



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par **Benjamin FAURE**

Le **09 décembre 2014**

Titre :

**Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs hétérogènes
pour la dépollution de l'air**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

Directeur de thèse :

Pierre ALPHONSE

Ingénieur de recherche – CIRIMAT, Université de Toulouse

Rapporteurs :

Alain DEMOURGUES

Directeur de recherche – ICMCB, Université Bordeaux I

Jean-François HOCHÉPIED

Chargé de recherche – Mines ParisTech MAT/SCPI, Paris

Autres membres du jury :

Patrice BACCHIN

Professeur – LGC, Université Paul Sabatier

Examineur

Corinne CHANEAC

Professeur – LCMCP, Collège de France

Examineur

Jean-François LAMONIER

Professeur – UCCS, Université Lille I

Examineur

Joël BARRAULT

Directeur de recherche – IC2MP, Université Poitiers

Invité

Céline GAZEAU

Docteur – MECAPROTEC Industries, Toulouse

Invité

Claude ROSSIGNOL

Docteur – LIEBHERR Aerospace, Toulouse

Invité

Aux êtres qui me sont chers...

REMERCIEMENTS

Cette étude a été menée au Centre Inter-universitaire d'Ingénierie et de Recherche des Matériaux (CIRIMAT-LCMIE) de l'université Paul Sabatier (Toulouse III) et co-financée par la DGE (Direction Générale des Entreprises) et la région Midi-Pyrénées. Je les remercie pour leur soutien financier durant ces trois années de thèse.

Je souhaite grandement remercier Monsieur Philippe Tailhades, directeur adjoint de cet institut Carnot pour m'y avoir accueilli afin de réaliser les travaux de ma thèse dans des conditions plus qu'excellentes par la qualité des installations et de l'appareillage disponible ainsi que par le professionnalisme des membres des groupes de recherche.

Je remercie très sincèrement et très chaleureusement Monsieur Alain Demourgues, Directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et Monsieur Jean-François Hochepped, Chargé de recherche aux Centre des Matériaux (MAT) des MINES de ParisTech d'avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je les remercie pour le temps et l'énergie consacrés à cette tâche longue et rigoureuse. Je tiens également à remercier Madame Corinne Chaneac, Professeur au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) du Collège de France, Monsieur Jean-François Lamonier, Professeur au laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'université de Lille, Monsieur Joël Barrault, Directeur de recherche à l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), Madame Céline Gazeau, Docteur au sein de l'entreprise toulousaine Mecaprotec Industries, Monsieur Claude Rossignol, Docteur et expert matériaux chez Liebherr Aerospace pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et Monsieur Patrice Bacchin, Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) pour avoir l'avoir présidé.

Je tiens à témoigner mon immense reconnaissance à Monsieur Pierre Alphonse, mon directeur de thèse durant ces trois années de Recherche scientifique. Pierre est un vrai passionné de sciences et doté de profondes connaissances en chimie. Ses compétences et sa culture dans ce domaine (et tant d'autres) sont vraiment impressionnantes. Je resterai marqué à vie par sa joie de vivre, sa détermination à toujours aller plus loin et son souci permanent du détail et de la précision. Sous cet aspect de tranquillité et de calme absolu se cache l'esprit le plus vif et la personne la plus intelligente que j'ai rencontrée à ce jour. Alors que certains problèmes me bloquaient, il a su trouver des solutions simples et pertinentes en un temps record. Pierre, c'est aussi le genre de personnes qui conçoit ses propres programmes informatiques afin de traiter de manière plus efficace les données scientifiques recueillies. Je resterai très influencé par son pragmatisme ainsi que par sa vision de la chimie et plus généralement, du partage de la connaissance. Après nos longues discussions quasi-quotidiennes, je dois bien avouer qu'il m'est arrivé de me sentir en retrait intellectuellement, par rapport à l'immensité et à la diversité de son savoir. Mais c'est aussi cette différence entre le jeune chercheur débutant que je suis et le grand chercheur aguerri qu'il est, qui me fait un jour espérer avoir la sagesse de cet homme que je considère, à juste titre, comme mon « mentor ». Je ne pouvais espérer meilleur directeur de thèse, toujours présent et disponible, quelles que soient l'heure et la demande formulée. Jamais une question ne sera restée sans réponse. Pierre, Je te remercie également de m'avoir fait participer et présenter mes recherches à autant de réunions de projet et pour m'avoir encouragé à partir confronter mes travaux au sein de la communauté scientifique internationale vers d'autres contrées nipponnes. Au-delà de l'aspect scientifique, cette relation d'échange avec mon directeur de

Remerciements

thèse a aussi été très humaine et je pense en avoir appris autant sur moi que sur la chimie. Pierre, grâce à toi, j'ai progressé et je t'en suis extrêmement reconnaissant. C'est donc pour toutes ces raisons que je souhaite à nouveau t'adresser toute ma gratitude !

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre du projet SOFTAIR qui compte des partenaires académiques et industriels dont certains étaient présents à mon jury de thèse. A ce titre, je souhaite donc remercier l'ensemble des collaborateurs de ce projet de recherche. Grâce à eux, les réunions se sont toujours déroulées dans la bonne humeur, entre sciences fondamentales, appliquées et détente.

Durant cette thèse, j'ai également eu la chance d'encadrer deux stagiaires, Caroline et Pauline, respectivement en 3^{ème} année de Licence de Chimie et 1^{ère} année de Master de Chimie à l'époque. Malgré la diversité de leur sujet de stage, elles ont toutes deux contribué à la réussite de cette thèse et je les remercie chaleureusement pour leur dévouement, leur motivation et l'intérêt qu'elles ont montré à l'accomplissement de leurs travaux.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres ainsi que tous les collègues de mon équipe Revêtements et Traitements de Surface (RTS). J'ai passé, à vos côtés, trois années très enrichissantes, tant sur le plan scientifique que humain. J'adresse mes profonds remerciements à Florence Ansart, notre chef d'équipe, fervente défenseur de la journée d'intégration RTS. Grâce à toi, les relations s'initient et mûrissent au sein de ces événements toujours plus réussis avec les années et l'entente cordiale inonde l'ensemble du groupe. Merci pour ton investissement et ton inépuisable bonne humeur.

Trois années de thèse, c'est aussi la vie de doctorant dans le laboratoire et en dehors de celui-ci. La thèse n'est qu'une étape de notre vie de jeune chercheur et elle s'inscrit comme un moment privilégié entre études, recherche scientifique et détente avec ses collègues de laboratoire. Beaucoup de personnes gravitent autour de ce cercle très ouvert des doctorants et contribuent à l'épanouissement de l'ensemble du groupe. Pour ma part j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes de valeur durant ces trois années. Je souhaite ainsi remercier Marie-Claire (MC pour les intimes), notre « maman » du CIRIMAT. Elle ne l'avouera jamais mais c'est une vraie mère poule envers les doctorants, pour notre plus grand plaisir. Elle est un pilier du CIRIMAT et contribue fortement à sa cohésion à un niveau très humain. Sa bonne humeur et son rire (Ah ce rire !!) si communicatif sont très appréciables au quotidien. J'ai pris beaucoup de plaisir lors de nos nombreux échanges durant les mesures de porosité dans la salle du Tristar (une de mes résidences secondaires) et je te remercie pour tout cela MC. Comment ne pas remercier les « gardiens de la DRX », Benjamin D. (Benji) et Christophe T. (dit « la tenaille ») ? Un grand merci à vous deux pour m'avoir permis de caractériser mes matériaux en continu, peu importe les contraintes (circuits d'eau de refroidissement capricieux, alarmes, maintenance...) et pour votre très grande disponibilité malgré vos activités de recherche respectives. Merci Christophe pour ton aide sur Eva concernant l'identification structurale et la quantification de phases complexes notamment. Tes précédents travaux sur la diffraction des neutrons sur les phases spinelles Cobalt-Manganèse nous ont été très utiles à Pierre et moi pour la compréhension de la distribution cationique au sein de nos matériaux. Benji, merci pour ton immense dévotion pour me trouver des créneaux de DRX en température pour mes différentes phases chimiques et pour tous ces échantillons analysés en Fluo X, en particulier durant la dernière année entre rédaction de ce manuscrit et manips d'urgence... Tu as aujourd'hui perdu ton client le plus fidèle ! Merci à Vinc. et Abdé pour les formations qu'ils dispensent sur les différents appareils d'analyses et qui nous permettent de commencer rapidement certaines manip de caractérisation durant la thèse. Je les remercie

Remerciements

également pour leur joie de vivre inépuisable et l'ambiance chaleureuse qu'ils savent instaurer, peu importe la situation. Ces trois années de thèse ont également été bercées d'une solide camaraderie aux détours des couloirs, des salles de manips et des bureaux « cirimatiens ». A ce propos, je tiens à chaleureusement remercier mes collègues de bureaux successifs, tout d'abord au bureau 215, Lucie et Ben M., puis Olivier, Jeannot et Dexter au bureau 129. J'ai ensuite eu la chance de partager ce dernier avec Claire, Dada (Dark dada, l'oliveuse, « tu te calmes de suite » ...) et Jess (Sili Molli, Rubik's cube, zap de spion et « oh connn »...). Les filles, je vous remercie de m'avoir supporté durant ces trois années et pour votre soutien pendant cette intense période de rédaction. Etre le seul garçon d'un bureau à dominante féminine est une situation particulière que j'appréhendais un peu mais que certains de mes homologues masculins qualifiaient de « privilégiée ». Je ne le démens pas au final ! Entre coups de gueule, pression et autres craquages, l'ambiance, la bonne humeur et l'amitié étaient toujours au rendez-vous, contribuant à faire de notre bureau 129, un des 2 repaires les plus côtés à la bourse immobilière du CIRIMAT. Merci les filles pour tous ces bons moments passés à vos côtés durant cette thèse. Bien-sûr, je ne manque pas de remercier également tout notre « groupe » de doctorants et associés, constitué de : Maxime, Hélène, JB, Nono, Tiago (« Non, je crois que je ne vais prendre de Vodka... »), Jerem (catogan guy), Wan-hu, Papy (mon fidèle complice de thèse maintenant devenu un doryphore), Fredoche les baloches, Seb, Souf le ouf, Cauby (burger), Izou (un bon tripou ?), Imane (princesse des sables), Romain (trop loin...), Clairette et Candida. Mention toute particulière au bureau 03, l'autre repaire de notre groupe. Tous ces moments mémorables passés en compagnie d'Etsuro, notre fidèle ami nippon reparti trop tôt au Japon, la Puj (notre Bachelor), US Marsal (notre Judas, certains comprendront la référence...), Fabien (notre Fraise chantilly (merci Hélène)) et Léo (Döner Kebab nan cheese relevé de quelques notes de Laurent Garnier). Je tiens également à remercier l'ensemble de ceux avec qui je suis parti à Marrakech (2013) et Saint-Lary (2014). A tout ceux que j'aurais manqué de citer dans ces quelques lignes au combien nostalgiques, pardonnez-moi, mais je me rattraperai lors de la prochaine rédaction de thèse...

J'ai également à cœur d'adresser mes sincères remerciements à deux de mes anciens professeurs du Master Recherche Chimie de l'université Bordeaux I : Madame Véronique Schmitt et Monsieur Rénal Backov. Rénal m'a initié au vaste monde de la Chimie Intégrative, Véronique m'a quant à elle fait découvrir la physico-chimie des fluides complexes hors équilibre. Sous leur direction, j'ai ainsi eu la chance de mettre en pratique le couplage de ces deux « sciences » au travers de deux stages au Centre de Recherche Paul Pascal de Pessac. J'ai pu y développer mon goût pour cette chimie bio-inspirée, dont les concepts énoncés il y a déjà de nombreuses années par Monsieur Livage, n'ont cessé d'être une source d'admiration et de motivation quant à la continuité de mes travaux de recherche en thèse. Véronique, Rénal, vous êtes ceux qui m'ont poussé vers le doctorat et sans vos conseils et votre pédagogie au combien didactique, je ne serais certainement pas en train de rédiger ces quelques lignes aujourd'hui. Pour tout cela, je vous remercie très chaleureusement.

Enfin, je ne pourrais pas conclure ces remerciements sans une mention toute particulière à l'ensemble de mes proches pour leur soutien et plus particulièrement à ceux qui m'ont fait l'intense mais très agréable surprise de venir assister à ma soutenance de thèse. Merci à mes parents pour m'avoir soutenu durant mes études, pour m'avoir encouragé à aller si loin et pour toujours m'avoir laissé faire ce que je voulais. Merci à mes beaux parents également, ma très chère sœur, mon oncle, mon parrain, ma cousine Ludi, Antho, Flavien, Stru et Monsieur Thai. Je pense tout particulièrement à Emmanuelle, qui a enduré la distance et le

Remerciements

sacrifice exigé par ces trois années de recherche scientifique. Sans elle, celles-ci auraient été bien plus dures et je ne la remercierai jamais assez pour son soutien et son amour...

« L'homme de science ne vise pas un résultat immédiat. Il ne s'attend pas à ce que les idées qu'il avance soient facilement acceptées. Son travail est comme celui d'un cultivateur, pour l'avenir. Son devoir est de jeter les bases pour ceux qui sont à venir et de montrer la voie. Il vit, travail et espère. »

Nikola Tesla (1856 – 1943)

Table des matières

AVANT-PROPOS.....	1
CHAPITRE I – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	5
I.1. DEFINITION D’UN COV	6
I.2. SOURCE D’EMISSION	6
I.3. LES EFFETS	7
I.4. LES DIFFERENTS MODES DE TRAITEMENTS DES COV	9
II. CONCEPTS DE BASE DE LA CATALYSE	11
II.1. DEFINITION DES PRINCIPAUX PARAMETRES CINETIQUES	11
II.2. DEFINITIONS ET PROPRIETES D’UN CATALYSEUR.....	12
II.3. LA CATALYSE HETEROGENE	13
II.4. PHENOMENES DE TRANSFERT ENTRE LE FLUIDE ET LE GRAIN DU CATALYSEUR	17
III. CATALYSEURS POUR L’OXYDATION DE COV A BASSE TEMPERATURE (< 100°C).....	27
III.1. LES METAUX NOBLES	28
III.2. LES OXYDES METALLIQUES	29
III.3. MECANISME	31
III.4. SYSTEME DOUBLE ADSORPTION/CATALYSE	31
III.5. QUELS CATALYSEURS POUR L’OXYDATION DES COV A BASSE TEMPERATURE ?.....	31
IV. SYNTHESE DE POUDRES AUX CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES CONTROLEES	33
IV.1. POLYMERISATION INORGANIQUE : LE PROCEDE « SOL-GEL »	33
IV.2. LES STRATEGIES DE SYNTHESE DE MATERIAUX A POROSITE MESO-ORDONNEE	40
V. PRECIPITATION DE PRECURSEURS A MORPHOLOGIE CONTROLEE	43
V.1. THEORIE DE LA PRECIPITATION DES PRECURSEURS.....	43
VI. STABILITE DES DISPERSIONS COLLOÏDALES.....	54
VI.1. SURFACE DES PARTICULES	55
VI.2. SOLVATATION DES PARTICULES.....	56
VI.3. MODIFICATION DE LA CHARGE ELECTROSTATIQUE DES PARTICULES	59
VI.4. STABILISATION STERIQUE DES PARTICULES.....	60
VI.5. INTERACTION ENTRE PARTICULES.....	60
VII. LES ALUMINES	62

Table des matières

VII.1.	GENERALITES	62
VII.2.	LES HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES D'ALUMINIUM	63
VII.3.	MODELES DE SURFACE ET PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES ALUMINES	68
VII.4.	LES ALUMINES A POROSITE CONTROLEE	69
VII.5.	STABILISATION THERMIQUE DES ALUMINES	70
VIII.	LES MANGANITES DE METAUX DE TRANSITION A STRUCTURE SPINELLE	71
VIII.1.	DESCRIPTION DE LA STRUCTURE SPINELLE ET CARACTERISTIQUES.....	71
VIII.2.	LES OXYDES MIXTES DU SYSTEME $Mn_{3-x}Co_xO_4$ (OU $0 \leq x \leq 3$)	75
IX.	CONCLUSION DE CETTE MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE : VERS MES TRAVAUX DE THESE	81
<u>CHAPITRE II – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'ALUMINES MESOPOREUSES</u>		<u>85</u>
I.	SYNTHÈSE DES SOLS DE BOEHMITE	85
I.1.	LA METHODE « YOLDAS »	85
I.2.	UTILISATION D'UNE BOEHMITE COMMERCIALE : LA DISPERAL P2	86
I.3.	AJOUT D'ADDITIFS.....	86
I.4.	AJOUT D'ÉLÉMENTS ACTIFS.....	87
I.5.	SYNTHÈSE DE XEROGELS DE BOEHMITE ET OBTENTION D'ALUMINE Γ	88
I.6.	CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.....	88
I.7.	DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES EXCEPTIONNELLES DE CES ALUMINES	111
I.8.	CONCLUSIONS SUR LES PROPRIÉTÉS TEXTURALES DES ALUMINES.....	113
II.	ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES ALUMINES DE TRANSITION A HAUTES TEMPÉRATURES.....	114
II.1.	SURFACE SPÉCIFIQUE (S_{BET}) ET VOLUME POREUX (V_{PORE})	114
II.2.	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	117
II.3.	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET).....	119
II.4.	DISCUSSION SUR LES CAUSES DE LA STABILITÉ THERMIQUE	120
II.5.	CONCLUSION SUR LA STABILITÉ THERMIQUE.....	121
<u>CHAPITRE III – ELABORATION DE CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES A BASE D'OXYDES MIXTES DE METAUX DE TRANSITION</u>		<u>125</u>
I.	L'HAUSMANNITE Mn_3O_4	127
II.	SYNTHÈSE DES OXYDES SIMPLES DE MANGANESE	127
II.1.	DECOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE DE MANGANESE	127

Table des matières

II.2.	SYNTHESE PAR LA METHODE DO	130
II.3.	METHODE CH	132
II.4.	COMPARAISON DES OXYDES ELABORES SELON LES DEUX METHODES.....	133
III.	SYNTHESE DES OXYDES MIXTES	134
III.1.	METHODE CH	135
III.2.	METHODE DO	135
III.3.	L'OXYDE MIXTE $ZnMn_2O_4$	137
III.4.	LES OXYDES MIXTES $Cu_xMn_{3-x}O_4$	139
III.5.	L'OXYDE SIMPLE DE COBALT Co_3O_4	142
III.6.	LES OXYDES MIXTES $Co_xMn_{3-x}O_4$	145
III.7.	LES OXYDES MIXTES DE TYPE $Cu_xCo_{3-x}O_4$	153
III.8.	LES OXYDES MIXTES TERNAIRES.....	159
III.9.	CONCLUSION PRELIMINAIRE SUR LA SYNTHSE D'OXYDES MIXTES	175
IV.	AJOUTS D'AGENTS STRUCTURANTS POUR ACCROITRE LA POROSITE DE L'OXYDE DE MANGANESE.....	176
IV.1.	LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (<i>CMC</i>).....	176
IV.2.	INFLUENCE DU TENSIOACTIF SUR LES CARACTERISTIQUES POREUSES DE Mn_3O_4	177
IV.3.	DISCUSSION SUR L'ELIMINATION DU TENSIOACTIF.....	189
IV.4.	ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN TENSIOACTIF	189
IV.5.	DISCUSSION SUR L'EFFET DE LA CONCENTRATION EN TENSIOACTIF	192
IV.6.	OBTENTION D'OXYDES DE MANGANESE ULTRA-POREUX PAR AJOUT DE H_2O_2	194
IV.7.	DISCUSSION SUR L'AJOUT D'EAU OXYGENEE	196
IV.8.	CONCLUSION PRELIMINAIRE SUR L'OBTENTION D'OXYDES DE MANGANESE POREUX.....	197
V.	CONCLUSION SUR L'ELABORATION DE NOUVEAUX CATALYSEURS A BASE D'OXYDES MIXTES DE METAUX DE TRANSITION.....	198
 <u>CHAPITRE IV - REACTIVITE DE SURFACE ET PROPRIETES CATALYTIQUES POUR LES REACTIONS D'OXYDATION A BASSE TEMPERATURE</u>		
I.	CONVERSION DE L'OZONE SUR LES CATALYSEURS A BASE D'ALUMINES ULTRA-POREUSES	203
I.1.	OBJECTIFS.....	203
I.2.	DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'OZONE	204
I.3.	ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'ALUMINE SEULE	204
I.4.	ACTIVITE CATALYTIQUE DES ALUMINES CONTENANT DES ELEMENTS ACTIFS	205

