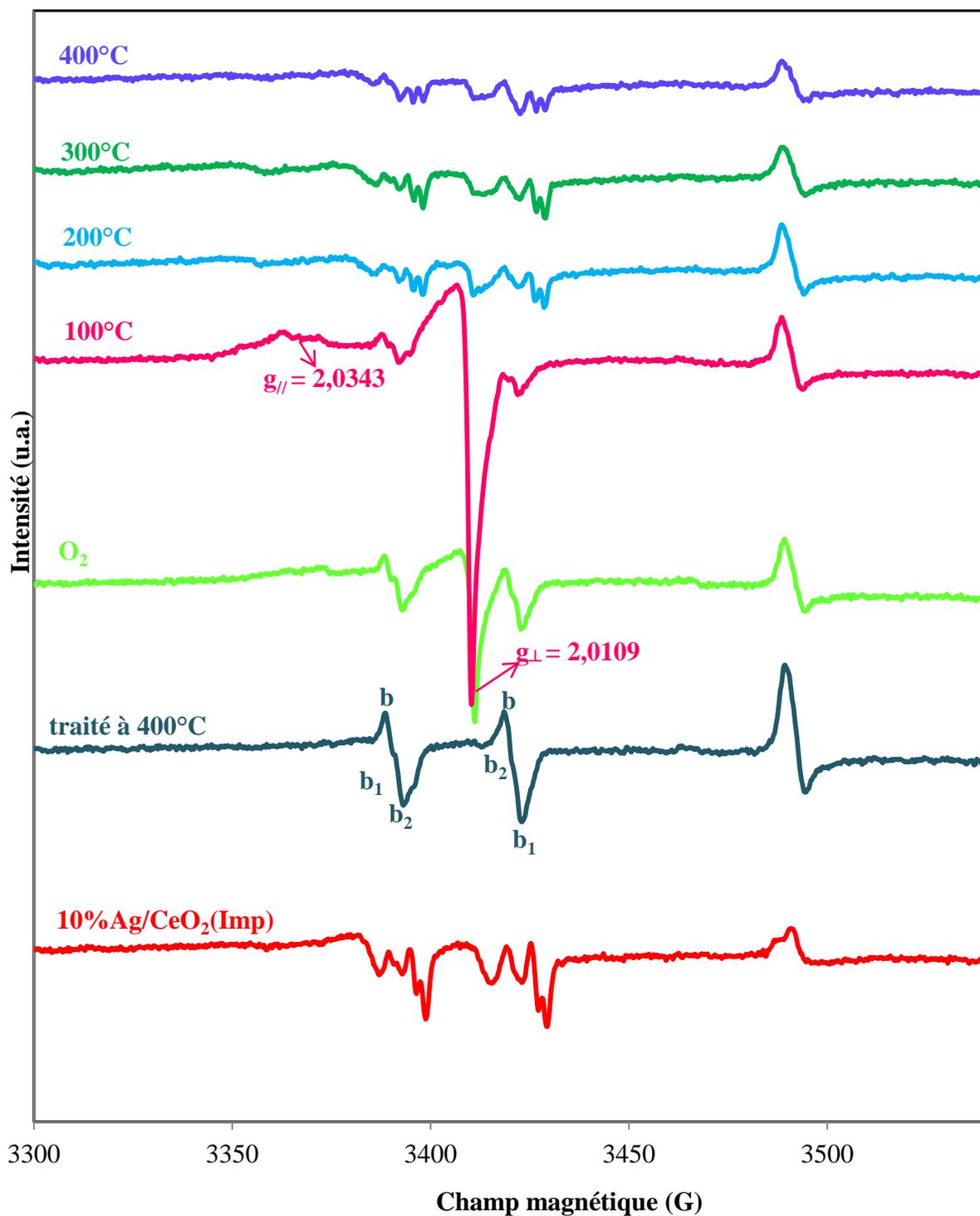


Figure II.26: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ de l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ durant le traitement thermique sous oxygène

II.6.3 Adsorption de dioxygène (O_2) sur le $10\%Ag/CeO_2(DP)$

Après adsorption de O_2 sur l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(DP)$, deux signaux ont été obtenus à côté du signal « f ». Le premier signal anisotrope de symétrie axiale ($g_{//} = 2,0335$; $g_{\perp} = 2,0110$; $g_{iso} = 2,0185$) (Figure II.27) similaire à celui obtenu dans le cas du catalyseur imprégné. Ce signal a été attribué à l'adsorption d'une espèce O_2^- sur la surface du catalyseur. Le deuxième signal est un doublet centré sur $g = 2,019$ dont la constante de couplage est de l'ordre de 52 G. Puisque la valeur de g_{iso} du signal attribué à O_2^- est très proche de celle du doublet, il est donc clair de l'attribuer à la même espèce O_2^- mais adsorbée sur un ion Ag^+ ($4d^{10}$; $S=0$; $I=1/2$).

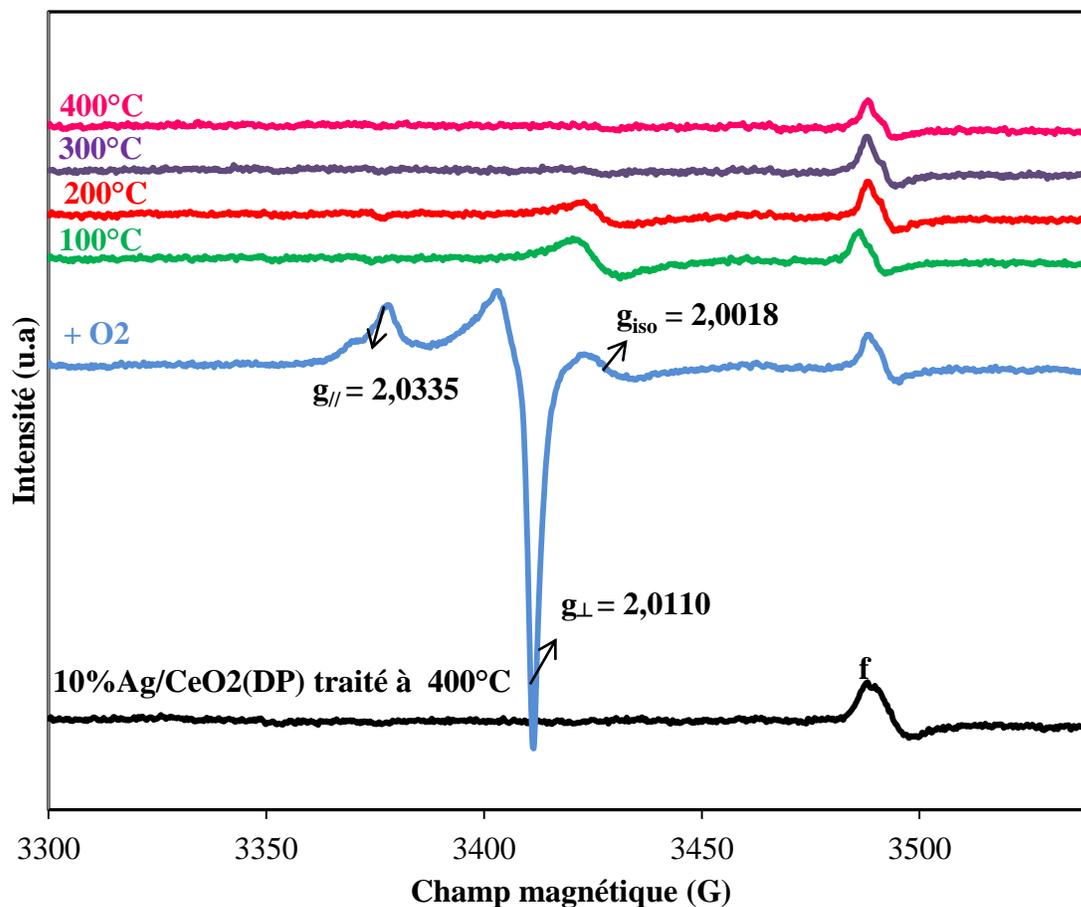


Figure II.27: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ de l'échantillon $10\%Ag/CeO_2(DP)$ durant le traitement thermique sous oxygène

Après chauffage du catalyseur en présence des molécules d'oxygène à 100°C, les deux précédents signaux disparaissent et un nouveau signal isotrope centré à $g = 2,002$ apparaît. Ce dernier signal qui reste stable jusqu'à 300°C, semble être dû au piégeage d'un électron libre dans une lacune à oxygène.

II.6.4 Adsorption de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂) sur le 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP)

Une bouteille de 1% de CO dans l'hélium a été utilisée pour l'adsorption de 250 mL de CO et une bouteille de 19% CO₂, 0,4% de CO dans l'azote a été utilisée pour l'adsorption de 250 mL de CO₂.

La Figure II.28 illustre les spectres RPE enregistrés à -196°C avant et après l'adsorption de CO et CO₂ sur les deux solides 10%Ag/CeO₂(Imp) et 10%Ag/CeO₂(DP). Les solides étaient préalablement calcinés à 400°C puis traités sous vide à la même température.

Tous les spectres obtenus sont similaires. Deux nouveaux signaux, autres que « b » et « f » apparaissent. Le premier de symétrie axiale ($g_{//} = 2,033-36$; $g_{\perp} = 2,0105-110$) similaire à celui obtenu sur le même catalyseur après adsorption de l'oxygène moléculaire où il était attribué à l'espèce O₂⁻. Le second signal anisotrope de symétrie orthorhombique avec $g_{xx} = 1,999$; $g_{yy} = 2,002$ et $g_{zz} = 2,015$ reste stable après enregistrement du spectre à la température ambiante. Des signaux similaires ont été déjà obtenus après l'adsorption du monoxyde de carbone sur différentes matrices (128), (129), (130), (131) et (132) et ils ont été attribués aux espèces CO₂⁻.

Suite à ces résultats, il semble que la formation des espèces O₂⁻ et CO₂⁻ quel que soit la méthode de préparation du catalyseur Ag/CeO₂ est indépendante de la présence d'argent dans la cérine. Mais puisque par adsorption de CO ou CO₂ sur la cérine pure, sans la présence d'argent, il a été démontré qu'il y a uniquement la formation de CO₂⁻ sans l'espèce O₂⁻ à côté, donc la présence d'argent sur la cérine doit être indispensable pour former d'une façon simultanée les deux espèces.

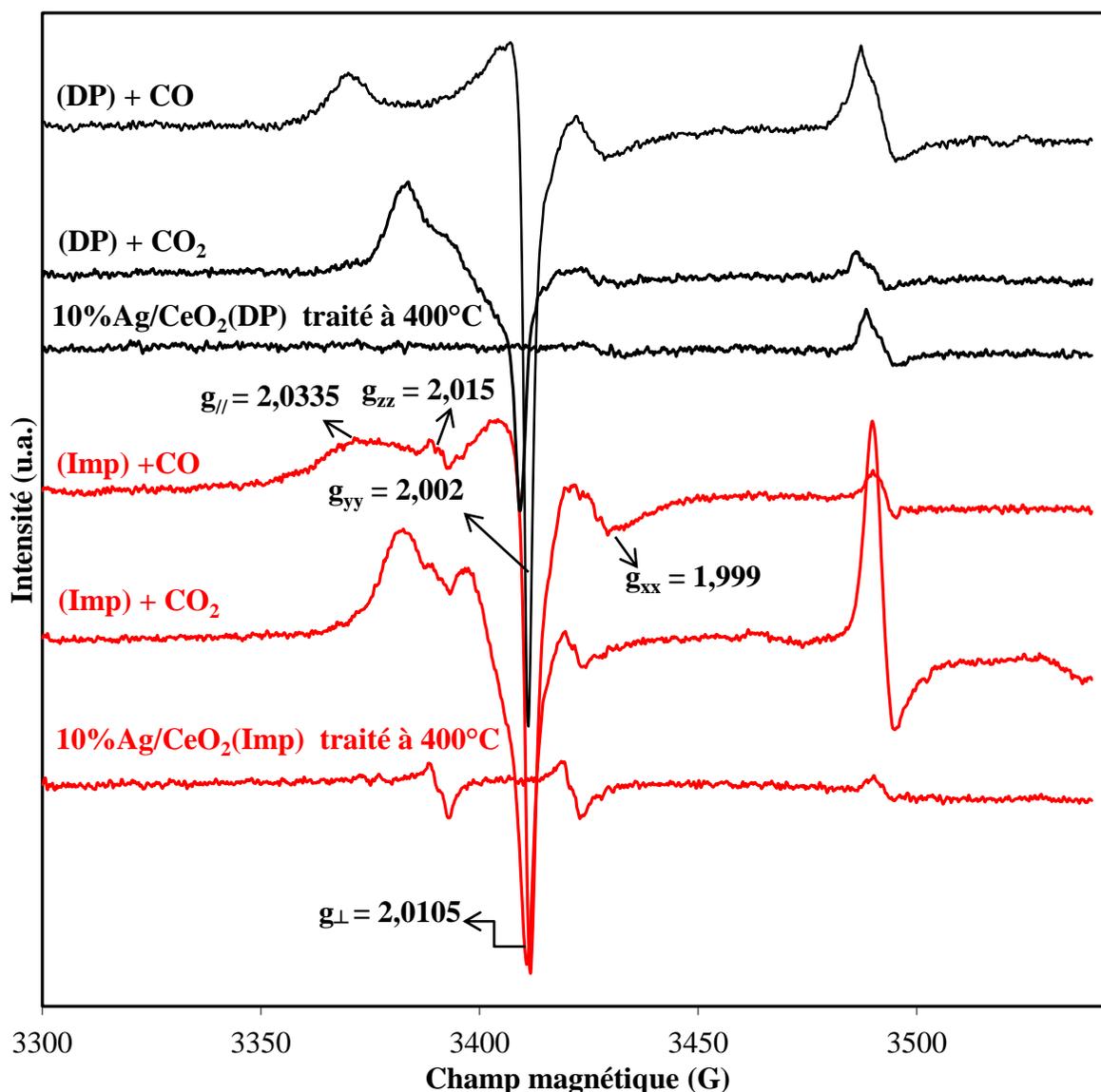
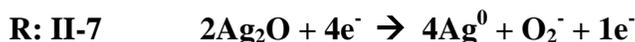


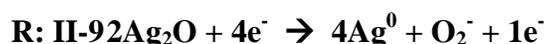
Figure II.28: Spectres RPE des solides $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ et (DP) enregistrés à $-196^\circ C$ avant et après adsorptions de CO_2 et de CO

Puisque les espèces d'argent Ag^+ et Ag^0 sont présents d'une façon simultanée dans les deux catalyseurs alors que les ions Ag^{2+} sont absents dans celui préparé par la méthode de dépôt-précipitation ceci conduit à déduire que le couple Ag^+/Ag^0 pourrait être le responsable de la formation de l'espèce O_2^- à côté de CO_2^- sans exclure l'intervention de l'oxygène mobile de la cérine.

Après adsorption de CO, les mécanismes de formation de O_2^- et CO_2^- pourraient se faire suivant les réactions :



après adsorption de CO_2 les mécanismes seront :



II.6.5 Adsorption d'oxyde d'azote (NO) sur le 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP)

Labouteille de NO contient des concentrations assez faibles (0,2%/N₂). On a procédé par piégeage successif à l'azote liquide pour augmenter les concentrations dans le tube avant passage en RPE.

La Figure II.29 montre les spectres RPE enregistrés à température de l'azote liquide de l'échantillon 10%Ag/CeO₂(DP) traité sous vide et après adsorption de monoxyde d'azote (NO).

A côté du signal « f », le spectre est formé des deux signaux : le premier, centré sur $g = 1,9973$, est constitué d'une structure hyperfine de trois raies (triplet) dont la constante de couplage est de l'ordre de 31,5 G. Des signaux similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs où ils les ont attribués au radical NO ($I = 1$ de ¹⁴N) faiblement adsorbé sur la surface de son support (133), (134) et (135). Le second signal de symétrie axiale dont les paramètres RPE sont $g_{//} = 2,0369$ et $g_{\perp} = 2,0099$. Ce signal peut être attribué sans ambiguïté à une espèce O_2^- .

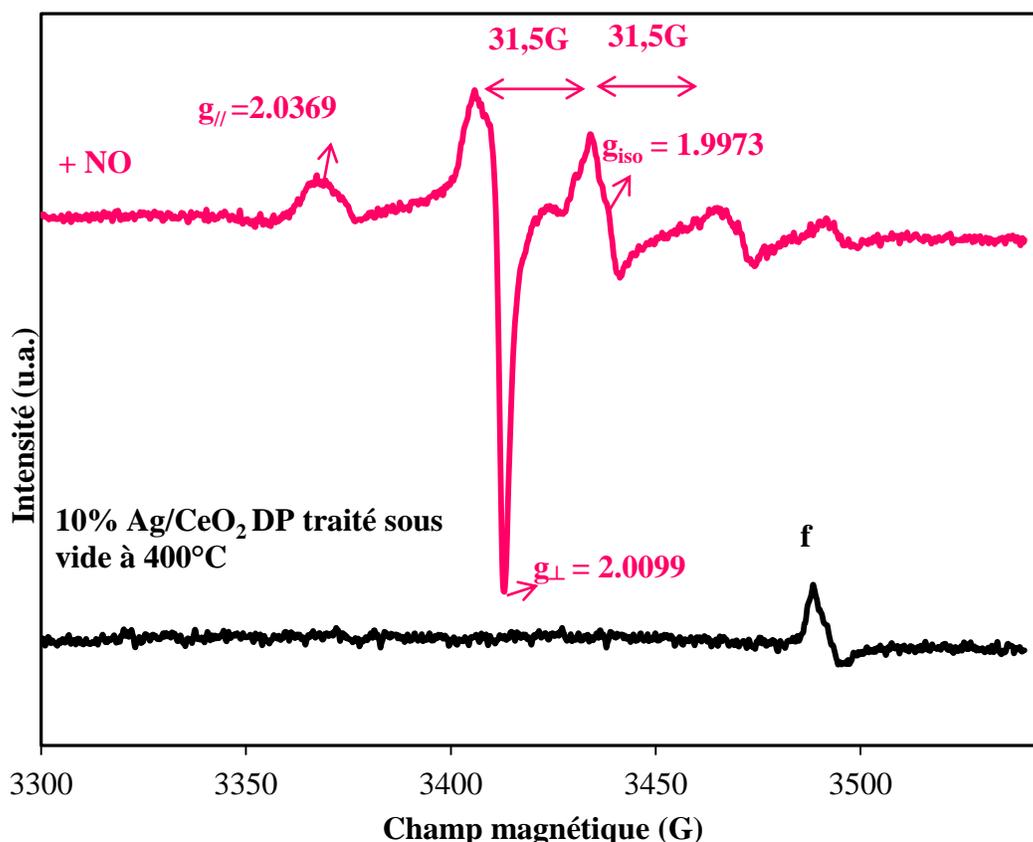


Figure II.29: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ du solide $10\%Ag/CeO_2(DP)$ avant et après adsorption de NO

Les deux signaux précédents disparaissent quand le spectre est enregistré à température ambiante. Cette disparition est une bonne signature que les espèces NO et O_2^- sont faiblement adsorbées sur la surface du catalyseur. En effet, un chauffage du catalyseur à partir de $100^{\circ}C$ fait disparaître les deux signaux même après enregistrement du spectre à $-196^{\circ}C$.

La même procédure d'adsorption de NO a été effectuée sur un échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ préalablement calciné à $400^{\circ}C$ puis traité sous vide à la même température. La Figure II.30 illustre les spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$.

Avant l'adsorption de NO, le spectre est formé des deux signaux « b » et « f ». Après l'adsorption, à côté de ces deux derniers, deux autres signaux apparaissent. Un signal de symétrie axiale dont $g_{\perp} = 2,0102$ qui peut être attribué comme les signaux déjà obtenus à une espèce O_2^- . Le second signal n'est autre que celui de « c ». Il semble que ce dernier a été

régénéré par adsorption de NO après sa disparition quand le catalyseur était traité sous vide à 400°C. De plus, après cette adsorption, l'intensité du signal « b » a fortement diminué alors celle de « f » a augmenté.

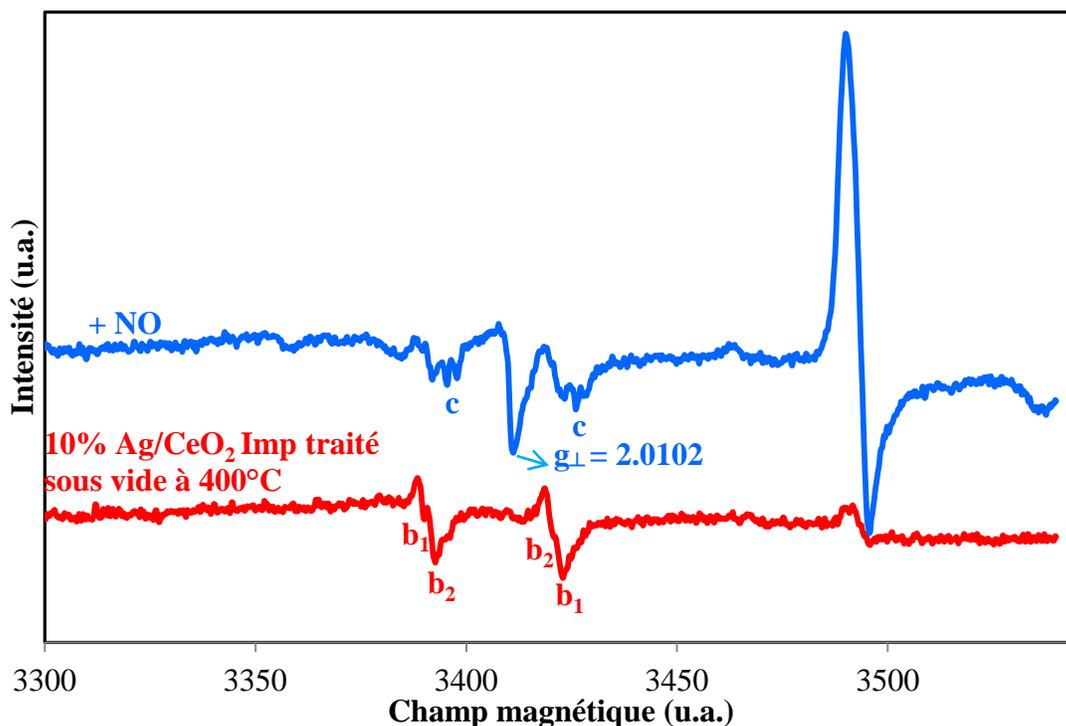
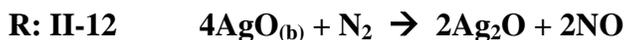


Figure II.30: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ du solide $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ avant et après adsorption de NO



Ces deux réactions qui peuvent former un cycle seront responsables de l'apparition du signal « c », la diminution de l'intensité du signal « b » et l'augmentation de celle de « f ».

La même quantité de NO a été ajoutée sur l'échantillon (DP) et (Imp). Par contre le signal de NO \cdot obtenu sur l'Imp ($4,5 \times 10^3$ u.a.) est plus faible que celui obtenu sur les (DP) (15×10^3 u.a.). Ceci prouve que la réactivité des solides DP avec le gaz NO est plus élevée que celle des solides (Imp).

Par contre l'espèce NO formée sur le solide imprégné a montré une résistance au niveau thermique. Elle a disparu à 200°C. Ceci prouve que même si la réactivité du solide imprégné avec le NO est plus faible que celle de (DP), mais elle est plus résistante au niveau thermique.

Conclusion

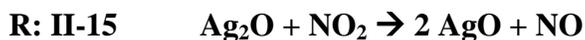
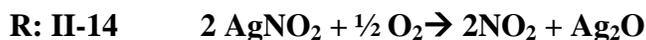
Le but des adsorptions est d'avoir une idée sur la réactivité du solide envers son environnement gazeux. Les intensités des signaux formés sont un signe des quantités d'espèces paramagnétiques formées sur le catalyseur. Dans notre cas les espèces formées sur le catalyseur sont des espèces oxygénées. Que cela soit du O₂⁻ ou des molécules oxygénées paramagnétiques comme CO₂⁻, NO etc... Ces espèces oxygénées sont entre autres responsables de l'activité catalytique.

Dans la plupart de nos adsorptions, le solide 10%Ag/CeO₂(DP) a montré la formation des espèces plus intenses, parfois moins stables thermiquement.

Ceci montre que les espèces d'argent formées sur le catalyseur (DP) sont réactives avec leur environnement, vu leur petites tailles.

Le pouvoir oxydo-réducteur des espèces Ag²⁺ a une fois de plus montré qu'il est responsable de l'activité des catalyseurs (Imp).

Le comportement des solides 10%Ag(DP) et (Imp) étaient différents selon chaque gaz adsorbé. La reformation des espèces Ag²⁺ après chauffage en présence de l'oxygène et du N₂O, montre que ces espèces sont impliquées dans le mécanisme réactionnel des espèces Ag²⁺. Un mécanisme peut être proposé :



La décomposition des nitrates, provenant des précurseurs de cérium ou d'argent, durant la calcination interviennent dans la réaction de transformation d'une partie d'argent Ag₂O en AgO.

Il faut noter que l'argent se trouve normalement sous sa forme Ag₂O après calcination, cet état d'oxydation est le plus stable pour l'argent.

Les nitrates parviennent à transformer une petite partie de ces espèces en Ag²⁺. Ces espèces se sont montrées très actives en tests catalytiques.

La présence des ions OH⁻ durant la préparation des solides DP empêche la formation des espèces AgO. En effet, la précipitation de la solution du précurseur Ag⁺NO₃⁻ par l'excès d'hydroxyde de sodium transforme les Ag⁺NO₃⁻ en Ag⁺OH. Les nitrates se sont montrés des réactifs indispensables à la formation des espèces Ag²⁺, leur absence est donc forcément accompagnée par l'absence des espèces Ag²⁺.

II.7 Étude des catalyseurs 2,14 et 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par analyse thermique (ATD-ATG)

II.7.1 Principe et conditions expérimentales

Cette technique permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique des composés. Ces dernières s'accompagnent souvent d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) et parfois d'une perte de masse. L'échantillon et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. Un système de thermocouples permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence. L'analyse est donc effectuée en montée de température. La différence de masse permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon (ATG) tandis que la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte permet de mesurer les changements d'état physico-chimique (ATD).

L'ATD permet de mesurer des enthalpies, de caractériser des espèces chimiques et de les doser, d'étudier la cinétique d'une réaction, de mesurer le point d'ébullition ou de fusion de la substance, de suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces chimiques et d'observer les phénomènes de changement de phase cristalline de certains produits.

Les avantages de cette méthode sont sa rapidité, la faible masse d'échantillon nécessaire et la possibilité de travailler à de très hautes températures. Les inconvénients sont son manque de précision (au mieux 2% de précision), la nécessité d'étalonner la tête d'analyse thermique sur la totalité de la gamme de travail et la difficulté de déterminer la surface d'un pic à cause de l'évolution de la ligne de base pendant la transition et du recouvrement des pics voisins.

Les analyses simultanées ATD - ATG ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 sous un flux d'air de 75 mL.min⁻¹ et une rampe de température de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 1000°C. Pour chacune des analyses, la prise d'essai a été d'environ 40 mg.

II.7.2 Résultats

Les solides 2,14% et 10% Ag/CeO₂ ont été choisis, pour étudier l'effet de la teneur de l'argent sur leurs stabilités thermiques (Figure II.31).

Pour les échantillons imprégnés, une réponse similaire pour les deux teneurs a été observée. Tout d'abord à des températures inférieures à 100°C, on observe une perte de masse et celle-ci peut être sans ambiguïté attribuée à la perte de l'eau physisorbée. Ceci est généralement accompagné par un pic endothermique à T = 60°C.

Ensuite, deux pics exothermiques entre 100°C et 200°C ont été observés (Figure II.31). Ces pics sont accompagnés d'une perte de masse de 1,5% (pour le 2,14%Ag/CeO₂(Imp)) et 2,5% (pour le 10%Ag/CeO₂(Imp)) de la masse totale de l'échantillon. De plus un pic exothermique a été observé aux alentours de 400°C pour le 2,14% et aux alentours de 450°C pour le 10%. Ce pic a été accompagné d'une perte de masse de 1,2 % pour le premier et de 4,5% pour le second. Enfin un pic exothermique aussi entre 600 et 650°C a été obtenu pour les deux échantillons, celui-ci a été accompagné d'une perte de 0,5% de la masse totale de l'échantillon pour les deux solides. Ce pic a été mieux observé dans le cas du 2,14%.

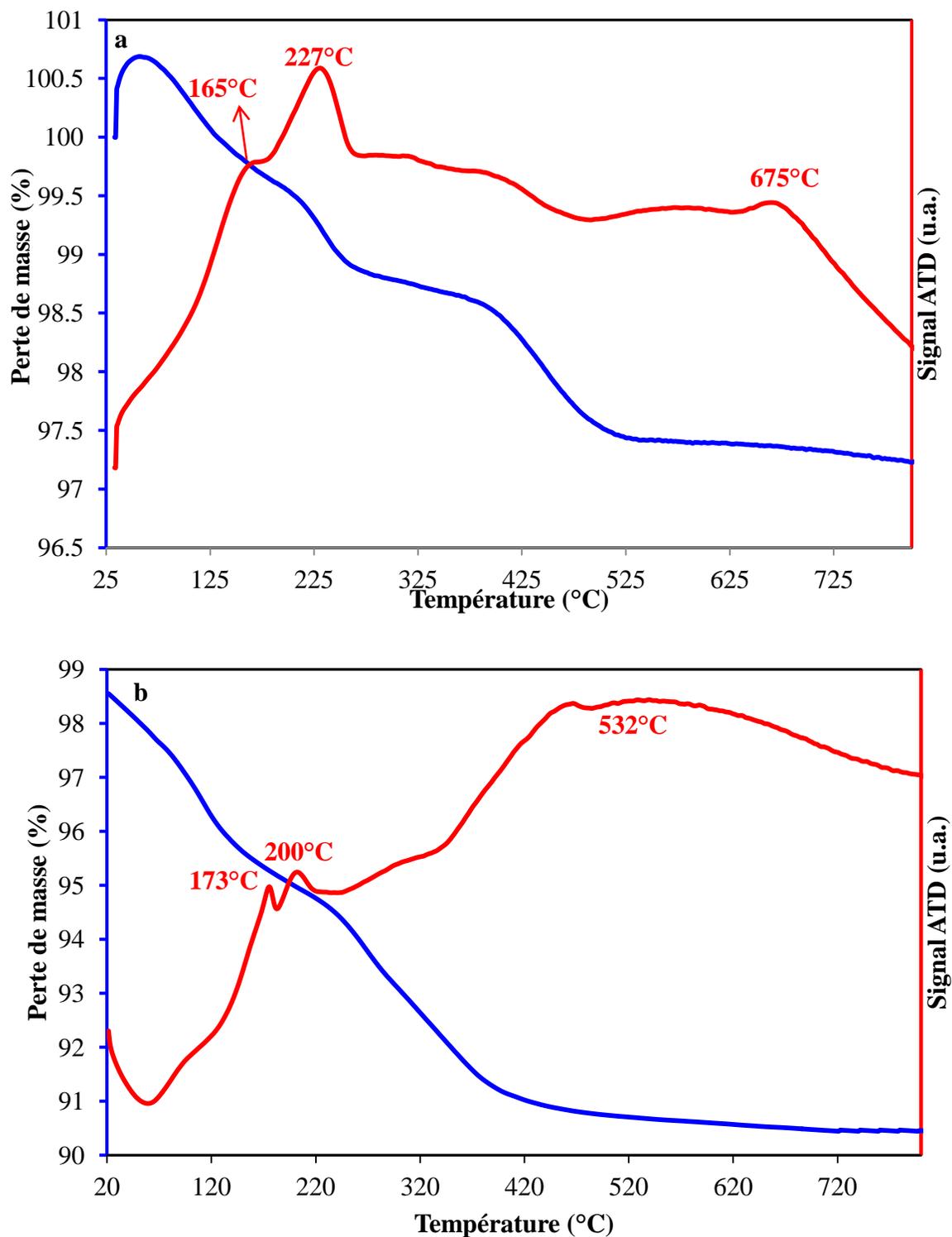


Figure II.31: Courbes ATD- ATG pour les échantillons $2,14\%Ag/CeO_2(Imp)(a)$ non calciné et $10\%Ag/CeO_2(Imp)(b)$ non calciné

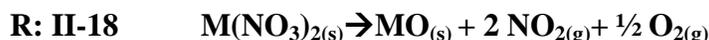
La décomposition des oxydes d'argent a été exploitée dans la littérature (74) et (136), et s'effectue suivant la réaction :



Cette décomposition se déroule en deux étapes non réversibles et donne en produit intermédiaire l'oxyde d'argent (Ag₂O) (136).