Table des matières

I.5. DISCUSSION	211
II. ETUDE DE L'OXYDATION TOTALE DU MONOXYDE DE CARBONE ET DU PROPANE SUR LES OXYDES-MIXTES	212
II.1. OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE (CO).....	212
II.2. OXYDATION DU PROPANE (C ₃ H ₈)	213
II.3. INFLUENCE DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS.....	215
II.4. BILAN, QUELS SONT LES MEILLEURS CATALYSEURS ?	221
II.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE L'OXALATE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE.....	222
II.6. COMPARAISON AVEC LES TRAVAUX ANTERIEURS	224
III. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES.....	225
<u>CHAPITRE V – TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	<u>229</u>
I. METHODES D'ELABORATION	229
I.1. SYNTHESE ET DECOMPOSITION DE PRECURSEURS OXALIQUES (METHODE DO)	229
I.2. COPRECIPITATION D'HYDROXYDES EN MILIEU DILUE (METHODE CH)	230
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION EN VOIE SECHE.....	231
II.1. CALCUL DE LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM DANS LES SOLS DE BOEHMITE	231
II.2. ANALYSES CHIMIQUES PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X.....	231
II.3. ANALYSES CHIMIQUES PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE ICP-AES	233
II.4. ANALYSES STRUCTURALES.....	234
II.5. ANALYSES MICROSTRUCTURALES	236
II.6. ANALYSES THERMIQUES	237
II.7. ANALYSES DE POROSITE ET DE SURFACE SPECIFIQUE	237
III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION EN VOIE LIQUIDE	242
III.1. DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DE LUMIERE (DLS) OU SPECTROSCOPIE DE CORRELATION DE PHOTONS.....	242
III.2. LE POTENTIEL ZETA	244
III.3. RHEOLOGIE.....	245
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	<u>251</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>257</u>
<u>LISTE DES FIGURES.....</u>	<u>291</u>

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX..... 303

RESUMES DE LA THESE..... 309

Avant-propos

AVANT-PROPOS

Dans un monde qui vise le développement durable, les normes évoluent drastiquement pour les industries chimiques et les produits découlant de leur production. Celles-ci se veulent toujours plus rentables et de moins en moins polluantes. Malheureusement cette course à la productivité ne se fait pas sans contrepartie et la pollution atmosphérique en est une conséquence directe. Certains événements majeurs de notre époque ont considérablement contribué à l'explosion des taux de polluants dans notre atmosphère. Nous pouvons citer la première Révolution Industrielle qui symbolise le passage d'une société à dominante agricole et artisanale à une société commerciale et industrielle utilisant l'énergie fossile (*charbon*). La combustion du charbon entraîne ainsi des émissions de monoxyde de carbone (*CO*), de dioxyde de carbone (*CO₂*), de soufre, de suies et autres particules. L'avènement de l'automobile en est un autre exemple. Le développement constant du trafic automobile génère de grandes quantités de polluants (*oxydes d'azotes, monoxyde de carbone, hydrocarbures...*) nocifs pour l'homme, participant au phénomène de « *brouillard photochimique* » (*smog*) et aux phénomènes d'effet de serre et de destruction de la couche d'ozone. Rappelons qu'à eux seuls, les transports routiers rejettent chaque année, plus de 50% des oxydes d'azotes (*NO_x*) dans l'atmosphère ¹.

Suite à la seconde guerre mondiale, une prise de conscience à commencer à se développer au sein de différentes collectivités afin de traiter le phénomène de pollution atmosphérique d'un point de vue scientifique. Dans les années 1950, les premières mesures effectuées à Paris ont montré qu'un nombre indéfini d'espèces était à l'origine de cette pollution. Dès le début, l'ozone et les oxydes d'azote ont été identifiés, suivi quelques années plus tard par les particules et les composés organiques volatils (*COV*). Certaines manifestations environnementales dont quelques unes au caractère tragique (*le nuage meurtrier de Londres en 1952*), la fonte des glaciers entraînant la hausse du niveau des océans sont autant de facteurs qui font état d'une activité humaine à l'origine d'une destruction environnementale à l'échelle mondiale. Devant cette avancée destructrice et de nouveaux rapports toujours plus alarmants (*réchauffement climatique de la planète, qualité de l'air respirable...*), le protocole de Kyoto a imposé à de nombreux pays le contrôle de leurs émissions de gaz dans l'atmosphère. Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les Composés Organiques Volatils (*COV*) constituent une source majeure de pollution directe (*toxicité, odeur*) ou indirecte (« *smog* » et *réchauffement*) de l'air. Malgré les découvertes de nouveaux procédés et l'investissement des industries orienté vers des systèmes répondant aux critères de chimie verte, l'emploi de méthodes curatives reste indispensable. Souvent couplées afin d'optimiser leurs efficacités, ces méthodes curatives peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de récupération et les méthodes de destruction. Parmi ces dernières, l'oxydation catalytique s'impose pour la destruction de faibles concentrations de *COV*.

Par conséquent, la recherche de nouveaux catalyseurs présentant une activité importante pour la destruction de ces polluants atmosphériques est nécessaire et c'est donc dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. Différentes études menées précédemment au CIRIMAT ont d'une part révélé la grande réactivité des alumines mésoporeuses de transition (> 80% de porosité) à très grande surface spécifique (400 m²/g) vis-à-vis de la conversion d'ozone à basse température. L'activité remarquable de ces catalyseurs résulte de cette très grande

surface d'échange aisément accessible aux réactifs polluants. Ainsi, des taux de conversion de l'ozone proche de 100% ont été atteints avec des temps de séjour extrêmement faibles (5.10^{-4} s). D'autre part ces catalyseurs ont montré une activité insuffisante pour la destruction des COV à basse température contrairement à certaines compositions comprenant des métaux nobles. La nécessité vient donc de développer de nouveaux matériaux, plus actifs pour ce type de réaction. Notre stratégie consiste donc à synthétiser des oxydes mixtes de métaux de transition à structure spinelle possédant une grande surface spécifique et des cristallites de petite taille. Ce type d'oxyde a été peu étudié pour la catalyse d'oxydation car ces composés ne sont stables qu'à basse température ($< 300^{\circ}\text{C}$) et dans la plupart des travaux recensés, ces matériaux sont préparés à haute température ($T > 500^{\circ}\text{C}$). A l'origine, l'élément de base de ces oxydes était le manganèse qui possède plusieurs degrés d'oxydation stables lui conférant une bonne réactivité pour les réactions d'oxydo-réduction dont une très grande activité pour l'oxydation totale du CO. En ajustant certains paramètres de synthèse, il est donc possible de contrôler la structure cristalline, la morphologie, la taille et la porosité des matériaux résultants. Différentes compositions d'oxydes mixtes ont ainsi été développées et testées pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone et du propane (C_3H_8).



Ce mémoire est donc divisé en cinq chapitres :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique permettant de situer notre travail dans le contexte actuel. Après un rappel du problème de la pollution atmosphérique et plus particulièrement des différents modes de traitements des COV, je discuterai des différents concepts de base en catalyse hétérogène et quels types de matériaux peuvent être les plus efficaces pour l'oxydation catalytique. Enfin, je traiterai des raisons qui nous ont orientés vers le choix des alumines de transition et des oxydes mixtes de métaux de transition.

Le chapitre II est relatif à la synthèse et à la caractérisation des alumines à très grande porosité. L'originalité de notre procédé ainsi que les résultats obtenus y seront donc détaillés et discutés.

Le chapitre III traite quant à lui de l'élaboration de catalyseurs à base d'oxydes mixtes et des différents paramètres de synthèse que nous avons fait varier afin de modifier les caractéristiques de nos catalyseurs.

Le chapitre IV a trait à l'étude de la réactivité de surface des oxydes mixtes vis-à-vis de la conversion de l'ozone et de l'oxydation catalytique à basse température des molécules de CO et de C_3H_8 .

Enfin, **le chapitre V** rassemble l'ensemble des techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

CHAPITRE I – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objet de ce chapitre est de dresser une vue d'ensemble concernant l'état de l'art de différents concepts. Dans un premier temps, j'aborderai la problématique de la pollution atmosphérique et les solutions qui peuvent être envisagées afin de réduire son impact. Puis j'exposerai quelques notions de base sur l'adsorption et la catalyse hétérogène en développant les aspects transfert de matière et de chaleur afin de montrer l'importance du contrôle de la porosité dans les matériaux destinés à catalyser des réactions exothermiques à cinétique rapide telles que l'oxydation des composés carbonés. J'effectuerai ensuite un rapide survol des principaux types de catalyseurs employés pour la destruction des COV à basse température.

Dans un second temps, j'exposerai les concepts essentiels à connaître dans le procédé sol-gel et les procédés de précipitation et je terminerai par la description des deux grandes familles de matériaux sur lesquelles nous avons travaillé : les alumines mésoporeuses et les oxydes mixtes de métaux de transition à structure spinelle.

I. La pollution atmosphérique

De nos jours, la qualité de l'air des villes et des habitations est sujet à de nombreuses critiques tout comme les émanations des différents sites industriels isolés. Au cours des siècles passés, l'air de nombreux logements était également fortement pollué bien que beaucoup de personnes ignoraient que cette pollution pouvait provenir de foyers défectueux et nocifs pour leur santé. La pollution de l'air n'est donc pas un phénomène récent et celle-ci continue d'évoluer au travers des années en fonction de l'activité humaine. Fort heureusement, la prise de conscience collective a, elle aussi, évolué au fil du temps, devenant aujourd'hui, au travers de nombreux médias notamment, un réel enjeu environnemental et de santé publique.

Il est donc légitime de se demander quand et dans quelles circonstances l'homme a-t-il pris la mesure de ce danger ? A noter qu'en des temps plus reculés, l'origine microbienne des maladies était peu connue, les personnes craignaient alors plus que tout que l'air qu'ils respiraient et l'eau qu'ils consommaient soient contaminés, ces éléments constituant la source potentielle de leurs malheurs.

Les analyses effectuées sur les carottes polaires extraites des glaces arctiques révèlent de nombreuses informations quant à la qualité de l'air des différentes époques qui nous ont précédées. Ces analyses ont permis d'identifier la présence de poussières, fibres, débris fins, fumées ou encore vapeurs émis par les différentes mines de fer ou de métaux non-ferreux de l'empire romain. Les installations plus récentes de fonderie et de raffinage sont également à l'origine de ces traces via le déplacement des masses d'air polluées. L'avènement de la Révolution Industrielle au XIX^{ème} siècle et son utilisation massive du charbon comme source d'énergie primaire a vu naître de nouvelles formes de pollution importante et récurrente dans les villes. Ce phénomène était d'autant plus grave qu'une grande partie de l'habitat ouvrier se trouvait alors à proximité immédiate des lieux de production. L'utilisation toujours plus étendue de l'automobile, l'extraction du pétrole et ses différentes transformations chimiques, l'exploitation des minerais naturels sont autant de sources de pollution que de danger pour la

santé publique. Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une source majeure de pollution directe (*toxicité, odeur*) ou indirecte (« *smog* » et *réchauffement*) de l'air.

I.1. Définition d'un COV

L'arrêté ministériel du 1er mars 1993 considère comme COV tout composé, à l'exception du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène. Ce dernier élément peut être substitué partiellement ou totalement par des atomes de chlore, d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore (*à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates*) se trouvant à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression (20°C et 105 Pa).

Un projet de directive européenne vient compléter cet arrêté en ajoutant que tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa dans les conditions normales de température et de pression est considéré comme COV. En revanche, la pression de vapeur retenue aux Etats Unis est bien plus faible (0,13 Pa) et ceci dans les mêmes conditions de température.

I.2. Source d'émission

Les émissions de COV proviennent de sources naturelles et anthropiques. A l'échelle planétaire, l'émission de COV est principalement d'origine naturelle. Parmi ces sources, on compte la végétation, les feux de forêt ou les animaux. En revanche, dans les régions industrialisées et fortement peuplées ce sont les sources anthropiques qui prédominent.

Depuis dix-sept ans, les émissions de COVNM (*Composés Organiques Volatils Non Méthaniques*), du fait des engagements pris par la France, ont très largement diminué ¹ (Figure 1) se rapprochant ainsi des normes convenues par le protocole de Göteborg.

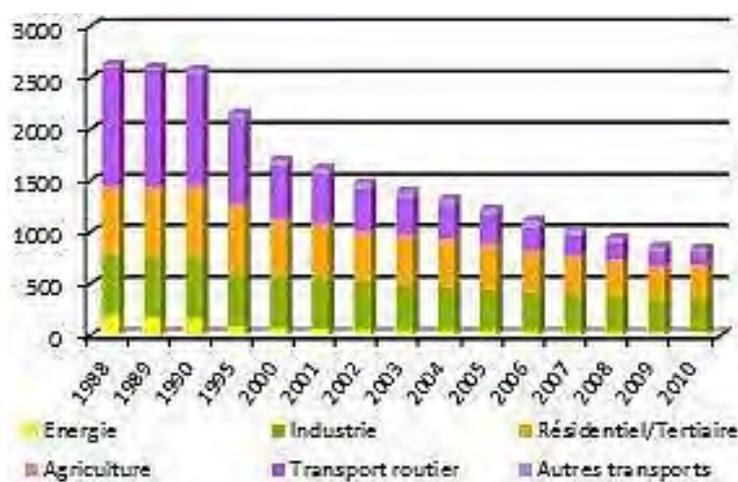


Figure 1 - Evolution des émissions de COVNM en France Métropolitaine.

Cependant, cette diminution concerne essentiellement le secteur des transports menant ainsi l'industrie au plan de deuxième secteur le plus émetteur juste derrière le tertiaire. Les secteurs d'activité de la peinture, de l'imprimerie, de l'adhésif et de la pharmacie représentent à eux seuls plus de la moitié des rejets industriels en COV.

I.3. Les effets

I.3.1. Effets directs

En général les émissions de COV ont un impact direct et important sur l'homme du fait de leur toxicité (*Tableau 1*). A chaque COV correspond une toxicité différente même si des similitudes, telles que les propriétés irritantes, sont observées. Les COV peuvent donc entraîner des troubles digestifs, hépatiques et parfois rénaux, ils peuvent être neurotoxiques, irritants pour les yeux ou les muqueuses, mutagènes, cancérigènes... Parmi les COV les plus dangereux nous pouvons citer le benzène reconnu responsable de la contraction de leucémies.

I.3.2. Effets indirects

I.3.2.1. Sur le climat

Sous l'effet du rayonnement solaire, les COV peuvent libérer des espèces oxydantes influant sur notre climat ². En effet, le cycle de Chapman est modifié par les espèces oxydantes provenant de la dégradation de COV (*Figure 2*). Naturellement, l'ozone troposphérique provient de l'oxygène présent dans l'air et d'un atome d'oxygène issu de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'effet du rayonnement solaire. Cet ozone réagit ensuite avec le monoxyde d'azote formé pour reformer le dioxyde d'azote complétant ainsi le cycle de Chapman en éliminant l'ozone.

Tableau 1 - Quelques exemples de polluants associés à leur VLE (source INRS) et leurs effets suspectés sur la santé (source CITEPA).

Famille	Composé	VLE	Effets sur la santé
			Irritations cutanées
Hydrocarbures aromatiques	Toluène	100 ppm	Troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire Cancérigène
Aldéhydes	Formaldéhyde	0,5 ppm	Cancérigène
	Acétaldéhyde	100 ppm	Cancérigène
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs Irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires Troubles du système nerveux Irritations cutanées

Le Tableau 1 présente également les VLE, valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour et 40 h/semaine) pour les travailleurs (source INRS), qu'il ne faut pas dépasser.

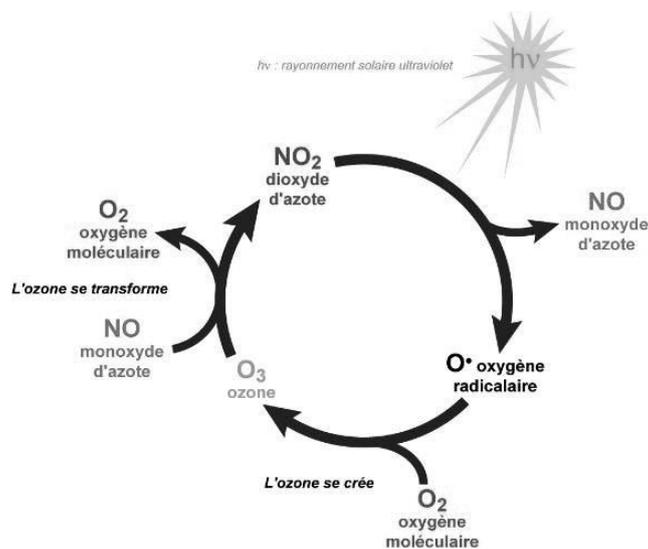


Figure 2 - Représentation du cycle de Chapman.

En revanche, les radicaux générés par la présence de COV induisent un déséquilibre dans le cycle de Chapman (Figure 3). Effectivement, le monoxyde d'azote réagit alors avec les radicaux pour former du dioxyde d'azote entraînant ainsi une baisse de la consommation de monoxyde d'azote par l'ozone qui s'accumule alors dans l'atmosphère.

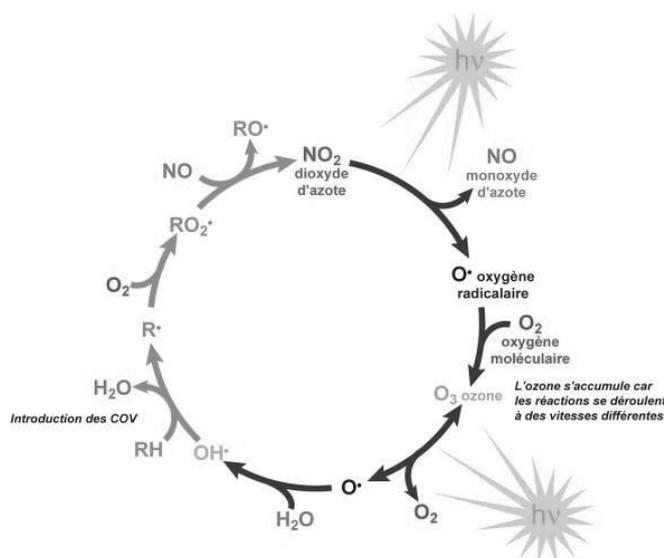


Figure 3 - Représentation du cycle de Chapman modifié par la présence de COV.

L'ozone troposphérique ainsi formé est un gaz à effet de serre puisqu'il absorbe dans l'infrarouge 2000 fois plus que le CO₂. Il contribue ainsi à 8% de l'effet de serre mondial³.

1.3.2.2. Sur la santé et l'environnement

L'ozone troposphérique endommage les arbres et les cultures, irrite les yeux et engendre des maladies respiratoires. Une altération de l'eau potable due au passage des COV de l'atmosphère dans les milieux aquatiques (*eaux souterraines ou de surface*) a également été remarquée.

1.4. Les différents modes de traitements des COV

1.4.1. D'un point de vue général

Les technologies actuelles ne permettent pas, dans tous les cas, le passage à des procédés totalement propres (*chimie verte*) et nécessitent donc l'apport de méthodes curatives.

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories bien distinctes :

- les méthodes de récupération
- les méthodes de destruction

Les techniques de récupération sont : la condensation qui est utilisable pour de faibles débits et pour des concentrations en COV fortes (> 5000 ppm), l'adsorption sur charbon actif et zéolithes qui est applicable pour de faibles concentrations en COV (de 20 à 5000 ppm) et les

techniques membranaires nécessitant le plus souvent un couplage avec les techniques de récupération citées précédemment. Les méthodes de destruction sont surtout utilisées pour des mélanges de COV.

Récemment, le marché des procédés de traitement a vu apparaître les méthodes de biofiltration utilisant la capacité des micro-organismes (*bactérie, levures...*) à dégrader les composés organiques. Cependant, les cinétiques de dégradation sont généralement lentes et demandent donc de grandes surfaces filtrantes. A cela, nous pouvons ajouter les techniques à plasma qui présentent l'avantage d'oxyder les COV à température ambiante. Cependant, le traitement au plasma donne souvent lieu à la formation de NOx et d'ozone. Les méthodes de destruction par voie thermique sont plus couramment utilisées. L'incinération thermique permet de traiter de faibles comme de fortes concentrations en COV à haute température.