Il est à noter aussi que les AgO peuvent être situés à la surface du solide et dans le bulk. La décomposition thermique de l'AgO en bulk est complètement achevée à des températures inférieures à 400°C (74). Les deux pics entre 120 et 220°C n'existent pas dans les solides DP (Figure II.32)

En général la décomposition des nitrates de métal peut être écrite de la façon suivante (137):



Boris L'vov a décrit en 1995 (138), en 1999 (139) et en 2001 (140) la décomposition thermique du nitrate d'argent. Ce précurseur se décompose selon la réaction suivante :



Cette décomposition s'effectue selon L'vov à des températures entre 300 et 310°C, cet auteur a également confirmé que la décomposition thermique des Ag₂O débute dans cette marge de températures aussi. La décomposition thermique complète d'Ag₂O en Ag et O₂ s'achève à des températures inférieures à 400°C (136).

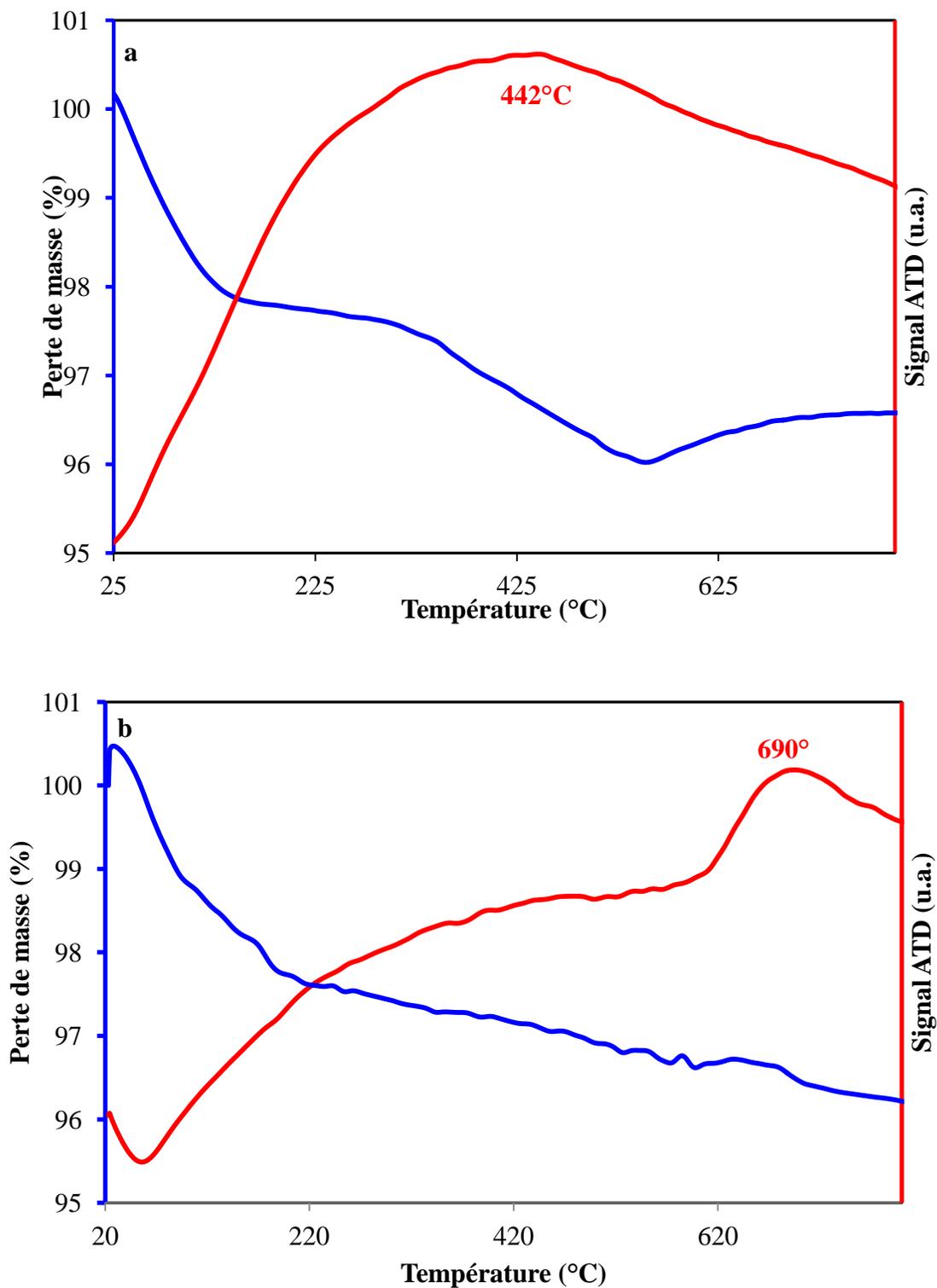
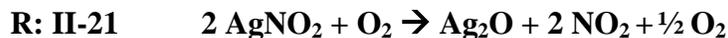
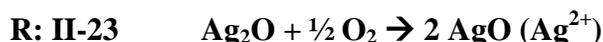


Figure II.32: Courbes ATD- ATG pour les échantillons 2,14%Ag/CeO₂(DP)(a) non calciné et 10%Ag/CeO₂(DP)(b) non calciné

Dans notre cas la décomposition peut suivre les réactions suivantes:



Très peu de Ag₂O réagissent pour donner le AgO dans le cas des solides (Imp) et ceci selon la réaction :



La perte de masse associée à ces pics provient essentiellement de la perte en molécules d'oxygène et des nitrates du catalyseur qui sont par la suite libérées sous forme de gaz dans l'atmosphère.

La perte de masse observée dans le cas de la décomposition thermique de AgO est à peu près la même pour les deux teneurs en argent, ceci à cause de la quantité faible en AgO formée (ceci a été confirmé par SPX et RPE). Par contre la perte de masse associée à la décomposition thermique du précurseur nitrate d'argent et des Ag₂O est à peu près 4 à 5 fois plus grande dans le cas du 10%Ag/CeO₂(Imp) (4,20%) par rapport au 2,14%Ag/CeO₂(Imp) (0,90%). Ce rapport peut ainsi confirmer que cette perte de masse est associée à l'argent ajouté puisque ce rapport (x5) est aussi observé entre les teneurs 2,14% et 10%.

Le dernier pic exothermique entre 600 et 700°C a été attribué à la déshydroxylation (74). Celle ci provient du support CeO₂ qui, même après calcination contient toujours une faible quantité en Ce(OH)₄.

D'autres études (141), ont montré que les températures des maximums des pics varient ainsi que la perte en masse si la nature du précurseur change. Par exemple la décomposition thermique des Ag(I) dans un précurseur acétylacétonate commence à des températures inférieures à 60°C et s'achève à des températures inférieures à 140°C.

Reste à noter que la décomposition des nitrates de cérium n'a pas été observée parce que le support a déjà été calciné avant l'ajout de l'argent.

II.8 Étude des catalyseurs 2,14% et 10%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)

II.8.1 Principe de la SPX et conditions expérimentales

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) ou l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique dont le principe repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'envoi d'un rayonnement $h\nu$ dont l'énergie pourra arracher des électrons de cœur (et pas de valence) des atomes de surface du matériau. L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ du domaine des rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié (Figure II.33).

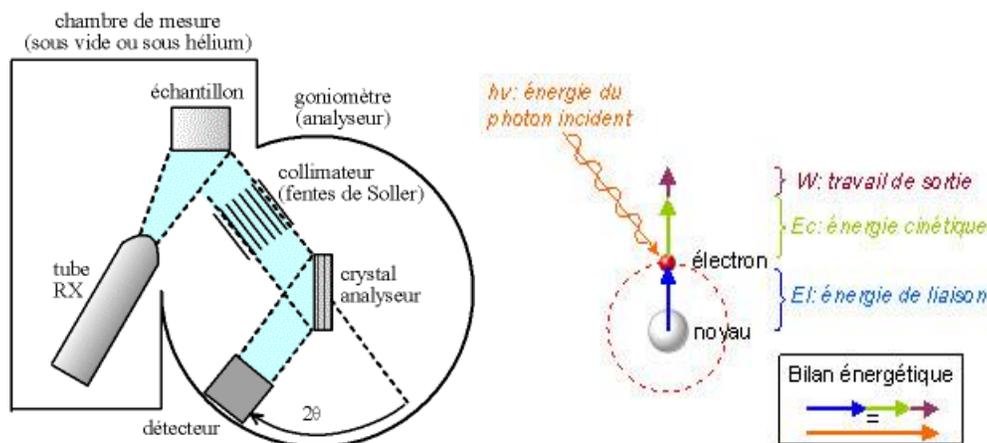


Figure II.33: Principe et fonctionnement de la SPX

L'énergie $h\nu$ sera répartie entre l'énergie nécessaire pour arracher l'électron (Energie de liaison E_l) et l'énergie cinétique (E_c) ainsi que l'énergie due au travail du spectromètre (Φ)

$$\mathbf{R: II-24} \quad h\nu = E_l + E_c + \Phi$$

Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à quelques dizaines d'angströms. Ceci fait de la SPX une technique d'analyse de surface. La gamme

d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés. Le principe à la base de la SPX est l'effet photoélectrique, un des processus de l'interaction des photons avec les électrons atomiques (142).

Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectron induit à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées

Cette technique permet d'accéder aux informations concernant :

- la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å),
- l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

Durant l'expérience SPX, il y a également émission et détection des électrons Auger, tout comme les photoélectrons. On distingue aisément les pics Auger des pics de photoémission en changeant la source d'excitation : les raies Auger ne se déplacent pas car le processus est indépendant de la source qui amène la perturbation initiale (143). Le processus Auger fait intervenir trois niveaux électroniques : un électron d'une orbitale occupée vient combler le trou électronique initial provoqué par des photoélectrons d'énergie $h\nu$. Le bénéfice énergétique provoque l'émission d'un électron Auger issu d'une troisième orbitale initialement peuplée. Exceptée l'orbitale initiale qui est exclusivement atomique, les deux autres orbitales mises en jeu peuvent être des orbitales de valence. La nomenclature des transitions Auger indique les trois niveaux, le premier symbole se référant à l'orbitale dans laquelle il y a le trou électronique initial. Les transitions possibles sont de types KLL, KLM, KVV, LMM... A l'état final, après émission Auger, il y a deux trous électroniques dans un état stable s'ils sont localisés sur un niveau de valence ; sinon le processus peut générer de nouvelles transitions Auger (143).

Pour l'analyse qualitative, les effets de charge ont été corrigés en utilisant la raie du C_{1s} (carbone de contamination) comme référence d'énergie de liaison égale à 285 eV.

Dans certains cas, on a un couplage spin-orbite qui entraîne un éclatement de la dégénérescence (qui augmente avec le numéro atomique de l'élément) et qui se traduit donc par une différence d'énergie entre les orbitales d'un même sous-niveau.

II.8.2 Résultats et discussions

Les analyses SPX des échantillons ont été effectuées au "Laboratoire de Catalyse de Lille" de l'U.S.T.L. Le spectromètre utilisé est Axis Ultra DLD de Kratos Analytical muni d'une source Al Kalpha monochromatique ($h\nu=1486,6\text{eV}$) avec une puissance de 150W (10mA-15kV). Le support de fixation des échantillons était adhésif double face au cuivre. L'énergie de passage était de 40 eV pour la haute résolution et 160 eV pour les survols, avec un pas de 0,1eV pour la haute résolution et 1eV pour les survols. La marge d'erreur sur les valeurs d'énergie de liaison est de $\pm 0,1\text{eV}$. La marge d'erreur sur les quantifications est de l'ordre de 10-20%. La limite de détection est d'environ 0,1% atomique. La Figure II.34 montre le spectre général des éléments présents dans les catalyseurs Ag/CeO₂.

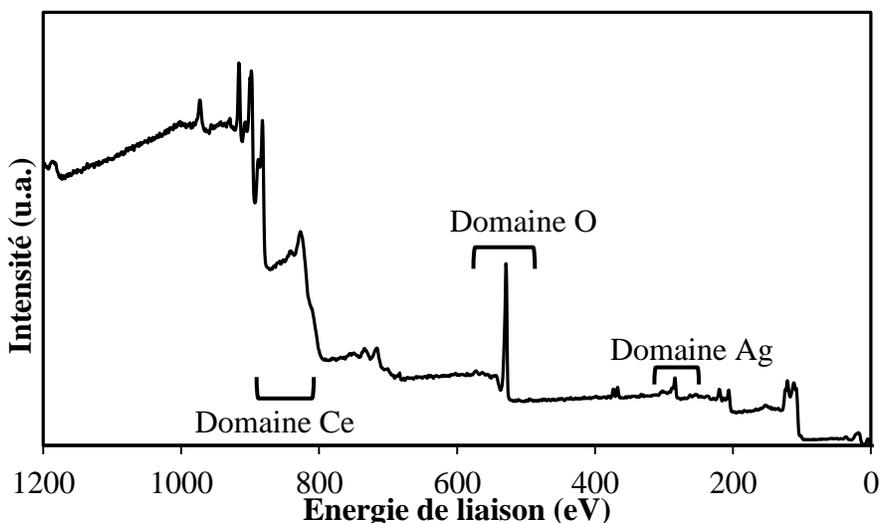


Figure II.34: spectre général des éléments présents dans les catalyseurs Ag/CeO₂ exemple du solide 2,14%Ag/CeO₂(DP)

La Figure II.35 montre l'évolution de l'intensité des photopics en fonction de l'énergie de liaison (binding energy) des catalyseurs 10% Ag/CeO₂(Imp) et (DP) et leurs déconvolutions réalisées grâce au logiciel « PeakFit ».

Dans le cas de l'argent, on a deux photopics qui somment les différents états d'oxydation: l'un qui correspond à l'orbitale 3d_{3/2} et l'autre à l'orbitale 3d_{5/2}.

Dans les deux solides (DP) et (Imp), la grande majorité de l'argent se trouve dans l'état d'oxydation (+1) il est de la forme Ag₂O. En effet cet état d'oxydation (Ag⁺ : 4d¹⁰) est le plus stable comparé aux deux autres Ag⁰ (4d¹⁰ ; 5s¹) et Ag²⁺ (4d⁹). La déconvolution des spectres pour les solides 10%Ag/CeO₂(Imp) et 10%Ag/CeO₂(DP) suggèrent la présence de plusieurs états d'oxydation de l'argent dans les deux solides.

Dans le solides (DP) deux états d'oxydations (Ag⁰ et Ag⁺) ont été observés, par contre pour l'imprégné on a pu discerner trois états d'oxydation différents (Ag⁰, Ag⁺ et Ag²⁺) (Figure II.35)

Les énergies de liaisons correspondantes à chaque état d'oxydation sont comme suit :

- Ag⁰ : 368 et 368,2 eV (144) et (145)
- Ag⁰ : 368.8–369.2 eV (24) et (95)
- Ag₂O :367,7 eV (144), (145) et (146)
- AgO :367,4 eV (114), (147) et (148)

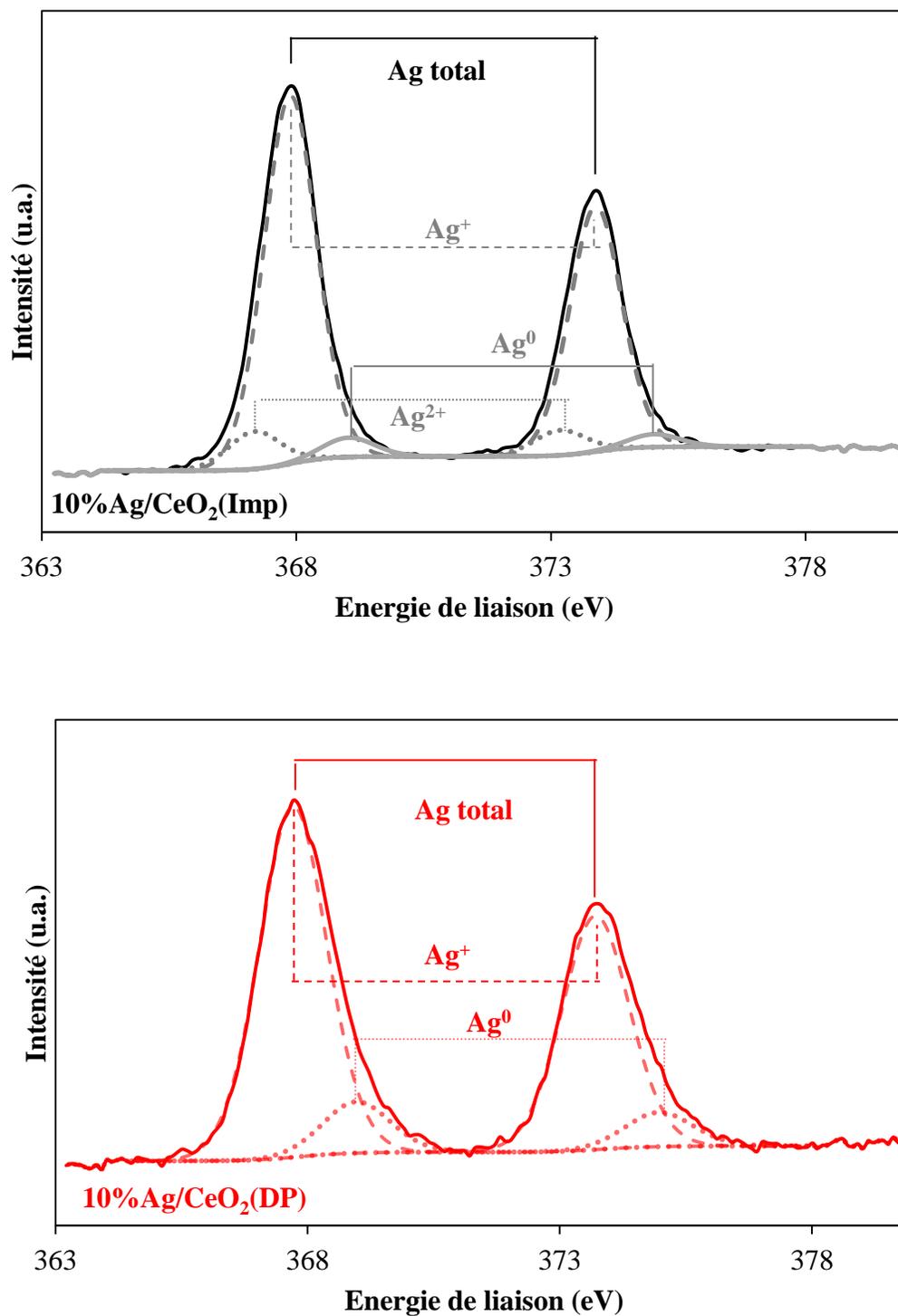


Figure II.35: Les photopies de l'argent et leur déconvolution dans les échantillons $10\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP)

Chaque photopic a été alors attribué à un état d'oxydation. De plus, la SPX a montré que l'argent dans les solides imprégnés se trouve plutôt à la surface du solide. La quantité d'argent trouvée pour la même teneur était plus élevée pour l'imprégné que pour le DP (Tableau II-5). Ceci confirme que la taille des particules formées durant la méthode de dépôt-précipitation aide à ce que l'argent rentre dans la masse du catalyseur, et ainsi sera non détectable par SPX. Il est à rappeler que la SPX est une technique qui étudie la nature des espèces jusqu'à 5 nm de profondeur de surface. De plus, les pourcentages d'argent présent sont présentés par rapport à tous les atomes de surface qui sont : Ag, Ce et O. les pourcentages sont utilisés à titre de comparaison mais ne sont pas indicatifs de la quantité totale d'argent présente dans tout le catalyseur étudié.

Le Tableau II-5 montre aussi le pourcentage de chaque espèce d'argent calculée grâce à la déconvolution des pics. La SPX a aussi montré la présence des espèces Ag²⁺ dans les solides imprégnés et leur absence totale dans le cas des solides (DP). Les pourcentages des espèces montrent que la majorité de l'argent présent se trouve dans l'état d'oxydation (+I), et que la quantité d'argent Ag²⁺ est très faible par rapport aux autres espèces.

Tableau II-5: Pourcentages d'argent calculés par SPX à la surface des catalyseurs 10%Ag/CeO₂(DP) et (Imp)

	% Ag total à la surface	% Ag ⁺	%Ag ⁰	%Ag ²⁺
10%Ag/CeO₂(Imp)	4,5	86,7	8,8	4,5
10%Ag/CeO₂(DP)	0,6	87,2	12,8	x

Le couple redox existant dans les échantillons DP est le Ag⁺/Ag⁰. L'absence de Ag²⁺ dans l'échantillon préparé par dépôt précipitation a été confirmée par RPE, puisque le spectre du 10%Ag/CeO₂(DP) resté silencieux en RPE après ajout de l'argent.

En revanche pour l'échantillon Imp, 3 états d'oxydation ont été mis en évidence grâce à la déconvolution des spectres. En effet pour l'Imprégné on a pu détecter la présence de AgO, Ag₂O et Ag(0). Les deux couple redox Ag²⁺/Ag⁺ et Ag⁺/Ag⁰ sont alors présents dans les solides imprégnés.

II.9 Étude des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP) sous atmosphère réductrice, étude par réduction à température programmée (RTP)

II.9.1 Principe de la RTP et conditions expérimentales

L'analyse RTP est réalisée sur un AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA.

Le dispositif est composé d'un détecteur à conductivité thermique (qui permet de détecter et de quantifier la quantité d'oxygène (OTP) ou d'hydrogène (RTP)), d'un système de gaz constitué de débitmètres massiques et de plusieurs vannes trois voies et six voies (permettant de contrôler avec précision le débit et la circulation du flux gazeux), d'un four muni d'un thermocouple (pour réguler la montée en température de l'échantillon), d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (pour protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction) et d'une station nulle (pour calibrer la consommation d'oxygène ou d'hydrogène).

L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme de U. L'analyse se déroule en trois étapes distinctes :

Tout d'abord, un prétraitement à 150°C sous un flux d'argon (30 mL.min⁻¹) est réalisé dans le but d'éliminer l'eau physisorbée (activation du solide). Ensuite, l'étape de réduction se fait de la température ambiante jusqu'à 900°C, à raison de 5°C.min⁻¹ sous un flux d'hydrogène dans l'argon (30 mL.min⁻¹ du mélange 5% H₂/Ar). Le calibrage se fait après la fin de l'expérience toujours avec le mélange de 5% d'hydrogène dans l'argon.

II.9.2 Résultats et discussions

II.9.2.1 Profils RTP du CeO₂

Les propriétés redox de la cérine ont été étudiées en utilisant différentes méthodes expérimentales. Cependant, la réduction en température programmée (RTP) est utile pour étudier la dépendance entre la température de réduction et le comportement des matériaux à base de cérine.

La réduction de la cérine prend place essentiellement dans deux régions de température (Figure II.36). La première région est 300-600°C et la deuxième région est entre 700 et 900°C. Ces deux régions de réduction sont caractéristiques de la cérine et sont attribuées à la réduction respectivement de la surface et de la masse du solide (3), (17) et (90)

En conséquence, la réduction de profondeur prend place à des températures plus élevées comparée à la réduction de surface.

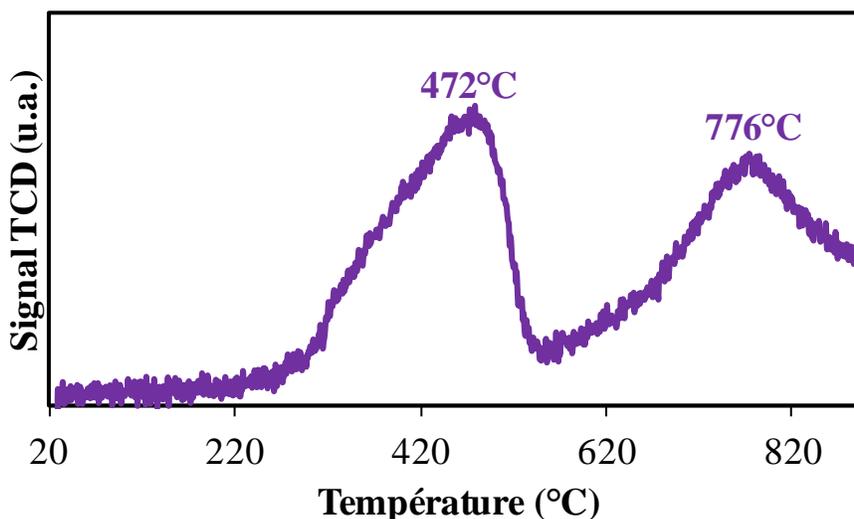


Figure II.36: Profils RTP du support CeO₂

La mobilité plus élevée des ions oxygène de surface aide à l'élimination de l'oxygène dans la masse durant le processus de réduction. Les ions de coordination d'oxygène insaturés couvrant la surface peuvent être facilement enlevés dans la région de basse température. Par contre, la réduction de masse commence après avoir réduit tous les sites de surface de la cérine (3).

Une fois l'argent ajouté, de nouveaux pics de réduction apparaissent pour tous les catalyseurs (Imp) (Figure II.37) et (DP) (Figure II.38). Ces pics peuvent sans ambiguïté être attribués à des espèces d'argent. En même temps, le premier pic de réduction qui appartenait à la réduction de la cérine en surface disparaît.

Cette disparition peut être due à la présence d'argent à la surface du solide qui peut inhiber la réduction du Ce⁴⁺ de la surface. Certains auteurs (16) et (149) expliquent cette disparition par un shift vers les faibles températures.

II.9.2.2 Profils RTP des solides x%Ag/CeO₂(Imp)

La Figure II.37 montre les profils RTP des solides imprégnés. Tous les solides et quel que soit la teneur en argent, ont montré deux pics de réduction distincts à T < 200°C attribués en premier lieu à l'ajout de l'argent. L'un des deux pics se trouve à une température inférieure à 100°C et l'autre se trouve à une température supérieure.

Pour le 1%Ag/CeO₂(Imp) (courbe bleue), on a même pu observée 3 pics de réduction à T= 86°C, T= 117°C et T= 162°C. Ceci peut être expliqué par la réduction de différentes tailles de particules d'argent dans la préparation par imprégnation. D'autres auteurs (16) et (149) parlent de shift du pic de réduction de la cérine (472°C) vers les faibles températures. C'est possible que dans notre cas ce shift chevauche avec les pics de réduction des espèces d'argent pour tous les échantillons sauf le 1% massique. Ce pic a pu être déplacé vers des faibles températures (T=155°C) et il n'est plus chevauché avec celui des espèces d'argent (à T= 78°C et T=113°C). Le cas du solide 2,14%Ag/CeO₂(Imp) est semblable à celui du 1%Ag/CeO₂(Imp). En revanche, l'échantillon 3,5%Ag/CeO₂(Imp) était le seul à montrer ces deux pics à des températures supérieures à 100°C. Il est possible que les espèces d'argent soient agglomérées, créant des particules plus grosses et donc plus difficilement réductibles. Ceci est probable vue la non-homogénéité de la surface des solides imprégnés.

Les résultats RPE et SPX et ATD-ATG confirment la présence des espèces Ag²⁺, Ag⁺ et Ag(0) dans les solides imprégnés, les couples redox sont alors Ag²⁺/Ag⁺ et Ag⁺/Ag⁰.

Suite au potentiel oxydant de l'espèce Ag²⁺, on peut attribuer les pics obtenus à basses températures à la réduction des espèces Ag²⁺ en Ag⁺ ou Ag⁰, et ceux observés à des températures plus élevées sont attribués à la réduction des espèces Ag⁺ en Ag⁰. Des résultats similaires ont été déjà obtenus par d'autres auteurs sur des solides Ag/TiO₂ et Ag/Al₂O₃ respectivement (27) et (150).

La température de réduction des espèces Ag²⁺ présentes dans les solides imprégnés diminue avec l'augmentation de la teneur en argent pour atteindre un minimum (T = 60°C) pour le 10%Ag/CeO₂(Imp) (courbe rouge). Puis, elle augmente pour les teneurs plus élevées.

En allant de 1% à 20% Ag, les pics de réduction à 78°C, 93°C, 106°C, 65°C, 60°C, 63°C, 65°C et 67°C sont alors attribués à la réduction des espèces Ag²⁺. Tandis que ceux à 113°C, 155°C, 146°C, 109°C, 107°C, 109°C, 104°C et 109°C sont attribués à la réduction des espèces Ag⁺. Les pics à 155°C pour les solides 1%, 2,14% Ag(Imp) et à 146°C pour 3,5% Ag(Imp), sont attribués à la réduction de la cérine en surface, l'interaction avec l'argent engendre ce type de shift (16) et (149).

Les résultats de la BET et de la RPE ont montré que le solide 10%Ag/CeO₂(Imp) présentait parmi les solides à fortes teneurs en argent la plus grande dispersion. Ceci a été prouvé par une surface spécifique élevée et un spectre RPE avec des signaux fins et bien définis.

Ce solide a été aussi le seul à présenter les 3 types d'espèces Ag²⁺ en même temps. Ceci peut effectivement être le fruit d'une bonne dispersion. La température de réduction des espèces Ag⁺ dans les solides imprégnés diminue avec la teneur pour se stabiliser à une valeur légèrement supérieure à 100°C pour les échantillons 12%Ag(Imp) (courbe vert clair), 15%Ag(Imp) (courbe rose) et 20%Ag(Imp) (courbe noire). Ceci peut être lié à l'augmentation de la taille des particules.

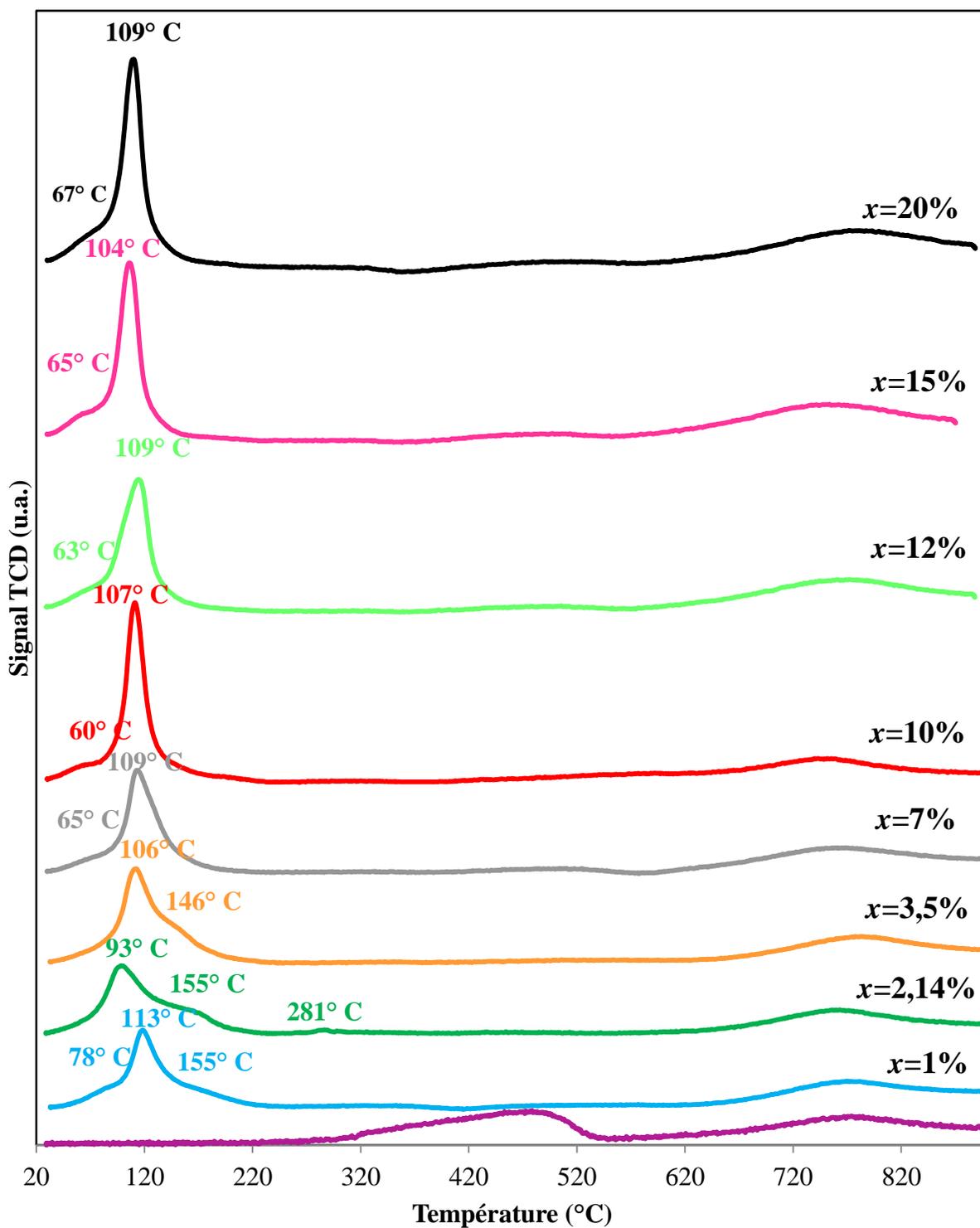


Figure II.37: Profils RTP de la cérine et des solides $x\%Ag/CeO_2$ (Imp)

Les résultats de la BET ainsi que ceux de la RPE ont montré une agrégation des espèces d'argent sur les hautes teneurs. Cette agglomération engendre un shift des températures de réduction vers les valeurs plus hautes vu que la réduction devient plus difficile.

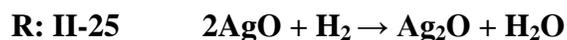
Les consommations expérimentales en hydrogène des solides x%Ag/CeO₂(Imp) sont présentées dans le Tableau II-6.

Les consommations expérimentales en hydrogène du pic de réduction de Ag²⁺ sont plus faibles que celle du pic de réduction des espèces Ag⁺, sauf dans le cas du 2,14% massique. En effet, les espèces Ag²⁺ se trouvent en très faibles quantité par rapport aux espèces Ag⁺. Elles resteront détectables par RPE même si la concentration était de l'ordre du ppb.

Tableau II-6: Consommation expérimentales d'H₂ pour le CeO₂ et les solides x%Ag/CeO₂(Imp)

Consommations expérimentales d'H₂ (μmol/g de catalyseur)				
1%Ag	(78°C) 92	(113°C) 420	(155°C) 120	(769°C) 402
2.14%Ag	(93°C) 600	(155°C) 300	(281°C) 23	(759°C) 462
3.5%Ag		(106°C) 557	(146°C) 181	(769°C) 377
7%Ag	(65°C) 100	(109°C) 696		(761°C) 462
10%Ag	(60°C) 130	(107°C) 979		(745°C) 293
12%Ag	(63°C) 108	(109°C) 774		(767°C) 563
15%Ag	(65°C) 110	(104°C) 854		(769°C) 584
20%Ag	(67°C) 137	(109°C) 913		(772°C) 542
CeO₂	559 (300-500°C)		473 (776°C)	

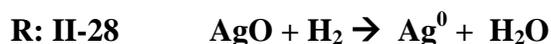
De plus, les espèces Ag²⁺ peuvent se réduire suivant deux étapes de réduction, en passant par Ag⁺ avant de se réduire complètement en Ag⁰ suivant les réactions suivantes (R: II-25 et R: II-26). C'est pour cela l'aire des pics de réduction des espèces Ag⁺ est relativement élevée.





Par contre, le résultat de la consommation de H₂ dans la réduction du solide 2,14%Ag/CeO₂(Imp) permet de supposer que les espèces Ag²⁺ formées sont plus nombreuses (50% Ag²⁺ et 50% Ag⁺) et se réduisent directement en Ag⁰.

Pour la comparaison des consommations de H₂ calculées théoriquement (Tableau II-7) à celles mesurées expérimentalement. Les réactions suivantes ont été utilisées :



Dans le cas des solides imprégnés, et puisqu'on n'a pas une idée précise de la quantité d'espèces Ag²⁺ et Ag⁺ formées, deux calculs ont été faits : l'un considère la totalité des espèces présentes sous la forme Ag⁺, et l'autre considère la totalité des espèces d'argent présentes sous forme Ag²⁺. En se basant sur les résultats de la SPX qui a montré que la majorité des espèces d'argent sont sous forme Ag⁺, on peut prévoir que les valeurs des consommations expérimentales doivent être plus proches de la valeur des consommations théoriques à 100% d'Ag₂O que celle à 100% AgO. Il est à rappeler que la quantité de AgO présente dans les échantillons imprégnés est faible.

Dans le cas des solides 1%, 2,14% et 3,5%(Imp), la consommation expérimentale était supérieure à celle calculée théoriquement, même en considérant que la totalité des espèces d'argent présentes se trouvent sous forme Ag²⁺. Ceci confirme que le pic de réduction de la cérine a subi un déplacement vers les températures les plus basse et est devenu chevauché les pics de réduction d'argent ce qui a montré une teneur expérimentale plus élevée que celle attendue.

Tableau II-7: Consommations théoriques d' H_2 pour le CeO_2 et les solides $x\%Ag/CeO_2(Imp)$

	Consommations théoriques en H_2 ($\mu\text{mol/g de cata}$)	
	100% Ag_2O	100% AgO
1% Ag	93	186
2.14% Ag	198	396
3.5% Ag	324	648
7% Ag	648	1296
10% Ag	927	1854
12% Ag	1112	2224
15% Ag	1390	2780
20% Ag	1854	3708

Pour les deux échantillons 7% et 10% $Ag/CeO_2(Imp)$, la valeur de la consommation expérimentale était entre les deux valeurs calculées, mais plus proche de la valeur théorique de 100% Ag_2O . Ceci confirme les résultats SPX et RPE qui ont montré une faible quantité de AgO et une dominance de l'espèce Ag^+ dans tous les solides. Ces teneurs peuvent être considérées modérées.

Par contre, pour les échantillons 12%, 15% et 20% $Ag(Imp)$, la valeur expérimentale est plus faible que celle obtenue théoriquement. Les résultats de la DRX ont montré la formation d'une grande quantité d'argent métallique sur les fortes teneurs en argent. La diminution de la quantité de consommation en hydrogène pour les hautes teneurs peut être due à la baisse de la quantité d'oxyde d'argent susceptibles à la réduction.

II.9.2.3 Profils RTP des solides $x\%Ag/CeO_2(DP)$

Les profils RTP des solides DP sont présentés dans la Figure II.38.

Pour les faibles teneurs (1%, 2,14 % et 3% Ag massique courbe bleue, verte et orange successivement), un pic a été observé avec un faible élargissement du côté droit.

Par contre pour les hautes teneurs (>3% massique), les deux pics épaulés ont été bien différenciés.

Pour l'échantillon 15%Ag(DP) on observe un seul pic large qui s'étend entre 68°C et 157°C, dans ce cas les deux pics sont chevauchés l'un à l'autre. Quand la teneur en Ag augmente, l'intensité du pic observé à 138°C (premier pic observé sur le 1%Ag/CeO₂(DP)) diminue et un autre pic apparaît à une température plus faible et dont l'intensité croît. Les résultats RPE des solides (DP) ayant confirmé l'absence des espèces Ag²⁺ dans les solides (DP), on ne peut pas attribuer le pic à basse température aux espèces AgO.

De même, les résultats de la SPX ont montré que presque la totalité de l'argent présent dans les solides DP a le degré d'oxydation (+I). En plus, dans la littérature (27) et (150) on a attribué le premier pic à la réduction des espèces Ag⁺ en Ag⁰.

L'épaulement à droite du pic de réduction de l'argent ne peut être attribué qu'au déplacement du pic de réduction de la cérine de surface vers les faibles températures vu la forte interaction avec l'argent ajouté. L'argent facilite la réduction de la cérine en surface.

La température de réduction des espèces Ag⁺ diminue avec l'augmentation de la teneur sauf pour le catalyseur 10%Ag/CeO₂(DP). Dans le cas des (DP) l'augmentation de la teneur en argent facilite sa réduction.

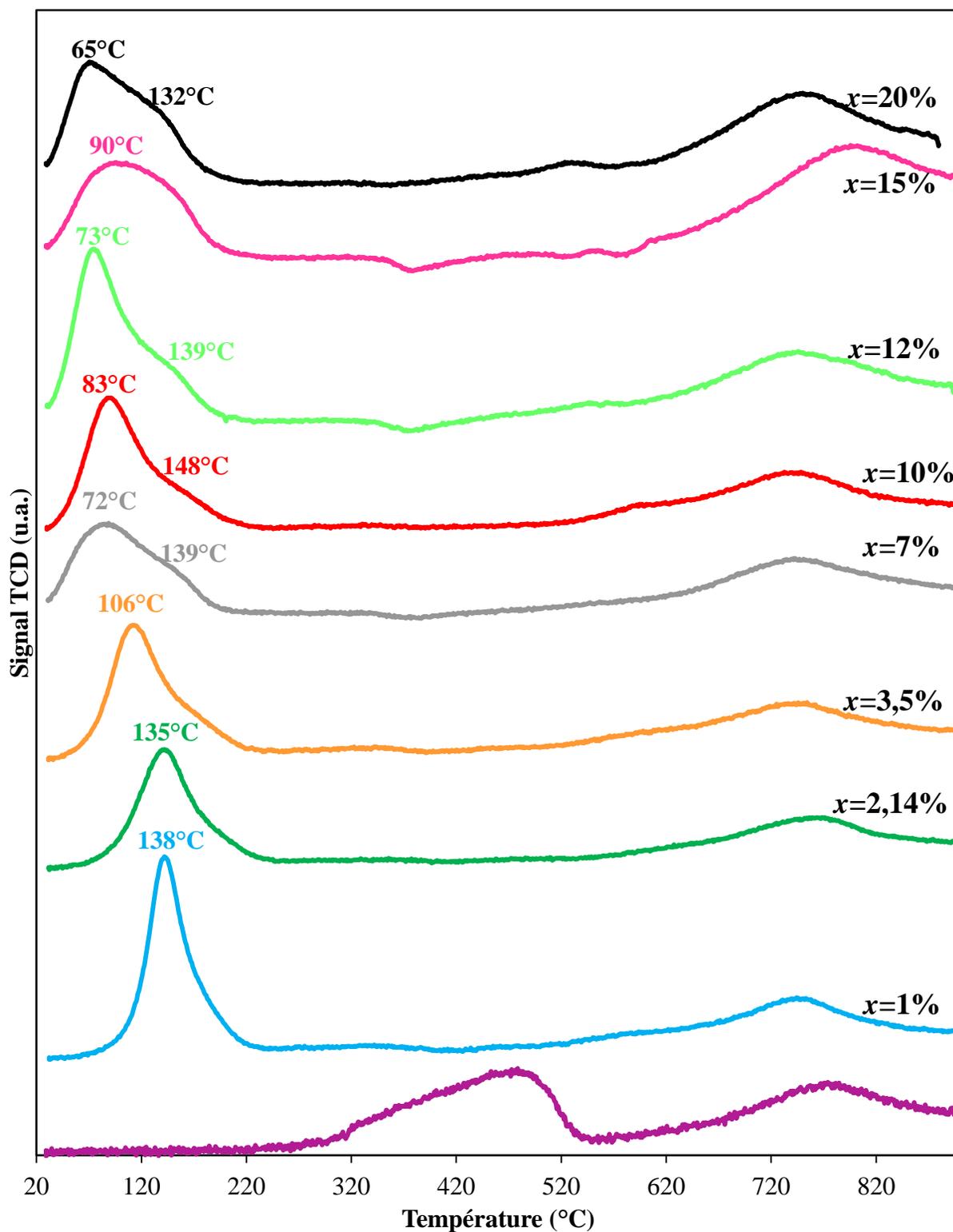


Figure II.38: Profils RTP de la cérine et des échantillons $x\%Ag/CeO_2$ (DP)

Par contre, en comparant les valeurs de consommation expérimentales Tableau II-9 en hydrogène avec celles calculées théoriques on remarque les points suivants :

- Pour les échantillons 1%, 2,14% et 3,5% Ag (DP), la consommation expérimentale est supérieure à la valeur théorique. Ceci est dû au chevauchement des deux pics de réduction. Celui de Ag⁺ en Ag⁰ et celui de la cérine en surface.
- Pour les autres échantillons avec une teneur massique supérieure ou égale à 7% en argent. Une perte de masse en argent a été remarquée.
- Les consommations théoriques et expérimentales les plus proches ont été observées sur l'échantillon 10%Ag/CeO₂(DP). La perte en argent était moins marquée sur cet échantillon.

Tableau II-8: Consommations expérimentales d'H₂ pour le CeO₂ et les solides x%Ag/CeO₂(DP)

Consommations expérimentales d'H₂ (μmol/g de catalyseur)			
1% Ag	(138°C) 624		(743°C) 247
2.14% Ag	(135°C) 645		(745°C) 313
3.5% Ag	(106°C) 570		(745°C) 209
7% Ag	(72°C) 312	(139°C) 84	(741°C) 261
10% Ag	(83°C) 595	(148°C) 81	(739°C) 279
12% Ag	(73°C) 659	(139°C) 147	(745°C) 510
15% Ag	(90°C) 365		(797°C) 306
20% Ag	(65°C) 375	(132°C) 124	(744°C) 333
CeO₂	559 (300-500°C)	473 (776°C)	

Il est à noter que les échantillons préparés par dépôt-précipitation subissent des lavages successifs après préparation. Il est alors possible qu'on ait perdu une quantité d'argent durant le lavage, mais aussi durant la préparation elle-même.

Comme dans le cas des imprégnés, la DRX a montré une formation d'argent métallique sur les hautes teneurs (>12%Ag(Imp)), et la BET a montré une grande agglomération pour les teneurs 12%, 15% et 20%Ag(DP). Pour toutes ces raisons, les consommations expérimentales en hydrogène ont été faibles pour ces échantillons.

Tableau II-9: Consommations théoriques d' H_2 pour le CeO_2 et les solides $x\%Ag/CeO_2(DP)$

	Consommation théorique en H_2 ($\mu\text{mol/g}$ de cata)
	100% Ag_2O
1%Ag	93
2,14%Ag	198
3,5%Ag	324
7%Ag	648
10%Ag	927
12%Ag	1112
15%Ag	1390
20%Ag	1854

II.9.2.4 Comparaison du comportement des solides (Imp) et (DP) en RTP

Il est tout d'abord essentiel de signaler que le déplacement des pics qu'on peut observer dans les profils RTP de la cérine, signale une forte interaction entre les espèces d'argent et le support CeO_2 (28).

Le premier pic de réduction dans les (DP) et le deuxième pic de réduction dans les imprégnés sont attribués à la réduction de la même espèce d'argent (Ag^+). Comparées à celles obtenues dans le cas des imprégnés, les températures de réduction de des ions Ag^+ sont plus faibles dans le cas des (DP). Ceci peut être dû à la taille des particules formées lors de la préparation des (DP).

En comparant chaque teneur seule, on remarque que pour les (DP) la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction de la cérine en masse, est plus faible que celle des imprégnés. Ceci peut être due au fait que la quantité déposée sur les solides (DP) n'a pas été celle souhaitée.

II.10 Bilan des résultats

Les résultats de la BET ont montré qu'à des teneurs $x \leq 3,5\%$, et pour les deux méthodes de préparations, la surface spécifique des catalyseurs ne change pas par rapport à la cérine toute seule. Pour une valeur $x=7\%$, une chute dans la surface spécifique est observée ; une agglomération est observée vue la grande quantité d'argent ajoutée. L'échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ a montré le moins d'agglomération en comparant aux autres teneurs $x > 7\%$. Les pertes dans les surfaces spécifiques étaient plus importantes dans le cas des solides préparés par imprégnation que dans le cas des solides préparés par la méthode de dépôt-précipitation. Ceci était expliqué par le fait que l'argent ajouté par la méthode (DP) rentre dans la masse de la cérine par contre dans l'imprégnation il couvre la surface.

Les résultats de la DRX ont montré la formation de Ag^0 , en quantité plus importante dans le cas des imprégnés que dans le cas des solides (DP). Cette méthode a permis aussi de confirmer que les particules d'espèces actives formées durant la préparation par la méthode de dépôt-précipitation sont plus petites que celle préparées par la méthode d'imprégnation. Des raies caractéristiques de l'oxyde d'argent Ag_2O ont été observées pour les teneurs 12%, 15% et 20%(Imp) seulement. L'absence de ces raies dans les autres diffractogrammes a été expliquée par le fait que les espèces oxyde d'argent formées ont des tailles inférieures à la limite de détection de la DRX. Aucune raie de Ag_2O n'a été observée dans le cas des solides (DP) même à des fortes teneurs ($x > 12\%$).

La méthode de UV-Visible a permis de confirmer la présence de nanoparticules d'argent métallique dans les deux préparations. Ceci grâce à l'observation de la bande représentative de l'effet plasmonique. La valeur de la longueur d'onde est plus faible dans le cas des solides (DP) comparée à celle obtenue dans le cas des solides (Imp). Ceci confirme encore une fois que la taille des particules obtenues par la méthode de dépôt-précipitation est plus faible que celle obtenue après préparation par imprégnation.

La méthode RPE a permis de détecter la présence des espèces Ag^{2+} dans les solides (Imp) et leur absence dans le cas des solides (DP). Trois types d'espèces Ag^{2+} ont été observées dans le cas des solides (Imp) ; parmi lesquels, deux présentent une symétrie isotrope montrant que les

espèces Ag²⁺ paramagnétiques existent plutôt à la surface du solide vu la mobilité de l'électron célibataire, et une présentant une symétrie axiale avec un signal mieux résolu, l'espèce est probablement située dans la masse du solide. Le résultat intéressant obtenu par RPE, c'est l'observation du split isotopique entre les deux isotopes de l'argent ¹⁰⁷Ag²⁺ et ¹⁰⁹Ag²⁺. Ce split n'a pas été observé sur les deux autres signaux vu la largeur et la non résolution de ces signaux.

Deux résultats intéressants à noter : Dans la littérature, les espèces Ag²⁺ sont obtenues par irradiation par rayons γ , ceci n'était pas notre cas. Le deuxième résultat intéressant c'est l'observation du split isotopique pour les espèces Ag²⁺, une première dans le domaine de la RPE puisque le split a été seulement observé dans le cas de l'argent métallique.

Les résultats SPX ont montré que l'espèce d'argent qui prédomine à la surface des solides (DP) et (Imp) est l'état d'oxydation (+I). Ceci étant l'état d'oxydation le plus stable parmi les 3 états que l'argent peut avoir. La déconvolution des pics a permis de détecter la présence d'une très faible quantité de Ag²⁺ dans les solides (Imp), mais aussi, la présence d'une quantité d'argent métallique dans les deux solides, plus importantes dans le cas des solides (Imp) comparées à celle obtenue dans le cas des solides (DP).

La RTP a montré que les solides préparés par imprégnation se réduisent plus facilement donc à des températures plus faibles que les solides préparés par dépôt-précipitation. Ceci peut être expliqué par le pouvoir oxydo-réducteur élevé des solides (Imp) par rapport aux solides (DP). Ceci est expliqué par la présence des espèces Ag²⁺, Ag⁺ et Ag⁰ dans le cas des solides (Imp). Par contre dans le cas des solides (DP), deux états d'oxydation ont été détectés : Ag⁺ et Ag⁰. La présence simultanée de 3 états dans les solides (Imp) forment trois différents couples redox Ag²⁺/Ag⁺, Ag²⁺/Ag⁰ et Ag⁺/Ag⁰. Dans le cas des solides (DP) on a la présence d'un seul couple redox : le Ag⁺/Ag⁰.

**CHAPITRE III : ÉVALUATION DES
PERFORMANCES CATALYTIQUES DES
SOLIDES ARGENT/CÉRINE PRÉPARÉS PAR
IMPRÉGNATION ET PAR DÉPÔT-
PRÉCIPITATION**

Les catalyseurs préparés ont été testés dans 3 types de réactions d'oxydation différentes : Les polluants choisis sont le propène (C_3H_6), le monoxyde de carbone (CO) et le noir de carbone. Ce choix est expliqué par le fait que ces polluants sont présents dans la plupart des rejets automobiles et industriels. De plus, ils peuvent être à l'origine de problèmes sanitaires chez l'homme.

III.1 Test d'oxydation totale du propène

Pour ce premier essai, les performances des catalyseurs ont été évaluées par réaction d'oxydation totale d'un COV, le propène.

III.1.1.1 Description du montage

Le montage et la mise au point du test catalytique pour l'oxydation du propène ont été réalisés au cours de ce travail (Figure III.1). Le montage, entièrement en acier inoxydable (à l'exception du microréacteur en verre pyrex) comporte trois parties : Dans la première partie s'effectue le mélange COV + air. Les débits de gaz sont contrôlés et régulés à l'aide de débitmètres massiques digitaux (Qualiflow) pilotés par ordinateur.

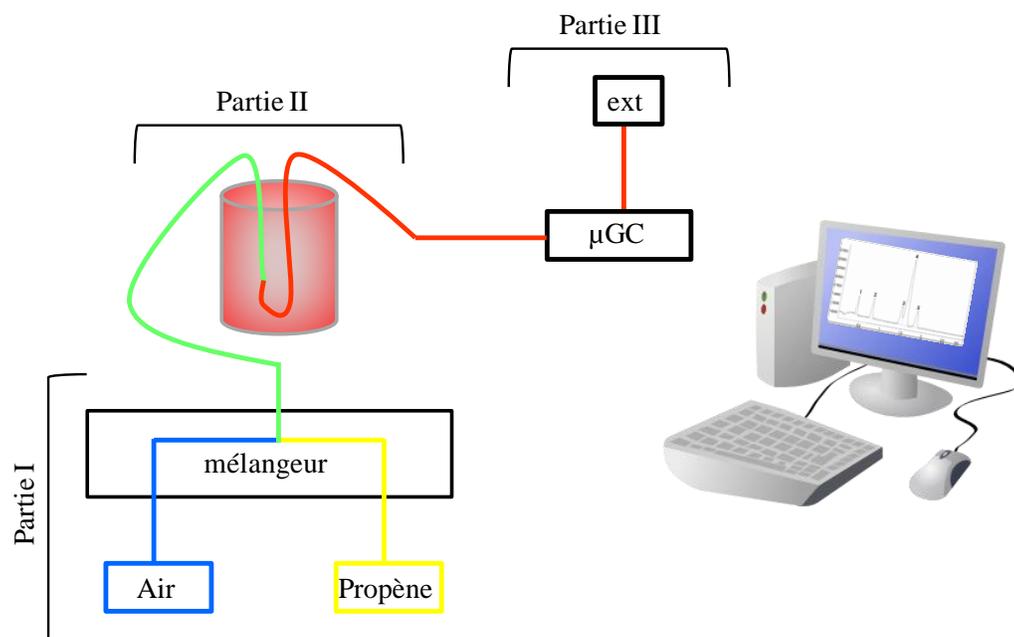


Figure III.1: Montage du test de propène

Dans la seconde partie du montage, la réaction catalytique a lieu. Préalablement, le catalyseur est activé, sous flux d'air, afin d'éliminer les impuretés et l'eau physisorbée. Le mélange (COV + air) est analysé qualitativement et quantitativement par une microGC Varian CP-4900. Le mélange est ensuite mis en contact avec le catalyseur, placé dans un réacteur en U et lui-même introduit dans un four tubulaire. La température du four peut être réglée. Les réactifs et les produits d'oxydation sont analysés directement grâce à la microGC localisée dans la troisième partie du montage. Un détecteur à conductibilité thermique (TCD) permet de les déceler.

La micro GC VARIAN CP-4900 est constituée de deux modules. Chacun d'eux peut être assimilé à une chromatographie fonctionnant séparément et sont constitués d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur.

Le premier module (tamis moléculaire) est équipé d'une colonne qui permet la séparation de CO, O₂ et N₂. Le second module (poraplotQ) permet de séparer le CO₂ et les hydrocarbures légers (jusqu'à 3 atomes de carbones).

III.1.1.2 Protocole expérimental

Le test consiste à mettre en contact le catalyseur avec un mélange réactionnel gazeux contenant le polluant (propène) et dilué dans l'air. Le mélange propène/air est injecté à 100mL/min dans des proportions définies 6000 ppm de propène.

Les produits de la réaction d'oxydation sont injectés dans la micro-GC. Chaque injection s'effectue en 100 ms grâce à un injecteur chauffé à 60°C pour le tamis et à 80°C pour la PPQ. L'analyse des gaz dure 150 s. Les analyses chromatographiques s'effectuent à température constante (60°C pour le module 1, 80°C pour le module 2).

III.1.1.3 Taux de conversion

L'oxydation du propène est suivie en fonction de la température de la réaction.

La réaction étudiée est la suivante:



Le taux de conversion du propène est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Eq: III-1} \quad \frac{\frac{(\% \text{CO} + \% \text{CO}_2)}{3}}{\frac{(\% \text{CO} + \% \text{CO}_2)}{3} + \% \text{C}_3\text{H}_6} \times 100$$

Les seuls produits de la réaction obtenus dans notre cas étant CO et CO₂ et H₂O, la sélectivité du catalyseur en CO₂ est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Eq: III-2} \quad \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO} + \% \text{CO}_2} \times 100$$

L'activité des catalyseurs est normalement comparée au moyen des taux de conversion obtenus à la même température ou alors par la température de "light-off" définie comme étant la température à laquelle il y a 50% de conversion de propène. De plus, les températures où la réaction catalytique commence et se termine seront prises en considération à titre de comparaison.

La vitesse volumique horaire est également connue sous le nom de vitesse spatiale, elle est définie comme étant le volume de charge par unité de volume de lit catalytique et par unité de temps (VVH) (Eq: III-3) (151).

$$\text{Eq: III-3} \quad \text{VVH} = \frac{\text{Débit volumique de charge (m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume du lit catalytique (m}^3)} = \frac{Q}{\underline{m/\rho}}$$

avec ρ = masse volumique apparente du lit catalytique, m = masse du lit catalytique (200 mg), Q = débit volumique du mélange réactionnel (100 mL.min⁻¹)

La VVH est généralement utilisée dans l'industrie pour décrire les conditions de fonctionnement des réacteurs catalytiques à lit fixe ou agité. Dans nos expériences, la VVH vaut environ 38217 h⁻¹.

III.1.1.4 Résultats

III.1.1.4.1 Taux de conversion des solides préparés par imprégnation

Les résultats des tests d'oxydation du propène pour les solides préparés par imprégnation (ainsi que pour le support seul CeO₂) sont présentés à la Figure III.2. Tous les solides sont entièrement sélectifs en CO₂ et H₂O quelle que soit la température de réaction.

Les catalyseurs ont été classés par comparaison du taux de conversion du propène obtenu à la température T_{50} . Il est aussi à mentionner que la température pour laquelle 100% de conversion est obtenue, est un critère important pour déterminer l'activité catalytique d'un solide et de pouvoir la comparer avec celle d'autre catalyseur, surtout dans le cas où les valeurs des T_{50} sont trop proches l'une de l'autre pour en tirer une conclusion claire.

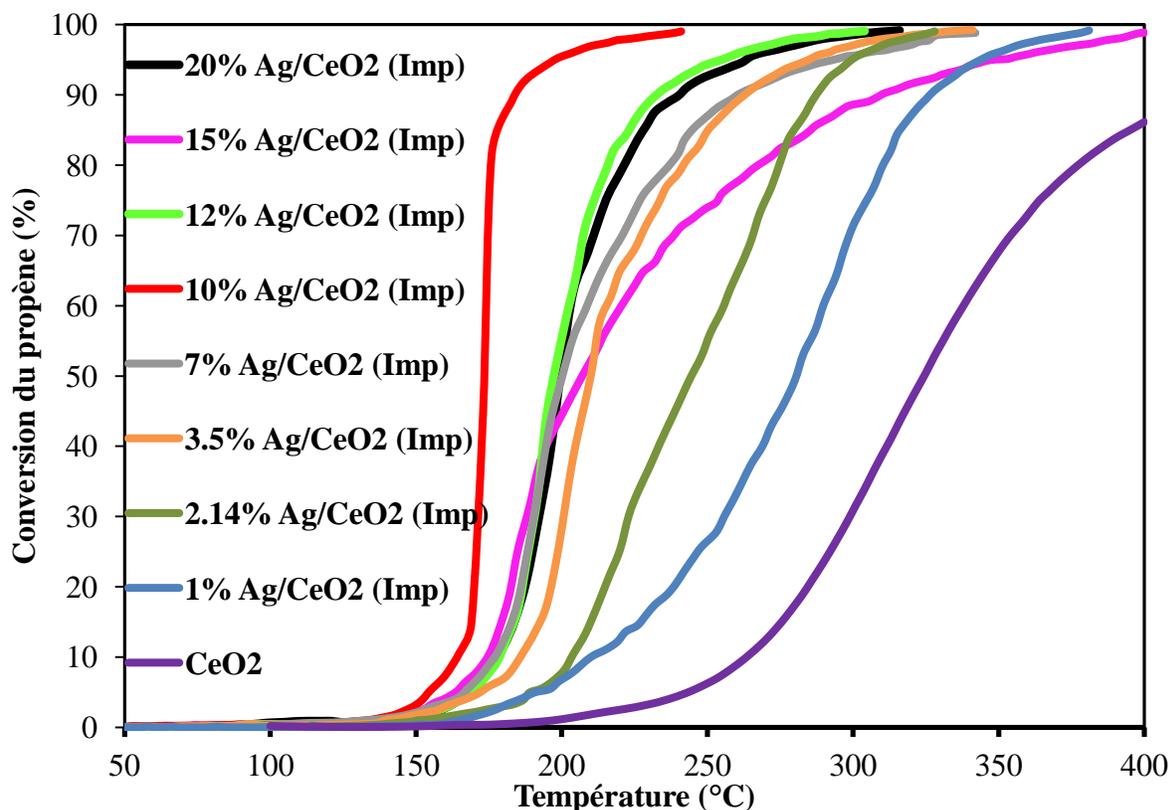


Figure III.2: Conversion du propène sur le support CeO_2 et sur la série des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp)

Il est observé que le propène en présence du support CeO_2 (courbe mauve), n'est pas totalement converti à $400^\circ C$ (85% de conversion pour cette température). Par contre, après ajout d'argent, la totalité du propène est convertie à des températures inférieures à $400^\circ C$. L'argent ajouté sur la cérine peut être ainsi considéré comme site actif dans la réaction d'oxydation du propène. Plusieurs études ont montré le même comportement après ajout de l'argent sur les supports (34), (44) et(43).