Malgré les découvertes de nouveaux procédés et l'investissement des industries orienté vers des systèmes répondant aux critères de chimie verte, l'emploi de méthodes curatives reste indispensable. Souvent couplées afin d'optimiser leurs efficacités, ces méthodes curatives peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de récupération et les méthodes de destruction. Parmi ces dernières, l'oxydation catalytique s'impose pour la destruction de faibles concentrations de COV. Elle fait intervenir des températures de destruction beaucoup plus faibles (*entre 200 et 400°C*) entraînant ainsi des économies d'énergie et l'absence de NOx en tant que sous-produits (*en effet, à faible température il n'y a pas de formation de NOx contrairement à l'incinération thermique qui est réalisée à haute température*). Enfin, elle permet le traitement de faibles concentrations en COV (*entre 0,05 et 2000 ppm*).

1.4.2. L'oxydation par voie catalytique

Aujourd'hui, il n'existe pas de techniques universelles pouvant s'adapter à tout type de rejet gazeux à traiter. Chaque procédé possède son domaine de faisabilité et doit être choisi principalement selon les critères suivants :

En premier lieu, on peut citer la qualité de l'air à traiter (*quels types de COV, humidité, poussières, autres...*). En effet, l'humidité peut être un facteur déterminant puisque, par exemple, dans le cas de l'adsorption, de fortes compétitions peuvent être observées empêchant le piégeage des molécules. La présence d'un mélange de COV peut être également contraignante et on préférera une méthode destructive plutôt que récupérative. Il faut également tenir compte des débits, des concentrations, des paramètres physiques et des paramètres de sécurité (*explosivité, réactivité, corrosivité...*). La destruction par voie thermique est de nos jours la méthode la plus utilisée. En effet, malgré des températures de destruction totale beaucoup plus faibles par voie d'oxydation catalytique, les industriels restent prudents sur l'emploi de cette méthode destructive probablement du fait de la crainte liée à l'empoisonnement du catalyseur. Dans ces deux cas, les systèmes peuvent être équipés d'échangeurs pouvant permettre, notamment grâce à la chaleur dégagée par la combustion des COV, l'autothermie du système et par conséquent une diminution du coût de fonctionnement.

Après ce bref historique concernant la pollution atmosphérique engendrée par les COV et les différentes solutions de traitement existantes, dont l'oxydation catalytique, nous allons maintenant exposer les concepts de base de la catalyse.

II. Concepts de base de la catalyse

La catalyse est une partie de la cinétique chimique. Après quelques définitions de base nous discuterons des :

- Propriétés d'un catalyseur,
- Réactions de catalyse hétérogène,
- Différentes étapes du processus de conversion des gaz.

II.1. Définition des principaux paramètres cinétiques

II.1.1. La vitesse de réaction

Le degré d'avancement de la réaction correspond à la quantité de constituant transformée ou produite rapportée au coefficient stœchiométrique. La vitesse est définie comme la variation du degré d'avancement de la réaction par rapport au temps :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

Équation 1

Généralement cette activité est ramenée à une unité de volume, de masse ou de surface du catalyseur. On parle alors respectivement d'activité volumique ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$), d'activité spécifique ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$), ou d'activité intrinsèque ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

II.1.2. L'équation de vitesse

Il s'agit de la relation (*Guldberg et Waage*) entre la vitesse et les paramètres réactionnels (T , P , composition) :

$$v = k \prod_i C_{R_i}^{\alpha_i}$$

Équation 2

- α_i ordre partiel par rapport à R_i
- $\alpha = \sum \alpha_i$ ordre global de la réaction
- k : constante de vitesse

II.1.3. L'énergie d'activation

Les variations de la constante de vitesse (k) avec la température sont décrites par la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Équation 3

Où k_0 ($J.mol^{-1}$) désigne la constante appelée facteur de fréquence et propre à chaque réaction, R ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits, T (K) est la température et E_a ($J.mol^{-1}$) est l'énergie d'activation. L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale nécessaire à un système pour qu'une réaction se produise. C'est une caractéristique directement liée au mécanisme de la réaction. Plus cette énergie est faible, plus la réaction est facilement réalisable.

L'évaluation de l'énergie d'activation se fait à partir de la droite $\ln(k) = f(1/T)$.

II.2. Définitions et propriétés d'un catalyseur

Le terme catalyse désigne le phénomène par lequel une entité chimique, appelée catalyseur, oriente et accélère une transformation chimique thermodynamiquement possible entre différentes espèces chimiques, le catalyseur n'étant pas consommé durant la réaction.

La Figure 4 illustre de manière simplifiée le mode d'action du catalyseur.

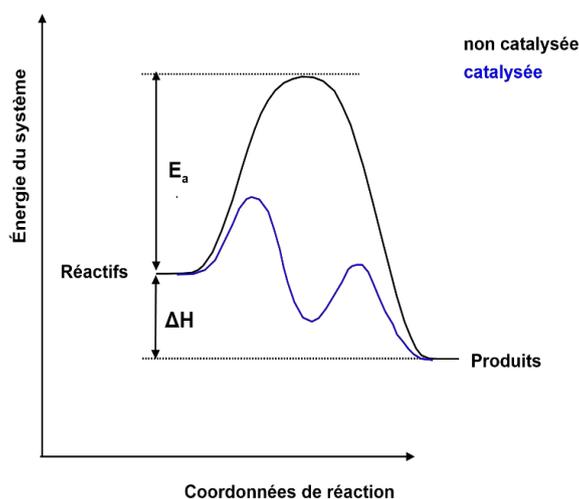


Figure 4 - Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour une réaction non catalysée (courbe noire) et catalysée (courbe bleue).

Si l'on considère une réaction de type A donnant B mais de manière très lente en conditions normales, l'addition d'un catalyseur permet de créer un nouveau chemin réactionnel comprenant une série d'étapes intermédiaires caractérisées par des énergies d'activation plus faibles que celles de la réaction directe non catalysée.

De façon générale, plusieurs voies réactionnelles sont thermodynamiquement possibles, cependant l'utilisation d'un catalyseur favorise l'une d'entre elles et va donc modifier la sélectivité. Un catalyseur est dit « *sélectif* » s'il favorise la formation d'un produit désiré par rapport aux produits secondaires.

II.3. La catalyse hétérogène

On distingue deux types de réactions catalytiques selon que tous les réactifs et le catalyseur appartiennent, ou non, à une même phase (*liquide, solide ou gazeuse*) :

- La catalyse homogène dans laquelle le catalyseur et les réactifs occupent une même phase.
- La catalyse hétérogène dans laquelle les réactifs liquides ou gazeux réagissent et se transforment au contact d'un catalyseur solide. Ce processus nécessite l'adsorption préalable d'au moins un réactif à la surface du matériau actif.

Dans cette étude, nous décrivons uniquement le cas des réactions de catalyse hétérogène. Dans notre cas les réactifs gazeux réagissent et se transforment au contact d'un catalyseur solide.

Ce processus de conversion des gaz nécessite avant tout leur adsorption à la surface du matériau actif. Communément, cinq étapes peuvent décrire ce processus :

- 1) Approche des réactifs au voisinage de la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.
- 3) Réaction entre espèces adsorbées et/ou espèces gazeuses.
- 4) Désorption des nouvelles espèces formées.
- 5) Evacuation des espèces de surface dans le milieu réactionnel gazeux.

A noter que les étapes d'adsorption et de désorption sont dues aux forces d'adsorption entre les atomes du catalyseur et les molécules de réactifs.

II.3.1. L'adsorption gaz-solide

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

Équation 4

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative. ΔS_{ads} étant toujours négative (*les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption*), il s'en suit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est alors définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$$

Équation 5

La valeur de Q_{ads} permet ainsi de distinguer deux phénomènes d'adsorption :

- L'adsorption physique.
- L'adsorption chimique.

L'adsorption physique communément appelée « *physisorption* » met en jeu des forces de faibles énergies de type Van der Waals. Cette interaction présente les caractéristiques suivantes :

- Une énergie d'adsorption faible ($E_{ads} < 40 \text{ kJ/mol}$).
- Phénomène réversible.
- Apparition d'une couche multimoléculaire.
- Elle se produit à basse température.

Il est admis que la physisorption joue un rôle négligeable en catalyse hétérogène étant donné que la plupart des catalyseurs travaillent à des températures telles que $k_B T \sim E_{ads}$.

L'adsorption chimique quant à elle, ou chimisorption, met en jeu des forces d'interactions d'énergies bien plus élevées. On parle alors de liaisons fortes entre la molécule adsorbée et la surface du catalyseur. Cette adsorption est essentielle en catalyse hétérogène puisqu'elle permet par création de nouvelles liaisons chimiques à la surface du catalyseur de générer de nouvelles espèces hautement réactives modifiant ainsi la cinétique réactionnelle.

Cependant, plusieurs modèles de chimisorption existent et il revient à l'expérimentateur de déduire de ses données expérimentales, le modèle le plus adapté au système adsorbat/adsorbant en présence. Nous ne détaillerons ici que le modèle de Langmuir.

II.3.1.1. Modèle de Langmuir ⁴

Langmuir s'est intéressé au phénomène d'adsorption des gaz sur diverses surfaces en fonction de la pression et la température dès 1916. Après de nombreuses expériences, il proposa donc un modèle basé sur différentes hypothèses :

- La surface étudiée est uniforme (*comprendre ici que tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie*).
- Il se forme une couche monomoléculaire sur cette surface pour laquelle chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule.
- Aucune interaction entre les molécules adsorbées (*la chaleur d'adsorption ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface*).

Appelons θ la fraction de surface occupée par un adsorbat (*aussi appelé taux de recouvrement*), S la surface totale du solide et r_a la vitesse d'adsorption. Cette vitesse est proportionnelle à la surface libre $S(1-\theta)$ du solide ainsi qu'à la pression de l'adsorbat :

$$r_a = k_a \cdot P \cdot S(1 - \theta)$$

Équation 6

Où k_a est la constante de vitesse d'adsorption et P la pression de l'adsorbat.

La vitesse de désorption r_d est proportionnelle à la surface occupée $S\theta$:

$$r_d = k_d S \theta$$

Équation 7

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption, ainsi $r_a = r_d$ et l'expression de la surface occupée par l'adsorbat devient :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Équation 8

Avec b , le coefficient d'adsorption traduisant la capacité d'un gaz à s'adsorber : $b = \frac{k_a}{k_d}$

La fraction de surface occupée θ peut aussi être exprimée par le rapport entre le volume adsorbé V_a et V_m qui est le volume de gaz nécessaire pour la formation d'une monocouche à la surface de l'échantillon : $\theta = \frac{V_a}{V_m}$. En intégrant ce terme à l'Équation 8, on obtient la relation suivante et connue sous le nom d'isotherme de Langmuir:

$$V_a = V_m \frac{bP}{1 + bP}$$

Équation 9

Lorsque la pression P d'adsorbat croît, V_a tend vers V_m (*valeur asymptotique*) et selon l'hypothèse de Langmuir, l'isotherme d'adsorption permet ainsi de déterminer une valeur approchée du volume nécessaire à l'obtention d'une monocouche d'adsorbat.

L'isotherme de Langmuir permet de donner une forme analytique simple aux cinétiques catalytiques d'ordre I. Pour de nombreux systèmes adsorbat/adsorbant, l'énergie d'adsorption varie avec le taux de recouvrement ce qui est en désaccord avec une des hypothèses de Langmuir.

D'autres modèles ont ainsi été proposés afin de prendre en compte ce type de comportement. Les principaux modèles sont le modèle de Temkin ⁵ qui considère que la chaleur d'adsorption ΔH décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ et le modèle de Freundlich ⁶ qui considère que la chaleur d'adsorption décroît logarithmiquement.

L'activité catalytique d'un matériau se détermine par la vitesse globale de la réaction qui est mesurable par l'expérimentateur. Cette vitesse globale est gouvernée par celle de l'étape la plus lente. Les étapes d'approche et d'évacuation des espèces (*étapes 1 et 5 décrites plus haut dans la partie II.3*) sont quant à elles régies par des phénomènes de diffusion et n'interviennent pas dans l'expression de la vitesse de réaction.

De manière générale, on distingue trois principaux modèles mécanistiques rendant compte de la vitesse générale d'une réaction catalytique :

- Le modèle de type Langmuir-Hinshelwood.
- Le modèle de type Eley-Rideal.
- Le modèle de type Mars-van Krevelen

II.3.2. Mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood

Si on considère une réaction de type A + B, ce type de mécanisme correspond au cas où les deux réactifs s'adsorbent à la surface du catalyseur. La réaction de surface entre les espèces adsorbées est considérée comme l'étape limitant la vitesse de réaction. Celle-ci s'exprime donc en fonction des deux fractions de surface occupée par chacun des adsorbats θ_A et θ_B et de la surface du catalyseur S :

$$r = k \theta_A \theta_B S^2$$

Équation 10

II.3.3. Mécanisme de type Eley-Rideal

En considérant à nouveau la réaction modèle évoquée pour le mécanisme précédent, un seul des deux réactifs réagit à l'état adsorbé, l'autre réagissant directement à l'état gazeux.

Cette fois, c'est la réaction de surface entre l'espèce adsorbée et l'espèce gazeuse est l'étape limitant la vitesse de réaction. De ce fait, l'expression de cette vitesse intègre la fraction de surface occupée par l'adsorbat A (θ_A) et la pression partielle du gaz B :

$$r = k \theta_A S p_B$$

Équation 11

*II.3.4. Mécanisme de type Mars-van Krevelen*⁷

Le mécanisme réactionnel d'oxydoréduction le plus souvent rencontré pour des catalyseurs de type oxydes à base de métaux de transition a été proposé par Mars et van Krevelen⁷. D'après ce mécanisme, dans le cas de l'oxydation de produits organiques tels que des COV par exemple, l'activation de la molécule cible est réalisée avec la participation de l'oxygène du réseau solide du catalyseur oxyde. Cet arrachement d'un ion O^{2-} du réseau oxyde réduit le catalyseur (*considéré comme l'étape lente de la réaction*) et fait apparaître une ou plusieurs lacunes d'oxygène. L'état initial d'oxydation est rétabli par réaction de l'oxygène contenu dans la phase gazeuse. Il est considéré que les ions oxygène du catalyseur sont nucléophiles et sont insérés dans le substrat organique activé par réaction nucléophile. Les espèces oxygène adsorbées telles que O^{2-} et O^- sont électrophiles et donnent lieu à une oxydation totale.

A ce stade, il est donc nécessaire de discuter du phénomène de diffusion et plus particulièrement le transport de matière au sein du matériau catalytique. Ces éléments sont essentiels pour la compréhension des réactions de catalyse hétérogène.

II.4. Phénomènes de transfert entre le fluide et le grain du catalyseur

*II.4.1. Introduction*⁸

Quand une réaction chimique en phase adsorbée se produit trop vite, le flux des réactifs peut ne pas être suffisant pour assurer, au voisinage de la totalité de la surface active, une pression (*ou une concentration*) approximativement égale à celle existant dans la phase homogène. Un gradient de concentration apparaît ainsi entre le grain du catalyseur et la phase gazeuse homogène. De plus, si un échange de chaleur se produit durant l'adsorption, un gradient de température peut également apparaître. Il est donc nécessaire d'introduire dans l'expression mathématique de la vitesse, de nouvelles variables mesurables par l'expérimentateur et qui tiennent compte à la fois des gradients de concentration et de température en fonction des conditions physico-chimiques régnant dans la phase homogène. Dans la mesure où l'on peut contrôler ces paramètres et accroître les vitesses de diffusion, il est possible d'utiliser tout le potentiel d'un catalyseur donné.

II.4.2. Transport de matière

Dans un fluide, lorsqu'un gradient de concentration apparaît, un flux moléculaire s'établit et en se déplaçant des zones de forte concentration vers les plus faibles afin de supprimer ce gradient.

La loi de Fick donne le flux $\phi_A = \frac{dn_A}{dt}$ qui est proportionnel au gradient $\frac{d[A]}{dx}$ d'où :

$$\phi_A = -D_A \frac{d[A]}{dx}$$

Équation 12

Le coefficient de proportionnalité D_A , exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est appelé le coefficient de diffusion. A présent, nous allons discuter des limitations propres à chaque type de diffusion.

II.4.2.1. Les limitations diffusionnelles extragranulaires

Lors d'une expérience de catalyse hétérogène, les gaz contenant les réactifs circulent à travers un lit catalytique (*contenant le catalyseur solide*). A la surface de chaque grain de catalyseur, il existe une couche limite dans laquelle la vitesse parallèle cette surface diminue rapidement dans une direction normale au flux jusqu'à devenir nulle au contact de la surface. Les phénomènes de transport à travers cette couche sont essentiellement régis par la diffusion.

Pour un matériau donné, l'épaisseur de cette couche est fonction des conditions hydrodynamiques (*viscosité, débit...*) de ce flux. Si on considère une épaisseur « e » pour ce flux, l'application de la loi de Fick conduit à :

$$\phi_A = -D_A \frac{C_0 - C_S}{e}$$

Équation 13

Où C_0 et C_S sont respectivement les concentrations de réactif A dans le flux et à la surface du solide. Le rapport $\frac{D_A}{e} = k_{DA}$ est appelé le coefficient de transfert.

Pour une réaction du premier ordre, la vitesse intrinsèque v_A , en $\text{mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ s'exprime par :

$$v_A = k_i C_S$$

Équation 14

Où k_i est la constante de vitesse intrinsèque. A l'état stationnaire, le flux de réactif est égal à la vitesse de la réaction :

$$k_i C_S = \frac{D_A}{e} (C_0 - C_S) = k_{DA} (C_0 - C_S)$$

Équation 15

D'où :

$$C_S = \frac{k_{DA} C_0}{k_i + k_{DA}}$$

Équation 16

Et :

$$V_A = \frac{k_i C_0}{1 + \frac{k_i}{k_{DA}}}$$

Équation 17

Si on définit le facteur d'efficacité comme étant le rapport de la vitesse de réaction observée (*vitesse apparente*), à la vitesse V_0 que l'on aurait obtenue en l'absence de limitations diffusionnelles extragranulaires :

$$\eta = \frac{V_A}{V_0}$$

Équation 18

On a :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{k_i}{k_{DA}}}$$

Équation 19

- Si $k_i \ll k_{DA} = \frac{D_A}{e}$: la vitesse de réaction est faible devant la vitesse de diffusion, $\eta=1$ et on parle alors de régime chimique.
- Si $k_i \gg k_{DA}$: la vitesse de réaction est supérieure à la vitesse de diffusion, le transfert de masse est limité par la vitesse de diffusion, nous sommes en régime diffusionnel.

L'analyse dimensionnelle permet de calculer le coefficient de transfert et d'établir la corrélation suivante :

$$\frac{K_{DA} d_p}{D_m} = f(N_{Re}, N_{Sc})$$

Équation 20

Où :

- d_p : diamètre du grain de catalyseur.
- D_m : coefficient de diffusion moléculaire.
- N_{Sc} : nombre de Schmidt, nombre sans dimension : $N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_m}$ (avec μ : viscosité et ρ : masse volumique).
- N_{Re} : nombre de Reynolds, nombre sans dimension : $N_{Re} = \frac{d_p \rho U}{\mu}$ (avec U : vitesse linéaire du gaz, μ : viscosité et ρ : masse volumique).

A une température donnée, pour un système défini (*un catalyseur et un fluide donnés*), K_{DA} va essentiellement augmenter avec la vitesse linéaire du gaz. Ainsi, expérimentalement, il suffit

de mesurer l'évolution de la vitesse apparente à débit croissant. Si la vitesse est indépendante du débit, le régime est cinétique, au contraire, si la vitesse augmente, alors nous sommes en régime diffusionnel.

II.4.2.2. Les limitations diffusionnelles intragranulaires

II.4.2.2.1. Mécanisme de diffusion et de transport dans les pores d'un catalyseur⁹

D'une manière générale, les molécules de réactifs sont apportées dans les pores d'un catalyseur selon 3 mécanismes. Le plus important concerne la diffusion, le second est dû au flux résultant de la différence de pression pouvant exister au cœur du grain, elle est principalement dû à un changement de volume de la phase gazeuse durant la réaction. De nombreuses études ont montré que ce mécanisme était négligeable devant la diffusion pour des tailles de pores d'une dizaine de nanomètres. Le dernier mode de transport des molécules dans les petits pores du catalyseur est la migration bidimensionnelle dans les couches adsorbées sur les parois des pores. De nombreuses études ont montré que ce processus peut être très rapide sous certaines conditions dans lesquelles une épaisse couche physisorbée est formée. Cependant, il n'existe pas d'exemple de réaction catalytique où il soit nécessaire d'utiliser la migration de surface pour rendre compte des vitesses de réactions expérimentales.