L'activité des catalyseurs croît avec l'augmentation de la teneur en argent jusqu'à 10% en masse (courbe rouge). Pour des teneurs supérieures à 10%, une diminution de l'activité catalytique a été signalée. Cette diminution peut être due à une agglomération importante de Ag sur la surface de CeO₂ (53). D'autres études (26) et (28) ont aussi montré une baisse de l'activité catalytique pour les catalyseurs à fortes teneurs en argent. Plusieurs auteurs (16), (26), (27) et (28) ont insisté sur la bonne dispersion des espèces actives sur la surface du solide, ceci étant la clé d'une bonne activité catalytique. Cette dispersion est dans notre cas, probablement perdue à haute teneur. En outre, des particules trop larges ne peuvent pas garder une interaction avec la cérine. (74) et (72).

III.1.1.4.2 Taux de conversion des solides préparés par dépôt-précipitation

Les résultats obtenus pour les solides (DP) sont présentés sur la Figure III.3. Par cette méthode de préparation, les solides ne sont pas tous entièrement sélectifs en CO₂ et H₂O. En effet, les chromatogrammes ont montré une faible production de CO (monoxyde de carbone) en particulier pour les faibles teneurs en argent ($1 < x < 3,5$) et pour des températures où le taux de conversion est inférieur à 10% ($180^{\circ}\text{C} < T < 250^{\circ}\text{C}$). Pour les fortes teneurs ($x > 3,5$), la sélectivité est totale en CO₂ et H₂O.

De plus, les catalyseurs à faibles teneurs en argent (courbe bleu et orange) ont montré à hautes températures, une activité catalytique moins importante que la cérine toute seule (courbe mauve). Tous les catalyseurs ont montré une conversion de propène inférieure à 100% à $T = 400^{\circ}\text{C}$ sauf pour ceux ayant $x = 7$ et 15. Les 100% de conversion pour ces deux catalyseurs ont été atteints à 335°C et 397°C respectivement. Des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour expliquer la différence obtenue dans le cas de ces deux catalyseurs, en les comparant avec les autres de la série (DP).

Les résultats mettent en évidence qu'une conversion maximale est obtenue à la température la plus basse pour une teneur en argent de 7% massique. Pour des teneurs supérieures l'activité catalytique décroît. La diminution dans l'activité catalytique peut provenir d'une agrégation ou agglomération des sites actifs à hautes teneurs (53). Ceci est dû à un manque de dispersion (16), (26), (27) et (28).

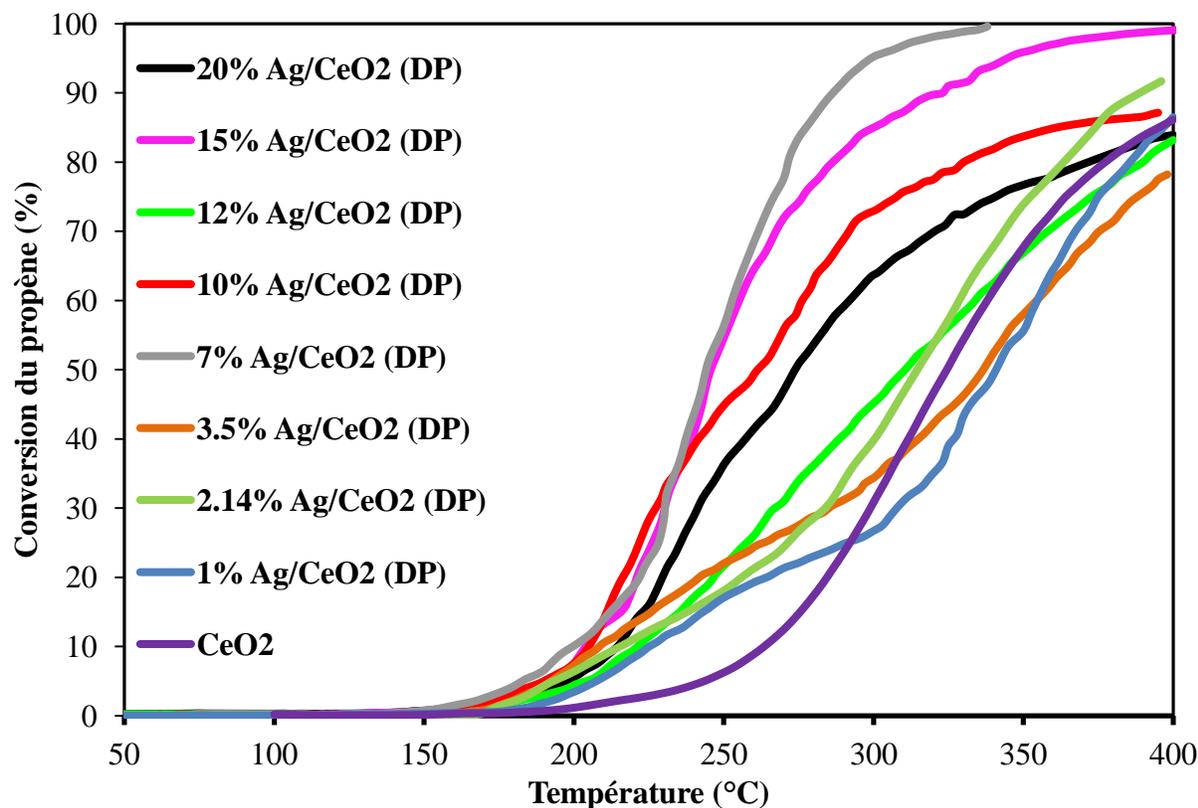


Figure III.3: Conversion du propène sur le support CeO_2 et sur la série des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(DP)$

En comparant les courbes des solides imprégnés (Figure III.2) avec les courbes des solides DP (Figure III.3), on remarque clairement que les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation sont plus performants dans la réaction d'oxydation du propène que ceux préparés par la méthode DP.

III.1.1.5 Comparaison des deux méthodes de préparation

Hu et Al (82) ont décrit en 1998 un mécanisme de la réaction d'oxydation totale du propène. Ce mécanisme débute par l'activation de la liaison allylique C—H. L'hydrogène sera ainsi arraché par l'oxygène adsorbé. Ceci engendre la formation l'hydroperoxyl à la surface du solide [HOO], ou d'un groupement hydroxyle [HO]. En parallèle, des espèces allyliques C_3H_5 seront formées et chimisorbées sur la surface du catalyseur. Le groupement [HOO] est facilement transformé en [HO]. Le caractère anionique de C_3H_5 et la tendance de stabilité en

formant des liaisons π facilitent la combustion de cette espèce en CO₂ et H₂O en présence d'oxygène. Les hydroxyles [HO] formés réagissent entre eux pour former la vapeur d'eau et un oxygène adsorbé à la surface du catalyseur. Ainsi un cycle est formé.

D'après la littérature, les espèces d'argent favorisent l'adsorption des espèces d'oxygène sur la surface et l'oxydation des polluants se fait plus facilement. Le rôle du support est crucial dans l'apport en oxygène qu'il peut procurer durant la réaction. La cérine est connue comme étant un réservoir d'oxygène, ceci favorise la circulation de l'oxygène entre les espèces d'argent, le support et le polluant. La réaction d'oxydation peut se faire sur deux niveaux : soit à l'aide de l'atome (ou la molécule) d'oxygène se liant à l'argent (liaison Ag—O) soit au niveau de l'interface Ce —O—Ag pointant encore une fois sur l'importance du support et de l'interaction entre le support et l'argent.

L'activité catalytique des échantillons préparés par imprégnation et par dépôt-précipitation est comparée dans le Tableau III-1. Pour une teneur d'argent et un taux de conversion donnés, les échantillons Imp ont des températures de conversion plus faibles que celles des DP.

La méthode de dépôt-précipitation assure une bonne dispersion des particules d'argent ajoutées sur le support. Une bonne dispersion engendre une bonne interaction, nécessaire pour une activité catalytique plus élevée. Les résultats obtenus dans notre cas ne suivent pas cette logique.

Le mécanisme d'oxydation du propène peut être basé sur les espèces oxygénées adsorbées à la surface du catalyseur. Les particules formées dans les (Imp) sont plus grosses que dans le cas des DP. Kundakovic et al (52) ont eu des résultats similaires et ont attribué l'activité catalytique aux plus grands nombres d'espèces actives formées sur la surface des grosses particules d'argent.

Tableau III-1: Température de 50% de conversion du propène pour le CeO₂ et pour les catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP)

	T₅₀ du propène (°C)	
	(DP)	(Imp)
CeO₂	325	
1% Ag	341	280
2,14% Ag	317	244
3,5% Ag	337	210
7% Ag	244	200
10% Ag	262	173
12% Ag	312	195
15% Ag	246	209
20% Ag	275	200

III.2 Test d'oxydation totale du monoxyde de carbone

Dans le même principe du montage du test de propène, 1000 ppm de CO ont été mélangés à 20% d'oxygène dans l'hélium. Le même pourcentage d'oxygène dans l'air a été conservé pour garder des conditions expérimentales proches à celle du test de propène.

Le CO est converti en CO₂ suivant la réaction :



III.2.1 Taux de conversion des solides préparés par imprégnation

Les courbes de conversion du CO en fonction des catalyseurs sont présentées à la Figure III.4. On remarque que l'ajout de l'argent sur la cérine améliore l'activité catalytique du support. Le CeO₂ arrive à convertir seulement 92% du CO à 400°C.

Comme dans le cas de conversion du propène, l'activité catalytique augmente avec la teneur en argent pour arriver à un maximum pour l'échantillon 10% Ag/CeO₂ Imp (courbe rouge). Pour des teneurs supérieures, l'activité catalytique diminue.

Le solide 10%Ag/CeO₂(Imp) a montré une activité catalytique à température ambiante (10% de conversion de CO à T = 20°C).

La diminution dans l'activité catalytique, pour les teneurs supérieures, peut provenir d'une agglomération ou agglomération des sites actifs à ces teneurs (53).

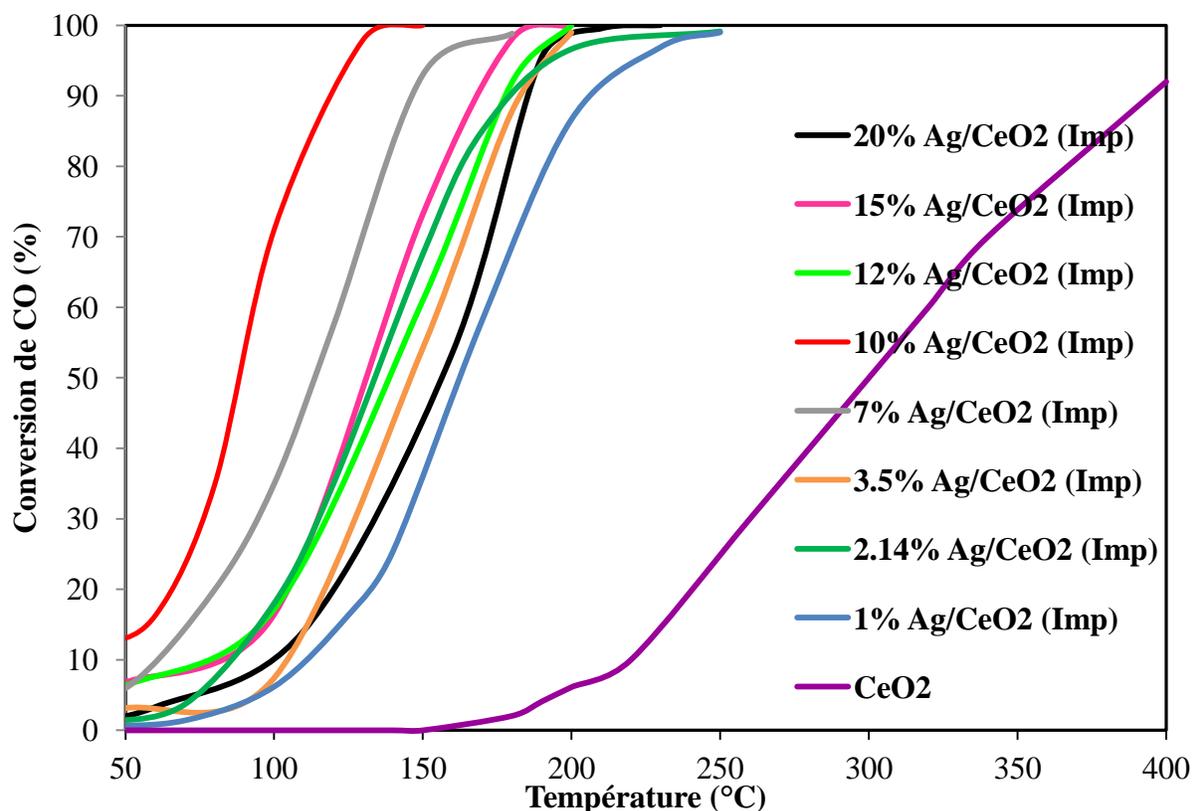


Figure III.4: Conversion du CO sur le support CeO_2 et sur la série des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2(Imp)$

III.2.2 Taux de conversion des solides préparés par dépôt-précipitation

La Figure III.5 montre que l'ajout de l'argent sur la cériine par la méthode de dépôt – précipitation améliore nettement son activité catalytique.

Bien que possédant une T_{50} légèrement supérieure, l'échantillon à 7% massique d'argent est considéré comme étant plus efficace que l'échantillon à 15% massique d'argent. En effet, il a une température de T_{100} inférieure et pour des performances assez proches, son coût de fabrication est plus faible que pour le 15% massique. À faire le choix entre les deux, le catalyseur 7% $Ag/CeO_2(DP)$ sera alors favorisé devant le 15% $Ag/CeO_2(DP)$ vu qu'il sera moins cher à fabriquer.

La diminution dans l'activité catalytique pour des teneurs supérieures peut provenir d'une agrégation ou agglomération des sites actifs à ces teneurs (53).

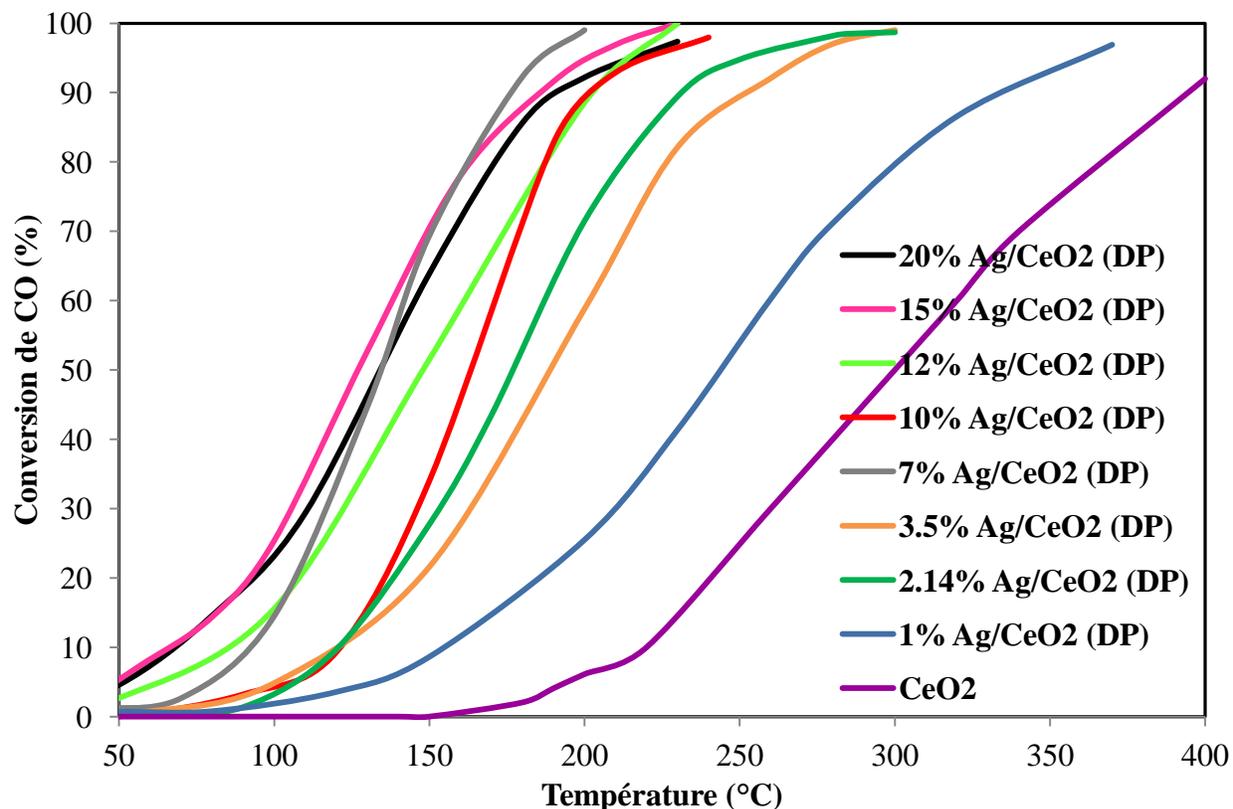


Figure III.5: Conversion du CO sur le support CeO_2 et sur la série des catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ préparés par dépôt-précipitation.

III.2.3 Comparaison des deux méthodes de préparation

Le Tableau III-2 récapitule les résultats et met en évidence la différence d'activité catalytique des échantillons suivant leur mode de préparation. Il est bien clair que pour une teneur et un taux de conversion donnés, les catalyseurs préparés par imprégnation sont plus efficaces que ceux préparés par dépôt-précipitation dans la réaction de combustion du monoxyde de carbone.

Tableau III-2: Température de 50% de conversion du CO pour le CeO_2 et pour les catalyseurs $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP)

	T₅₀ du CO (°C)	
	(DP)	(Imp)
CeO₂	300	
1% Ag	250	165
2,14% Ag	180	138
3,5% Ag	190	145
7% Ag	138	115
10% Ag	161	90
12% Ag	150	140
15% Ag	130	130
20% Ag	138	158

Le même mécanisme réactionnel se basant essentiellement sur le cycle d'oxygène dans la réaction sera valable pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Les solides imprégnés se sont montrés plus performants que les solides DP si on compare chaque teneur seule sauf pour le 15% ou elles sont égales et pour 20% ou elle est supérieure.

L'activité catalytique des solides (DP) augmente avec la teneur jusqu'à $x = 7$, la température de 50% de conversion diminue jusqu'à $T = 138^\circ C$. Par contre pour les fortes teneurs en argent où $x > 10$, les températures de 50% de conversion augmentent, la performance catalytique ainsi diminue sauf dans le cas du catalyseur 15% Ag/CeO₂.

Pour les solides imprégnés, l'activité catalytique augmente avec la teneur jusqu'à $x = 10$, puis diminue pour les fortes teneurs.

L'agrégation peut être la raison de la baisse d'activité catalytique, mais des caractérisations s'avèrent nécessaires pour comprendre le comportement des catalyseurs.

Des études ont été faites par Ye et al en 2011 (28) sur des catalyseurs à base d'argent déposé sur une poudre nanométrique de MnO₂. Le catalyseur le plus efficace était le 5% Ag Imp. La température de 50% de conversion était vers 40°C et les 100% de conversion ont été atteints

à des températures inférieures à 150°C. Les auteurs ont attribué cette activité à la forte dispersion des espèces d'argent et la forte interaction avec le MnO₂ considéré un grand réservoir d'oxygène. Des valeurs assez proches ont été observées dans les travaux d'Ozacar en 2013 (70).

La littérature (46) et (83) a décrit le mécanisme d'oxydation du CO sur les différents oxydes de métal (Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO_x, CeO₂ et CuO). L'oxydation suit le mécanisme proposé par Mars-Van Krevelen. L'oxygène utilisé pour l'oxydation provient essentiellement de la matrice du solide et il est récupéré du flux de gaz ambiant. Quand la molécule de CO s'adsorbe sur la surface du solide, la liaison C=O est activée par le transfert d'électron de l'orbitale "d" de l'argent à celle 2π* du CO. L'espèce d'oxygène actif adsorbée auparavant sur l'argent est alors consommée. Le support (CeO₂ ou autre oxyde) joue le rôle d'un transporteur et donneur d'oxygène. La forte interaction entre le support et les espèces d'argent augmente la réactivité. C'est pour cela une forte dispersion sur le support est nécessaire. Ceci n'est peut être pas notre cas pour les fortes teneurs préparées.

Ces travaux ont également montré que la réduction des espèces d'argent n'est pas dans l'intérêt de l'activité catalytique. Un prétraitement sous oxygène augmente l'activité catalytique. D'une part, on aura plus d'espèces O₂ adsorbées et d'autre part, les espèces d'oxyde d'argent sont présentes et plus actives au niveau oxydo-réducteur. Il faut aussi noter qu'une atmosphère réductrice peut réduire le support. Le rôle de transport d'oxygène est alors interrompu. L'excès d'oxygène assure définitivement la re-oxydation du catalyseur.

Biabani Ravandi et al (46) ont obtenu une meilleure activité sur le solide 20% Ag/Fe₂O₃. Une oxydation totale a été observée à une température proche de 250°C.

2% en argent ont été déposés par dépôt-précipitation sur un support TiO₂ et testé en oxydation de CO (36). La conversion totale a été observée à 350°C. Dans notre cas, le 2%Ag/CeO₂(DP) a montré 100% de conversion à 280°C et pour la même teneur en imprégnation T_{100%} = 240°C.

Ceci confirme encore une fois que la cérine est parmi les meilleurs supports.

Dans notre cas on atteint les 100% de conversion à des températures inférieures à 120°C pour le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp). Ceci montre que la cérine joue un rôle essentiel dans l'activité du catalyseur.

III.3 Test d'oxydation totale du noir de carbone

La suie est un matériau carboné se formant lors de la combustion incomplète (c'est-à-dire en défaut d'oxygène) d'un carburant. Les particules de suie s'agglomèrent dans la ligne d'échappement, pour former des agrégats. Puis, lors du refroidissement des gaz d'échappement, les hydrocarbures et les sulfates contenus dans ces gaz s'adsorbent sur les agrégats de suie. Les particules Diesel se composent alors d'un matériau carboné (la suie), sur lequel sont adsorbées des espèces organiques (SOF « Soluble Organic Fraction » / Fraction Organique Soluble) et inorganiques. La fraction inorganique est composée majoritairement de sulfates tandis que la fraction organique, soluble, est constituée de carburant imbrûlé et de lubrifiant. Pour mener des études cohérentes, il est nécessaire d'avoir un matériau de composition constante. L'une des difficultés de travailler sur les suies réelles est due aux différences de propriétés texturales et de composition chimique. Les suies sont des matériaux complexes dont la formation dépend de nombreux paramètres : les conditions de température et de pression, le type de fuel brûlé, la concentration en oxygène, la source d'émission etc....(152). Même si une grande rigueur est apportée lors de la collecte des suies, aucune garantie d'obtenir des suies identiques (par leur texture et leur composition) n'est assurée. C'est pourquoi, la plupart des équipes de recherche travaillant sur la combustion des particules issues de moteurs Diesel utilisent une suie modèle dont la composition est proche de celle d'une suie réelle.

Dans cette partie, nous allons étudier l'oxydation du noir de carbone en absence et en présence de CeO₂, et des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) et (DP).

III.3.1 Choix du noir de carbone

Des études précédentes (153), (154) et (155) ont mis en évidence que le noir de carbone Degussa N330 a une structure carbonée voisine de celle de la suie réelle.

Les analyses élémentaires du noir de carbone N330 et de diverses suies Diesel sont présentées dans le Tableau III-3

Tableau III-3: Composition massique en C, H, O, N et S des suies Diesel et Modèle (%)

	Composition (wt%)	C	H	O	N	S	cendres
Suie Diesel	Selon Goldenberg	74	1,5	20	<1	3	0,5
	Selon Stanmore	83,5	1,04	10,5	0,24	1,13	3,6
Suie Modèle	N330	97,2	0,7	1,2	0,2	0,5	0,2

Les cendres sont généralement formés par des composés inorganiques provenant des huiles et du carburant. Il est intéressant de noter que la suie N330 contient plus de carbone, moins d'oxygène et d'hydrogène que les suies Diesel. Ce qui peut s'expliquer par l'absence, dans la suie modèle, de particules organiques solubles (37) (ces particules sont présentes dans la suie « diesel »). De plus, la suie modèle comporte peu d'hydrocarbures et de résidus minéraux. Cette analyse laisse penser que la combustion de la N330 est plus difficile que celle des suies réelles tant donné que les résidus minéraux et les HAP, présents dès les premiers instants de la combustion et qui jouent un rôle prépondérant dans la formation des suies, facilitent la combustion (156).

III.3.2 Tests d'oxydation du noir de carbone (NC)

Pour évaluer les réactivités des catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'oxydation du noir de carbone en présence d'air, les techniques d'analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG) sont utilisées.

Pour cette analyse, 2 mg de noir de carbone sont mélangés par un broyage manuel à 98 mg de catalyseur et sont placés dans un creuset en alumine. Le temps de broyage a été choisi afin d'aboutir à un contact intime entre le catalyseur et le noir de carbone et sera décrit ultérieurement. L'échantillon est alors chauffé, sous un flux d'air de $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, entre la température ambiante et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La rampe de montée en température est de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les

variations de masses et de flux pour un catalyseur X sont enregistrées et présentées dans la Figure III.6.

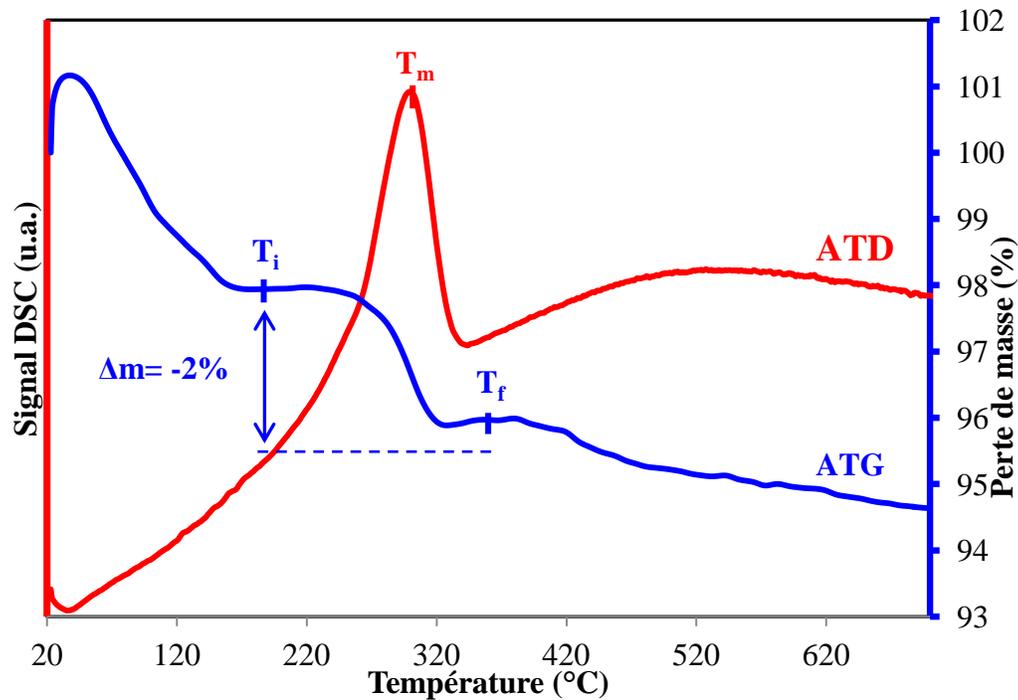


Figure III.6: Courbes ATD-ATG obtenues pour la combustion sous air pour un mélange 2%NC + 98% catalyseur X.

D'après ces courbes, trois températures sont mises en évidence :

- La température de début de combustion, T_i , correspondant au début de la perte de masse relevée sur la courbe TG
- La température pour laquelle la vitesse d'oxydation du noir de carbone est maximale, T_m , correspondant au maximum de la courbe DSC.
- La température de fin de combustion, T_f , correspondant à la fin de la perte de masse associée à la consommation de la totalité du noir de carbone.

Enfin, la courbe ATG obtenue présente une perte de masse de 2% ce qui correspond à la combustion de la totalité du noir de carbone.

Les pertes de masse avant la température T_i sont attribuées généralement à la perte de l'eau physisorbée à la surface du catalyseur.

III.3.3 Oxydation non catalytique du noir de carbone

Une analyse ATD-ATG du mélange « 98% SiC + 2% NC » permet de connaître la gamme de température dans laquelle le noir de carbone brûle sans l'intervention d'un catalyseur. Le SiC est utilisé pour étudier l'oxydation non catalytique car il ne présente aucun effet catalytique dans la gamme de température utilisée. La combustion sous air de la suie modèle débute vers les 506°C et s'étend sur environ 130°C (T_f-T_i). On observe que la combustion de la suie modèle se fait en deux étapes à T_m= 612°C et 617°C. De plus, la perte de masse est de 2% à 630°C. Aucune variation de masse n'est observée entre 630°C et 1000°C, indiquant que l'oxydation du noir de carbone est totale à 630°C. Aucune perte de masse autre que celle du NC n'a été observée. Ceci confirme l'absence des HAP qui brûlent (selon le nombre de cycles) à partir de 200°C (152).

III.3.4 Oxydation catalytique du noir de carbone

Le contact entre le catalyseur et les particules de noir de carbone joue un rôle important dans l'activité catalytique. Deux types de contact distincts ont été répertoriés: l'un appelé « non intime » (« loose contact ») et l'autre contact « intime » (« tight contact »). Le « loose contact » est le contact solide-solide se rapprochant le plus de la réalité. Ce contact tient compte des phénomènes aérodynamiques générés par le flux de gaz contenant des particules de suie et la surface du catalyseur. Le contact « intime » est couramment étudié puisque les résultats obtenus sont reproductibles et comparables, ce qui n'est pas le cas pour le contact non intime (3).