De ce fait, il existe 2 types de diffusion possibles dans les petits pores :

- La diffusion de Knudsen qui apparaît lorsque le libre parcours moyen entre deux collisions intermoléculaires est grand comparé au diamètre du pore.
- La diffusion normale ou diffusion en phase homogène qui a lieu lorsque le libre parcours moyen est faible comparé au diamètre du pore.

Pour des catalyseurs dont les pores sont inférieurs ou égaux à 20 nm, la diffusion de Knudsen se produit pour des réactions en phase gazeuse réalisées à pression atmosphérique. Le libre parcours moyen entre 2 collisions en phase gazeuse est d'environ 100 nm. Après un choc avec la paroi d'un pore, la molécule de réactif va se cogner à une autre paroi avant d'entrer en contact avec une autre molécule. Ces collisions intermoléculaires peuvent être négligées et la molécule voyage donc à travers le pore par une série de sauts aléatoires alternés par des collisions contre les parois du pore. Après une collision avec la paroi, la molécule peut voir sa trajectoire inversée, ce phénomène démontré par Knudsen est dû au fait qu'après sa collision avec une paroi, durant l'adsorption, la molécule perd son moment cinétique sur la surface du solide, entraînant ainsi une résistance à la diffusion. Au moment de la désorption, la molécule s'éloigne de la surface selon un angle aléatoire. Knudsen a également montré que pour un pore cylindrique, dans ces conditions, la constante de diffusion est donnée par :

$$D_K = \frac{2}{3} r \bar{v} = 9.7.10^3 r \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

Équation 21

Où :

- r : rayon du pore (cm).
- v : vitesse moléculaire moyenne ($cm.s^{-1}$).
- T : température (K).
- M : masse molaire ($g.mol^{-1}$).

Lorsque le libre parcours moyen est faible comparé au diamètre du pore, on parle de diffusion normale. Les chocs entre les molécules sont beaucoup plus fréquents que les collisions avec les parois, la résistance due à ces parois devient alors négligeable et on emploie la valeur standard du coefficient de diffusion. Dans trois cas, on peut considérer que le libre parcours moyen est inférieur au diamètre des pores :

- Pour toutes les réactions en phase liquide.
- Pour toutes les réactions en phase gazeuse sous haute pression ($> 100 atm$).
- Pour toutes les réactions en phase gazeuse sous basse pression ($1 atm$) sur des catalyseurs contenant des gros pores ($> 500 nm$).

Si l'on considère la zone de transition entre la diffusion normale et la diffusion de Knudsen, Wheeler⁹ propose la relation suivante :

$$D = D_H(1 - e^{-\frac{D_K}{D_H}})$$

Équation 22

Où D_H est le coefficient de diffusion en phase homogène. Selon la théorie cinétique des gaz, le coefficient de diffusion d'un mélange de molécules de masse et de diamètre identiques, a la valeur suivante :

$$D_H = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

Équation 23

Où λ est le libre parcours moyen. Le rapport $\frac{D_K}{D_H}$ est exactement le rapport du diamètre du pore ($2r$) au libre parcours moyen λ . Quand ce rapport est grand, l'exponentielle tend vers 0 et la diffusion reste classique avec $D=D_H$. Quand ce rapport est faible ($< 0,2$), la diffusion devient $D=D_K$. Cette relation permet ainsi de calculer le coefficient de diffusion pour n'importe quelle pression et diamètre de pores.

En se plaçant à présent dans un grain de catalyseur, on peut calculer le coefficient de diffusion effectif (D_e). Il faut donc tenir compte de la fraction de volume accessible au gaz dans le solide θ et des changements de trajectoires lors des chocs contre les parois avec un coefficient de tortuosité τ :

$$D_e = \frac{\theta}{\tau} D$$

Équation 24

D est le coefficient de diffusion pour un pore unique donné par l'Équation 22. τ est compris entre 1,5 et 2 pour des poudres mais peut devenir supérieur à 10 pour des solides dont les pores sont très sinueux.

II.4.2.2.2. Effet de la diffusion interne sur la vitesse de réaction

Soit une particule de catalyseur considéré comme poreux, de forme sphérique avec un rayon R (Figure 5) :

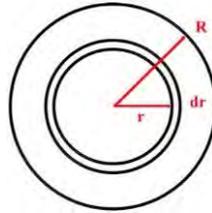


Figure 5 - Une particule de catalyseur poreux de forme sphérique et de rayon R

Si on considère la coquille sphérique de rayon r et l'épaisseur dr , le flux de réactif entrant dans la coquille (dont la surface est $4\pi r^2$) est égal à :

$$4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}$$

Équation 25

C étant la concentration du réactif et D_e le coefficient de diffusion effectif dans le grain du catalyseur.

A l'état stationnaire, la différence entre le flux de réactif entrant dans la coquille et le flux sortant est égale à la vitesse de réaction à l'intérieur de la coquille, ce qui se traduit pour une réaction d'ordre m :

$$-\frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr} \right) = -k_v C^m 4\pi r^2$$

Équation 26

Avec k_v la constante de vitesse volumique.

Afin de simplifier ces calculs, on introduit à ce stade une quantité adimensionnelle, appelée module de Thiele¹⁰ :

$$\phi = R \sqrt{\frac{k_v C_S^{m-1}}{D_e}}$$

Équation 27

Ce module correspond à une mesure de la grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion.

Dans le cas où $m=1$ (réaction d'ordre 1) le module de Thiele est indépendant de la concentration et l'Équation 21 devient :

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\phi^2}{R^2} C \quad \text{avec} \quad \phi = R \sqrt{\frac{k_v}{D_e}}$$

Équation 28

La résolution de cette équation différentielle conduit à :

$$C = \frac{C_s R \sinh\left(\frac{\phi r}{R}\right)}{r \sinh \phi}$$

Équation 29

A partir de cette solution, il est possible de décrire le profil de concentration dans le grain de catalyseur poreux, celui-ci ne dépendant que du paramètre sans dimension ϕ et de la distance réduite r/R .

La vitesse de réaction de la totalité du grain, v_g ($\text{mole} \cdot \text{s}^{-1}$) peut être obtenue en intégrant la vitesse de réaction sur la totalité de la sphère :

$$v_g = 4\phi\pi R D_e C_s \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$$

Équation 30

En considérant que la concentration en réactif en contact avec la totalité de la surface interne du grain de catalyseur était égale à C_s soit $4/3\pi R^3 k_v C_s$, on peut calculer le facteur d'efficacité η qui est le rapport entre la vitesse v_g et la vitesse v_0 :

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$$

Équation 31

Cette équation montre que l'efficacité du catalyseur dépend directement de la valeur du paramètre ϕ . La Figure 6 montre la variation du facteur η en fonction de ϕ . Les faibles valeurs de ϕ définissent le domaine chimique tandis que les valeurs élevées correspondent au domaine diffusionnel. Entre ces 2 zones, se trouve une zone intermédiaire où diffusion de matière et réaction chimique ont des valeurs comparables.

Si l'on se place dans le domaine chimique, η tend vers 1 et l'on a :

$$v \equiv v_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 k_v C_s = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_g k_i S_w C_s$$

Équation 32

Avec : $k_v = \rho_g k_i S_w$

Où :

- V_i : vitesse intrinsèque.
- C_s : la concentration au voisinage immédiat de la surface extérieure du grain.
- k_i : la constante de vitesse intrinsèque.
- P_g est la masse spécifique et S_w est la surface spécifique.

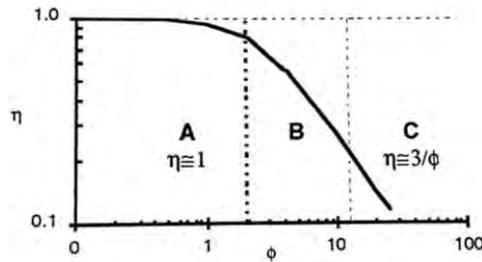


Figure 6 - Evolution de η en fonction de ϕ pour les grains sphériques.

Dans le domaine diffusionnel, η tend vers $3/\phi$ d'où :

$$v = \frac{3}{\phi} v_0 = 4\pi R^2 \sqrt{D_e \rho_g k_i S_W C_S}$$

Équation 33

Pour des limitations diffusionnelles importantes, la vitesse observée dépend encore de l'activité du catalyseur puisqu'elle reste proportionnelle au facteur $\sqrt{k_i S_W}$. Cependant, l'énergie d'activation tend vers une valeur égale à la moitié de celle que l'on observerait s'il n'y avait pas de limitations diffusionnelles.

Dans le cas où le grain de catalyseur n'est pas sphérique, le raisonnement exposé précédemment ne s'applique plus. Il existe des formes géométriques assez complexes qui peuvent néanmoins être traitées analytiquement. De plus, si la réaction n'est plus du premier ordre, ϕ dépend de la concentration et l'Équation 28 ne peut être résolue dans tous les cas.

Pour ces cas, il est possible de définir un facteur d'efficacité η , fonction d'un module de Thiele, ϕ , tel que :

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_V C^{m-1}}{D_e}}$$

Équation 34

Le facteur de forme L tient compte de la morphologie du catalyseur, il est égal à :

$$L = \frac{\text{volume du grain}}{\text{aire externe par laquelle le réactif diffuse}}$$

Équation 35

Le calcul montre que la forme des courbes $\eta = \eta(\phi)$ varie peu tant avec l'ordre de la réaction qu'avec la morphologie des particules du catalyseur. Dans le cas de fortes limitations diffusionnelles, η tend vers $1/\phi$ et pour un ordre de réaction d'ordre m :

$$v_g = \eta k_v C_s^m \text{ tend vers } v_g = \frac{k_v C_s^m}{\phi}$$

Équation 36

D'où, en substituant ϕ par la valeur dans l'Équation 34, on a :

$$v_g = \frac{\sqrt{k_v D_e}}{L} C_s^{\frac{m+1}{2}}$$

Équation 37

Cette relation permet de montrer que de fortes limitations diffusionnelles peuvent modifier l'ordre apparent de la réaction. Celui-ci sera soit supérieur à l'ordre réel lorsque celui-ci est inférieur à 1, soit inférieur à l'ordre réel quand celui-ci sera supérieur à 1.

Si la constante de vitesse k_v n'est pas connue, et que l'on souhaite néanmoins évaluer le facteur d'efficacité, on pourra alors utiliser le module expérimental de Thiele ($\phi = \eta \cdot \phi^2$) qui peut être calculé à partir des grandeurs pouvant être mesurées ou du moins estimées.

Pour une réaction du premier ordre par exemple :

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \xrightarrow{\text{donne}} \phi^2 = \frac{L^2 k_v}{D_e}$$

Équation 38

La vitesse observée et ramenée à l'unité de volume du catalyseur est :

$$v = \eta k_v C_s$$

On a donc :

$$\phi = \eta \phi^2 = \frac{L^2 v}{D_e C_s} = \frac{L^2 v_s \rho_g}{D_e C_s}$$

Équation 39

v_s étant la vitesse ramenée à l'unité de masse du catalyseur (*on parle de vitesse spécifique*) et ρ_g la masse spécifique ; η et ϕ étant des grandeurs sans dimension, le module de Thiele expérimental est donc lui aussi une grandeur sans dimension.

Si le facteur d'efficacité est inférieur à 0,5, alors η tend vers $3/\phi$ et l'Équation 39 permet d'obtenir η directement.

Pour des valeurs plus élevées de η , η peut être déterminé par différentes approximations successives en utilisant l'Équation 30 ou à partir du graphique représentant l'évolution de η en fonction de $\phi = \eta \phi^2$.

II.4.3. Transport de chaleur

Par analogie à la loi de Fick, la loi reliant le flux de chaleur ϕ_q au gradient de température dT/dx est la loi de Fourier :

$$\phi_q = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

Équation 40

Où λ est la conductivité thermique du milieu ($W.cm^{-1}.K^{-1}$).

Prenons l'exemple d'une réaction catalytique se produisant dans une plaquette de catalyseur poreux. Considérons une tranche de ce solide poreux, d'épaisseur dx . Le flux de gaz de réactif traversant ce volume par diffusion est égal à :

$$\phi_A = -D_e \frac{dC}{dx}$$

Équation 41

A l'état stationnaire, la variation de ce flux est égale à la quantité de réactif qui est consommée par la réaction :

$$\frac{d\phi_A}{dx} = -D_e \frac{d^2C}{dx^2} = v$$

Équation 42

D'autre part, si la réaction se produit avec une variation d'enthalpie, il apparaît au sein des grains du catalyseur un gradient de température. Le bilan thermique inhérent à ce phénomène s'écrit donc :

$$d\phi_q = -\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = (-v)(-\Delta H)$$

Équation 43

Où ΔH est l'enthalpie de la réaction.

Les conditions aux limites pour l'Équation 42 et l'Équation 43 sont similaires :

- Par symétrie au centre de la plaquette, $x = 0$ et $\frac{dC}{dx} = \frac{dT}{dx} = 0$
- A la surface, $x = L$ (la plaquette ayant une épaisseur égale à $2L$), $C = C_s$, $T = T_s$, l'Équation 41 et l'Équation 42 donnent :

$$D_e \frac{d^2C}{dx^2} + \frac{\lambda}{(-\Delta H)} \frac{d^2T}{dx^2} = 0$$

Équation 44

Si l'on intègre cette équation avec les conditions aux limites définies précédemment, on obtient l'équation suivante :

$$T = T_s + \frac{D_e(-\Delta H)}{\lambda}(C - C_s)$$

Équation 45

Cette expression est valable pour tout type de géométrie quant à la cinétique, celle-ci fut établie par Prater ¹² en 1958. Cette relation qui relie la température et la concentration, peut ainsi être utilisée pour s'affranchir, dans l'Équation 42, de la dépendance en température (*par la constante de vitesse k_v*) de la vitesse v . Ceci donne une équation non-linéaire entre C et x , qui a été résolue numériquement par Weisz et Hicks ¹¹ pour une réaction d'ordre 1 dans un grain de morphologie sphérique.

En conditions expérimentales, η devient à présent dépendant de 3 paramètres sans dimension :

- Φ , le module de Thiele précédemment défini : $\phi = L \sqrt{\frac{k_v C^{m-1}}{D_e}}$.
- β , le paramètre d'adsorption ou de génération de chaleur : $\beta = \frac{C_s D_e}{\lambda T_s} (-\Delta H)$.
- γ , le paramètre d'énergie d'activation : $\gamma = \frac{E_a}{RT_s}$. Si γ est petit, l'effet du changement de température est faible et si β est lui aussi faible, le changement de température sera alors peu important.

Pour des réactions isothermes, η reste toujours inférieur à 1 alors que pour des réactions très exothermiques avec une conductivité thermique (λ) faible, η peut devenir très supérieur à l'unité dans un domaine où vitesse de réaction et vitesse de diffusion sont du même ordre de grandeur. Dès que les limitations diffusionnelles deviennent très importantes, η devient à nouveau inversement proportionnel à ϕ .

III. Catalyseurs pour l'oxydation de COV à basse température (< 100°C)

Avant tout, il est important de signaler qu'il est assez difficile de comparer les performances des catalyseurs reportées dans la littérature, les conditions des tests n'étant pas normalisées. Les taux de conversion sont principalement dépendants des paramètres suivants :

- La température,
- Le rapport débit gazeux/volume de catalyseur généralement appelé (*GHSV, Gas Hourly Space Velocity*),
- La concentration en COV et la concentration en oxygène.

Les catalyseurs pour l'oxydation des COV peuvent être classés en deux grandes catégories : les métaux nobles et les oxydes métalliques.

III.1. Les métaux nobles

Les métaux nobles essentiellement étudiés sont le platine et le palladium. Quelques travaux portent aussi sur le rhodium mais son prix prohibitif constitue un obstacle majeur à son utilisation. En outre son activité pour l'oxydation des COV est le plus souvent inférieure à celle du Pt.

Haruta et coll.¹³ démontrent en 1989 que l'or, qui était considéré comme dépourvu de propriétés catalytiques, pouvait, quand la taille des particules métalliques devenait inférieure à 10 nm, avoir une forte activité pour l'oxydation du CO. Depuis l'intérêt pour ce métal en catalyse d'oxydo-réduction n'a pas faibli et, en particulier, de nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de catalyseurs contenant de l'or pour détruire les COV à basse température.

III.1.1. Les catalyseurs au platine et au palladium

De nombreuses publications montrent la supériorité du platine pour l'oxydation catalytique de COV, notamment pour les alcanes autres que le méthane¹⁴, les composés oxygénés et les aromatiques¹⁵. L'ordre d'activité entre le Pt et le Pd dépend aussi de la concentration en oxygène dans le flux gazeux. Ceci vient du fait que l'espèce active est Pt(0) dans le cas du platine alors qu'il est généralement admis que, dans le cas du palladium, la phase active est l'oxyde PdO¹⁶. Ceci explique qu'en conditions réductrices ou faiblement oxydantes le platine devient plus actif que le palladium.

III.1.1.1. Effet de la taille des particules

L'oxydation des COV sur le Pt et le Pd est généralement considérée comme étant sensible à la structure, car l'activité croît avec la taille des particules métalliques¹⁷. Le plus souvent il est observé que c'est même le facteur prépondérant comparé à la nature du support ou à sa porosité.

III.1.1.2. Effet du support

Le support le plus courant est l'alumine γ -Al₂O₃ car elle possède une grande surface spécifique et une très bonne stabilité thermique. Ce dernier critère est cependant sans grand intérêt quand le catalyseur doit travailler à plus basse température. D'autres supports ont donc été étudiés comme TiO₂^{18,19}, CeO₂²⁰ ou SnO₂²¹. Les catalyseurs au palladium supportés sur SnO₂ sont différents des catalyseurs au palladium sur alumine ou sur TiO₂ car ils sont beaucoup plus facilement réductibles ce qui montre qu'il y a une forte interaction chimique entre PdO et SnO₂. Ceci peut être corrélé avec le fait qu'ils sont très actifs pour l'oxydation du méthane et de l'acétaldéhyde²¹.

III.1.2. Les catalyseurs à l'or

L'activité des catalyseurs à l'or est fortement dépendante de la taille des particules mais aussi de la nature du support et est, par conséquent, fortement affectée par les conditions de synthèse et de prétraitement des catalyseurs²². Pour l'oxydation totale des COV il a été montré que Au/CeO₂ donnait des catalyseurs plus actifs que Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/Al₂O₃^{23,24}.

III.1.3. Les bimétalliques

L'association des deux métaux pour réaliser des catalyseurs bimétalliques a été aussi étudiée. En effet, H.S. Kim²⁵ et coll. montrent que, pour une petite quantité de Pt ajouté au catalyseur Pd/Al₂O₃, celui-ci devient plus actif que les catalyseurs monométalliques Pt/Al₂O₃ ou le Pd/Al₂O₃. Il y a un effet promoteur du platine sur le palladium alors que l'inverse n'est pas vérifié.

III.1.3.1. Influence du chlore

De nombreux travaux ont montré que l'activité catalytique du platine était fortement diminuée en présence de chlore^{16,17}. Celui-ci peut soit provenir des précurseurs utilisés pour la synthèse du catalyseur soit être présent dans les COV (*organochlorés*). L'effet inhibiteur du chlore peut-être attribué à plusieurs causes, un blocage partiel des sites actifs diminuant leur capacité à chimisorber les réactifs ou à la formation d'oxychlorures MO_xCl_y²⁶.

III.1.3.2. Influence de l'eau

L'eau étant d'une part un des produits de la réaction et, d'autre part, présente dans l'air atmosphérique, il est important d'étudier l'effet de l'addition d'eau sur l'activité des catalyseurs. Le plus souvent il a été montré que l'eau joue un rôle inhibiteur. Ceci provient probablement du fait que des supports comme l'alumine γ ont une forte affinité pour l'eau. Une alternative est d'utiliser des supports hydrophobes comme un carbone fluoré²⁷.