Une étude RPE a été effectuée afin de préciser le temps de broyage manuel nécessaire pour atteindre le contact intime entre le catalyseur et le noir de carbone. Les spectres RPE (enregistrés à 20°C) en fonction du temps de broyage, pour un mélange (98% catalyseur x%Ag/CeO₂(Imp) +2% NC) sont présentés dans la Figure III.7.

Ces spectres montrent le signal isotrope S avec $g_{\text{iso}} \approx 2,000$ et $64 \text{ G} < \Delta H_{\text{ss}} < 79 \text{ G}$. Ce signal a été attribué par la littérature (157) et (158) aux électrons célibataires de la structure de noir de carbone ou bien à des radicaux libres stables avec des espèces paramagnétiques intrinsèques de noir de carbone.

Il est bien connu dans la littérature (157) et (158) que le contact entre le catalyseur et le noir de carbone est de plus en plus intime si le signal S est de plus en plus étroit.

Dans notre cas, il a été clair que le contact intime était atteint après 15 min de broyage manuel, la valeur de ΔH_{ss} était la plus faible. Après 15 min cette valeur se stabilise aux alentours de 66 G.

C'est pour cela, 15 minutes de broyage manuel ont été adoptées pour l'étude des catalyseurs dans la réaction d'oxydation totale du noir de carbone.

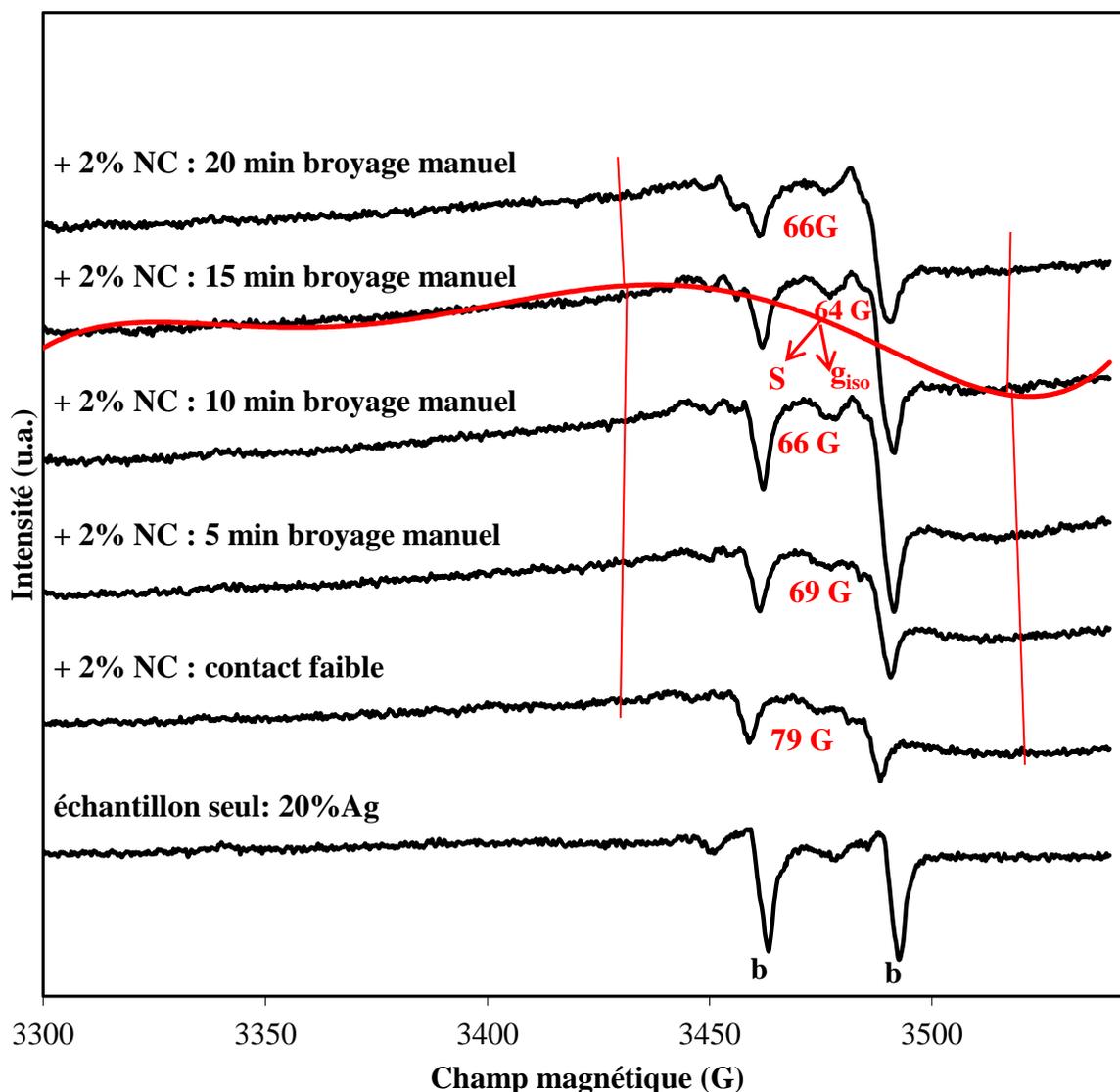


Figure III.7: Spectres RPE enregistrés à 20°C en fonction du temps de broyage manuel

Il est à noter aussi, que le noir de carbone réagit avec les espèces Ag^{2+} . La Figure III.8 montre un échantillon avant et après son broyage avec le noir de carbone. D'un coté, le signal « c » devient moins intense et ceci peut être expliquer par le fait que le noir de carbone a réduit les espèces Ag^{2+} en Ag^+ ou Ag^0 selon les équations suivantes :

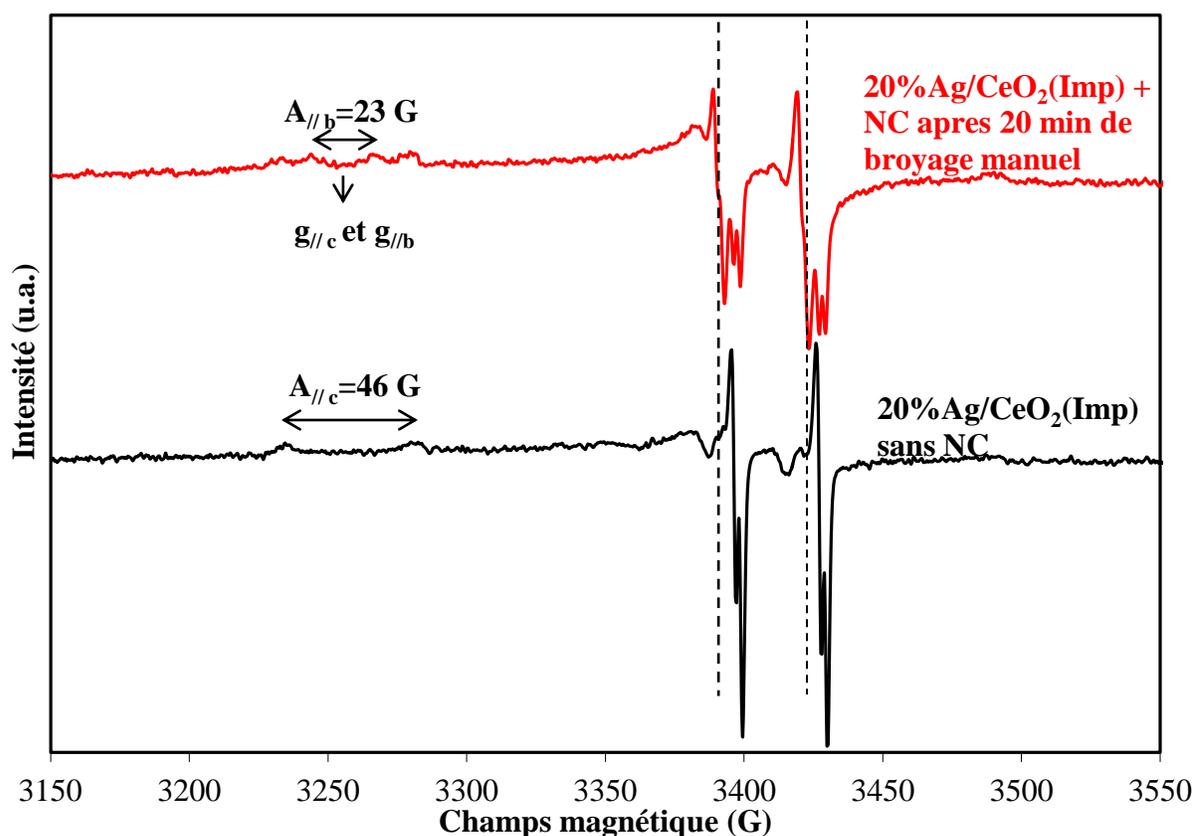
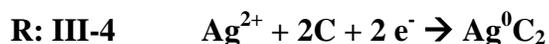
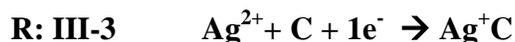


Figure III.8: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ d'un échantillon avant et après broyage avec le noir de carbone

D'un autre coté, le signal « b » qui n'était pas présent avant le broyage avec le noir de carbone apparaît (Figure III.8). la réduction des espèces Ag^{2+} par le noir de carbone qui formaient des clusters a permis aux espèces Ag^{2+} formant le site « b » d'être mieux dispersées et d'apparaître par la suite dans le spectre RPE. Le signal « b » formé présente une symétrie axiale avec une valeur de $g_{//}$ identique a celle du signal « c ». Par contre la séparation $A_{//}$ est différente.

Effectivement $A_{//b} = 23G$ pour $46 G$ pour $A_{//c}$. la faible valeur de $A_{//b}$ permet de proposer que les sites formant le signal ont une symétrie octaédrique et se trouvent plutôt à la surface du solide.

La forme axiale du signal « b » n'a pas été observée sans broyage avec le noir de carbone. Ceci parce que ce signal était assez large et les composantes parallèles sont plus difficiles à discerner dans ce cas. La réduction de quelques espèces Ag^{2+} ont rendu les espèces restantes plus fines et plus dispersées et a révélé la vraie forme du signal « b ».

Le mélange NC+catalyseur a donc été préparé par un broyage manuel dans un mortier pendant 15 min de 2% m de NC avec 98% m de catalyseur. Une étude précédente au laboratoire de catalyse (37) a montré, par RPE, que 15 minutes de broyage manuel était suffisantes pour atteindre le contact intime entre le catalyseur et les particules de noir de carbone.

La Figure III.9 rassemble les températures T_i , T_m et T_f des mélanges NC + catalyseurs (DP) et (Imp) à différentes teneurs d'argent. Ces températures ont été obtenues par analyses ATD-ATG des mélanges correspondants.

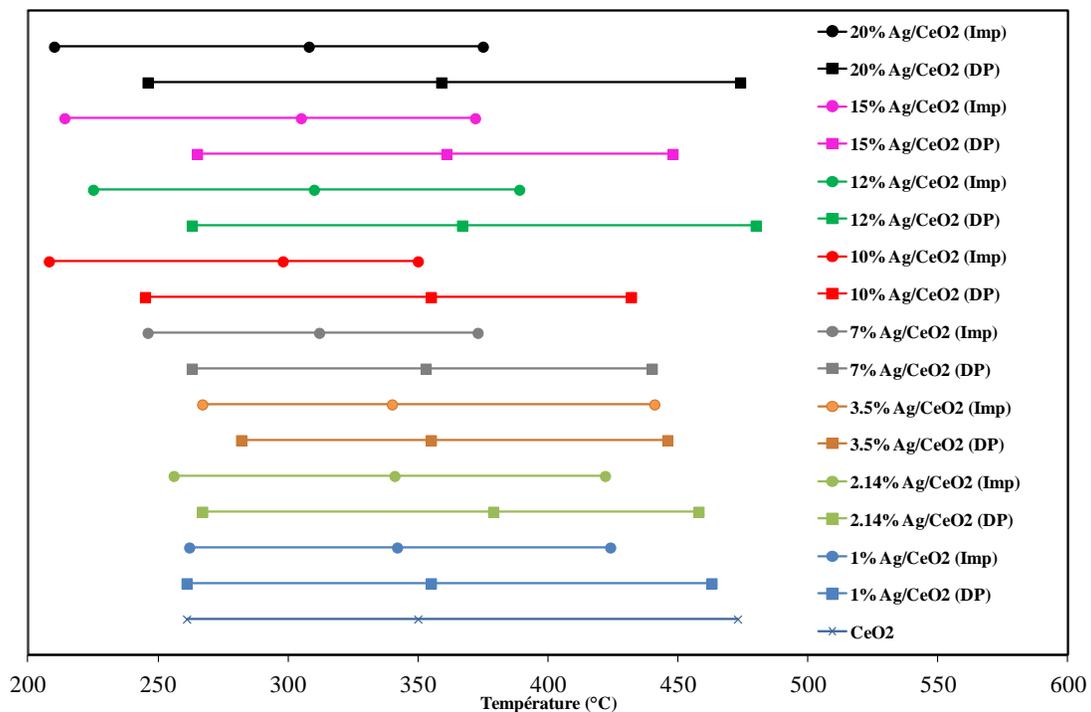


Figure III.9: T_i , T_m et T_f obtenues pour la combustion sous air pour les mélanges 2%NC+98% $x\%Ag/CeO_2$ (Imp) et (DP)

Afin de comparer les catalyseurs, il faut prendre en considération la température du maximum de combustion (T_m) et la différence entre la température finale et initiale de combustion ($\Delta T = T_f - T_i$) pour voir la plage de température pour laquelle la combustion a lieu.

Pour chaque teneur, l'échantillon préparé par imprégnation est plus actif que celui préparé par dépôt-précipitation. Ceci pour deux causes principales :

- La combustion des échantillons (Imp) s'étale sur une plage en général plus petite que celle des (DP).
- La T_m des échantillons (Imp) est plus faible que celle des (DP)

Si l'on s'intéresse aux échantillons imprégnés, on remarque que l'activité des catalyseurs est plus élevée lorsque le pourcentage d'argent augmente jusqu'à atteindre une valeur d'activité maximale pour l'échantillon contenant 10% d'argent (trait rouge+point rouge). Pour des teneurs plus élevées, l'activité catalytique des solides préparés par imprégnation décroît. Cette diminution de l'activité est décelée principalement par travers l'augmentation de la valeur de T_m .

La réaction de combustion du noir de carbone dépend essentiellement de la dispersion de l'argent sur la cérine et de l'interaction créer entre les deux. Comme on l'a déjà expliqué dans le chapitre I, les deux espèces d'argent (métallique et oxyde d'argent) participent dans la réaction de combustion. Dans notre cas la présence de plusieurs couples redox favorise la réaction de combustion.

Des catalyseurs à base d'argent sur cérine (20% en masse) préparés par Schimuzu et Al (45) ont montré une combustion complète de NC à 206°C, avec Corro et Al (71) 3% Ag/SiO₂ a montré une combustion totale à des températures un peu inférieures à 300°C. Une étude sur un échantillon 10% Ag/CeO₂(Imp) a donné des valeurs très proches des nôtres (159).

En comparant les solides préparés par dépôt-précipitation, on observe que leur activité est assez proche. Une diminution de l'activité des catalyseurs à haute teneurs ($x > 7$) est remarqué si l'on se réfère à la largeur de la plage de température de combustion (ΔT). Plusieurs études (26) et (28) ont aussi montré une dégradation de l'activité catalytique pour les hautes teneurs en argent, attribuant ceci à une baisse dans la dispersion, une hausse d'agglomération et une perte dans le nombre de sites actifs vulnérables et susceptibles à l'adsorption des espèces oxygénées et des

polluants. Au delà de 7% en masse d'argent, le ΔT augmente. On peut donc conclure que le catalyseur 7%Ag/CeO₂(DP) est le plus actif pour cette classe d'échantillons.

Des études (74) par des pulsations de ¹⁸O₂ ont été appliquées sur les solides à base de cérine. Deux mécanismes étaient possibles :

- Le premier implique des ions super oxydes (O₂⁻) adsorbées à la surface
- Le deuxième se base sur l'implication de l'oxygène de masse du catalyseur

Le mécanisme proposé pour les solides à base de cérine implique des espèces oxygénées adsorbées à la surface du catalyseur. Les grosses particules ont montré une grande capacité d'adsorption d'oxygène.

Certains auteurs (40), (52) et (160) attribuent l'activité catalytique dans certaines réactions d'oxydation aux espèces oxygène adsorbées sur les sites d'argent à la surface. Les espèces d'oxygène peuvent être physisorbées ou chimisorbées.

III.4 Étude des catalyseurs x%Ag/CeO₂(Imp) après test propène par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Le Tableau III-4 résume les valeurs des intensités des signaux « a », « b » et « c » des différents catalyseurs préparés par imprégnation, avant et après test de l'oxydation du propène.

Les intensités des signaux « a » et « c » diminuent après la réaction d'oxydation du propène. La diminution est expliquée par la réduction des espèces Ag²⁺ formant les sites « a » et « c » en Ag⁺ ou, peu probablement, en Ag⁰.

Le signal « b » qui était absent pour l'échantillon 7%(Imp) et relativement faible pour les échantillons 12 et 15% a augmenté après la réaction d'oxydation. L'augmentation de l'intensité du signal « b » après test peut être expliquée par le fait que les espèces Ag²⁺ responsables du signal « b » étaient, avant le test d'oxydation des grosses particules non détectables ou faiblement détectables par la RPE à cause des fortes interactions dipolaires entre ces espèces. Après le test, les grosses particules deviennent plus fines et plus dispersées grâce à la réduction par le propène. Ces particules deviennent alors détectables par RPE.

Dans le cas du catalyseur 20%Ag/CeO₂(Imp), où le signal « b » existait déjà avec une intensité non négligeable, une diminution dans l'intensité de ce signal a été observée.

Ces résultats ont confirmé que les espèces formant les sites « a », « b » et « c » sont toutes impliquées dans la réaction d'oxydation du propène. La diminution des intensités a été remarquée le plus sur le signal « c » et ceci montre que les espèces formant ces sites sont les plus réactives, avec le pouvoir oxydo-réducteur le plus élevé. Suivies par les espèces « a » qui, elles aussi, ont montré une diminution et enfin les espèces « b » puisque ces signaux se sont montrés les plus résistants dans tous les types de traitement (sous vide, sous propène etc.).

Tableau III-4: Intensités des signaux « a », « b » et « c » avant et après test de propène des échantillons x%Ag/CeO₂(Imp)

	Intensité x 10 ³ (u.a.) avant test					Intensité x 10 ³ (u.a.) après test				
	a	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂	a	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂
1% Ag	0,5	1	1	x	x	0,5	0,5 et 1	x	x	x
2,14% Ag	1	3	3	x	x	0	3	1	x	x
3,5% Ag	1	6	6	x	x	2	2 et 2,5	0,5 et x	x	x
7% Ag	4	x	x	25	14 et 17,5	0,5	7 et 8	x	6 et 7	5 et 6
10% Ag	4	7	8	6	8	3 et 4	6 et 9	3 et 5	6 et 7	4 et 6
12% Ag	3	2	1	32 et 35	17 et 21	0,5	4 et 6	4	6 et 7	5 et 6
15% Ag	5	2	1	35 et 37,5	20 et 25	4	5 et 9	3 et 4	18 et 20	12 et 16
20% Ag	7	5	5	70 et 72	45 et 50	2	2 et 3	x	23 et 24	12 et 16

III.5 Evaluation des performances catalytiques des différents solides 10%Ag(Imp)

III.5.1 Influence du support

L'évaluation des performances catalytiques de ces solides est présentée dans la Figure III.10. Effectivement, l'ordre de l'activité catalytique dépend de la présence ou pas d'espèces Ag²⁺ et surtout de la qualité de leur dispersion sur la surface du solide.

Le solide 10%Ag/CeO₂(Imp) a converti la totalité du propène à des températures inférieures à 200°C, T50% = 173°C. Le solide préparé sur le TiO₂, a converti 50% du propène à

T = 246°C et 97% de la totalité à 400°C. Le solide 10%Ag/ZrO₂ a converti 50% du propène à T = 210°C mais seulement 95% à 400°C. Le solide Ag/Al₂O₃ a converti 50% à T = 246°C et 91% à 400°C.

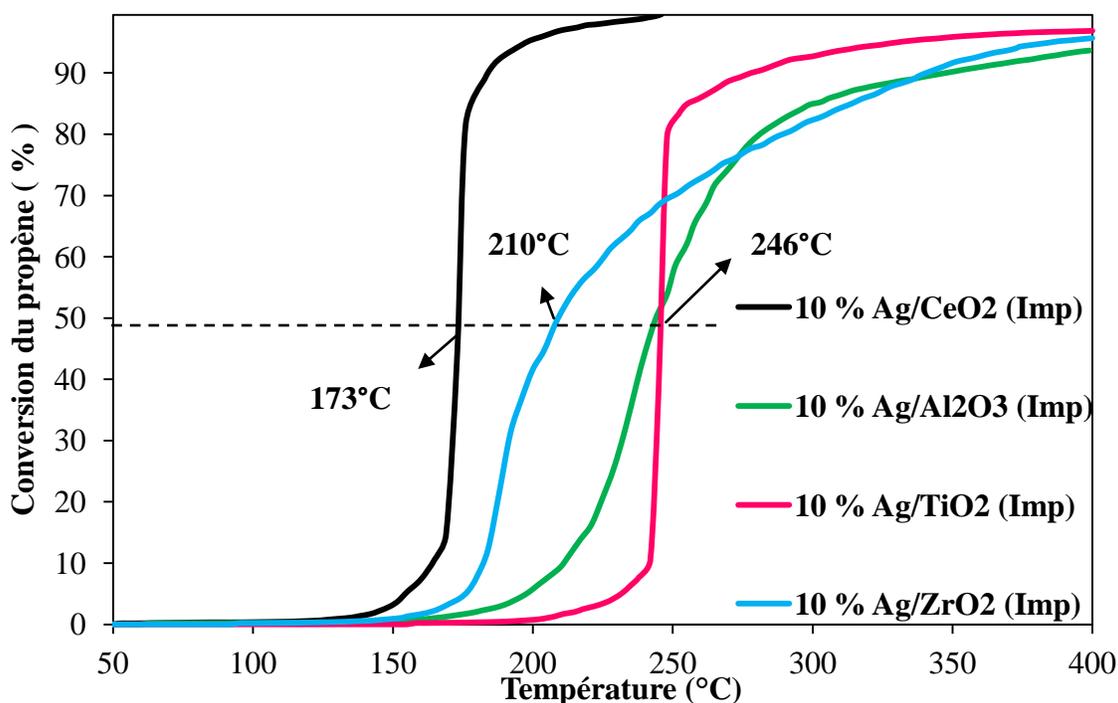


Figure III.10: Courbes de conversion du propène sur les différents catalyseurs 10%Ag/CeO₂(Imp), 10%Ag/Al₂O₃(Imp), 10%Ag/TiO₂(Imp) et 10%Ag/ZrO₂(Imp)

Après avoir confirmé que les espèces Ag²⁺ présentes dans les solides imprégnés étaient les espèces actives dans ces solides, on peut alors expliquer la différence dans l'activité catalytique de nos solides par leurs présences et/ou leur dispersion. En effet, l'aspect exothermique des deux courbes du 10%Ag/CeO₂(Imp) et 10% Ag/TiO₂(Imp) provient de la présence et la bonne dispersion des espèces Ag²⁺ sur ces deux solides. L'oxygène mobile de la cérine joue un rôle important dans l'activité catalytique et du coup rend le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) plus actif que le 10% Ag/TiO₂(Imp). La cérine a été trouvée être parmi les meilleurs supports qui interagissent le plus avec le métal ajouté.

Les agglomérats de Ag²⁺ jouent un rôle dans l'activité catalytique du solide 10% Ag/ZrO₂ (Imp), mais vu leur mauvaise dispersion, ce catalyseur est moins actif que les deux premiers

Dans le 10% Ag/Al₂O₃(Imp) on n'a pas eu formation de Ag²⁺ (pas de signal en RPE), il est probable qu'on a la formation de Ag⁰ et de Ag⁺. Le couple redox Ag⁺/Ag⁰ existe. Les deux espèces ne sont pas détectées en RPE. La grande surface spécifique de l'alumine (200 m²/g) (111) favorise une bonne dispersion des espèces Ag⁺ et Ag⁰ et donne une activité catalytique relativement bonne.

Suite au changement du support, on peut conclure que le support CeO₂ est indispensable pour la formation des espèces Ag²⁺ qui seront bien dispersées. Ce support est sans doute un intervenant primordial dans le mécanisme réactionnel de la formation de ces espèces. L'oxygène mobile dans le support CeO₂ favorise la formation de ces espèces.

III.5.2 Influence du précurseur

L'influence du précurseur d'argent utilisée durant la préparation des solides est étudiée dans ce qui suit. Un précurseur sulfate d'argent Ag₂SO₄ a été utilisé pour la préparation par imprégnation d'un catalyseur 10% Ag/CeO₂ Imp. Ces deux solides ont été testés dans la réaction d'oxydation du propène. Le solide préparé à l'aide du précurseur nitrate d'argent est beaucoup plus actif que celui préparé par le précurseur sulfate d'argent (Figure III.11).

Le solide préparé à l'aide du précurseur nitrate d'argent convertit 50% du propène à 173°C, et la totalité du propène est convertie à des températures inférieures à 200°C. Par contre le solide préparé à l'aide du précurseur de sulfate a converti 50% du propène à T = 266°C et n'a pas réussi à tout convertir à une T < 400°C. Seulement 90% du propène a été converti à T = 400°C. Ceci nous montre que les nitrates jouent un rôle essentiel dans la formation des espèces Ag²⁺ et que le choix du précurseur est important. La formation de ces espèces se fait durant la calcination, donc durant la décomposition des espèces d'oxydes d'azote NO, NO₂ et N₂O.

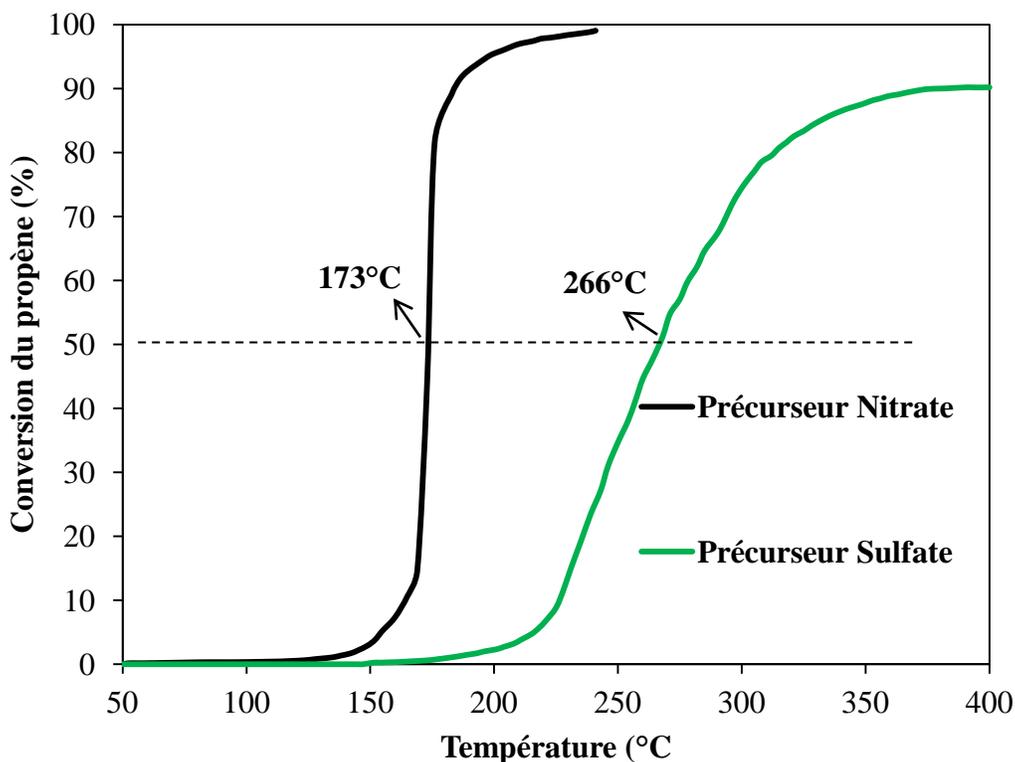


Figure III.11: Courbes de conversion du propène sous les différents catalyseurs $10\%Ag/CeO_2(Imp)$ précurseur nitrate et sulfate

Conclusion

Le précurseur, la température de calcination et la nature du support ont été variés pour étudier les conditions qui sont à l'origine de la formation des espèces Ag^{2+} . Ces expériences ont montré que la cérine est le meilleur support pour la formation de ces espèces, elle assure la formation espèces Ag^{2+} définies et bien dispersées.

Les nitrates et les oxygènes mobiles se sont avérés être être essentiels pour la formation des espèces Ag^{2+} . La nature et la méthode de préparation de la cérine sont également importantes.

III.6 Etude du comportement de l'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp) dans deux types de vieillissement

La désactivation des catalyseurs peut être due à cinq sources majeures : l'empoisonnement, l'encrassement, la dégradation thermique, les dommages mécaniques et la corrosion /lessivage. Les critères du bon fonctionnement d'un catalyseur sont qu'il soit actif vis-à-vis de la réaction visée et surtout qu'il soit stable pour une période relativement longue, qu'il soit rentable et efficace.

La durée de vie dépend de nombreux paramètres telles que la nature du catalyseur utilisé, la réaction catalytique et les conditions de fonctionnement (pression, température...).

Les COV peuvent causer l'empoisonnement du catalyseur, la combustion risque d'entraîner des dégradations thermiques ainsi qu'un encrassement de la surface du catalyseur et enfin, l'utilisation répétée des catalyseurs peut entraîner un lessivage du catalyseur.

Afin d'étudier ceci, un test de vieillissement dans la réaction d'oxydation du propène a été effectué sur le catalyseur le plus actif le 10% Ag/CeO₂(Imp).

Le catalyseur a subi deux types de vieillissement différents. 100 mg de catalyseur fraîchement calciné à 400°C pendant 4 h étaient utilisés dans chaque type de vieillissement.

III.6.1 Vieillissement consécutif à T_{10%}, T_{90%} et T_{100%}

Dans ce type de vieillissement, 100 mg de catalyseur ont été utilisés. Ils ont subi 72 h de vieillissement successifs à T_{100%} de conversion, suivi de 72 h à T_{90%} de conversion et de 72 h à T_{10%} de conversion (Figure III.12).

Le Tableau III-5 montre les intensités des signaux RPE avant et après vieillissement de conversions.

Tableau III-5: Intensités des signaux avant et après vieillissement de conversions

	a	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂
Intensités (x 10 ³ u.a.) avant	4	2 et 4	0,3	23	13 et 16
Intensités (x 10 ³ u.a.) après	0	9 et 11	3 et 5	0	0

Les taux de conversions ont été choisis suivant la courbe de conversion d'une façon à avoir trois différentes conditions expérimentales. Ces taux de conversion utilisent le catalyseur d'une façon intense. A 10% de conversion, l'intervention thermique (la haute température aide à la conversion du propène sans intervention catalytique) est absente, à 80% c'est le point d'inflexion de la courbe et à 100% le catalyseur est soumis à une longue durée d'implication totale dans la réaction de conversion du propène.

Le catalyseur a résisté devant 3 températures de conversion. Aucune baisse de l'activité n'a été observée.

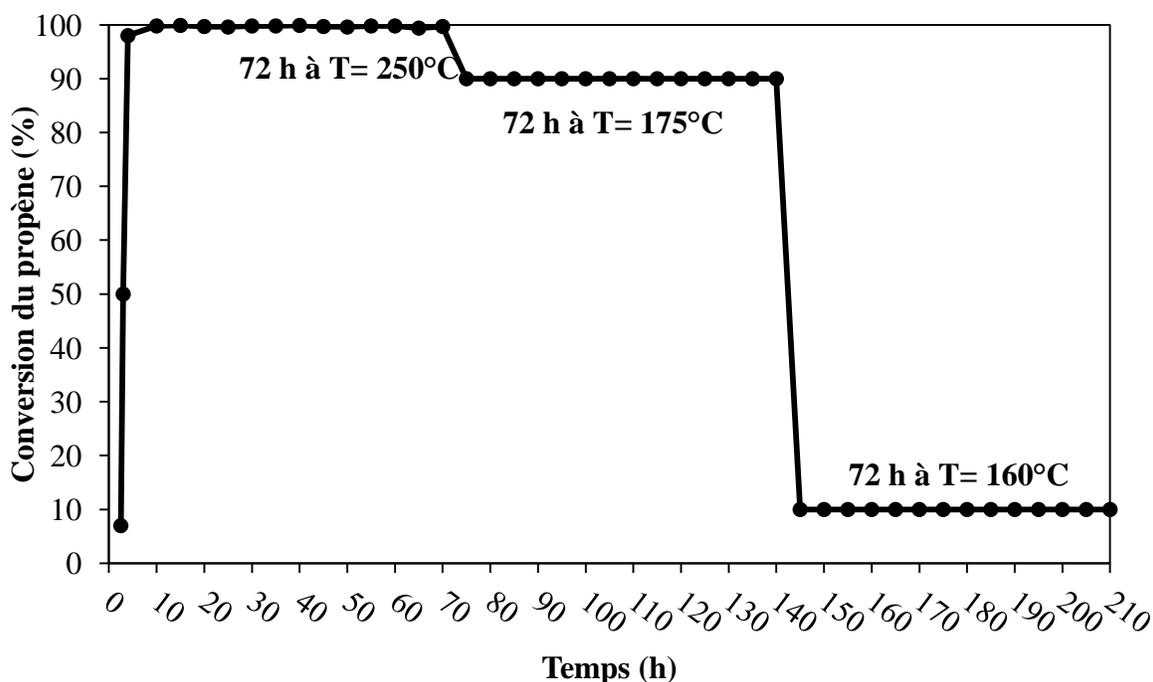


Figure III.12: Évolution de l'activité du catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) avec le temps sur $T_{100\%}$, $T_{80\%}$ et $T_{10\%}$

Les résultats avant et après test de vieillissement sont présentés dans la Figure III.13.

La résistance du signal « b » après vieillissement montre que les sites Ag^{2+} « b » sont les plus résistants au vieillissement parmi les autres. Leur présence est néanmoins indispensable, preuve que une fois absents ou faibles (résultats RPE des échantillons $>10\%$ Ag), l'activité catalytique diminue.

L'augmentation dans l'intensité du signal « b » peut être expliquée par le fait que les particules Ag^{2+} formant ce site sont devenues plus fines et plus dispersées après la réduction des clusters durant le test.

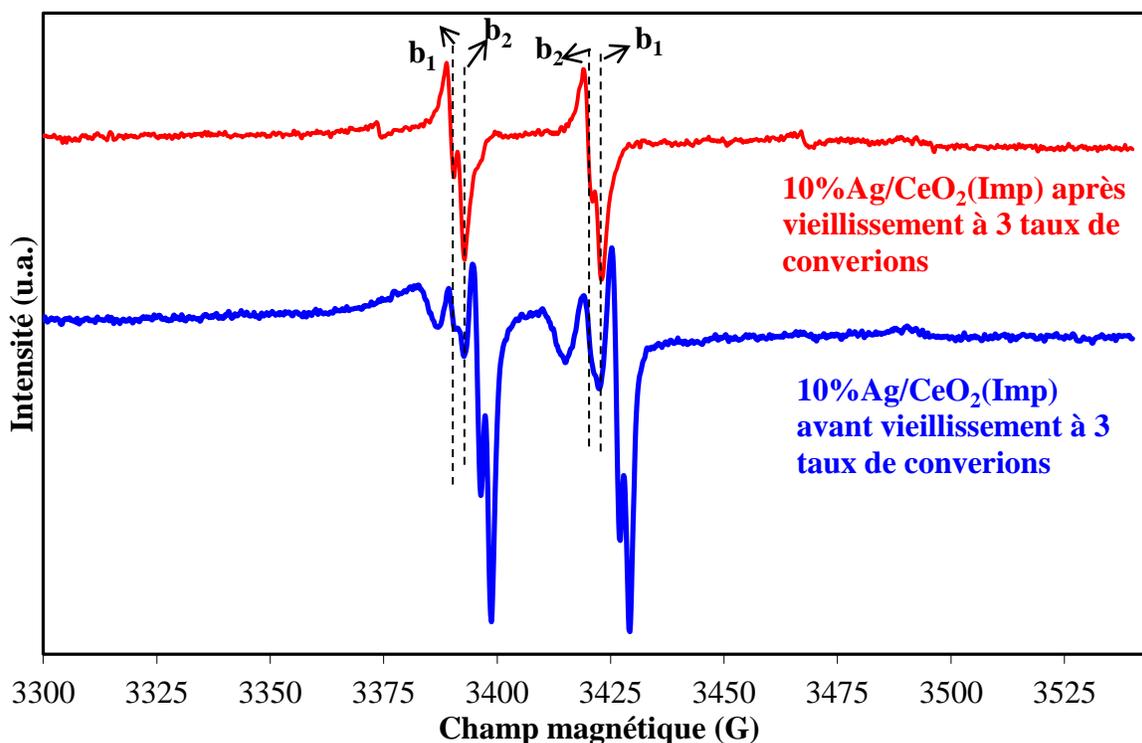


Figure III.13: Spectres RPE de l'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp) avant et après test de vieillissement en cycles

Il est à noter que la production de la molécule de CO durant le test de vieillissement, même à 10% de conversion était de quelques ppm et d'une façon discontinue, la rendant négligeable devant la production en dioxyde de carbone.

III.6.2 Vieillessement en cycles

La même masse de catalyseur a été utilisée pour faire 7 tests d'oxydation de propène consécutifs. Les résultats de ces tests sont représentés dans la Figure III.14.

La $T_{50\%}$ est à 160°C pour les 6 premiers cycles contre 183°C pour le septième cycle. L'activité catalytique du solide a remarquablement baissée lors de ce 7^{ème} cycle.

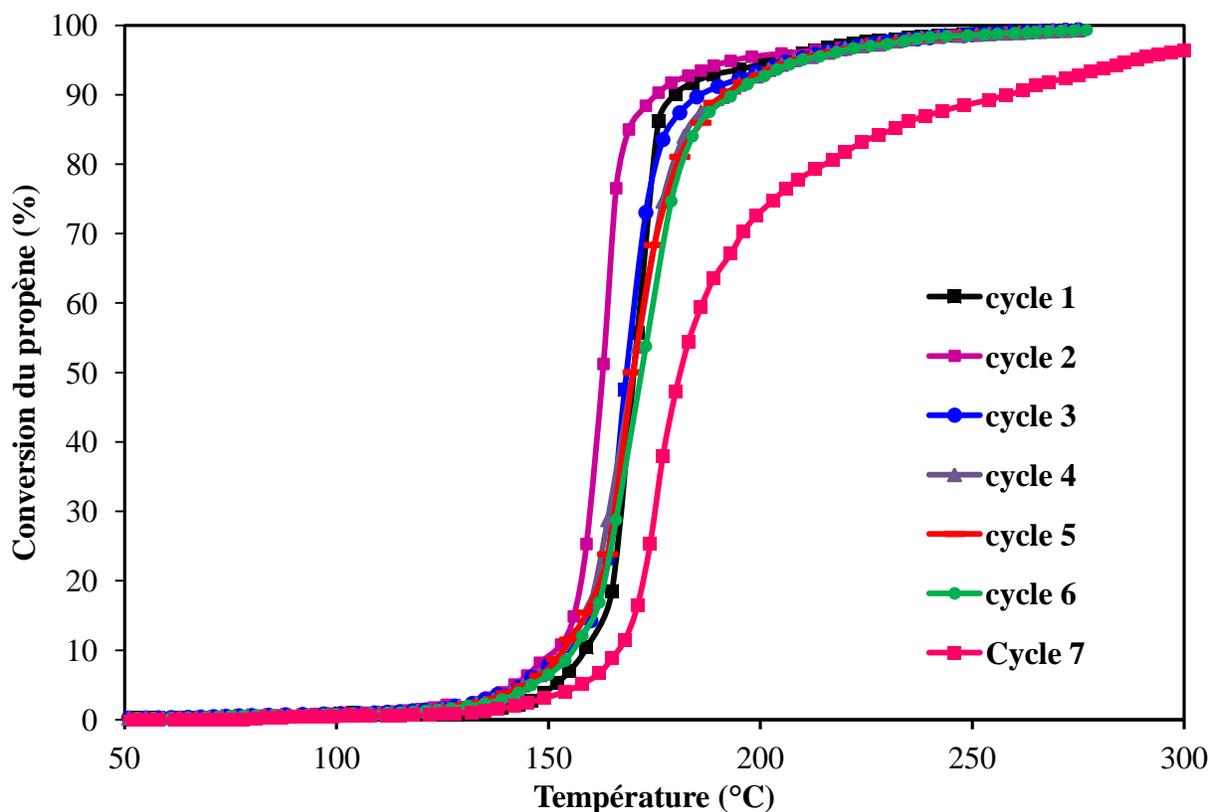


Figure III.14: Courbes de conversion de propène dans 7 cycles successifs sur le même échantillon $10\%Ag/CeO_2(Imp)$

Afin de comprendre la cause de la baisse en activité, le catalyseur a été caractérisé par RPE avant et après le vieillissement. Le changement dans les spectres RPE est présenté dans la Figure III.15 et le

Tableau III-6 montre les intensités des signaux correspondants.

Après vieillissement, tous les signaux ont augmenté d'une à deux unités d'intensité sauf le signal « b » qui peut être considéré comme disparu. Les espèces formant les signaux « a » et « c » qui ont été montrées comme impliquées dans la réaction catalytique (paragraphe des échantillons après test), n'ont pas disparu, les signaux sont devenus plus intenses, ceci montre que ces espèces se réactivent après chaque cycle du fait qu'elles sont exposées à une grande quantité d'air et un chauffage consécutif à 400°C. Par contre, les espèces formant le signal « b » ne suivent pas la même évolution. Il est possible que ces espèces ne soient pas régénérables ni réactivables. Ou bien il est aussi probable que le vieillissement des sites « b » cause l'agglomération des espèces formant ce site. L'agglomération de ces sites empêche alors leur régénération vu le manque d'accessibilité.

La disparition du signal « b » est accompagnée d'une baisse dans l'activité catalytique du solide 10%Ag/CeO₂(Imp). Effectivement, la T₅₀ du dernier cycle était la plus élevée, en la comparant à celles des autres cycles.

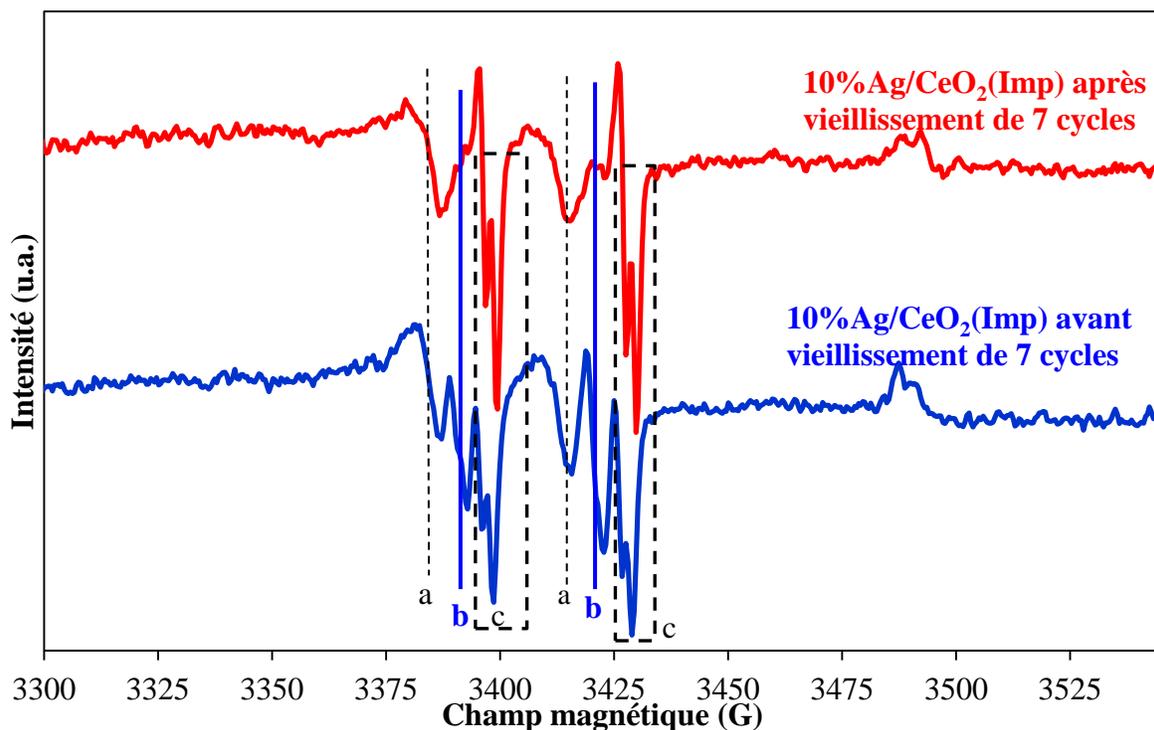


Figure III.15: Spectres RPE enregistrés à -196°C après vieillissement en cycle sur le même échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp)

Tableau III-6: Intensités des signaux avant et après vieillissement en cycles

	a	b₁	b₂	c₁	c₂
Intensités (x 10³ u.a.) avant	3,5	4 et 5	2 et 3	7 et 8	4 et 6
Intensités (x 10³ u.a.) après	4	0	0	7 et 9	5 et 7

Les résultats après le test de vieillissement en cycle et de la RPE montrent que, à coté des sites « a » et « c », les sites Ag²⁺ formant le signal « b » sont des réactifs indispensables dans la réaction d'activité catalytique. Parce que, une fois que ces espèces n'existent pas l'activité catalytique a baissé.

Afin de mieux confirmer ce résultat et pour étudier les sites catalytiques actifs, le catalyseur après vieillissement en cycles a été étudié par RPE durant le test de propène.

III.7 Etude par RPE du catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) vieilli, durant la réaction d'oxydation du propène

Une étude durant le test de propène a été effectuée sur le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) qui a subi le vieillissement en cycles. Afin de trouver la raison de cette baisse en activité, 100 mg du solide sont chauffés sous flux de propène et d'air (dans des conditions identiques à un test de propène classique). Durant ce test, des prélèvements d'échantillon ont été réalisés entre 100°C et 170°C (0,5% et 25% de conversion respectivement c'est-à-dire à faible taux de conversion). L'intervalle de prélèvement est de 10°C. Les variations dans les sites actifs du catalyseur sont clairement observées à ces stades de conversion (Figure III.16).

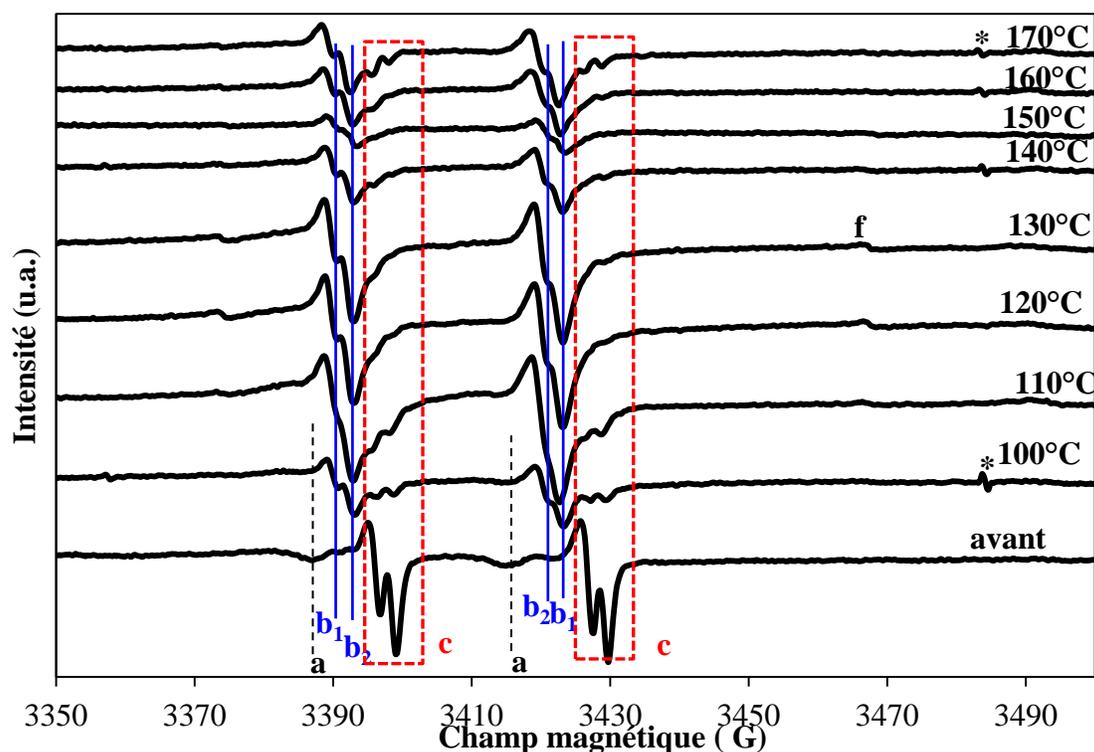


Figure III.16: Spectres RPE enregistrés à $-196^{\circ}C$ obtenus en fonction de la variation de la température du déroulement de la réaction d'oxydation du propène en présence du catalyseur $10\%Ag/CeO_2(Imp)$

On remarque qu'à $100^{\circ}C$ le premier signal qui disparaît est le signal « a » tandis que le signal « c » diminue en intensité d'une façon remarquable. Ceci confirme encore une fois que les espèces Ag^{2+} « a » et « c » interviennent dans la réaction d'oxydation du propène et y sont largement impliquées.

Le signal « b » n'existait pas au départ (négligeable). Après traitement à $100^{\circ}C$, le signal « b » apparaît et il est intense. Le Tableau III-7 regroupe la variation des intensités des signaux « a », « b » et « c » durant le traitement thermique.

Ce test a permis d'avoir une idée sur la force et la réactivité des sites actifs dans le catalyseur. Tout d'abord les sites « a » et « c » disparaissent en premier, ces sites ont alors le pouvoir oxydo-réducteur le plus fort puisqu'ils sont les premiers à intervenir dans la réaction d'oxydation. Par contre le site « b » qui avant n'existait pas, apparaît après un chauffage à $100^{\circ}C$. Le test de vieillissement en cycle a montre une disparition des sites « b » en question. Il est possible que

durant le vieillissement en cycle, les sites formant les espèces « b » ne soient plus observables par RPE a cause de l'agglomération des espèces Ag²⁺ formant le site « b ». Les prélèvements durant le test catalytique ont fait exposer le catalyseur à l'air sur plusieurs reprises ce qui a entraîné une réoxydation des sites « b » par effet d'un nouveau chauffage.

Tableau III-7 : Intensités des signaux « a », « b » et « c » avant et durant le traitement thermique

Intensité x10³ (u.a.)					
	a	b₁	b₂	c₁	c₂
avant test	2,5 et 2,5	0,2	x	24 et 26	15 et 19
100°C	x	8 et 11	2 et 4	4	3
110°C	x	20 et 25	x	10 et 8	7
120°C	x	19 et 26	5 et 10	x	x
130°C	x	18 et 24	3 et x	x	x
140°C	x	8 et 11	3 et x	2	4
150°C	x	4 et 6	x	x	x
160°C	x	8 et 11	x	x	x
170°C	x	10 et 14	2 et x	2	6 et 4

Conclusion

Les seize solides à base d'argent déposé sur la cérine et préparés par deux méthodes différentes : l'imprégnation et la dépôt-précipitation ont été testés dans les réactions d'oxydation totale du propène, du monoxyde de carbone et du noir de carbone. Le constat le plus important dans les tests catalytiques était la haute performance catalytique observée pour les solides préparés par imprégnation en comparaison avec celles des solides préparés par dépôt-précipitation. Pourtant, d'après la littérature (59), (60), (61), (62), (63) et (64), la méthode de dépôt-précipitation permet de former des nanoparticules qui sont responsables d'une activité catalytique supérieure de ces solides par rapport aux solides préparés par imprégnation. Les nanoparticules sont connues comme étant très performants en catalyse.

Si dans la littérature (59), (161) et (162) plusieurs études ont montré que les catalyseurs à base d'argent préparés par la méthode de dépôt-précipitation possèdent une forte activité

catalytique dans les réactions d'oxydation, des résultats contradictoires ont été obtenus au niveau des tests catalytiques réalisés dans le cadre de ce travail.

L'argent ajouté sur la cérine, peut être ainsi considéré comme site actif dans la réaction d'oxydation du propène. Plusieurs études ont montré le même comportement après ajout de l'argent sur les différents supports (34), (44) et (43).

Les résultats ont montré la même tendance de l'activité des catalyseurs dans tous les tests d'oxydation et se résume comme suit :

- Le catalyseur 7%Ag/CeO₂(DP) s'est montré le plus actif parmi la série des solides préparés par dépôt-précipitation
- Le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp) est montré le plus actif parmi la série des solides préparés par imprégnation et par dépôt-précipitation.

Les sites Ag²⁺ à l'origine les signaux "a" et "c" se réduisent plus facilement que ceux de "b" donc ils devraient être plus oxydants. A faibles teneurs en argent, "a" et "b" sont présents, l'activité du catalyseur est plus faible comparée à celle de x=10%. Mais pour les catalyseurs où x>10%, l'activité est aussi plus faible malgré la présence des trois signaux (« a », « b » et « c »). Si les trois signaux sont impliqués, il faut que les Ag²⁺ de ces signaux soient alors en proportions adéquates entre eux et par rapport aux espèces Ag⁺ et Ag⁰. Il faut alors que les trois Ag²⁺ participent avec un certain nombre bien défini et avec aussi des proportions précises entre elles. Le nombre optimal des 3 Ag²⁺ est atteint pour le 10% donnant ainsi l'activité catalytique la plus élevée.

Les résultats des tests catalytiques suivent les résultats des caractérisations physico-chimiques effectuées sur les solides. On a pu démontrer la présence de trois états d'oxydation dans les solides imprégnés et seulement deux dans le cas des solides (DP). Les trois états présents dans le cas des solides (Imp) créent trois différents couples redox Ag²⁺/Ag⁺, Ag²⁺/Ag⁰ et Ag⁺/Ag⁰. Tandis que dans les solides (DP) le seul couple redox qui existe est le Ag⁺/Ag⁰. Ceci procure aux solides imprégnés un pouvoir oxydo-réducteur plus élevé en comparaison avec les solides (DP).

L'originalité réside dans l'obtention des espèces d'argent Ag²⁺ avec un pouvoir oxydant assez élevé par une des méthodes de préparation les plus simples.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, les caractérisations physico-chimiques ainsi que les performances catalytiques des catalyseurs supportés à base d'argent ont été étudiées. Les tests d'oxydation totale de propène, de monoxyde de carbone et des particules de suie ont permis d'évaluer l'activité et la sélectivité de nos solides dans ces réactions.

La cérine s'est montrée stable thermiquement pour une température de calcination de 400°C.

Les catalyseurs $x\% \text{Ag/CeO}_2$ ont été synthétisés par deux méthodes différentes : l'imprégnation et la dépôt-précipitation. La première méthode consiste à faire une simple imprégnation dans une solution de nitrate d'argent de concentration bien connue sur une certaine masse bien pesée de CeO_2 préalablement calciné à 400°C. La deuxième méthode de préparation, appelée dépôt-précipitation, consiste à neutraliser la solution de nitrate d'argent après son ajout sur l'oxyde de cérium par un excès de NaOH. Cette méthode est très connue pour la formation de nanoparticules à base du métal concerné sur la surface du support qui sont en général très performants en catalyse d'oxydation.

Les résultats ont montré que la méthode d'imprégnation du précurseur sur le support a un effet sur l'aire spécifique du catalyseur calciné plus que la méthode de dépôt-précipitation. Ainsi, quand l'imprégnation sur le support calciné est utilisée, les aires spécifiques obtenues pour les catalyseurs sont inférieures à celle du support correspondant, et surtout, inférieures à celle du même catalyseur préparé par dépôt-précipitation. La formation d'agglomérats est observée pour les deux séries de catalyseurs pour toutes les teneurs $x > 7\%$ et les particules d'argent métalliques ont été obtenues pour une teneur $x > 10\%$.

Les résultats de la DRX ont confirmé que les espèces d'argent sont plus dispersées dans les solides (DP) que dans les solides (Imp), et la taille des particules formées dans les solides (Imp) est plus grande que dans les solides (DP). La formation d'argent métallique, et d'oxyde d'argent est détectable seulement au delà de $x = 10\%$.

Les résultats UV-Vis, ont montré la formation de nanoparticules d'argent dans les solides (DP) et un mélange de nanoparticules et de grosses particules dans les solides (Imp).

Les résultats de la RPE ont montré la présence d'espèces paramagnétiques Ag^{2+} dans les solides (Imp) et une absence de cette espèce dans les solides (DP). La présence de ces espèces n'a jamais été reportée dans la bibliographie sans irradiation de l'échantillon par des rayons gamma à des températures très basses. Trois signaux Ag^{2+} ont été observés, montrant la formation de trois sites différents d'ions Ag^{2+} . Parmi ces 3 signaux, un seul (le « c ») a montré un dédoublement dans chacune des raies de sa structure hyperfine, ceci a été attribué, après un calcul incluant la proportionnalité entre les moments nucléaires des isotopes et les constantes de couplages observées expérimentalement, au split isotopique des deux isotopes de l'argent $^{107}\text{Ag}^{2+}$ et $^{109}\text{Ag}^{2+}$. Le split isotopique des espèces Ag^{2+} n'a été jamais observé par RPE dans des travaux préalables. L'échantillon 10%Ag/CeO₂(Imp) a montré une présence adéquate de ces trois dernières espèces sur les trois sites comparé à d'autres teneurs en argent de la même série.

Les résultats de la SPX ont confirmé la présence de 3 états d'oxydation dans les solides (Imp) : Ag^{2+} , Ag^+ et Ag^0 et 2 espèces dans les solides (DP) : Ag^+ et Ag^0 .

La bibliographie décrit le pouvoir oxydo-réducteur des espèces Ag^{2+} élevé par rapport aux espèces Ag^+ et Ag^0 et ceci a été confirmé par les résultats des tests catalytiques puisqu'on a pu, grâce aux caractérisations, attribuer l'activité catalytique des (Imp) à la présence des couples redox $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0$ et Ag^+/Ag^0 .

Des résultats inattendus dans les tests catalytiques ont été observés. Les catalyseurs imprégnés sont plus actifs que les solides préparés par (DP). Grâce à la présence de ces trois derniers couples redox dans les catalyseurs(Imp), ces solides se sont montrés plus actifs que les solides(DP) dans les trois tests d'oxydation totale du propène, du monoxyde de carbone et du noir de carbone. Et le catalyseur 10%Ag/CeO₂(Imp), qui a montré la plus grande surface spécifique et la plus grande dispersion, était le plus actif parmi tous les solides.

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier le mécanisme de formation des espèces Ag^{2+} . Ces expériences ont confirmé l'intervention des nitrates provenant des précurseurs de cérium et d'argent dans la formation de ces espèces pendant la calcination au delà de 300°C.

Pour donner suite à notre travail, et valider les performances de nos catalyseurs, plusieurs études sont envisagées.

Ainsi, en ce qui concerne l'oxydation du noir de carbone, il serait intéressant de modifier le mélange des gaz réactionnels (introduction de NO_x , diminuer la quantité d'oxygène, introduction de CO ...) afin de mieux se rapprocher des conditions qui peuvent être rencontrées en réalité. Le vieillissement des catalyseurs devrait être également étudié dans l'oxydation du noir de carbone. Pour l'oxydation des COV, les performances de nos catalyseurs devront être évaluées dans des réactions d'oxydation d'autres types de COV (chlorés, oxygénés...). Une étude cinétique sur les COV ou sur le noir de carbone est aussi envisageable.

Il serait intéressant d'effectuer des tests catalytiques avec des prétraitements préalables du catalyseur sous O_2 , H_2 . Il serait également intéressant d'effectuer des analyses de désorption en température programmée d'oxygène afin d'évaluer la mobilité d'oxygène dans les catalyseurs.

Il serait aussi intéressant d'essayer d'autres types de cérine, préparées par différents précurseurs et voir si les espèces Ag^{2+} seront formées, et d'essayer aussi de traiter la cérine sous une atmosphère inerte pour modifier la mobilité de l'oxygène et du coup voir l'influence de ce changement sur les espèces Ag^{2+} .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Commissariat generale du developpement durable. *Ministère de l'écologie, du developpement durable et de l'énergie*. [En ligne] [Citation : 15 Janvier 2013.] <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/pollution-lair-particules.html>.
2. Environmental Protection Agency. [En ligne] L'Agence americaine de protection de l'environnement. [Citation : 23 juillet 2013.] <http://www.epa.com>.
3. **Aouad, S.** *Thèse de Doctorat*. Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2007.
4. **R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J. Pilling.** s.l. : Atmospheric Environment, 1998, Vol. 32, p. 2429.
5. **Martin, L.** *Thèse de Doctorat*. Paris : Université de Paris VI, 2005.
6. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique. *CITEPA*. [En ligne] [Citation : 2 Aout 2013.] <http://www.citepa.org/en/>.
7. Air Quality in Europe. *AQE*. [En ligne] [Citation : 5 Aout 2013.] http://www.airqualitynow.eu/fr/pollution_environmental_problems.php.
8. *Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis*. **J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao, J. Li.** s.l. : Applied Catalysis B, 2013, Vol. 130-131, pp. 197-217.
9. *In situ adsorption-catalysis system for the removal of o-xylene over an activated carbon supported Pd catalyst*. **S. Huang, C. Zhang, H. He.** 7, s.l. : Journal of Environmental Sciences, 2009, Vol. 21, pp. 985-990.
10. *Thermoregulated Phase-Separable Catalysis for Rh Nanoparticle Catalyzed Selective Hydrogenation of 1,5-Cyclooctadiene*. **Y. Xu, Y. Wang, Y. Zeng.** s.l. : Chinese Journal of Catalysis, 2012, Vol. 33, pp. 1871-1876.
11. *Catalysis by very small Au clusters*. **S. Chrétien, S. K. Buratto, Horia Metiu.** 5-6, s.l. : Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2007, Vol. 11, pp. 62-75.
12. *Synthesis, characterization and catalysis of (Co, V)-, (Co, Cr)- and (Cr, V)APO-5 molecular sieves*. **W. Fan, B. Fan, M. Song, T. Chen, R. Li, T. Dou, T.i Tatsumi, B. M. Weckhuysen.** 1-3, s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2006, Vol. 94, pp. 348-357.