III.2. Les oxydes métalliques

L'oxydation catalytique des COV sur les oxydes de métaux de transition a fait l'objet de très nombreux travaux²⁸ car les catalyseurs à base de métaux précieux ont deux inconvénients majeurs limitant leur utilisation industrielle : leur coût et leur sensibilité à l'empoisonnement en particulier vis-à-vis du chlore contenu dans les COV chlorés. En outre les performances des catalyseurs à base de métaux nobles sont souvent dégradées quand le flux gazeux contient un mélange de COV car il y a compétition sur les sites d'adsorption.

Les oxydes métalliques sont donc des alternatives possibles aux catalyseurs à base de Pt ou de Pd. Les composés considérés comme les plus performants sont les oxydes de cobalt, de chrome, de manganèse et l'oxyde de cérium. Il a été montré que certains oxydes pouvaient avoir des performances supérieures à celle des métaux nobles. Par exemple, C. Lahousse et al.²⁹ ont préparé du MnO_2 plus performant que Pt/TiO_2 pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle, du benzène et du n-hexane. Il est intéressant de noter que si le flux gazeux contient un mélange de COV l'activité est moins affectée avec MnO_2 qu'avec Pt/TiO_2 et la température de conversion totale pour chaque COV reste la même en mélange et en oxydation simple. En outre, en présence d'eau, la conversion des COV est aussi moins affectée avec l'oxyde qu'avec le platine.

L'incorporation de petites quantités de cuivre dans les catalyseurs de type MnO_x améliore l'activité pour la combustion totale de l'éthanol³⁰. Ceci serait dû au fait que la substitution par le cuivre augmenterait le nombre de lacunes en oxygène³⁰.

L'oxyde de cérium possède une capacité de transport d'oxygène élevé liée au changement aisé du degré d'oxydation du cérium ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). Ceci en fait un bon catalyseur d'oxydation. Par exemple, T. García et al.³¹ ont trouvé que l'oxyde CeO_2 à grande surface spécifique, préparé par précipitation avec l'urée, était plus actif que MnO_x ou que Co_3O_4 pour l'oxydation totale du naphthalène.

Un composé très étudié est l'oxyde mixte $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, car il a été observé que la substitution du Ce par Zr augmente l'activité catalytique³². La mobilité de l'oxygène du réseau dans la solution solide $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ est améliorée car la substitution du Ce^{4+} (0,97 Å) par l'ion Zr^{4+} de plus petit diamètre (0,84 Å) provoque une contraction de la structure fluorine de CeO_2 induisant l'apparition de défauts structuraux. Néanmoins cette « déformation » de la structure cristalline doit rester limitée afin que l'arrangement cubique inhérent à la structure fluorine soit maintenu. En effet, la structure cubique est souvent reliée à une plus grande mobilité de l'oxygène, ce qui conduit à de meilleures activités catalytiques. L'énergie d'activation de migration de l'ion oxygène a été calculée par simulation³³ dans tout l'intervalle de composition du système $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ et il s'avère qu'elle décroît quand le taux de substitution de Ce^{4+} par Zr^{4+} croît. Une valeur minimale de cette énergie a pu être obtenue pour la composition $\text{Zr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$ qui peut donc être considéré comme le système présentant la plus grande mobilité de l'oxygène du réseau et donc le plus facilement réductible³⁴. Expérimentalement, il a ainsi été montré que la diminution du volume de maille de la structure fluorine, induite par l'augmentation du taux de Zr^{4+} inséré, entraîne une réduction plus aisée dans le cas de la composition $\text{Zr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_2$ contrairement à $\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ ³⁵. En effet, dans le cadre de cette dernière étude, les meilleurs résultats en terme de capacité de stockage de l'oxygène (*OSC : Oxygen Storage Capacity*) et de propriétés de réductibilité du cérium ont été obtenus pour le système $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ avec $x < 0,5$ ³⁵. De nombreux auteurs s'accordent à dire que les propriétés d'oxydo-réduction de la solution solide $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ dépendent fortement des conditions de synthèse³⁶ mais il semble cependant que la capacité maximale d'échange de l'oxygène soit obtenue pour $x = 0,5$ ³⁷.

III.2.1. Influence de la surface spécifique

L'étendue de la surface de contact joue un rôle important sur l'activité catalytique en particulier sur les oxydes. Par exemple, sur CeO_2 il a été montré que, lorsque la surface spécifique décroît de 37 à 13 m^2/g , la température de début d'oxydation du toluène croît de 150 à 300°C³⁸.

III.3. Mécanisme

Le mécanisme le plus souvent reporté pour les catalyseurs oxydes est un mécanisme de type redox (*Mars-van Krevelen*) pour lequel les étapes clés sont l'oxydation du COV par l'oxygène de surface de l'oxyde suivie de la ré-oxydation de l'oxyde par l'oxygène contenu dans le flux gazeux.

Pour les métaux nobles le mécanisme le plus souvent invoqué pour les catalyseurs sur alumine est de type Langmuir-Hinshelwood dans lequel l'étape contrôlant la vitesse est la réaction de surface entre deux molécules adsorbées sur des sites métalliques voisins. Dans ce cas l'ordre de réaction par rapport au COV dépend du caractère nucléophile du COV. S'il s'agit d'un alcane, l'ordre est positif car il est faiblement adsorbé sur le site actif. Par contre pour les hydrocarbures insaturés, l'ordre est négatif car l'adsorption de la double liaison est forte.

Dans certains cas, par exemple lors de l'oxydation du toluène sur TiO_2 ¹⁸, un mécanisme de type Eley-Rideal a également été observé. Ce type de mécanisme implique une réaction directe entre une espèce adsorbée et une molécule de la phase gazeuse.

En résumé on voit qu'il n'est pas possible de généraliser, le type de mécanisme dépend à la fois du COV et de la nature du catalyseur.

III.4. Système double adsorption/catalyse

Un des moyens qui a été envisagé pour traiter des faibles concentrations de COV à basse température consiste à combiner l'adsorption et la catalyse³⁹.

III.5. Quels catalyseurs pour l'oxydation des COV à basse température ?

Cette recherche bibliographique montre que la mise au point de catalyseurs d'oxydation totale des COV à basse température (*environ 100°C*) est un réel challenge. En effet les systèmes permettant de réaliser cette oxydation, pour divers types de COV non chlorés, à la température la plus basse possible ont été reportés dans le Tableau 2. Dans ce tableau la dernière colonne T_{50} correspond à la température à laquelle 50% du COV est converti.

Tableau 2 - Aperçu des catalyseurs les plus performants pour l'oxydation des COV à basse température.

Références	Catalyseurs	GHSV (h ⁻¹)	%O ₂	COV	T ₅₀
18	5%Pd/CeO ₂	18000	10	méthane	220
39	10%Pd/Co ₃ O ₄	48000	12	méthane	250
40	CuMnCeO _x	10000	20	n-hexane	190
41	MnO ₂	72000	20	n-hexane	160
42	MnO ₂	60000	20	n-hexane	150
28	MnO ₂	72000	20	n-hexane	160
22	1,3%Au/CeO ₂	35000	9	propène	150
23	1,6%Au/CeO ₂	40000	20	propène	100
43	Co ₃ O ₄	36000	9	propène	190
43	CeO ₂ -Co ₃ O ₄	36000	9	propène	200
30	CeO ₂	60000	20	naphtalène	180
44	0,3% Pt/Al ₂ O ₃	30000	0.6	benzène	125
24	0,3%Pt-2%Pd/Al ₂ O ₃	15000	20	benzène	190
45	7%Ag/MnO ₂	60000	20	benzène	250
46	CeO ₂ -Co ₃ O ₄	100000	20	benzène	240
44	0,3% Pt/Al ₂ O ₃	30000	0.6	toluène	150
34	1%Pt/Al ₂ O ₃	36000	9	toluène	161
17	1,1%Pt/TiO ₂	16000	air ?	toluène	175
20	1%PdO/Al ₂ O ₃	48000	20	toluène	230
22	1,3%Au/CeO ₂	35000	9	toluène	210
40	CuMnCeO _x	10000	20	toluène	230
34	CeO ₂ -Co ₃ O ₄	36000	9	toluène	206
47	0,15%Pt/Al ₂ O ₃	72000	air ?	méthanol	130
47	10%V ₂ O ₅ /TiO ₂	72000	air ?	méthanol	160
17	1,1%Pt/TiO ₂	16000	air ?	éthanol	125
48	CuO-CeO ₂	50000	20	éthanol	210
40	CuMnCeO _x	10000	20	éthanol	160
29	Mn-CuO _x	20000	20	éthanol	160
49	Mn _{0,5} Ce _{0,5} O _x	50000	20	éthanol	170
50	0,3% Pt/Al ₂ O ₃	30000	20	butanol	175
51	Mn/TiO ₂ -SiO ₂	5000	20	acétone	150
20	1%PdO/SnO ₂	48000	20	acétaldéhyde	160
19	0,6%Pt/TiO ₂	300000	22	formaldéhyde	30

On constate que seule la composition 0,6%Pt/TiO₂¹⁹ répond au cahier des charges puisque ce catalyseur est capable d'oxyder le formaldéhyde au voisinage de la température ambiante. Trois autres catalyseurs ont des performances proches de nos exigences, 1,6%Au/CeO₂²⁴ (T₅₀ à 100°C pour le propène), 0,3% Pt/Al₂O₃⁴⁵ (T₅₀ à 125°C pour le benzène) et 1,1%Pt/TiO₂¹⁸ (T₅₀ à

125°C pour l'éthanol). Nous constatons que dans les trois cas, il s'agit de catalyseurs contenant des métaux nobles.

Comme le confirme cette étude bibliographique, il est primordial de préparer des catalyseurs aux caractéristiques poreuses intéressantes. La catalyse étant une réaction de surface, une grande surface de contact (*surface spécifique élevée*) entre l'adsorbat et le catalyseur est essentielle. De plus, l'accès à cette surface doit être facile et rapide ce qui implique la préparation de matériaux ayant un grand volume poreux. De nombreuses techniques permettent de synthétiser différents types de matériaux selon l'application visée. Certaines, plus que d'autres, offrent la possibilité de contrôler parfaitement les caractéristiques des matériaux à l'échelle nanométrique, ce qui induit un contrôle des propriétés du matériau final à l'échelle macroscopique. Parmi cet éventail de techniques, le procédé sol-gel et la précipitation de précurseurs en milieu basique sont sans aucun doute deux méthodes conduisant à un état colloïdal de la matière offrant d'importantes possibilités dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux.

Nous allons à présent aborder la description du procédé sol-gel et la précipitation de précurseurs en milieu basique.

IV. Synthèse de poudres aux caractéristiques physico-chimiques contrôlées

IV.1. Polymérisation inorganique : le procédé « *sol-gel* »

L'objectif de ce paragraphe est de présenter d'une manière générale les différents mécanismes réactionnels rencontrés dans le cadre des réactions de polymérisation inorganique d'un alcoxyde métallique par le procédé « *sol-gel* ». Les informations et les schémas réactionnels exposés dans cette partie sont en majorité issus de l'ouvrage « *Sol-gel science* » de C. J. Brinker et al.⁵².

IV.1.1. Historique

C'est à Jacques-Joseph Ebelmen a qui l'on doit, en 1846, dans le cadre de ses travaux sur l'élaboration de minéraux artificiels, la première polymérisation sol-gel. En effet, il constata « *la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide* »^{53,54}. Dans les années 1930⁵⁵, un fort intérêt technologique pour ce procédé émerge, jusque dans les années 1970, où la compréhension de ses mécanismes réactionnels fait l'objet de nombreuses études.⁵⁶⁻⁵⁸

Dans ce contexte, Jacques Livage et Jean Rouxel formulent alors un nouveau concept, celui de chimie douce⁵⁷. Son développement englobe respectivement les oxydes à base d'éléments de transition^{58,59} mais également la chimie des composés de basse dimensionnalité⁶⁰. Ce procédé innovant offre la possibilité de produire de nouveaux matériaux⁶¹ beaucoup plus

« purs » et « homogènes », les applications potentielles qui en découlent étant multiples⁶². En outre, il est ainsi possible de construire, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique (approche « *bottom-up* »), en conditions dites « douces »⁶³ (température et pression modérées), un matériau inorganique ou hybride (*organique-inorganique*)⁶⁴. Cette avancée élargit donc le champ des possibles pour la réalisation de matériaux bioinspirés⁶³.

IV.1.2. Principes et définitions

Un procédé « *sol-gel* » ou voie « *sol-gel* » désigne un processus de polymérisation inorganique en solution^{52,65,66} analogue à la polymérisation organique⁵². A partir de précurseurs moléculaires en solution, il est possible de construire un réseau d'oxyde(s) via des réactions d'hydrolyse-condensation⁶⁷. De la solution initiale au solide final, des étapes réactionnelles intermédiaires, mettant en jeu des colloïdes, interviennent afin de former des « *sols* » ou des « *gels* », d'où la dénomination usuellement employée de procédé « *sol-gel* ».

Dans le cadre de la chimie sol-gel⁵², on distingue ainsi :

- **Le sol :** il s'agit d'une dispersion stable de particules colloïdales (*taille comprise entre 1 nm et 1 μm*) au sein d'un liquide. Ces colloïdes peuvent être des précurseurs moléculaires réactifs jouant le rôle de monomères, de nanoparticules néoformées utilisées comme briques élémentaires, ou d'un mélange de ces deux espèces. Généralement, les précurseurs moléculaires mis en jeu sont des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_z$, M étant un atome métallique et R un groupement alkyle (C_nH_{2n+1}). L'ensemble des réactions sont souvent effectuées dans l'eau et à température et pression modérées, bien que l'utilisation de la voie non aqueuse soit largement employée⁶⁸. Du fait de leur taille, ces colloïdes sont animés d'un mouvement Brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.
- **Le gel :** il forme un réseau tridimensionnel interconnecté dont la porosité agit comme un « piège » contenant le solvant. Si ce réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « *gel colloïdal* » alors qu'un gel constitué de macromolécules sera appelé « *gel polymérique* ».

La transition sol-gel (*du sol vers le gel*) peut alors être obtenue de différentes façons :

- Soit en destabilisant la solution colloïdale ou en retirant le solvant (*apparition d'un phénomène d'aggrégation*),
- Soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution⁶⁹ par activation des précurseurs (*hydrolyse*) puis par condensation des espèces réactives jusqu'à épuisement de celles-ci.

Au cours de ces différents états intermédiaires, « *sol* » et « *gel* », il est alors possible de mettre en forme le matériau final (poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs) selon les applications visées.

IV.1.3. Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoxydes métalliques

IV.1.3.1. Etape d'initiation : l'hydrolyse

Cette réaction initie la formation de fonctions hydroxyles (*étape d'hydroxylation*) autour du cation métallique afin de rendre le précurseur réactif vis-à-vis de la condensation (*étape de propagation*). En présence d'eau, l'alcoxyde métallique est d'abord solvaté par ces molécules dipolaires puis, suivant une réaction de substitution nucléophile, celles-ci sont déprotonées pour former des groupements aquo ($M-OH_2$), hydroxo ($M-OH$) ou oxo ($M=O$) dans la sphère de coordination du cation électrophile. Suite à ce transfert de proton, les groupements alkyles sont successivement éliminés sous la forme de groupes alcools $R-OH$ (Figure 7).

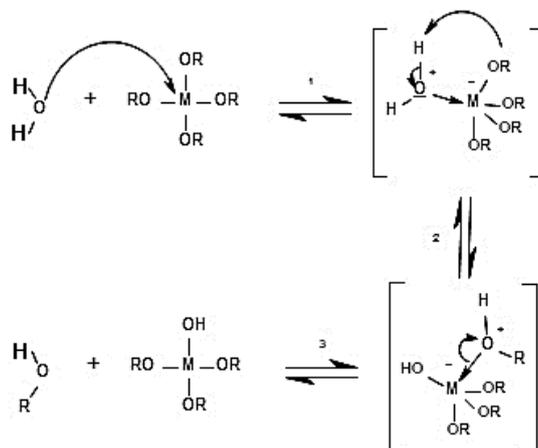


Figure 7 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ selon le procédé sol-gel.

IV.1.3.2. Etape de propagation : la condensation

Une fois les alcoxydes partiellement ou totalement hydrolysés (*cela dépend du degré d'hydrolyse « h » – détaillé dans le Tableau 3*), ils peuvent alors réagir entre eux par substitution nucléophile *via* la formation de ligands hydroxyles ($-OH$). La croissance de ces chaînes polymériques, se poursuit jusqu'à la construction d'un réseau d'oxyde métallique par le biais des réactions de condensation suivantes^{52,70} :

- L'alcoxylation :

Cette première réaction, semblable à celle d'une hydrolyse, met en jeu deux alcoxydes métalliques dont seulement l'un a partiellement été hydrolysé réagissant entre eux jusqu'à la formation d'un pont oxygène (*pont oxo*) et libération d'une molécule d'alcool R-OH (Figure 8) :

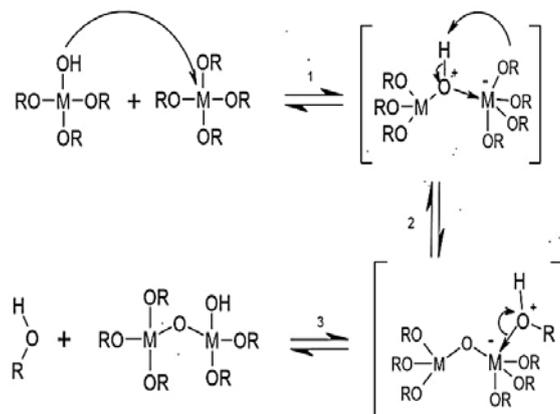


Figure 8 - Représentation schématique du mécanisme d'alcoxylation entre un alcoxyde métallique de type $M(OR)_3(OH)$ et un alcoxyde non hydrolysé de type $M(OR)_4$.

- L'oxolation

Ce mécanisme, sensiblement équivalent à celui mis en jeu lors de l'alcoxylation, se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et s'accompagne d'une déshydratation suivant le mécanisme présenté sur la Figure 9.

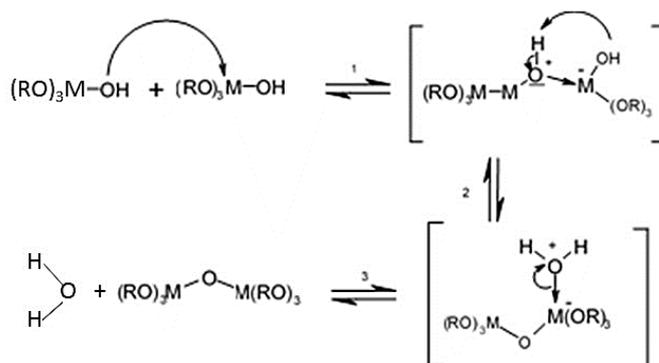
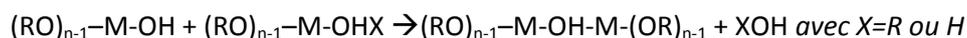


Figure 9 - Représentation schématique d'une réaction d'oxolation entre deux alcoxydes métalliques de type $M(OR)_3(OH)$.

Le groupe partant, normalement un alcool, est dans ce cas une molécule d'eau. Ainsi, la réaction d'oxolation est largement favorisée dans un milieu réactionnel dont le rapport molaire H_2O/M , couramment noté r , est supérieur à deux ($r > 2$).

Des réactions conduisant à la formation de ponts hydroxo ($M-OH-M$) entre les atomes métalliques et non des ponts oxo ($M-O-M$) peuvent également concurrencer ces réactions

d'oxolation et d'alcoxylation. Ces mécanismes, appelés réactions d'olation, sont décrits ci-dessous :



A noter que cette réaction n'est possible que si n ne correspond pas exactement à la valence du métal M⁶⁶.

Certains précurseurs sont peu sensibles aux attaques nucléophiles et donc très peu réactifs (*en comparaison d'autres alcoxydes de métaux de transition*). C'est le cas, par exemple, du silicium, dont la charge partielle est plutôt faible ($\delta = +0,32$) et dont le nombre d'oxydation ($Z = +IV$) est égal à sa coordinence ($N = 4$). Dès lors, il est nécessaire de catalyser les réactions d'hydrolyse-condensation et dans ce but, différents modes de catalyse ont ainsi été développés. Il faut cependant rappeler que la texture finale du *gel* est directement reliée au mode de croissance du réseau inorganique, la catalyse du procédé sol-gel induisant nécessairement un changement de la texture du réseau polymérique néoformé. D'un point de vue cinétique, il est donc possible d'accélérer l'étape d'hydrolyse en se plaçant en milieu acide (*Figure 10*) alors qu'un pH basique favorisera la condensation⁶³ (*Figure 11*).

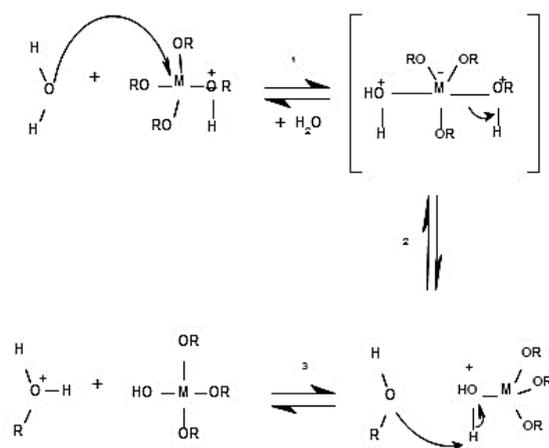


Figure 10 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ en conditions acides.

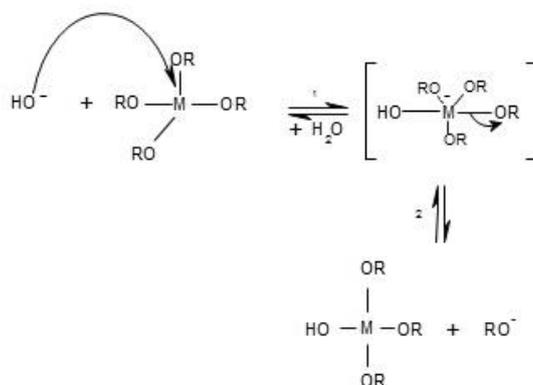


Figure 11 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ en conditions basiques.

Une vision globale des principaux paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées et par conséquent, les caractéristiques du matériau final, sont regroupés dans le Tableau 3^{52,69-74} :

Tableau 3 - Paramètres influençant le processus de polymérisation inorganique par voie sol-gel.

Paramètres	Influences notables sur la polymérisation inorganique
Solvant/Dilution	<ul style="list-style-type: none"> • Un solvant protique polaire accroît la vitesse d'hydrolyse. • En présence d'un alcool autre que l'alcool parent, des réactions d'alcoolyse peuvent apparaître, modifiant ainsi la cinétique de la réaction. • La cinétique des réactions est plus courte lorsque la concentration des réactifs est plus grande. Une dilution trop importante conduit ainsi à des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes par diffusion des réactifs dans une plus grande quantité de solvant
pH	<ul style="list-style-type: none"> • En milieu acide, la catalyse des réactions d'hydrolyse conduit à des matériaux à chaînes linéaires. • En milieu basique, on favorise les réactions de condensation, ce qui conduit à des matériaux d'avantage ramifiés. • Influence notable sur le potentiel zeta des particules, ce qui modifie les interactions électrostatiques entre ces dernières et conditionne la floculation ou la gélification du matériau.
Température	<p>Une élévation de température accroît les cinétiques de réactions.</p> <ul style="list-style-type: none"> • $h < 1$: Condensation régie par la formation de ponts par alcoxylation → matériaux sous forme de chaînes. • $1 < h < n$: Formation de gels polymériques → matériaux sous forme de fibres ou revêtements. • $h > n$: Formation de polymères très réticulés, de gels colloïdaux voire de précipités si un grand excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde → matériaux sous forme de gels massifs ou poudres.
Taux d'hydrolyse : $h = [H_2O] / [M-(OR)_n]$	
La nature du métal et la polarité de la liaison M-O-R	La réactivité de l'alcoxyde sera d'autant plus grande que la liaison M-O sera ionique.
Le nombre de groupements alkoxy	Quand n augmente, la vitesse d'hydrolyse diminue.
La nature de R	La vitesse d'hydrolyse augmente avec la longueur et la ramification des chaînes alkyles R.

IV.1.3.3. Obtention d'un matériau poreux à partir du gel

La combinaison des réactions d'hydrolyse/condensation génère une ramification croissante des précurseurs dans les trois dimensions du milieu réactionnel conduisant ainsi à la formation d'oligomères ($< 1 \text{ nm de diamètre}$), puis enfin de nanoparticules ⁵⁶. Lorsque le *sol* de nanoparticules en suspension forme un réseau tridimensionnel s'étendant à l'ensemble du volume disponible, le système résultant est alors nommé *gel*.

Lorsque deux objets voisins, initialement distincts, se lient entre eux afin d'offrir une continuité à la structure polymérisée, on parle alors de « *point de gel* » (noté t_{gel}). Ce *gel* se compose alors d'un squelette inorganique continu, encapsulant une phase liquide continue ⁵² constituée du solvant et des réactifs résiduels du *sol*. Ainsi, un *gel* et un *sol* peuvent coexister, cette étape étant marquée par une augmentation brutale de la viscosité du milieu.

IV.1.3.3.1. Xérogels et aérogels

Le vieillissement d'un gel polymérique permet aux entités résiduelles (oligomères ou particules) encapsulées ($\approx 99_{vol.}\%$) ^{52,56} n'ayant pas réagi entre elles, de se combiner et de polycondenser avec le squelette macroscopique tridimensionnel du gel ($\approx 1_{vol.}\%$). Dès lors, la fin de ce processus de minéralisation est marquée par une réticulation importante du réseau inorganique conduisant au rétrécissement progressif du matériau avec expulsion du solvant. Il s'agit du phénomène de *synérèse* ⁶⁹.

Le séchage du *gel* peut alors être réalisé par évaporation du solvant en conditions atmosphériques ce qui génère une importante rétraction du squelette, induite principalement par les pressions capillaires ⁷⁵. Dans ces conditions, le matériau obtenu est qualifié de *xérogel* (« *gel sec* » en grec, Figure 12).

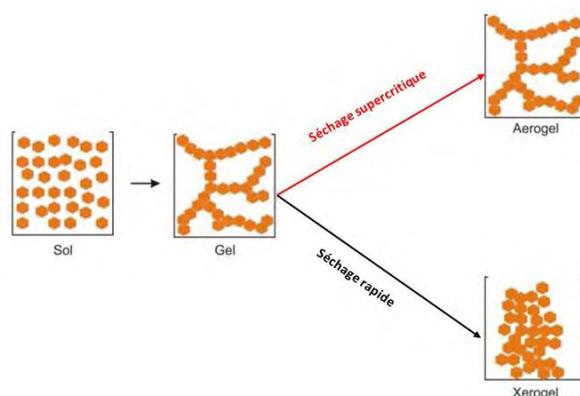


Figure 12 - Schéma représentatif des différentes méthodes de séchage d'un gel inorganique ^{56,76}.

Ces phénomènes de rétraction et de craquelage du réseau tridimensionnel sous l'influence des forces capillaires générées à l'interface liquide/solide lors de l'extraction du solvant peuvent être supprimés par l'utilisation de conditions supercritiques ⁷⁷. Cette étape de séchage conduit à l'obtention d'un *aérogel* (Figure 12 et Figure 13) qui est généralement bien moins dense que son homologue (*xérogel*) ⁶⁹. Il présente des porosités ouvertes relativement importantes (*de*

l'ordre de 95%) associées à une distribution de taille assez large (*polydisperse*) mais essentiellement constituée de micro- et mésopores. Macroscopiquement, la structure poreuse est distribuée de façon homogène mais localement, les pores sont irréguliers et mal définis (*en termes de propriétés texturales*), contrairement à la morphologie et la topologie des pores que l'on peut trouver dans les zéolithes. Selon la nature du squelette inorganique constituant l'aérogel, celui-ci peut développer des propriétés mécaniques extraordinaires (*Figure 13-a*) couplées à une légèreté incomparable du fait de son importante porosité (*Figure 13-b*).



Figure 13 - (a) Illustration des propriétés de résistances mécaniques d'un aérogel développés pour la « NASA (National Aeronautics and Space Administration) », (b) Pièce d'aérogel soutenue par les ramifications d'une graminée sans que celles-ci ne ploient ⁷⁸.

Différents leviers permettent de moduler la texture du réseau poreux en jouant sur les conditions de synthèse des matériaux (*pH, force ionique, température, nature du solvant, rapport [solvant]/[précurseur]*). Ce procédé, largement éprouvé, a ainsi permis la réalisation d'un grand nombre de structures organiques, inorganiques ou hybrides (SiO_2 ⁷⁶ ou V_2O_5 ⁷⁹), pour un large domaine d'applications commerciales (*la catalyse, les revêtements isolants, l'encapsulation, etc...*)

IV.2. Les stratégies de synthèse de matériaux à porosité méso-ordonnée

IV.2.1. Les mécanismes d'auto-assemblage

En 1992, un groupe de chercheurs de la firme Mobil (« Mobil Oil Corporation » aux Etats-Unis) a découvert des matériaux méso-poreux organisés, marquant ainsi un bouleversement dans l'histoire des nanomatériaux^{80,81}. Leurs travaux ont montré que les interactions entre des phases inorganiques et organiques pouvaient conduire à l'assemblage coopératif de la phase inorganique autour de micelles de tensioactifs, et en particulier à la formation de silices (SiO_2) méso-structurées dénommées *MCM*¹. Dans ces matériaux, les diamètres de pores varient entre 1,5 nm et 10 nm mais contrairement aux zéolithes, les murs de ces matériaux sont amorphes.

¹ Le sigle « MCM » signifie « Mobile Composite of Matter ».

Depuis 1992 jusqu'à aujourd'hui, deux stratégies principales peuvent être employées pour l'obtention de matériaux mésoporeux ordonnés ⁸² :

- L'approche moléculaire, déclinable selon 2 mécanismes :
 - o Le mécanisme transcriptif « *LCT* » (*Liquid Crystal Templating*) ;
 - o Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif « *CSA* » (*Cooperative Self-Assembly*) ou « *CTM* » (*Cooperative Templating Mechanism*) ;
- Le mécanisme combinant l'auto-assemblage et l'approche des briques élémentaires « *NNB* » (*Nanobuilding Bloc*) à partir d'alcoxydes.

IV.2.1.1. L'approche moléculaire ⁸²

IV.2.1.1.1. Cas du mécanisme « *LCT (Liquid Crystal Templating)* »

Les molécules de tensioactifs sont préalablement introduites dans le milieu réactionnel. Leur auto-organisation, qui prévaut sur toutes les autres réactions, s'initie jusqu'à la formation d'une mésophase, de type cristal liquide et constituée de micelles (*exemple des MCM de la société Mobil*). Lors d'une seconde étape, les précurseurs inorganiques sont ajoutés à la solution de tensioactifs. Dans ces conditions, les précurseurs hydrolysés développent une interaction de nature électrostatique ou hydrogène avec les têtes polaires des molécules de tensioactifs, on parle alors de « *polymérisation intra-micellaire* ». L'étape finale est caractérisée par une auto-association des micelles alors recouvertes de précurseurs jusqu'à la formation d'une mésophase hybride, c'est la condensation « *inter-micellaire* ».

Ce processus de répllication (*ou transcription*) directe sera noté « *approche A* » sur la Figure 14.

IV.2.1.1.2. Cas du mécanisme « *CTM (Cooperative Templating Mechanism)* »

Contrairement au mécanisme *LCT*, les précurseurs inorganiques et les molécules de tensioactifs sont introduits simultanément dans le milieu réactionnel. Il faut également rappeler que les concentrations en tensioactifs sont ici bien en dessous de celles nécessaires à la formation de cristaux liquides ou de micelles. Dans ce contexte, un mécanisme d'auto-assemblage coopératif entre les molécules de tensioactifs et les précurseurs inorganiques se met alors en place à travers la genèse d'architectures organisées via des réactions d'hydrolyse/condensation caractéristiques du procédé sol-gel. Les étapes de polymérisation intra-micellaire et de condensation inter-micellaire se poursuivent quant à elles de manière analogue à celles présentées pour le mécanisme *LCT*.

Ce processus de synthèse en synergie sera notée « *approche A'* » sur la Figure 14.

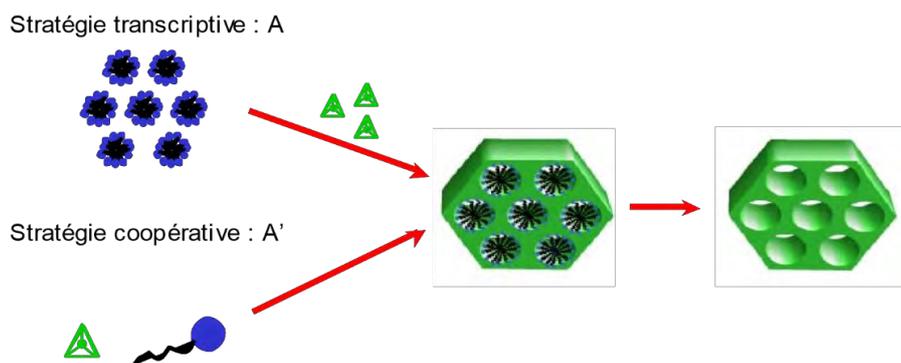


Figure 14 - Représentation schématique des différentes stratégies de mésostructuration ⁸⁰.

IV.2.1.2. L'approche des briques élémentaires (nanobuilding block (NBB) ou approche nanotectonique)

Dans cette dernière voie de synthèse, la mésostructuration est obtenue par l'agencement de particules nanométriques préformées (Figure 15)⁸² : Ces particules peuvent ainsi être obtenues par broyage ou usinage d'un solide (approche dite « top-down ») ou construites par la chimie des solutions ^{52,56,83} (approche « bottom-up »). Les nanomatériaux qui résultent de l'assemblage de ces « briques élémentaires » de taille nanométrique présentent des propriétés sensiblement différentes de celles des matériaux massifs.

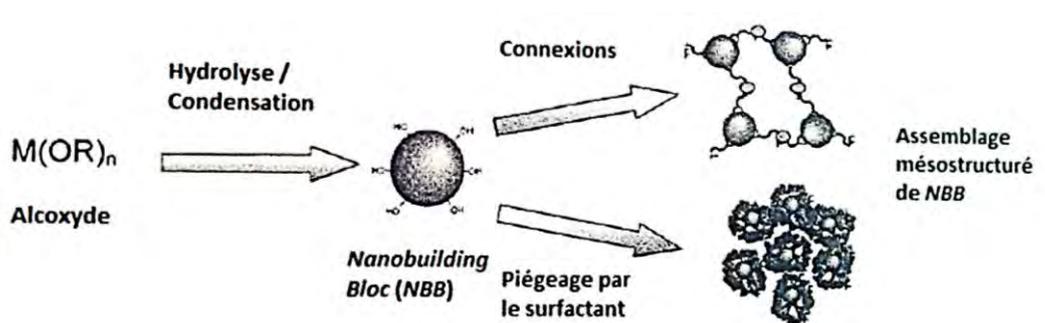


Figure 15 - Schéma de principe de l'assemblage de briques élémentaires autour d'une mésophase lyotrope pré-organisée ⁸².

A titre d'exemple, comme pour les atomes ou les molécules, les états électroniques associés aux nanoparticules sont quantifiés, à la différence des solides chez lesquels on rencontre des bandes d'énergie. Ces propriétés électroniques inédites induisent des propriétés électriques originales (*quantification de la conductivité électrique, variation du seuil d'adsorption optique avec le diamètre de la particule*) augmentant ainsi l'attrait croissant envers les nanomatériaux ⁸⁴⁻⁸⁶ pour divers champs d'applications.

Par ailleurs, du fait de la plus faible réactivité et de la morphologie calibrée de ces objets colloïdaux, des structures bien mieux définies peuvent être envisagées par le biais de cette approche. La mésoporosité finale du matériau peut alors être générée selon les deux mécanismes constituant l'approche moléculaire (Figure 14 - voie A ou A'). A noter qu'une mésoporosité interparticulaire peut cependant apparaître dans le cas où le diamètre des

particules est inférieur à environ 70 nm (*pour un empilement compact de particules sphériques monodisperses*). Au-delà, une macroporosité verra le jour. Sauf si les briques élémentaires sont-elles-même microporeuses (*cas des zéolithes de type silicalite par exemple*), de manière générale, les matériaux ainsi obtenus ne présentent pas de micropores.

Dans nos travaux présentés dans le chapitre suivant (*Chapitre II – Synthèse et caractérisation d'alumines mésoporeuses*), la méthode de synthèse employée dérive de l'approche des briques élémentaires. Elle s'appuie sur un processus sol-gel en solvant aqueux via l'utilisation d'une source d'aluminium (*ASB, aluminium tri-sec butoxyde*), en présence de molécules tensioactives de type polymères tri-blocs non-ionique (*P123[®] et F127[®]*) destinées à diriger l'organisation structurale du composé final et d'un acide dilué (*acide nitrique*) afin d'écranter les charges (*étape de « peptisation »*) des nanoparticules ainsi obtenues.

V. Précipitation de précurseurs à morphologie contrôlée

Nous avons présenté dans la partie IV.1 de ce chapitre la synthèse de précurseurs inorganiques par le biais du procédé sol-gel. Outre le contrôle de la taille et de la morphologie des particules que celui-ci offre, il reste néanmoins contraignant sous différents aspects. Le coût des précurseurs inorganiques employés, leur réactivité importante vis-à-vis de l'humidité présente dans l'air nécessitant des précautions particulières, l'utilisation de « *templates* » organiques pour la création de porosité suivie de leur élimination par traitement thermique sont autant d'étapes qui nous ont conduit à explorer une autre voie de synthèse, plus accessible et facilement transférable à l'échelle industrielle. Parmi les différentes méthodes de chimie douce, la méthode de coprécipitation de sels métalliques, lorsque l'agent précipitant est une base, permet, selon les cas, d'obtenir des nanoparticules cristallisées en solution. Nous allons à présent détailler cette voie de synthèse au travers de différentes parties concernant la précipitation de précurseurs en solution et nous identifierons les paramètres permettant un contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules en solution.

V.1. Théorie de la précipitation des précurseurs

Une phase homogène peut se trouver loin de son équilibre thermodynamique et devenir instable lorsqu'on lui ajoute un réactif (*une base par exemple*) ou que l'on change certains paramètres physico-chimiques (*évaporation du solvant, température, pression...*), cette phase devient alors saturée voire sursaturée (*concentration très supérieure à sa valeur d'équilibre*).

La précipitation consiste à créer, à partir d'une phase initialement homogène, un système de plus basse enthalpie libre. Ce système hétérogène, constitué de particules individualisées au sein d'une phase homogène (*nucléation*), va donc évoluer jusqu'à atteindre un équilibre entre ces deux phases (*croissance*). Ces particules néo-formées sont issues de réactions de nucléation et de croissance et sont également soumises au phénomène d'agrégation, de vieillissement⁸⁷ et de stabilisation que nous aborderons dans la partie VI de ce chapitre. Ces

paramètres conditionnent la morphologie, la taille et la structure cristalline des nano-objets en solution ⁸³.

La Figure 16 présente les différentes étapes de la précipitation d'espèces en solution. Celles-ci sont corrélées à leur degré de sursaturation et résumé par Nielsen ⁸⁸.

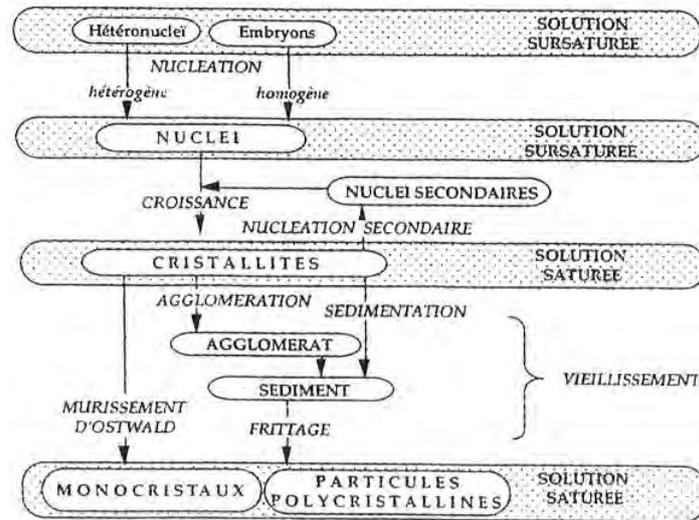


Figure 16 - Présentation des différentes étapes d'une précipitation d'espèces en solution ⁸⁸.