13. *Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: "Click" reactions with Cu-MOF catalysts.* **I. Luz, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2010, Vol. 276, pp. 134-140.
14. *Enantioselective catalysis XVI: regio- and enantioselectivity in nickel-catalysed cross-coupling reactions of allylic substrates with Grignard reagents.* **U. Nagel, H. G. Nedden.** 1, s.l. : Inorganica Chimica Acta, 1998, Vol. 269, pp. 34-42.
15. *Oxidation catalysis with semi-inorganic zeolite-based Mn catalysts.* **P.P. Knops-Gerrits, D. E. De Vos, P. A. Jacobs.** 1-3, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 1997, Vol. 117, pp. 57-70.
16. *A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction.* **T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2006, Applied Catalysis A, Vol. 298, pp. 127-143.
17. **Abi-Aad, E.** *Thèse de Doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 1996.
18. **Cousin, R.** *Thèse de Doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2000.
19. *Oxygen vacancy formation and migration in ceria.* **M. Nolan, J. E. Fearon, G. W. Watson.** 35-36, s.l. : Solid State Ionics, 2006, Vol. 177, pp. 3069-3074.
20. *Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O_x interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄.* **A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A.B Hungría, A Iglesias-Juez, O Gálvez, J.A Anderson, J.C Conesa, J Soria, G Munuera.** 2, s.l. : Journal of Catalysis, 2003, Vol. 214, pp. 261-272.
21. *Reactivity of CeO₂ and Ce-ZrO₂ toward steam reforming of palm fatty acid distilled (PFAD)withco-edoxygenandhydrogen.* **A. Shotipruk, S. Assabumrungrat, P. Pavasant, N. Laosiripojana.** s.l. : Chemical Engineering Science, 2009, Vol. 64, pp. 459-466.
22. *Atomistic mechanisms of ionic transport in fast-ion conductors.* **A. Catlow, C. Richard.** s.l. : Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1990, Vol. 86, pp. 1167-1176.
23. *Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation.* **Jaeman Han, Hyung Jun Kim, Sangwoon Yoon, Hyunjoo Lee.** s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 2011, Vol. 335, pp. 82-88.
24. *Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation.* **Z. Qu, F.i Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao.** s.l. : Chemical Engineering Journal, 2013, Chemical Engineering Journal, Vol. 229, pp. 522-532.
25. *Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction.* **C. Guimarães, M. T. de Freitas Silva, M. Iuki, H. Mohamed, N. Belgacem, J. M. Assaf.** s.l. : Fuel, 2012, Vol. 97, pp. 245-252.

26. *Comparative study of silver based catalysis supported on different supports for the oxidation of formaldehyde.* **Dan Chen, Zhenping Qu, Shijin Shen, Xinyong Li, Yong Shi, Yi Wang, Qiang Fu, Jingjing Wu.** 1, s.l. : Catalysis Today, 2011, Catalysis Today, Vol. 175, pp. 338-345.
27. *Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production.* **F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev.** 1-4, s.l. : Catalysis Today, 2002, Catalysis Today, Vol. 75, pp. 169-175.
28. *Nanosized Ag/ α -MnO₂ catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene.* **Q. Ye, J. Zhao, F.i Huo, J. Wang, S. Cheng, T. Kang, H. Dai.** 1, s.l. : Catalysis Today, 2011, Vol. 175, pp. 603-609.
29. *Periodic trends of oxygen vacancy formation and C–H bond activation over transition metal-doped CeO₂ (1 1 1) surfaces.* **M. D. Krcha, A. D. Mayernick, M. J. Janik.** s.l. : Journal of Catalysis, 2012, Vol. 293, pp. 103-115.
30. *MnO_x–CeO₂–Al₂O₃ mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability.* **X. Wu, S. Liu, D. Weng, F. Lin, R. Ran.** 1-3, s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 187, pp. 283-290.
31. *Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂–ZrO₂.* **E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli.** 1, s.l. : Catalysis Today, 2006, Vol. 114, pp. 40-47.
32. *Affinity order among noble metals and CeO₂.* **S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H.i Kanai, S. Imamura.** 2, s.l. : Applied Catalysis A, 2005, Vol. 289, pp. 115-120.
33. *Periodic trends of oxygen vacancy formation and C–H bond activation over transition metal-doped CeO₂ (1 1 1) surfaces.* **M. D. Krcha, A. D. Mayernick, M. J. Janik.** s.l. : Journal of Catalysis, 2012, Vol. 293, pp. 103-115.
34. *Combustion activity of Ag/CeO₂ composite catalyst.* **S. Imamura, H.i Yamada, K. Utani.** 2, s.l. : Applied Catalysis A: General, 2000, Applied Catalysis A, Vol. 192, pp. 221-226.
35. *Selective CO oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method.* **G. Avgouropoulos, T. Ioannides.** s.l. : Applied Catalysis A, 2003, Vol. 244, pp. 155-167.
36. *Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation.* **A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2011, Vol. 281, pp. 40-49.
37. *Catalytic Combustion of Diesel Soot: The role of Ozone as Promoting Reactant.* **C. Decarne, M. Bokova, E. Abi-Aad, V.V. Lunin, A. Aboukais.** s.l. : Journal of Electron Devices, 2003, Vol. 2, pp. 165-171.

38. *High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot II: Screening of oxide-based catalysts.* **B. Bassou, N. Guilhaume, E. Emil Iojoiu, D. Farrusseng, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos.** s.l. : Catalysis Today, 2011, Vol. 159, pp. 138-143.
39. *Physicochemical characterization of Au/CeO₂ solids. Part 2: The impregnation preparation method.* **A. Aboukaïs, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. labaki, R. Cousin, E. Abi-Aad.** s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2012, Vol. 137, pp. 42-47.
40. *Effects of oxide supports on ethylene epoxidation activity over Ag-based catalysts.* **A. Chongterdtoonskul, J. W. Schwank, S. Chavadej.** s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, Journal of Molecular Catalysis A, Vol. 358, pp. 58-66.
41. *On the nature of the silver phases of Ag/Al₂O₃ catalysts for reactions involving nitric oxide.* **C. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P Breen, A. Pestryakov.** s.l. : Applied catalysis B, 2002, Vol. 36, pp. 287-297.
42. *On the correlation between microstructural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and their catalytic performances in the selective catalytic reduction of NO_x by methane.* **C. Shi, M.J. Cheng, Z.P. Qu, X.H. Bao.** 2005, Journal of Molecular Catalysis A, Vol. 235, pp. 35-43.
43. *Soot combustion over silver-supported catalysts.* **E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli.** 1-2, s.l. : Applied Catalysis B, 2009, Vol. 91, pp. 489-498.
44. *Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO.* **S. Scirè, P. M. Riccobene, C. Crisafulli.** 1-2, s.l. : Applied Catalysis B, 2010, Vol. 101, pp. 109-117.
45. *Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst.* **K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma.** s.l. : Applied Catalysis B, 2010, Vol. 96, pp. 169-175.
46. *Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide.* **A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah.** s.l. : Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 219, pp. 124-130.
47. *Preparation and characterization of V-Ag-O catalysts for the selective oxidation of toluene.* **M. Xue, H. Chen, H. Zhang, A. Auroux, J.i Shen.** 1-2, s.l. : Applied Catalysis A, 2010, Vol. 379, pp. 7-14.
48. *Electrochemical promotion of Ag catalyst for the low temperature combustion of toluene.* **N. Li, F. guillard, A. Boréave.** s.l. : Catalysis communications, 2008, Vol. 9, pp. 1439-1442.
49. *Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts.* **X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Xu, W. Shen.** 1-2, s.l. : Chemical Engineering Journal, 2006, Vol. 118, pp. 119-125.

50. *The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen.* **L. Zhang, C.B. Zhang, H. He.** 2009, Journal of Catalysis, Vol. 261, pp. 101-109.
51. *Effects of particle size, composition, and support on catalytic activity of AuAg nanoparticles prepared in reverse block copolymer micelles as nanoreactors.* **W.G. Menezes, V. Zielasek, K. Thiel, A. Hartwig, M. Bäumer.** s.l. : Journal of Catalysis, 2013, Journal of Catalysis, Vol. 299, pp. 222-231.
52. *Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts.* **L.J. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos.** 1, s.l. : Applied Catalysis A, 1999, Vol. 183, pp. 35-51.
53. *Synthesis of micron-SiO₂@nano-Ag particles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction.* **M. Wang, D. Tian, P. Tian, L. Yuan.** s.l. : Applied Surface Science, 2013, Vol. 283, pp. 389-395.
54. *Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation method.* **X. Zhang, Z. Qu, J. Jia, Y. Wang.** s.l. : Powder Technology, 2012, Vol. 230, pp. 212-218.
55. *Ag/SiO₂ catalysts prepared via γ -ray irradiation and their catalytic activities in CO oxidation.* **L. Jin, K. Qian, Z. Jiang, W. Huang.** 1-2, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 2007, Vol. 274, pp. 95-100.
56. *Enhanced electron transfer and silver-releasing suppression in Ag-AgBr/titanium-doped Al₂O₃ suspensions with visible-light irradiation.* **X. Zhou, C. Hu, X. Hu, T. Peng.** s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 219-220, pp. 276-282.
57. *Influence of the support composition on the hydrogenation of acrolein over Ag/SiO₂-Al₂O₃ catalysts.* **C. E. Volckmara, M. Brona, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2009, Vol. 261, pp. 1-8.
58. *Effect of modified-alumina supports on propane-hydrogen-SCR over Ag/alumina.* **K. Shimizu, M. Hashimoto, J. Shibata, T. Hattori, A. Satsuma.** 3-4, s.l. : Catalysis Today, 2007, Vol. 126, pp. 266-271.
59. *Effects of preparation method and precipitator on the propylene epoxidation over Ag/TS-1 in the gas phase.* **X. Guo, R. Wang, X. Wang, J. Hao.** s.l. : Catalysis Today, 2004, Vol. 93-95, pp. 211-216.
60. *Selective hydrogenation of acrolein on supported silver catalysts: A kinetics study of particle size effects.* **H. Wei, C. Gomez, J. Liu, N. Guo, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, C. L. Marshall, J. T. Miller, R. J. Meyer.** s.l. : Journal of Catalysis, 2013, Vol. 298, pp. 18-26.

61. *Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au–Ag catalysts: Support effect.* **S. Rojluetchai, S. Chavadej, J. W. Schwank, V. Meeyoo.** s.l. : Catalysis Communications, 2007, Vol. 8, pp. 57-64.
62. *DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst by n-dodecane: Effect of calcination temperature.* **D. Young Yoon, J. Park, H. Kang, P. Soon Kim, I. Nam, G. Koo Yeo, J. Kil, M. Cha.** s.l. : Applied Catalysis B, 2011, Vol. 101.
63. *Electron exchange in TiO₂-supported silver catalysts: I. Effect of the reducing pretreatments.* **A.R. González-Elipe, J. Soria, G. Munuera.** s.l. : Journal of Catalysis, 1982, Vol. 76, pp. 254-264.
64. *AgNaMordenite catalysts for hydrocarbon adsorption and deNO_x processes.* **S.G. Aspromonte, R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix.** s.l. : Applied Catalysis A, 2011, Vol. 407, pp. 134-144.
65. *TPD and TPSR studies of formaldehyde adsorption and surface reaction activity over Ag/MCM-41 catalysts.* **D. Chen, Z. Qu, W. Zhang, X. Li, Q. Zhao, Y. Shi.** 1-3, s.l. : Colloids and Surfaces A, 2011, Vol. 379, pp. 136-142.
66. *Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation.* **M.O. Ozbek, I. Onal, R.A. van Santen.** 2, s.l. : Journal of Catalysis, 2011, Vol. 284, pp. 230-235.
67. *Sol–gel-entrapped nano silver catalysts-correlation between active silver species and catalytic behavior.* **V. I. Pârvulescu, B. Cojocaru, V. Pârvulescu, R. Richards, Z. Li, C. Cadigan, P. Granger, P. Miquel, C. Hardacre.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2010, Vol. 272, pp. 92-100.
68. *Precipitable silver compound catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol.* **H. He, Y. Li, X. Zhang, Y. Yu, C. Zhang.** 2, s.l. : Applied Catalysis A, 2010, Vol. 375, pp. 258-264.
69. *Selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃/cordierite: Effect of the surface concentration of silver.* **N. Popovych, P. Kirienko, S. Soloviev, S. Orly.** 1, s.l. : Catalysis Today, 2012, Vol. 191, pp. 38-41.
70. *Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation.* **M. Özacar, A. S. Poyraz, H. C. Genuino, C. Kuo, Y. Meng, S. L. Suib.** s.l. : Applied Catalysis A, 2013, Vol. 462-463, pp. 64-74.
71. *Diesel soot oxidation over silver-loaded SiO₂ catalysts.* **G. Corro, U. Pal, E. Ayala, E. Vidal.** s.l. : Catalysis Today, 2013, Vol. 212, pp. 63-69.

72. *A mechanistic study on soot oxidation over CeO₂-Ag catalyst with 'rice-ball' morphology.* **K. Yamazaki, T.i Kayama, F.i Dong, H.i Shinjoh.** s.l. : Journal of Catalysis, 2011, Vol. 282, pp. 289-298.
73. *Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst.* **E. M. Cordi, J. L. Falconer.** s.l. : Applied Catalysis A, 1997, Vol. 151, pp. 179-191.
74. *In situ investigation of Diesel soot combustion over an AgMnOx catalyst.* **N. Guilhaume, B. Bassou, G. Bergeret, D. Bianchi, F. Bosselet, A. Desmartin-Chomel, B. Jouguet, C. Mirodatos.** s.l. : Applied Catalysis B, 2012, Vol. 119-120, pp. 287-296.
75. *Effects of pretreatment atmosphere and silver loading on the structure and catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts.* **X. Zhang, Z. Qu, F.i Yu, Y. Wang, X. Zhang.** s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 2013, Vol. 370, pp. 160-166.
76. *E.S.R. investigations of yirradiated AgNa-Y zeolites.* **A. Aboukais, J. Vedrine, C. Naccache.** s.l. : Journal of Chemical Society Faraday Transaction II, 1978, Vol. 74, pp. 959-967.
77. *ESR study of Ag²⁺ ions in KNO₃.* **K.Chandrasekharan, V.S.Murty.** s.l. : Physica B, 1995, Vol. 205, pp. 349-352.
78. *ESR study of Ag²⁺ ions in CsNO₃.* **K.Chandrasekharan, V.S.Murty.** s.l. : Spectrochimica Acta, 1995, Vol. 51, pp. 499-738 .
79. *Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses.* **C. K. Bourhis, A. RKevin, R. Gautier, P. M.atthieu Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Videau, B. Danie, C. Treguer, J. Cardina.** 4, s.l. : Materials Research Bulletin, 2013, Vol. 48, pp. 1637-1644.
80. *White light emission from γ -irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation.* **S. Fan, C. Yu, D. He, K. Li, L. Hu.** s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2012, Vol. 518, pp. 80-85.
81. La Chimie. [En ligne] [Citation : 14 septembre 2013.]
<http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/table-potentiel-standard.php>.
82. *Oxidation mechanism of propylene on an Ag surface:dipped adcluster model study.* **Z. M. Hu, H. Nakai, H.i Nakatsuj.** s.l. : Surface Science, 1998, Vol. 401, pp. 371-391.
83. *Surface structure effects in nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ catalytic oxidation of CO.* **R. Xu, X. Wang, D. Wang, K. Zhou, Y. Li.** s.l. : Journal of Catalysis, 2006, Vol. 237, pp. 426-430.
84. *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models.* **B.R Stanmore, J.F Brillhac, P. Gilot.** 15, s.l. : Carbon, 2001, Vol. 39, pp. 2247-2268.

85. *Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules.* **J. A. Moulijn, F. Kapteijn.** s.l. : carbon, 1995, Vol. 33, pp. 1155-1165.
86. *Transition Metal Oxide Catalyzed Carbon Black Oxidation: A Study with $^{18}\text{O}_2$.* **G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J. A. Moulijn.** s.l. : Journal of Catalysis, 1998, Vol. 179, pp. 258-266.
87. *Ceria-catalyzed soot oxidation studied by environmental transmission electron microscopy.* **S.B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson, S. Helveg.** s.l. : Journal of Catalysis, 2008, Vol. 255, pp. 1-5.
88. *The influence of the preparation methods and pretreatment conditions on the properties of Ag-MCM-41 catalysts.* **W. Gac A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska.** 1–2, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 2007, Vol. 268, pp. 15-23.
89. *Influence of preparation methods on selective catalytic reduction of nitric oxides by propene over silver–alumina catalyst.* **Y. Luo, J. Hao, Z. Hou, L. Fu, R. Li.** s.l. : Catalysis Today, 2004, Vol. 93-95, pp. 797-803.
90. **El-Ayadi, H.** *Thèse de doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.
91. *Physicochemical characterization of Au/CeO₂ solid. Part 1: The deposition–precipitation preparation method* **A. A. Aboukaïs, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. labaki, R. Cousin, E. Abi-Aad.** 1, s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2012, Vol. 137, pp. 34-41.
92. *Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticle.* **Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu.** 1, s.l. : Sensors and Actuators B, 2007, Vol. 131, pp. 183-189. 183-189.
93. *Photocatalytic production of O₂ and OH mediated by silver oxidation during the photoinactivation of Escherichia coli with TiO₂.* **C. A. Castro, P. Osorio, A. Sienkiewicz, C. Pulgarin, A. Centeno, S. A. Giraldo.** s.l. : Journal Of Hazardous Materials, 2012, Vol. 211-212, pp. 172-181.
94. *Characterization and catalytic properties of nano-sized Ag metal catalyst on TiO₂–SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods.* **R.M. Mohamed, I.A. Mkhallida.** 2, s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2010, Vol. 501, pp. 301-306.
95. *Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ catalysts and their influence on the catalytic activity.* **S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye. W. Huang.** s.l. : Journal Of Catalysis, 2012, Vol. 293, pp. 195-204.
96. *Structural studies of lead lithium borate glasses doped with silver oxide.* **J. Coelho, C. Freire, N. Sooraj Hussain.** s.l. : Spectrochimica Acta Part A, 2012, Vol. 86, pp. 392-398.

97. *Ultrafine silver(II) oxide particles decorated porous ceramic composites for water treatment.* **W. Shen, L. Feng, H. Feng, Z. Kong, M Guo.** s.l. : Chemical Engineering, 2011, Vol. 175, pp. 592–599.
98. *Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multi-phase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity.* **J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu.** s.l. : Applied Catalysis B, 2005, Vol. 60, pp. 211-221.
99. **Hamidi, M.** *Thèse de Doctorat.* Tizi-Ouzo : Université Mouloud Mammeri, 2012.
100. *In situ UV–vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen.* **J. Lua, J. J. Bravo-Suárez.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2005, Vol. 232, pp. 85-95.
101. *Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂–TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light.* **H. Liu, M.Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, Y. Su.** 2-3, s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, Vol. 223, pp. 157-164.
102. *Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies.* **M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour b H.M. Ismail, G.A.H. Mekhemer.** s.l. : Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, Vol. 127, pp. 47-56.
103. *Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C₃H₆.* **K.A. Bethke, H.H. Kung.** s.l. : Journal of Catalysis, 1997, Vol. 172, pp. 93-102.
104. *Surface Plasmon Resonance Studies of Gold and Silver Nanoparticles Linked to Gold and Silver Substrates by 2-Aminoethanethiol and 1,6-Hexanedithiol.* **E. Hutter, J. H. Fendler, D. Roy.** s.l. : Journal of Physical Chemistry B, 2001, Vol. 105, pp. 11159-11168.
105. *Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles.* **S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philipb, K.G. Gopchandran.** 1, s.l. : Spectrochimica Acta Part A, 2008, Vol. 71, pp. 186-190.
106. *Functionalization of silver and gold nanoparticles using amino acid conjugated bile salts with tunable longitudinal plasmon resonance.* **J. Kasthuri, N. Rajendiran.** 2, s.l. : Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, Vol. 73, pp. 387-393.
107. *Non-aggregation colorimetric sensor for detecting vitamin C based on surface plasmon resonance of gold nanorods.* **X. Wang, J. Liu, S. Jiang, L. Jiao, L. Lin, M. Cui, X. Zhang, L. Zhang, Z. Zheng.** s.l. : Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, Vol. 182, pp. 205-210.

108. *The interactions between the NiB amorphous alloy and TiO₂ support in the NiB/TiO₂ amorphous catalysts.* **L.Wang, W. Li, M. Zhang, K.i Tao.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2004, Vol. 259, pp. 185-190.
109. *Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s.* **A.Y. Stakheev, L.M. Kustov.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 1999, Vol. 188, pp. 3-35.
110. *Enhanced raman scattering of ZnO quantum dots on silver colloids.* **G.Y. Shan, L.H. Xu, G.R. Wang, Y.C. Liu.** s.l. : journal of physical Chemistry, 2007, Vol. 111, pp. 3290-3293.
111. *Electron paramagnetic resonance spectroscopy study of the adsorption of O₂ and CO on a Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalyst.* **J. Soria, A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa.** s.l. : Colloids and Surfaces A, 1996, Vol. 115, pp. 215-221.
112. *Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships.* **Y. Liu, C. Wen, Y. Guo, G. Lu, Y. Wang.** s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, Vol. 316, pp. 59-64.
113. *An electron paramagnetic resonance investigation of a macrobicyclic cage complex of Ag(II). Dynamic and static Jahn-Teller distortions.* **T. Kumar Kundu, P. T. Manoharan.** s.l. : Chemical Physics Letters, 1997, Vol. 264, pp. 338-344.
114. *Surface characterization of Ag/Titania adsorbents.* **A. Samokhvalov, S. Nair, Evert, C. Duin, B. J. Tatarchuk.** s.l. : Applied Surface Science, 2010, Vol. 256, pp. 3647-3652.
115. *Jahn–Teller effect in Ag²⁺ doped KCl and NaCl: Is there any influence of the host lattice?* **A. Truebaa, J.M.García-Lastra, C. de Graaf, P. García-Fernández, M.T. Barriuso, J.A. Aramburu, M. Moreno.** 1-3, s.l. : Chemical Physics Letters, 2006, Vol. 430, pp. 51-55.
116. *Paramagnetic Silver Clusters in Ag-NaA Zeolite: Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopic Studies.* **J. Michalikt, L. Kevan.** s.l. : Journal of the American Chemical Society, 1986, Vol. 108, pp. 4247–4253.
117. **M. Hohne, M. Stqsin.** s.l. : Physical Status Solution , 1968, Vol. 28, p. 247.
118. **R.A. Zhitnikov, P.G. Baranov, N. I. Melinkov.** s.l. : Physical status Solution , 1973, Vol. 59 B, p. 111.
119. *Unstable intermediates: an electron spin resonance study of Ag²⁺.* **L.Shields, M C. R. Symons.** s.l. : Molecular Physics, 1966, Vol. 11, p. 57.
120. **C. L. Gardner, E. J. Casey, C. W. M. Grant.** s.l. : Journal of Physical Chemistry, 1970, Vol. 74, p. 3273.

121. **N. Shimuzu, K. Shimikoshi, I. Yasumori.** s.l. : Bulletin of chemical Society Of Japan, 1973, Vol. 46, p. 2929.
122. **H.C Starckie, M. C. R. Symons.** s.l. : Journal of Physical Chemistry, 1971, Vol. 75, p. 2705.
123. *Electron paramagnetic resonance studies on silver atoms and clusters in regularly interstratified clay minerals.* **H. Yamada, J. Sadlo, K. Tamura, S. Shimomura, J. T. J. Michalik.** 4, s.l. : Nukleonika, 2004, Vol. 49, pp. 131-136.
124. *EPR and optical absorption of VO_2^+ impurity in lithium potassium sulphate single crystal.* **Ram Kripal, Manju Maurya.** 8-11, s.l. : Physica B: Condensed Matter, Vol. 404, pp. 1532–1537.
125. *Surface oxygen radicals originating via redox reactions during the mechanical activation of crystalline SiO_2 in hydrogen peroxide.* **E. Giamello, B. Fubini, M. Volante, D. Costa.** s.l. : Colloids and Surfaces, 1990, Vol. 45, pp. 155-165.
126. *Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce–Fe mixed oxides: Effect of calcination temperature.* **K. Li, H. Wang, Y. Wei, D. Yan.** 5, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, pp. 3471-3482.
127. *Role of vanadium sites in NO and O_2 adsorption processes over VO_x/CeO_2-ZrO_2 catalysts – EPR and IR studies.* **A. Adamski, B. Gil, Z. Sojka.** 2-4, s.l. : Catalysis Today, 2008, Vol. 137, pp. 292-299.
128. **W.S. Brey, R.B. Gammage, Y.P. Virmani.** s.l. : The journal of physical chemistry, 1971, Vol. 75, p. 895.
129. *Electron spin resonance and structure of the CO^- radical ion.* **D.W. Ovenall, D.H. Whiffen.** s.l. : Molecular Physics, 1961, Vol. 4, p. 135.
130. **E.G. Derouane, J.C. Vadrine.** s.l. : Industrie Chimique Belge, 1973, Vol. 38, p. 375.
131. **P. Meriaudeau, J.C. Vadrine, Y. Ben Taarit, C. Naccache.** s.l. : Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II, 1974, Vol. 71, p. 736.
132. **G. Preda, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello.** s.l. : Journal of Physical Chemistry C, 2008, Vol. 112, p. 19568.
133. *EPR evidence for nitric oxide production from guanidino nitrogens of l-arginine in animal tissues in vivo.* **V. Ljudmila, N. Kubrina, W. S. Caldwell, P. I. MordvintcevIrina, V. Malenkova, F. Anatoly.** 3, s.l. : Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics, 1992, Vol. 1099, pp. 233-237.

134. *Simultaneous Measurement of NO• and PO₂ from Tissue by in Vivo EPR*. **E. Philip, J. Minoru Miyake, H. M. Swartz**. 4, s.l. : NITRIC OXIDE: Biology and Chemistry, 1999, Vol. 3, pp. 292–301.
135. *An EPR study of physi- and chemisorption of NO on MgO: Effect of outgassing temperature and nature of surface sites*. **S. Higashimoto, G. Costentin, B. Morin, M. Che**. 1-2, s.l. : Applied Catalysis B, 2008, Vol. 84, pp. 58-64.
136. *The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study*. **Geoffrey I. N. Waterhouse, Graham A. Bowmaker, James B. Metson**. s.l. : Physical chemistry, 2001, Vol. 3, pp. 3838-3845.
137. *Mass spectral studies of thermal decomposition of metal nitrates: an introduction to the discussion of two Mechanisms*. **J. G. Jackson, A. Novichikhin, R. W. Fonseca, J. A. Holcombe**. s.l. : Spectrochimica Acta Part B, 1995, Vol. 50, pp. 1423-1426.
138. *Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates*. **B. V. L'vov, A. V. Novichikhin**. s.l. : Spectrochimica Acta, 1995, Vol. 50, pp. 1427-1448.
139. *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of silver oxide*. **L'vov, B. V.** 1, s.l. : Thermochemica Acta, 1999, Vol. 333, pp. 13-19.
140. *The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of solids: the state of the art*. **L'vov, Boris V.** 2, s.l. : Thermochemica Acta, 2001, Vol. 373, pp. 97-124.
141. *Thermal co-decomposition of silver acetylacetonate and tin(II) hexafluoroacetylacetonate: Formation of carbonaceous Ag/Ag_xSn($x = 4$ and 6.7)/SnO₂ composites*. **T. Křenek, P. Duchek, M. Urbanová, D. Pokorná, P. Bezdička, I. Jakubec, M. Pola, R. Čerstvý, T. Kovářik, A. Galiková, J. Pola**. s.l. : Thermochemica Acta, 2013, Vol. 566, pp. 92-99.
142. **Carpentier, J.** *Thèse de Doctorat*. Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2003.
143. **J., Grimblot.** *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*. s.l. : Edition Masson, 1995.
144. *Structure, conductivity, and optical absorption of Ag_(2-x)O films*. **S.B. Rivers, G. Bernhardt, M.W. Wright, D.J. Frankel, M.M. Steeves, R.J. Lad**. 24, s.l. : Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, pp. 8684-8688.
145. *The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO₂ thin films using sol–gel method*. **X.Wang, X. Hou, W. Luan, D. Li, K. Yao**. 20, s.l. : Applied Surface Science, 2012, Vol. 258, pp. 8241-8246.

146. *Divalent silver oxide-diatomite hybrids: Synthesis, characterization and antibacterial activity.* **W. Shen, L. Feng, H. Feng, A. Lei.** 5, s.l. : Ceramics International, 2013, Vol. 39, pp. 5013-5024 .
147. *Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods.* **X. Y. Gao, S. Y. Wang, J. Li, Y. X. Zheng, R. J. Zhang, P. Zhou, Y. M. Yang, L. Y. Chen.** s.l. : Thin Solid Films, 2004, Vol. 455-456, pp. 438-442.
148. *Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI.* **H. Liu, W. Cao, Y. Su, Y. Wang, X. Wang.** s.l. : Applied Catalysis B, 2012, Vol. 111-112, pp. 271-279.
149. *Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts.* **Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos.** 3, s.l. : Applied Catalysis B, 2000, Vol. 27, pp. 179-191.
150. *Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition.* **F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier.** 1, s.l. : Journal of Catalysis, 2013, Vol. 220, pp. 182-191.
151. **G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa.** *Cinétique et Catalyse.* Paris : Tec & Doc Lavoisier, 1996.
152. **Kilpinen, Z.** *VOCs, PAHs, soot, tar, CO.* 2001.
153. **Flouty, R.** *Thèse de Doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2002.
154. **Bokova, M.** *Thèse de Doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2004.
155. **Saab, E.** *Thèse de Doctorat.* Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, 2007.
156. **Faccinetto, A.** *Thèse de Doctorat.* Lille 1 : Université Sciences et Technologies, 2009.
157. *EPR characterisation of carbon black in loose and tight contact with Al₂O₃ and CeO₂ catalysts.* **E. Saab, E. Abi-Aad, M.N. Bokova, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs.** 3, s.l. : Carbon, 2007, Vol. 45, pp. 561-567.
158. *Carbon black oxidation in the presence of Al₂O₃, CeO₂, and Mn oxide catalysts: An EPR study.* **E. Saab, S. Aouad, E. Abi-Aad, E. Zhilinskaya, A. Aboukaïs.** 1-4, s.l. : Catalysis Today, 2007, Vol. 119, pp. 286-290.
159. *Comparison of catalytic performance of Ag- and K-based catalysts for diesel soot combustion.* **H. Shimokawa, Y. Kurihara, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka.** s.l. : Catalysis Today, 2012, Vol. 185, pp. 99-103.