Chacun des paramètres de la précipitation est important et peut induire des différences physico-chimiques marquées pour les particules formées en solution. Une attention particulière aux paramètres influant sur les cinétiques de germination/croissance est nécessaire afin de contrôler la taille et la morphologie des particules ^{89,90}.

V.1.1. Le phénomène de germination homogène et hétérogène ^{83,89-91}

L'étape de germination (ou nucléation) précède toujours l'étape de précipitation (ou croissance, condensation) de précurseurs en solution. Une fois qu'un certain nombre de ces précurseurs sont générés en solution, l'apparition de germes peut se produire selon deux voies :

- La germination homogène intervient en un point quelconque d'un système fluide.
- La germination hétérogène apparaît quant à elle, à l'interface d'un système polyphasique (les impuretés et autres défauts d'un système servent alors de points d'amorce pour la nucléation de germes) ⁹².

V.1.1.1. La germination homogène

Considérons une solution lambda composée d'un soluté dispersé dans un solvant. L'agitation thermique entraîne des fluctuations de concentrations localement par chocs entre les molécules de soluté et de solvant. En permanence, il y a donc formation et disparition de germes de solutés (*on parle ici d'embryons*) dont le nombre et la taille dépendent avant tout de la concentration et de la température et dont la formation s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre. Seuls les germes qui réussiront à atteindre et dépasser une certaine barrière énergétique (*enthalpie libre critique*) pourront croître.

❖ Considérations thermodynamiques :

La nucléation correspond donc aux premiers stades de condensation de précurseurs et de la formation d'un solide. La taille des germes ainsi que leur vitesse de formation dépendent de paramètres thermodynamiques pouvant être décrits à partir du modèle de Gibbs.

La variation d'enthalpie libre de formation de germes à partir de précurseurs comprend deux termes :

- Une composante volumique : ΔG_v correspondant à une différence de potentiel chimique ($\mu_s - \mu_l$) de l'entité considérée dans la phase solide et dans la phase liquide respectivement.
- Une composante surfacique : ΔG_s correspondant à l'énergie nécessaire à la création de la surface d'une entité donnée.

$$\Delta G = n(\mu_s - \mu_l) + A \gamma$$

Équation 46

Où :

- γ : tension interfaciale (*ou énergie de surface*) = $\partial G / \partial A$,
- A : aire de la surface du solide considéré.
- n : nombre de précurseurs mis en jeu.

Dans le cas d'une précipitation en milieu dilué, les activités pouvant être assimilées aux concentrations, la différence de potentiels chimiques s'écrit :

$$(\mu_s - \mu_l) = kT \ln \left(\frac{C_s}{C_l} \right) = -kT \ln S$$

Équation 47

Où :

- C_l : concentration du précurseur en solution,
- C_s : solubilité de la phase solide,
- $S = C_l / C_s$: rapport de sursaturation de la solution.

Les germes sont supposés sphériques, de rayon r et formés par n précurseurs de volume moléculaire v . Le rayon d'un germe peut donc se calculer à partir de l'équation suivante :

$$r = \left(\frac{3nv}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Équation 48

Sa surface s'obtient quant à elle à partir de la relation suivante :

$$A = n^{\frac{2}{3}}(36\pi v^2)^{\frac{1}{3}}$$

Équation 49

L'enthalpie libre de nucléation s'exprime donc par :

$$\Delta G = -nkT \ln S + \gamma n^{\frac{2}{3}}(36\pi v^2)^{\frac{1}{3}}$$

Équation 50

De manière générale, la tension interfaciale est positive et la solution est sursaturée ($S > 1$). Le premier terme de l'équation ci-dessus est donc négatif et le second positif. Ces conditions favorables à une précipitation spontanée nécessitent le passage par une valeur maximale de l'enthalpie libre de réaction (Figure 17) pour la formation de germes en solution homogène.

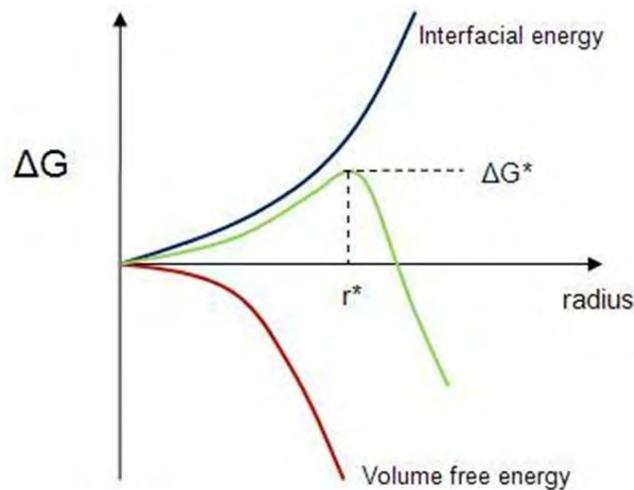


Figure 17 - Variation de l'enthalpie libre au cours de la formation d'un germe.

Le franchissement de cette barrière énergétique est donc nécessaire pour qu'il y ait nucléation et formation d'une espèce extrêmement réactive vis-à-vis des réactions chimiques potentielles environnantes.

La valeur de cette énergie correspond à une variation maximale de ΔG en fonction du nombre de précurseurs (n).

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = 0$$

Équation 51

Ainsi le nombre de germes critiques (n^*) s'exprime par :

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \text{Ln } S)^2}$$

Équation 52

La variation d'enthalpie libre correspondante est :

$$\Delta G^* = \frac{n^*}{2} kT \text{Ln } S = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \text{Ln } S)^2}$$

Équation 53

Le rayon du germe critique est donné par la relation de Gibbs-Kelvin :

$$r^* = \left(\frac{3n^* v}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2\gamma v}{kT \text{Ln } S}$$

Équation 54

D'après ces équations, on remarque que la taille des germes critiques est d'autant plus faible que la sursaturation est élevée et que la tension interfaciale est faible. Cette dernière est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu et peut être facilement modifiée. Les germes critiques sont en équilibre instable avec la solution ce qui signifie qu'une faible variation de leur taille entrainera instantanément leur redissolution ou leur croissance puisque dans les deux cas, $\partial(\Delta G)/\partial n < 0$. Dans la pratique, la probabilité de croissance de ces germes est supérieure à celle de leur dissolution, la précipitation est donc souvent spontanée.

❖ Considérations cinétiques :

D'un point de vue cinétique, la vitesse de formation de germes stables (*appelée J, taux de nucléation*) peut s'exprimer comme suit :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_N}{kT}\right)$$

Équation 55

Où :

- J_0 : fréquence des collisions entre précurseurs avec $10^{10} < J_0 < 10^{35} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- ΔG_N : énergie d'activation nécessaire à la nucléation comprenant :

- Une composante correspondant à la barrière énergétique ΔG^* nécessaire à la formation d'un germe suffisamment gros pour être stable (Équation 55).
- Une composante ΔG^R , relative au type de réaction chimique (*olation et/ou oxolation*) mise en jeu durant le processus, et pouvant être abaissée par catalyse acide ou basique.

Le taux de nucléation peut donc s'écrire sous la forme :

$$J = J_0 \exp \left[-\frac{\Delta G^* + \Delta G^R}{kT} \right] = J'_0 \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \text{ Ln } S)^2} \right]$$

Équation 56

Où :

$$J'_0 = J_0 \exp \left(-\frac{\Delta G^R}{kT} \right)$$

Équation 57

De façon générale, le phénomène de nucléation est très difficile à étudier car il subit des variations brutales de vitesse en fonction de la concentration. Les germes sont des entités difficilement détectables du fait de leur petite taille (*quelques dizaines d'unités*) et la vitesse à laquelle ceux-ci apparaissent n'a pas d'ordre cinétique défini. Cependant, pour un domaine limité de concentration, une approximation de la vitesse de nucléation est alors possible (Équation 58) si nous assimilons n au nombre n* de monomères constituant le germe critique.

$$J = k_n C^n$$

Équation 58

V.1.1.2. La nucléation hétérogène ^{90,93,94}

Lorsqu'une étape de précipitation s'initie dans un milieu contenant un certain nombre de défauts (*cristaux, aspérités, pollution chimique solide...*), la nucléation est souvent accélérée. Cet abaissement de l'énergie d'activation (*effet catalytique*) dépend de la tension interfaciale γ entre le solide et la solution (Équation 56). Quand la surface du défaut s'accorde avec celle de l'espèce précipitante par le biais de sites d'adsorption ou d'une complémentarité structurale, la tension interfaciale mise en jeu est alors inférieure à celle nécessaire à la création d'une interface solide à précipiter/solution ⁹⁵. La nucléation a donc lieu à la surface du défaut et on parle alors de nucléation hétérogène, beaucoup plus fréquente que la nucléation homogène ^{89,96}. Cette diminution drastique de la barrière énergétique conduit le système à croître, même à de faibles valeurs de sursaturations.

La nucléation reste à ce jour un phénomène difficile à appréhender surtout en ce qui concerne la concentration du précurseur à précipiter, néanmoins, la modification de la tension interfaciale solide/solution par ajustement du pH ou modification de la force ionique (*adsorption d'ions*) offre une possibilité de maîtrise de ce processus complexe et très sensible.

V.1.2. *Le phénomène de croissance (ou condensation)*

La croissance cristalline peut être décrite selon différentes étapes :

- Au sein de la solution, transport des unités de croissance du cristal et adsorption de celles-ci à l'interface cristal/solution.
- Diffusion superficielle de ces espèces vers un site particulier du cristal.
- Réactions de surface permettant l'incorporation des unités de croissance dans le cristal.

Un cristal en équilibre thermodynamique avec une solution ne pourra exister qu'à la condition qu'il possède une énergie de surface (*ou enthalpie libre superficielle*) minimale⁹².

Lors de la phase de nucléation, les germes critiques obtenus sont très instables et leur croissance se fait par incorporation successive de précurseurs générés après la phase de germination par le biais de réaction de polycondensation (*olation, oxolation*).

En somme, la taille finale des objets en solution dépend de la quantité de germes disponibles et de la quantité de matière utilisée durant la synthèse. La distribution en taille et la polydispersité de ces particules est, quant à elle, directement reliée au mécanisme de croissance des germes. De ce fait, la vitesse de croissance de ces germes peut être, d'une part, limitée par la diffusion du précurseur vers la surface sachant que ceux-ci sont continuellement en mouvement dans la solution, tantôt adsorbés, désorbés ou diffusés. D'autre part, cette limitation peut être due à la nécessité d'une réaction de surface avant l'incorporation du précurseur⁹⁵, ainsi la mobilité des précurseurs sur les différentes faces du germe dépendra des forces de liaison qu'il pourra développer avec la surface du germe.

En considérant l'aspect thermodynamique de la croissance d'un cristal, sa géométrie finale est directement reliée à l'énergie de surface nécessaire à la croissance des faces et par extension, à l'énergie des plans réticulaires. Les plans cristallins possédant l'énergie interfaciale la plus basse se développeront en priorité et construiront ainsi certaines faces cristallines au détriment d'autres.

D'un point de vue cinétique, ce sont les faces cristallines qui se développeront le plus lentement qui conditionneront la morphologie finale du cristal. Différents processus de croissance peuvent être répertoriés selon le phénomène limitant la cinétique :

- Limitation par l'intégration de surface : la nature de cette croissance dépend avant tout de l'état de surface du cristal (*défauts au sein du cristal*).
- Limitation par le transport : la vitesse d'apport de nouveaux germes aptes à la croissance à la surface du cristal conditionne la vitesse de croissance.

- Limitation par la présence d'impuretés : l'adsorption de molécules telles que les tensioactifs ou autres molécules complexantes à la surface d'un cristal limite l'apport des précurseurs et modifie donc la croissance cristalline des germes.

V.1.3. *La germination secondaire*⁹⁷

Lors de l'étape de croissance et sous l'effet de différentes contraintes (*chocs entre particules, cisaillement sous agitation vigoureuse...*) des germes primaires (*nucléi*) peuvent être arrachés de la surface d'un cristal formé. Ces noyaux se comportent alors comme des points d'amorce pour la nucléation permettant ainsi une germination secondaire que l'on définit comme une croissance cristalline ancillaire.

V.1.4. *Processus de vieillissement*

V.1.4.1. Les phénomènes d'agrégation

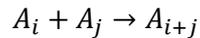
L'agglomération des suspensions est un phénomène très courant et intervenant après une étape de précipitation. Au début de la réaction, la sursaturation élevée conduit à la production de germes (*nanométriques*) qui grossissent. Au fil du temps, la sursaturation baisse. La nucléation des particules et, dans une certaine mesure, leur croissance cristalline, sont fortement ralenties. La présence de nombreuses et grosses particules, ainsi que le faible niveau de sursaturation favorisent alors de nouveaux phénomènes, comme la collision et l'agrégation des particules.

La compréhension du mécanisme d'agrégation est d'une importance primordiale vis-à-vis du comportement, du maniement et du traitement de la suspension, notamment en ce qui concerne son état de dispersion et la taille finale des agrégats.

L'agrégation prend place quand deux ou plusieurs particules se rencontrent et adhèrent entre elles de manière définitive. A l'exception d'une population très dense, la rencontre simultanée entre 3 particules et plus peut être ignorée. Pour que deux particules s'agrègent, elles doivent d'abord se rapprocher grâce à un mécanisme de transport. C'est l'hydrodynamique de la suspension qui confère aux particules voisines des vitesses différentes qui peuvent provoquer la collision. La différence de vitesse entre des particules voisines peut résulter d'un mouvement Brownien, de la variation spatiale de la vitesse du fluide ou de l'inertie des différentes particules. Après la collision, suivant que les forces s'exerçant entre les particules soient attractives ou répulsives, les particules restent en contact ou se séparent. De Boer⁹⁸ distingue 4 étapes différentes dans le processus d'agrégation :

- Formation de doublets causés par la collision entre des particules primaires.
- Début de la formation d'agrégats plus grands.
- Diminution de la vitesse globale d'agrégation parce que les agrégats de grandes dimensions se fragmentent.
- Etablissement d'un état « *d'équilibre dynamique* » entre agrégation et fragmentation.

L'agrégation est donc un processus dynamique assimilable à un ensemble de réactions chimiques :



Équation 59

Avec :

- A_i : agrégat composé de i particules primaires
- A_j : agrégat composé de j particules primaires
- A_{i+j} : agrégat composé de $i+j$ particules primaires

L'agrégation (*ou coagulation*) est donc le phénomène de base : l'objet issu de la collision de particules primaires (*germes ayant grossi*) est un assemblage de ces dernières, qui gardent donc leur individualité. L'agrégat est par conséquent fragile. A l'inverse, on parlera de désagrégation pour la rupture d'un agrégat. Deux phénomènes de base, apparemment indépendants, participent à l'agrégation :

- La collision des particules, laquelle est guidée par l'hydrodynamique du milieu suspendant.
- L'interaction physique entre particules : des forces attractives ou répulsives favoriseront ou non la collision et le collage.

L'agglomération est une agrégation associée à de la croissance cristalline (*la sursaturation est faible, mais non nulle*) : la liaison entre particules primaires est consolidée par la formation d'un col cristallin. L'agglomérat est en général cohésif. Il se détruit donc par une brisure. La coalescence est, quant à elle, une agrégation qui conduit à un objet de même forme que les particules primaires (*coalescence de gouttes liquides*) : la particule primaire y a perdu toute individualité. Enfin, la floculation (*évoquée dans la partie VI*) est une agrégation favorisée par la présence de molécules de polymère (*floculant*) assurant un pontage entre particules primaires.

De nombreux auteurs ont recensé un degré d'orientation plus ou moins aléatoire pour l'agrégation de particules primaires. L'élimination de molécules de solvant ou autres espèces adsorbées à la surface de ces particules primaires peut aussi laisser place à une nouvelle entité solide⁹⁹ dite « *orientée* ». Dans le cas de CoO(OH) , la cristallisation peut se faire par assemblage de petites cristallites ayant une orientation propre afin de donner un ensemble cohérent de nanoplaquettes¹⁰⁰. Ce mécanisme d'auto-assemblage se retrouve également pour TiO_2 , Fe_2O_3 et FeO(OH) ¹⁰⁰ ou encore ZnO ¹⁰¹.

V.1.4.2. Le mûrissement d'Ostwald¹⁰²

Les particules obtenues à l'issue des étapes de nucléation/croissance se retrouvent dans un état métastable, elles sont donc potentiellement aptes à subir diverses réactions physico-chimiques les amenant ainsi à diminuer leur énergie libre.

Parmi ces possibles modifications, le mûrissement d'Ostwald est un des mécanismes permettant un retour à l'équilibre thermodynamique du système considéré. En effet, Ostwald fut le premier à observer, en 1900, que la solubilité de petites particules de HgO dépendait fortement de leur rayon élémentaire. Dans tous les systèmes biphasés où la diffusion est importante, ce processus peut apparaître (*mélange gaz-liquide, dispersion de gouttes dans l'air, durant et après la précipitation d'espèces solides dans une phase liquide...*). La compréhension de ce phénomène d'auto-organisation naturelle a fait l'objet de nombreuses études depuis 1960¹⁰³⁻¹⁰⁵.

Pour un système constitué de nanoparticules dispersées en solution, ce mécanisme se traduit par une évolution du système particule-solution vers un état d'équilibre thermodynamiquement plus stable par des processus de dissolution et recristallisation. Afin de minimiser leur enthalpie libre de surface (plus élevée dans le cas de petits objets), les particules vont changer de taille et dans certains cas, de morphologie. L'équation de Gibbs-Thompson tient compte des paramètres de solubilité (C_1 et C_2 avec $C_1 > C_2$) et de taille (r_1 et r_2 avec $r_1 < r_2$) des particules et permet ainsi de prédire l'évolution d'un système constitué de deux particules (1 et 2):

$$\Delta G = -kT \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = 2\sigma v \left(\frac{r_1 - r_2}{r_2 r_1}\right)$$

Équation 60

Selon ces considérations, l'équation de Gibbs-Thompson présente une valeur de ΔG négative. Les particules de petite taille se dissolvent et les espèces formées vont nourrir les particules plus grosses.

V.1.5. Influence de différents paramètres de précipitation

V.1.5.1. La sursaturation

Comme nous l'avons présenté précédemment, la précipitation est composée de deux étapes complexes au niveau des mécanismes qu'elles mettent en jeu. L'un des paramètres essentiel pour la précipitation rapide d'une phase est de contrôler sa sursaturation. Plus cette valeur est élevée, plus la phase précipitera rapidement favorisant l'apparition de plus petits germes en solution. Dès lors que les réactions de nucléation / croissance s'initient, la sursaturation diminue jusqu'à une valeur d'équilibre ($S=1$) traduisant ainsi un équilibre thermodynamique en solution entre la phase solide formée et la phase liquide.

Certains travaux ont établi une corrélation entre la « valeur » de la sursaturation et le nombre d'unités consommées durant la précipitation au travers des réactions de nucléation/croissance. De cette dépendance émergent des vitesses de germination/croissance délimitant ainsi des domaines d'existence pour les petits et gros cristaux en solution⁹⁰.

Bien que chaque système étudié diffère par la nature des espèces à précipiter et le milieu précipitant utilisé, il est admis que pour de fortes sursaturations, la germination est bien plus rapide que la croissance favorisant l'apparition de particules de petite taille. A contrario, pour

de faibles valeurs de sursaturation, la vitesse de croissance des nucléi est plus rapide que leur vitesse de formation (*nucléation*). Les quelques germes apparaissant en solution grossissent alors très vite.