160. *A single crystal study of the silver-catalysed selective oxidation and total oxidation of ethylene.* **R. B. Grant, R. M. Lambert.** 2, s.l. : Journal of Catalysis, 1985, Vol. 92, pp. 364–375.
161. *Effects of preparation conditions and reaction conditions on the epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag/TS-1 in the presence of hydrogen.* **R. Wang, X. Guo, Xi. Wang, J. Hao, G. Li, J. Xiu.** 1, s.l. : Applied Catalysis A, 2004, Vol. 261, pp. 7–13.
162. *Alternative bio-reduction synthesis method for the preparation of Au(AgAu)/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Oxidation and hydrogenation of CO.* **A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, José A. Hernández, A. Olivas, T.A. Zepe.** 1-2, s.l. : Applied Catalysis B, 2009, Vol. 90, pp. 64-73.
163. *AgNaMordenite catalysts for hydrocarbon adsorption and deNO_x processes.* **S.G. Aspromonte, R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix.** s.l. : Applied Catalysis A, 2011, Vol. 407.
164. *Mass spectral studies of thermal decomposition of metal nitrates: an introduction to the discussion of two.* s.l. : Spectrochimica Acta B, 1995, Vol. 50.
165. **Cloirec.** *les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement.* Paris : Tec & Doc Lavoisier- Ecole des mines de Nantes, 1998.
166. *Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism - physics, chemistry and the atmosphere.* **R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J Pilling.** 14, s.l. : Atmospheric Environment, 1998, Vol. 32.
167. *Photocatalytic degradation of gaseous toluene over Ag-doping TiO₂ nanotube powder prepared by anodization coupled with impregnation method.* **Xi. Li, X. Zou, Z. Qu, Q. Zhao.** s.l. : Chemosphere, 2011, Vol. 83.
168. *Photocatalytic performances and activities of ZnAl₂O₄ nanorods loaded with Ag towards toluene.* **Z.Zhu, Q. Zhao, X. Li, Y. Li, C.i Sun, G. Zhang, Y. Cao.** s.l. : Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 203.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Émissions de composés organiques volatils non méthaniques en France	24
Figure I.2: Évolution des émissions de PM10* en France par secteur	30
Figure I.3: Mécanisme de Mars Van Krevelen (exemple: oxydation du CO)	35
Figure I.4: Mécanisme de transfert d'oxygène dans les cycles redox de la cérine, de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde d'argent dans l'oxydation du formaldéhyde	40
Figure I.5: Mécanisme réactionnel de la combustion du noir de carbone sur des catalyseurs Ag/CeO ₂	47
Figure II.1: Courbes ATD et ATG de l'hydroxyde de cérium séché	55
Figure II.2: Courbes ATD et ATG de l'hydroxyde de cérium séché avec un palier de 4 h de la température ambiante jusqu'à 400 °C	56
Figure II.3: Surfaces Spécifiques des catalyseurs x% Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP)	60
Figure II.4: Goniomètre de la marque BRUKER D8 Advance et principe du montage θ - θ	62
Figure II.5: Structure cristallographique de la cérine (Ce en noir et O en blanc)	63
Figure II.6: Diffractogrammes de CeO ₂ et des catalyseurs x% Ag/CeO ₂ préparés par imprégnation	63
Figure II.7: Diffractogrammes de CeO ₂ et des catalyseurs x% Ag/CeO ₂ préparés par dépôt-précipitation	64
Figure II.8: Zoom sur le diffractogramme du 20% Ag/CeO ₂ (Imp)	65
Figure II.9: Principe de la réflexion diffuse	69
Figure II.10: Interaction d'une nanoparticule sphérique avec une onde électromagnétique ($\varnothing_{particules} \ll \lambda$)	70
Figure II.11: Spectre UV-Visible de CeO ₂ calcinée à 400 °C	71
Figure II.12: Spectres UV-Visible de CeO ₂ et des solides x% Ag/CeO ₂ (Imp)	73
Figure II.13: Spectres UV-Visible de CeO ₂ et des solides x% Ag/CeO ₂ (DP)	73
Figure II.14: Spectres RPE enregistrés à -196°C des échantillons CeO ₂ et x% Ag/CeO ₂ (Imp) ...	78
Figure II.15: Spectres RPE enregistrés à 20 °C des échantillons CeO ₂ et x% Ag/CeO ₂ (Imp)	79
Figure II.16: Spectre RPE enregistré à -196°C du support CeO ₂ calciné à 400 °C	80
Figure II.17: Spectre RPE enregistré à -196°C du catalyseur 2,14% Ag/CeO ₂ (Imp)	81
Figure II.18: Signaux RPE enregistrés à -196°C du catalyseur 10% Ag/CeO ₂ (Imp)	84
Figure II.19: Signaux RPE calculés : (a) un signal calculé correspond à un seul site Ag ²⁺ de symétrie orthorombique ; (b) deux signaux calculés (c ₁ et c ₂) correspondent à deux sites Ag ²⁺ avec une symétrie axiale pour chacun, et leur superposition	85
Figure II.20: Zoom sur le split isotopique observé dans le cas du signal "c": Exemple sur l'échantillon 10% Ag/CeO ₂ (Imp)	88
Figure II.21: Spectres RPE enregistrés à -196°C pour l'échantillon 10% Ag/CeO ₂ (Imp) sur différentes températures de calcination	92
Figure II.22: Spectres RPE enregistrés à -196°C des différents catalyseurs 10% Ag/CeO ₂ précurseur nitrate et sulfate	93

Figure II.23: Spectres RPE enregistrés -196°C des différents catalyseurs 10% Ag/ CeO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ou ZrO ₂ (Imp)	95
Figure II.24: Spectres RPE enregistrés à -196°C de l'échantillon 10%Ag/CeO ₂ (Imp) durant le chauffage sous vide.....	98
Figure II.25: Spectres RPE enregistrés à -196°C de l'échantillon 10%Ag/CeO ₂ (Imp) durant le chauffage sous propène.....	100
Figure II.26: Spectres RPE enregistrés à -196°C de l'échantillon 10%Ag/CeO ₂ (Imp) durant le traitement thermique sous oxygène	104
Figure II.27: Spectres RPE enregistrés à -196°C de l'échantillon 10%Ag/CeO ₂ (DP) durant le traitement thermique sous oxygène	105
Figure II.28: Spectres RPE des solides 10%Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP) enregistrés à -196°C avant et après adsorptions de CO ₂ et de CO.....	107
Figure II.29: Spectres RPE enregistrés à -196°C du solide 10%Ag/CeO ₂ (DP) avant et après adsorption de NO	109
Figure II.30: Spectres RPE enregistrés à -196°C du solide 10%Ag/CeO ₂ (Imp) avant et après adsorption de NO	110
Figure II.31: Courbes ATD- ATG pour les échantillons 2,14%Ag/CeO ₂ (Imp)(a) non calciné et 10%Ag/CeO ₂ (Imp)(b) non calciné	114
Figure II.32: Courbes ATD- ATG pour les échantillons 2,14%Ag/CeO ₂ (DP)(a) non calciné et 10%Ag/CeO ₂ (DP)(b) non calciné.....	116
Figure II.33: Principe et fonctionnement de la SPX.....	118
Figure II.34: spectre général des éléments présents dans les catalyseurs Ag/CeO ₂ exemple du solide 2,14%Ag/CeO ₂ (DP)	120
Figure II.35: Les photopics de l'argent et leur déconvolution dans les échantillons 10%Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	122
Figure II.36: Profils RTP du support CeO ₂	125
Figure II.37: Profils RTP de la cérine et des solides x%Ag/CeO ₂ (Imp)	128
Figure II.38: Profils RTP de la cérine et des échantillons x%Ag/CeO ₂ (DP).....	133
Figure III.1: Montage du test de propène.....	139
Figure III.2: Conversion du propène sur le support CeO ₂ et sur la série des catalyseurs x%Ag/CeO ₂ (Imp)	142
Figure III.3: Conversion du propène sur le support CeO ₂ et sur la série des catalyseurs x%Ag/CeO ₂ (DP).....	144
Figure III.4: Conversion du CO sur le support CeO ₂ et sur la série des catalyseurs x%Ag/CeO ₂ (Imp)	147
Figure III.5: Conversion du CO sur le support CeO ₂ et sur la série des catalyseurs x%Ag/CeO ₂ préparés par dépôt-précipitation.	148
Figure III.6: Courbes ATD-ATG obtenues pour la combustion sous air pour un mélange 2%NC + 98% catalyseur X.....	153
Figure III.7: Spectres RPE enregistrés à 20°C en fonction du temps de broyage manuel.....	155

Figure III.8: Spectres RPE enregistrés à -196°C d'un échantillon avant et après broyage avec le noir de carbone.....	156
Figure III.9: T_i , T_m et T_f obtenues pour la combustion sous air pour les mélanges 2%NC+98% x% Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	157
Figure III.10: Courbes de conversion du propène sur les différents catalyseurs 10% Ag/CeO ₂ (Imp), 10% Ag/Al ₂ O ₃ (Imp), 10% Ag/TiO ₂ (Imp) et 10% Ag/ZrO ₂ (Imp).....	161
Figure III.11: Courbes de conversion du propène sous les différents catalyseurs 10% Ag/CeO ₂ (Imp) précurseur nitrate et sulfate.....	163
Figure III.12: Évolution de l'activité du catalyseur 10%Ag/CeO ₂ (Imp) avec le temps sur $T_{100\%}$, $T_{80\%}$ et $T_{10\%}$	165
Figure III.13: Spectres RPE de l'échantillon 10%Ag/CeO ₂ (Imp) avant et après test de vieillissement en cycles.....	166
Figure III.14: Courbes de conversion de propène dans 7 cycles successifs sur le même échantillon 10% Ag/CeO ₂ (Imp)	167
Figure III.15: Spectres RPE enregistrés à -196°C après vieillissement en cycle sur le même échantillon 10% Ag/CeO ₂ (Imp).....	168
Figure III.16: Spectres RPE enregistrés à -196°C obtenus en fonction de la variation de la température du déroulement de la réaction d'oxydation du propène en présence du catalyseur 10% Ag/CeO ₂ (Imp)	170

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Toxicité des COV.....	22
Tableau I-2: Valeurs réglementaires : La directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.....	31
Tableau II-1: Tailles des particules calculées pour la cérine et pour l'argent dans les catalyseurs x% Ag/CeO ₂ (DP) et (Imp) (n.d. = non déterminée).....	67
Tableau II-2: Valeurs des facteurs g et des constantes de couplages A trouvées dans la littérature.....	82
Tableau II-3: Intensités des signaux « a », « b », « c », « d » et « f » en fonction de la teneur en argent.....	90
Tableau II-4: Variations des intensités des signaux « a », « b » et « c » durant le chauffage sous vide.....	99
Tableau II-5: Pourcentages d'argent calculés par SPX à la surface des catalyseurs 10% Ag/CeO ₂ (DP) et (Imp).....	123
Tableau II-6: Consommation expérimentales d'H ₂ pour le CeO ₂ et les solides x% Ag/CeO ₂ (Imp).....	129
Tableau II-7: Consommations théoriques d'H ₂ pour le CeO ₂ et les solides x% Ag/CeO ₂ (Imp).....	131
Tableau II-8: Consommations expérimentales d'H ₂ pour le CeO ₂ et les solides x% Ag/CeO ₂ (DP).....	134
Tableau II-9: Consommations théoriques d'H ₂ pour le CeO ₂ et les solides x% Ag/CeO ₂ (DP).....	135
Tableau III-1: Température de 50% de conversion du propène pour le CeO ₂ et pour les catalyseurs x% Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	146
Tableau III-2: Température de 50% de conversion du CO pour le CeO ₂ et pour les catalyseurs x% Ag/CeO ₂ (Imp) et (DP).....	149
Tableau III-3: Composition massique en C, H, O, N et S des suies Diesel et Modèle (%).....	152
Tableau III-4: Intensités des signaux « a », « b » et « c » avant et après test de propène des échantillons x% Ag/CeO ₂ (Imp).....	160
Tableau III-5: Intensités des signaux avant et après vieillissement de conversions.....	165
Tableau III-6: Intensités des signaux avant et après vieillissement en cycles.....	169
Tableau III-7 : Intensités des signaux « a », « b » et « c » avant et durant le traitement thermique.....	171

ANNEXE

La Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Le domaine d'application de la Résonance Paramagnétique Electronique ou RPE est moins large que celui de la RMN. La RPE n'est applicable qu'aux espèces possédant un ou plusieurs électrons non appariés ou espèces paramagnétiques. Cette technique est utilisée, pour étudier, entre autres : des radicaux formés au cours de réactions chimiques ou par irradiation, des radicaux qui jouent le rôle de sonde de la structure biologique, des complexes de métaux de transition ou encore des molécules dans des états triplets (intervenant dans la phosphorescence). L'échantillon peut être gazeux, liquide ou solide, mais la rotation libre des molécules dans la phase gazeuse est source de complications. L'information obtenue par la RPE peut varier de la simple confirmation de présence d'une espèce paramagnétique à la description détaillée de la sphère de coordination d'un ion particulier. Par rapport aux autres techniques spectroscopiques usuelles, le principal avantage de la RPE est sa grande sensibilité. Elle permet ainsi l'étude de solides renfermant de très faibles teneurs d'entités paramagnétiques.

I. Spin électronique et moment magnétique associé

L'électron possède un moment angulaire de spin. Un électron dans un champ magnétique peut prendre deux orientations, correspondant à $M_s = +\frac{1}{2}$ (noté α ou \uparrow) et $M_s = -\frac{1}{2}$ (noté β ou \downarrow).

Au moment angulaire de spin de l'électron est associé un moment magnétique de spin et ce moment magnétique interagit avec le champ magnétique externe. Autrement dit, un électron se comporte comme un minuscule barreau aimanté. L'orientation de cet aimant est déterminée par la valeur de M_s . Les deux orientations possèdent la même énergie ou sont dégénérées en absence de champ magnétique. Par contre, en présence de champ magnétique B_0 , les deux orientations possèdent des énergies différentes. Ces énergies sont données par :

$$E_{ms} = M_s g \mu_B B_0$$

g est appelé le facteur g de l'électron. Pour un électron libre, il est désigné par g_e et a une valeur proche de 2,0023, μ_B est le magnéton de Bohr électronique. Il est donné par l'équation :

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 m_e}$$

où e est la charge de l'électron, m_e sa masse et \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π ;

$\hbar = \frac{h}{2 \pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s. La valeur de μ_B est de $9,274 \times 10^{-24}$ J.T⁻¹.

Pour un électron, contrairement au proton, l'état β est de plus faible énergie que l'état α .

La différence d'énergie entre les deux états de spin d'un électron est donnée par :

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = + \frac{1}{2} g \mu_B B_0 - \left(- \frac{1}{2} g \mu_B B_0 \right) = g \mu_B B_0$$

Les populations des états α et β , N_α et N_β , sont respectivement proportionnelles à $e^{-E_\alpha/kT}$ et $e^{-E_\beta/kT}$ et par conséquent, le rapport des populations à l'équilibre est :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{-(E_\alpha - E_\beta)}{kT}}$$

Puisque l'état β a une énergie plus faible que l'état α , $E_\alpha - E_\beta > 0$, il s'en suit alors que $\frac{N_\alpha}{N_\beta} < 1$

et par conséquent, il y a légèrement plus de spins β que de spins α .

II. Effet Zeeman – phénomène de résonance

Si l'échantillon est exposé à une radiation de fréquence ν , les séparations d'énergie entrent en résonance avec la radiation lorsque la fréquence satisfait à la condition de résonance :

$$h\nu = g \mu_B B_0$$

A la résonance, une absorption importante se produit au moment où les spins passent de β (faible énergie) à α (haute énergie). On parle de ces transitions comme des transitions de résonance paramagnétique électronique (RPE) ou des transitions de résonance de spin électronique (RSE) (Figure 1)

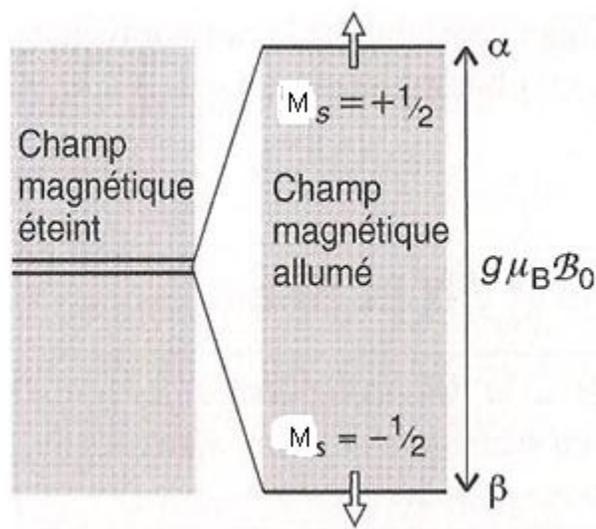


Figure 1 : Niveaux d'énergie d'un électron dans un champ magnétique. La résonance se produit lorsque l'énergie de séparation entre les niveaux d'énergie égale celle des photons du champ électromagnétique.

III. Instrumentation

Il existe des spectromètres RPE à transformée de Fourier (FT) et des spectromètres RPE en onde continue (CW : Continuous Wave). Dans l'appareil RPE-FT, des impulsions micro-ondes sont utilisées pour exciter les spins électroniques dans l'échantillon. Dans l'appareil RPE-CW, nous pouvons soit fixer le champ magnétique et effectuer un balayage en micro-ondes, soit fixer la fréquence micro-ondes et effectuer un balayage en champ magnétique. Cependant, pour des raisons techniques (inhomogénéité du champ, etc...), il est commun, dans les appareils RPE-CW, de fixer la fréquence micro-ondes et de faire le balayage en champ magnétique.

Les fréquences micro-ondes les plus fréquemment utilisées en RPE sont :

- La bande X : $\nu \approx 9,5$ GHz
- La bande K : $\nu \approx 25$ GHz
- La bande Q : $\nu \approx 35$ GHz

Le schéma du spectromètre RPE-CW le plus commun est décrit dans la figure 2. Il est constitué d'une source de micro-ondes (un klystron par exemple), d'une cavité dans laquelle l'échantillon est inséré dans un conteneur en verre ou en quartz, d'un détecteur de micro-ondes et d'un électro-aimant. Le spectre RPE est obtenu par enregistrement de l'absorption des micro-ondes en faisant varier le champ. Le spectre RPE est en fait la dérivée première de la courbe d'absorption (figure 3). Le choix de la dérivée provient de la technique de détection qui est sensible à la pente de la courbe d'absorption.

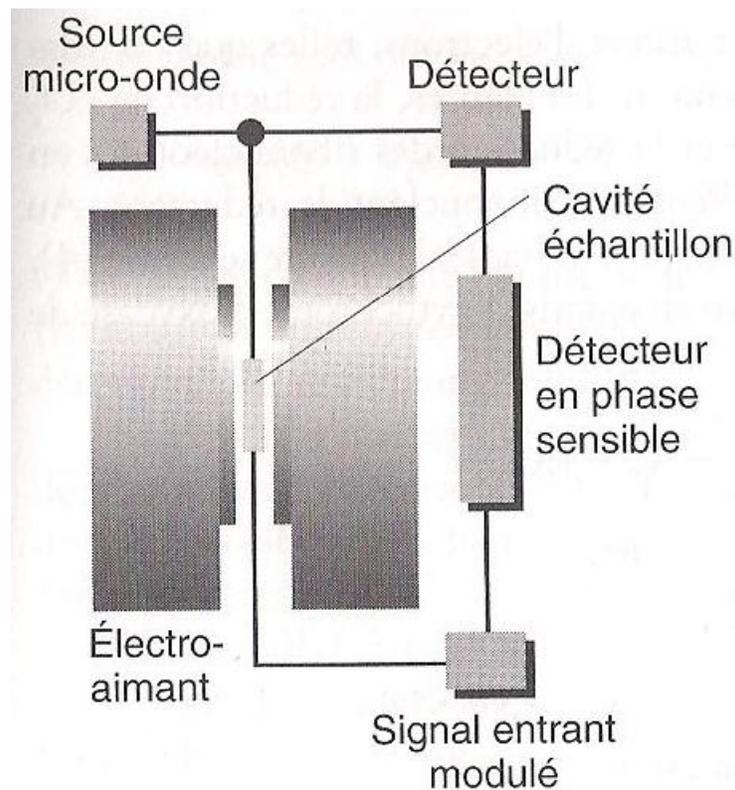


Figure 2 : Schéma d'un spectromètre RPE en onde continue

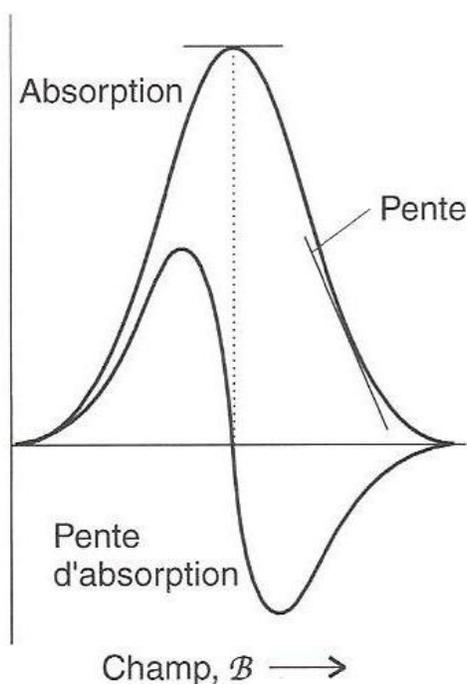


Figure 3 : La courbe d'absorption et la dérivée première de la courbe d'absorption. Il est à noter que le maximum d'absorption correspond au point auquel la dérivée passe par zéro

IV. Le facteur g

En général, l'électron n'est pas isolé, il n'est donc pas complètement libre. Il appartient à une matrice qui agit sur lui par l'intermédiaire de son champ cristallin.

L'électron libre possède une valeur de g , dite g_e , égale à 2,0023. Le moment magnétique d'un électron non apparié dans un radical est différent de celui de l'électron libre à cause des champs magnétiques locaux induits dans le squelette moléculaire du radical.

Beaucoup de radicaux organiques ont un facteur g dont la valeur est proche de 2,0027 ; les radicaux inorganiques possèdent un facteur g dans la gamme 1,9 – 2,1 ; la gamme du facteur g des complexes de métaux d paramagnétiques est plus étendue (par exemple de 0 à 6).

La déviation de g de la valeur $g_e = 2,0023$ dépend de la capacité du champ magnétique à induire un courant local dans le radical et par conséquent, sa valeur fournit quelques informations sur la

structure électronique. Par conséquent, le facteur g en RPE joue un rôle similaire à celui joué par la constante d'écran en RMN.

Le facteur g est en général anisotrope, c'est-à-dire que sa valeur dépend de l'orientation du radical par rapport au champ appliqué. En solution, les molécules changent rapidement d'orientation, et c'est la valeur moyenne de g que l'on observe. L'anisotropie du facteur g ne s'observe donc que pour les radicaux piégés dans des solides. Il existe ainsi, pour les solides, trois formes de signaux illustrés dans la figure 4 :

- Le signal isotrope ou de symétrie sphérique
- Le signal de symétrie axiale
- Le signal d'anisotropie générale ou de symétrie orthorhombique.

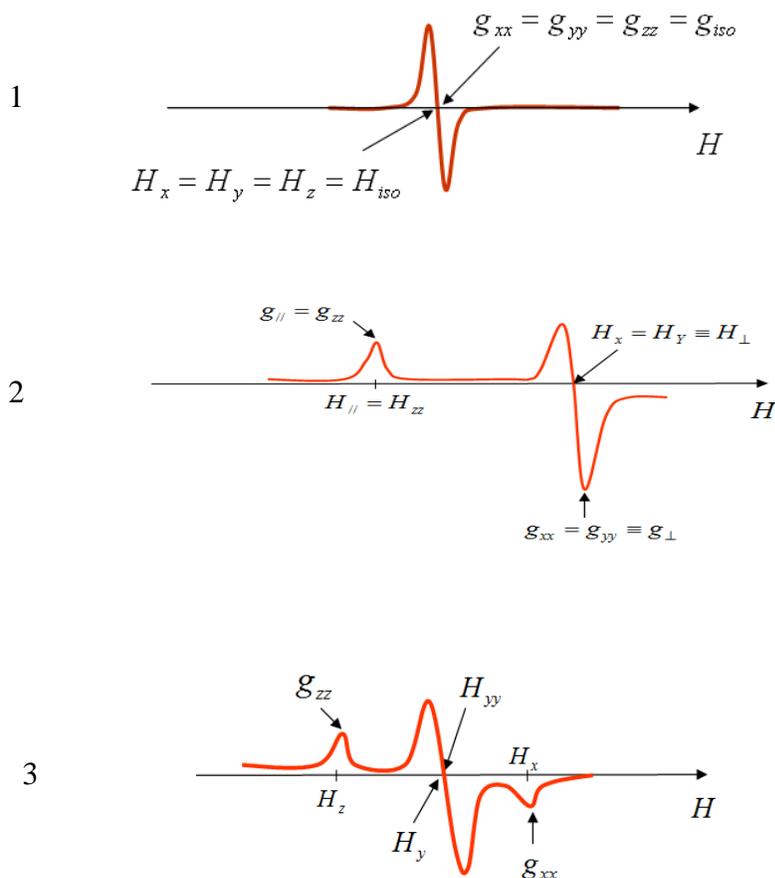


Figure 4 : Spectres de la dérivée première de l'absorption pour des symétries isotrope, axiale et orthorhombique.

Il faut signaler que la valeur du facteur g dépend de la nature chimique de l'espèce paramagnétique, de son environnement chimique et du nombre de ligands.

V. La structure hyperfine

Les caractéristiques les plus importantes des spectres RPE sont les structures hyperfines, éclatement des raies de résonance individuelles. En général, en spectroscopie, le terme « structure hyperfine » désigne la structure d'un spectre qui permet de remonter aux interactions entre les électrons et les noyaux autres que celles résultant de la charge électrique ponctuelle de ces derniers. La source de la structure hyperfine en RPE correspond à l'interaction magnétique entre le spin électronique et les moments dipolaires magnétiques des noyaux présents dans un radical.

Considérons l'effet sur le spectre RPE d'un simple noyau H localisé quelque part dans un radical. Le spin du proton est une source de champ magnétique et en fonction de l'orientation du spin nucléaire, le champ qu'il génère s'ajoute ou se soustrait au champ appliqué. Le champ local total est donc

$$B_{\text{loc}} = B + a M_I \quad \text{avec} \quad M_I = \pm \frac{1}{2}$$

où a est la constante de couplage hyperfin.

La moitié des radicaux de l'échantillon ont $M_I = +\frac{1}{2}$, donc ils résonnent lorsque le champ appliqué satisfait la condition

$$h \nu = g \mu_B \left(B + \frac{1}{2} a \right)$$

L'autre moitié ont $M_I = -\frac{1}{2}$ et résonnent lorsque

$$h \nu = g \mu_B \left(B - \frac{1}{2} a \right)$$

Donc au lieu d'une raie unique, le spectre présente deux raies d'égale intensité (qui est la moitié de l'intensité initiale) séparées d'un facteur a et centrées sur le champ déterminé par le facteur g (figure 5). Les transitions RPE ont lieu sans changement de spin nucléaire. Autrement dit, les transitions RPE sont celles pour lesquelles $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$.

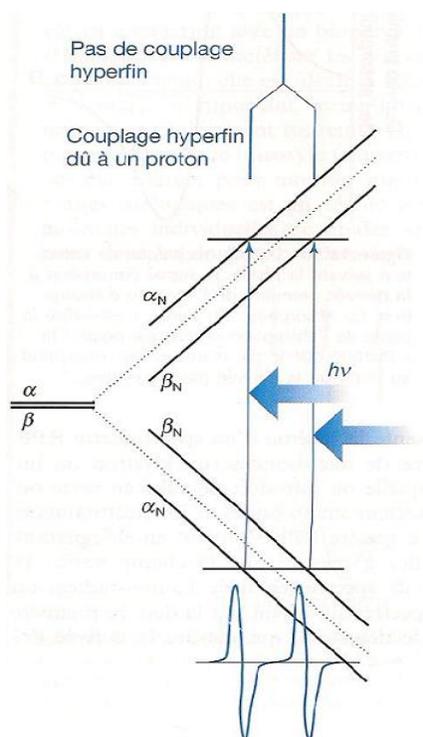


Figure 5 : L'interaction hyperfine entre un électron et un noyau de spin 1/2

L'interaction Hyperfine entre un électron et un noyau de Spin = $\frac{1}{2}$ engendre quatre niveaux d'énergie au lieu de deux. Par conséquent, le spectre est constitué de deux raies d'égale intensité au lieu d'une seule raie. La distribution de l'intensité peut être représentée par un simple diagramme de barres. Les lignes en diagonale montrent l'évolution des énergies des états de spin lorsque le champ magnétique augmente. La résonance se produit lorsque la différence d'énergie entre les états est égale à l'énergie fixe du photon de l'impulsion micro-onde.

En général, un noyau de spin I éclate le spectre en $2I + 1$ raies hyperfines d'égale intensité.

Lorsqu'il y a plusieurs noyaux magnétiques dans un radical, chacun contribue à la structure hyperfine.

De façon générale, si le radical contient N noyaux équivalents avec un nombre quantique de spin I, alors il existe $(2NI + 1)$ raies hyperfines dont la distribution en intensité est donnée par une version modifiée du triangle de Pascal.

Dans le cas où I est de 1/2 et où les N noyaux sont équivalents, $(N + 1)$ raies hyperfines sont obtenues dont la distribution en intensité est donnée par le triangle de Pascal.

Dans le cas où l'interaction hyperfine a lieu avec plusieurs ensembles de noyaux équivalents, le nombre de raies hyperfines est donné par :

$$(2NI + 1) \times (2MI + 1) \times (2OI + 1)$$

N étant le nombre de noyaux équivalents, M étant le nombre d'un autre ensemble de noyaux équivalents et O le nombre de noyaux formant un troisième ensemble de noyaux équivalents.

La structure hyperfine permet de déterminer si l'électron est localisé plus ou moins près du noyau. La valeur de a diminue quand la distance entre l'électron et le noyau augmente. L'existence d'une structure hyperfine est également un critère de bonne dispersion des entités paramagnétiques dans le solide. En effet, un échange trop important de l'électron entre les différentes espèces entraînera un moyennage du couplage hyperfin qui n'apparaîtra donc pas dans le spectre.

VI. La structure fine

La structure fine apparaît lorsqu'il existe plus d'un électron célibataire dans l'espèce étudiée. La structure fine apparaît donc lorsque des dimères d'espèces paramagnétiques (couplage entre deux électrons non appariés qui sont suffisamment proches l'un de l'autre) sont formés ou dans le cas d'ions paramagnétiques possédant plusieurs électrons non appariés tels que Mn^{2+} ou Fe^{3+} .