V.1.5.2. La nature du solvant

Le solvant joue également un rôle très important dans le processus de précipitation. Différents paramètres physico-chimiques propres à chaque solvant peuvent influencer de manière significative les réactions de nucléation/croissance en solution :

- La constante d'acidité (pK_a) d'un solvant traduisant également sa capacité à créer des liaisons hydrogènes (*solvants protiques tels que l'eau, les alcools...*) en solution. Celles-ci constituent des liaisons d'énergie relativement faible, entre l'hydrogène du solvant et un atome du soluté donneur de doublet électronique ou entre les molécules du solvant (*solvant dit « associé »*). La constante d'acidité peut donc faire évoluer la morphologie et la cohésion des espèces solides en solution.
- La polarité ou moment dipolaire (μ) du solvant peut aussi changer le mécanisme de germination⁹⁴.
- Enfin, la constante diélectrique du solvant (ϵ_r) traduit sa capacité à dissocier plus ou moins nettement les ions qui composent une paire d'ions ou une espèce plus ou moins polarisable. Cette constante influence la solubilité du soluté, son degré de sursaturation (S) et également l'énergie interfaciale soluté/solvant. En effet, selon la loi de Coulomb (*appliquée aux ions, dipôles ou dipôles induits*) (Équation 61) pour deux charges ponctuelles q_+ et q_- distantes de r_{\pm} , plus la constante diélectrique est grande plus la force électrostatique entre deux ions est faible et plus ils se dissocient facilement. Ainsi, un solvant est d'autant plus dissociant que sa constante diélectrique est élevée. Prenons le cas d'un sel (*espèce à précipiter*) que l'on introduit dans un solvant avec une faible constante diélectrique (*éthanol par exemple*). D'après la loi de Coulomb, la force électrostatique exercée entre les ions constituant le sel sera grande et leur dissociation d'autant plus faible. De ce fait, la solubilité de ces espèces sera très modérée et le degré de sursaturation d'autant plus élevé¹⁰⁶. Comme nous l'avons exposé dans la partie V.1.5.1, de fortes valeurs de sursaturation conduisent à des particules en solution beaucoup plus petites.

$$\vec{f}_{Elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} q_+q_- \frac{\vec{r}_{\pm}}{r_{\pm}^3}$$

Équation 61

En tenant compte de ces précédentes considérations, on comprend aisément que la nature du solvant conditionne fortement les paramètres gouvernant l'étape de nucléation : la sursaturation et l'énergie nécessaire à la création d'interfaces (*énergie superficielle*). Simplement par le choix du solvant, il est possible de changer drastiquement la taille et la morphologie des espèces précipitées en solution.

V.1.5.3. La température

La capacité d'une espèce (*soluté*) à se dissoudre dans une autre substance (*solvant*) pour former un mélange homogène (*solution*) est appelée solubilité S . Elle ne dépend que du produit de solubilité et varie dans le même sens que ce facteur. La constante de solubilité ($K_{S(T)}$ ou *produit de solubilité*) d'espèces en solution dépend de la température et augmente avec celle-ci, ce qui, logiquement, devrait entraîner une diminution de la sursaturation des espèces en solution. Cependant, bien que ces deux facteurs interviennent dans l'expression des vitesses de nucléation/croissance, certains auteurs^{107,108} font état d'expériences contradictoires par rapport à ce que prédit la théorie. Dans certains cas, l'élévation de la température augmente la cinétique de nucléation et ralentit cette étape dans d'autres cas. Ce seul facteur ne peut être pris comme référence pour prévoir le déroulement et les cinétiques des étapes de précipitation d'espèces en solution.

V.1.5.4. L'agitation

L'agitation permet de dissoudre les espèces plus rapidement puisqu'elle entraîne un renouvellement permanent du solvant au contact du soluté. Elle agit sur la vitesse à laquelle un soluté pourra se dissoudre mais pas sur la quantité de soluté à dissoudre. Une agitation élevée augmente la probabilité de contact entre précurseurs et donc, la production d'un plus grand nombre de germes stables. Une fois les germes formés en solution, il peut être judicieux de réduire l'agitation afin d'éviter de trop nombreux chocs entre entités solides, entraînant un changement de morphologie de ces objets et favorisant l'apparition du phénomène de germination secondaire détaillé dans la partie V.1.3.

VI. Stabilité des dispersions colloïdales

Les nanoparticules dispersées dans un solvant sont soumises à des forces d'interactions dont dépend fortement la stabilité du sol. Sous l'effet du mouvement brownien, les particules ont une probabilité élevée de se rencontrer. Soit elles se repoussent et le sol est stable, soit celles-ci s'agrègent et des amas de tailles différentes apparaissent alors dans le sol. Ce phénomène bien connu est appelé : floculation. Dès lors que l'on souhaite obtenir un sol stable, il est nécessaire que les forces d'interactions entre les particules soient de l'ordre des forces répulsives. Ces forces d'interaction peuvent ainsi être de différentes natures :

- Attraction de Van der Waals,
- Répulsion électrostatique.

Adsorber des macromolécules (*tensioactifs, polymères...*) à la surface des nanoparticules peut s'avérer être une forme de stabilisation (*par encombrement stérique*) et modifie donc clairement les interactions entre particules. Ces interactions peuvent être appréhendées par la théorie DLVO (*Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek*)¹⁰⁹. Celle-ci considère toutes les forces

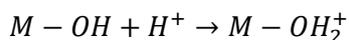
que subissent les particules au sein d'un système et déduit de toutes ces interactions la hauteur de la barrière énergétique permettant d'éviter l'agrégation des particules considérées.

Les conditions de synthèse des nanoparticules (*pH, nature et concentration d'électrolyte dans le milieu...*) génèrent la présence de charges électrostatiques résiduelles à la surface des particules, entraînant des interactions entre elles.

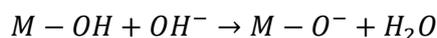
VI.1. Surface des particules

Dans le cas de la synthèse selon le procédé sol-gel (*hydrolyse de précurseurs inorganiques*) ou de la précipitation en milieu basique, les particules obtenues ont une surface recouverte de groupements hydroxyles (*OH*) qui s'ionisent facilement dans l'eau et confèrent des propriétés acido-basiques à l'interface particules/solution ¹¹⁰. Ce phénomène vient du fait que la coordinance des atomes de surfaces des nanoparticules néo-formées est plus faible que celle des atomes de cœur. Afin de diminuer leur énergie de surface, une couche de groupements hydroxyles se forme alors à la surface des particules.

Dans le cas de nanoparticules (*d'oxydes par exemple*) possédant une charge électrostatique, celles-ci attirent certains ions (*H⁺ ou HO⁻*) ayant la capacité d'interagir avec la surface de ces nanoparticules et cela, principalement en fonction du pH du milieu ⁸³. Ainsi le proton a la capacité de créer des ligands *OH* ou *OH₂* alors que les ions hydroxyles (*HO⁻*) déprotonent des ligands de surface et forment de l'eau selon les réactions suivantes :



Équation 62



Équation 63

Ces espèces sont responsables de la charge de surface des particules et du potentiel électrostatique exercé par cette charge, ils sont communément appelés IDP (*Ions Déterminant le Potentiel*). Il existe donc un pH pour lequel les nanoparticules ne sont pas chargées électriquement : le PCN ou Potentiel de Charge Nulle. A noter qu'il existe également un pH pour lequel les charges des particules se compensent parfaitement : on parle alors de PIE ou Point IsoElectrique. Plusieurs cas de figures peuvent ainsi être décrits :

- Pour un pH < PCN et pH < PIE, les nanoparticules sont chargées positivement.
- Pour un pH > PCN et pH > PIE, les nanoparticules sont chargées négativement.

Si l'on souhaite prévoir le comportement physico-chimique des nanoparticules en solution, la connaissance de ces points est essentielle. De nombreuses études dans la littérature font mention de la détermination du PIE pour beaucoup d'oxydes. La dépendance entre PIE et propriétés du cation (*pouvoir polarisant du cation et taux d'hydratation*) ont ainsi été reportés pour différents oxydes et hydroxydes dans les travaux de Parks ¹¹¹. Quelques résultats

caractérisant la relation entre le PIE et le pouvoir polarisant (Z/R) pour certains cations sont présentés sur la Figure 18 ci-dessous.

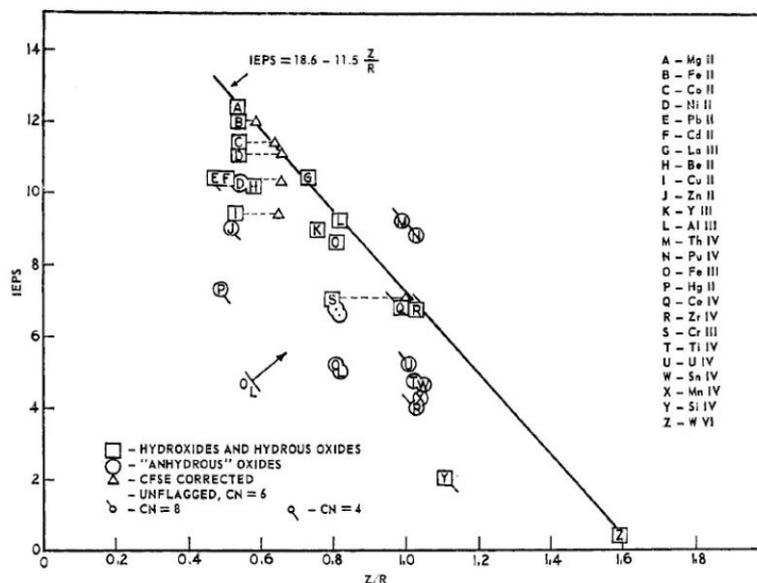


Figure 18 - Relation entre le PIE de différents composés en fonction de leur pouvoir polarisant (Z/R)¹¹¹.

VI.2. Solvatation des particules

La charge électrostatique des particules en solution induit des interactions avec le milieu environnant¹¹². Les molécules d'eau ainsi que les ions en solution forment une couche de solvatation (ou d'hydratation) plus ou moins structurée autour des nanoparticules en fonction de la distance surface de l'oxyde / solution.

Dans le cas où l'oxyde est chargé positivement ($pH < PCN$), la première couche de solvatation est constituée d'ions négatifs et inversement pour un oxyde chargé négativement ($pH > PCN$). Ces ions adsorbés constituent une couche diffuse dont la concentration est maximale au plus près de la particule et décroît avec l'éloignement.

Plusieurs représentations permettent de comprendre l'organisation des charges à la surface des nanoparticules et par extension l'arrangement des ions par rapport à la couche de solvatation. Plusieurs auteurs ont ainsi présenté différents modèles : du moins complexe, celui de Helmholtz à celui de Stern¹¹³ pour aboutir au plus complet, celui de Gouy et Chapman. De la synergie entre ces trois représentations est né un modèle simple, décrivant les interactions mises en jeu à l'interface nanoparticules/solution¹¹⁴.

La Figure 19 présente ce modèle en décrivant la constitution de la double couche ionique caractérisée par deux sous-couches :

- A la surface de la particule se trouve la couche de Stern. Des ions de signe opposé à la charge de surface de la particule sont adsorbés et restent fixes. Cette couche est elle-même divisée en deux sous-couches :
 - La couche intérieure de Helmholtz (*Inner Helmholtz Plane, ou IHP*), dans laquelle les ions sont désolvatés et accolés à la surface de la particule.

- La couche extérieure de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane, ou OHP*), dans laquelle les ions, solvatés, sont maintenus immobiles par l'attraction électrostatique de la surface de la particule.
- Après la couche de Stern vient la couche diffuse (*ou couche de Gouy-Chapman*), où les ions sont répartis selon une distribution de Boltzmann, le nombre d'ions de signe opposé à la charge de surface décroissant avec la distance et le nombre d'ions de même signe croissant.
- Enfin, après la couche diffuse, on trouve l'électrolyte libre, électriquement neutre.

Le plan séparant la couche de Stern de la couche diffuse (*i.e., quand la particule va se déplacer*) se nomme plan de glissement. Par définition, le potentiel électrique de ce plan est appelé potentiel zêta (ζ).

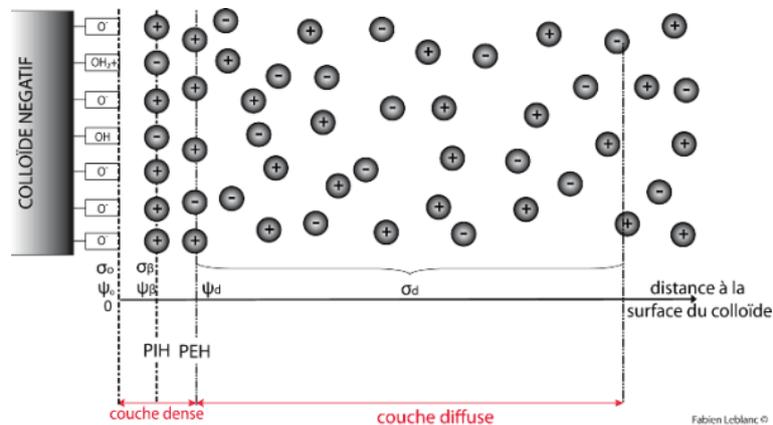


Figure 19 - Modèle de Stern de la double couche. Cas d'une particule chargée négativement.

Considérons à présent la couche dense dans le modèle de Stern, par exemple pour une particule chargée négativement (Figure 19). Cette couche est accolée à la particule et peut être décomposée en deux parties :

- Une couche de surface où sont adsorbés des ions de type H^+ , HO^- et d'autres ions présents dans le milieu réactionnel. Cette couche est caractérisée par sa charge de surface σ_0 qui crée un champ électrostatique vers l'extérieur de la particule. La valeur du potentiel électrique due au champ électrique est ψ_0 .
- Une couche intermédiaire, couche β ou IHP pour les ions faiblement adsorbés. La charge totale se trouvant sur cette couche est σ_β et le potentiel qui lui est associé est ψ_β .

La charge surfacique σ_0 se décompose quant à elle en deux types de charges :

- Les charges permanentes dues à la structure interne de la particule.
- Les charges variables de surface, principales contributions de la valeur du potentiel de surface. Deux types d'ions sont la cause de ces charges :

- Les ions déterminant le potentiel tels que HO^- et H^+ ou tout autre ion réagissant avec les groupements ionisables de la surface de la particule par des réactions acido-basiques de Bronsted afin d'en modifier la charge ⁸³.
- Les ions fortement adsorbés à la surface de la particule. Bien qu'ils n'appartiennent pas à la particule, on considère que leur charge a été « transférée » intégralement à celle-ci.

La couche diffuse ¹¹⁵ débute à l'OHP pour s'arrêter dès que le potentiel électrique redevient nul. Elle contient les contre-ions de la solution et compense électriquement le surplus de charges électriques dû à la charge de la particule considérée ¹¹³. Il s'agit dans ce cas d'interactions électrostatiques. Les contre-ions sont donc de même valence et équivalents et n'ont ainsi aucune spécificité ou préférence d'interaction avec la surface. Cette couche est cependant à l'origine de la répulsion électrostatique des particules. Elle n'est pas électriquement neutre et admet une charge totale σ_d et un potentiel électrique ψ_d .

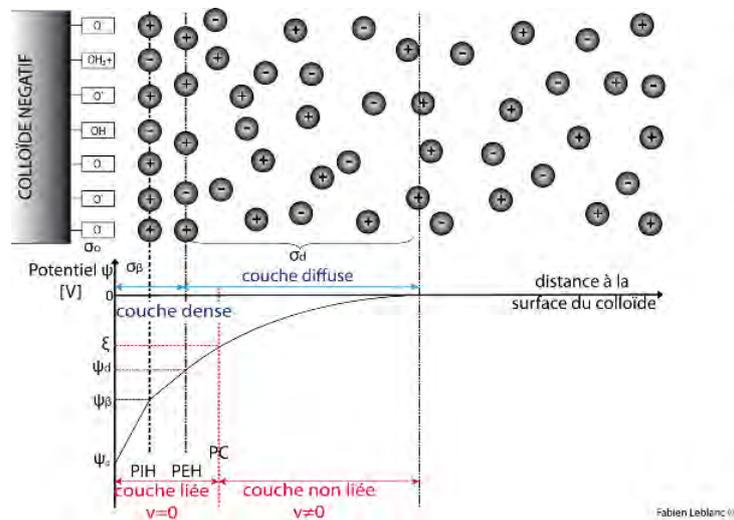


Figure 20 - Evolution du potentiel électrique au sein de la double couche. Cas d'une particule chargée négativement.

La Figure 20 ci-dessus présente l'évolution du potentiel électrostatique d'une particule chargée négativement en fonction de la distance à la surface. Le potentiel mesuré à la surface de la particule ou potentiel de Nernst ψ_0 est très élevé (*en valeur absolue*) du fait de la proximité immédiate de la particule chargée négativement. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la particule, celle-ci attire de moins en moins d'ions jusqu'à n'en attirer plus aucun. Les contre-ions compensent alors la charge électrique apportée par la particule et le potentiel électrique devient nul. Au-delà de cette double couche, la particule n'a alors plus aucune influence sur les ions en solution.

On parle ici de double couche EN se basant sur des critères de « densité » en ions, d'où la notion de couche « dense » et « diffuse ». Par ailleurs, il est également possible de définir la notion de double couche basée sur des critères hydrodynamiques, cette considération est à la base de la définition de potentiel zêta. Ce potentiel caractérise les interactions entre les particules, le comportement des suspensions et par extension, leur stabilité. Il est d'autant plus élevé en valeur absolue que la solution est stable dans le temps. Enfin, il est important de

préciser qu'une suspension colloïdale est globalement électriquement neutre. Cela signifie qu'il y a autant de charges négatives que de charges positives dans la suspension. Seule la distribution spatiale des charges est influencée par la charge des particules en présence. Autour de celle-ci, on a donc :

- Charge « ressentie » par la particule = charge dans la double couche :

$$\sigma_0 = \sigma_d + \sigma_\beta$$

Équation 64

VI.3. Modification de la charge électrostatique des particules

La répulsion électrostatique entre les particules peut être modifiée en faisant varier la concentration en IDP ou en faisant varier l'épaisseur de la couche de solvation par ajout d'électrolytes (*ex : NaCl, KCl...*). Quand une espèce de ce type est ajoutée à un sol de nanoparticules, elle modifie la longueur de Debye (κ^{-1}) qui est, en général, utilisée pour déterminer l'épaisseur de cette couche et qui correspond à la longueur sur laquelle les ions présents en solution font écran au champ électrique généré par la surface chargée de la particule. Elle dépend de la permittivité diélectrique du solvant, de la température, de la charge et de la concentration des ions comme l'indique l'Équation 65 ci-dessous :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 I}{\epsilon_d K_B T}}$$

Équation 65

Où :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Équation 66

- K_B : constante de Boltzman
- $\epsilon_d = \epsilon_0 \epsilon_r$: permittivité diélectrique du solvant
 - o ϵ_0 : permittivité du vide
 - o ϵ_r : permittivité relative du solvant
- C_i : concentration en ions
- Z_i : charge des ions

Dans le cas d'un électrolyte monovalent comme NaCl par exemple, l'épaisseur de la couche de solvation devient :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 C_{NaCl}}{\epsilon_d K_B T}}$$

Équation 67

Cette équation, montre que la longueur de Debye (κ^{-1}) diminue quand on augmente la concentration en sels (C_{NaCl}) dans la solution. Quand la force ionique augmente, la double couche électronique se retrouve d'autant plus compressée.

VI.4. Stabilisation stérique des particules

La stabilisation stérique de particules implique l'utilisation de macromolécules. On emploie communément pour ce genre de greffage chimique des polymères, des tensioactifs (*non-ioniques généralement*) ou encore des protéines que l'on ajoute à la dispersion et qui viennent s'adsorber à la surface des colloïdes.

Les polymères non ioniques s'adsorbent par formation de liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxylés déjà présents à la surface des particules. La stabilité de cette liaison faible est fortement dépendante des valeurs du pH du milieu environnant. Pour des valeurs de $pH < PCN$, les groupements protonés à la surface des particules empêchent la création de telles liaisons.

Bien que cette liaison soit peu énergétique, étant donné la longueur du polymère, il existe une multitude de points de contact potentiel entre la surface et la macromolécule. La probabilité d'attache du polymère avec la surface du colloïde augmente avec sa masse molaire bien que celui-ci se retrouve en compétition avec le solvant et la double couche de solvatation.

La stabilité des particules colloïdales n'est pas toujours améliorée par l'addition d'une macromolécule. Pour des concentrations pour lesquelles la surface des particules n'est pas saturée, des segments de macromolécules créent des ponts entre particules et favorisent ainsi l'agrégation ou la floculation de celles-ci (*Figure 21*).

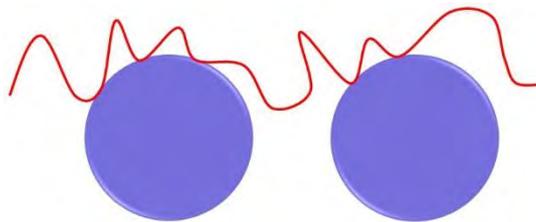


Figure 21 - Exemple d'adsorption de polymère à la surface d'un colloïde (*phénomène de pontage*).

VI.5. Interaction entre particules

La théorie DLVO ¹⁰⁹, mentionnée au début de cette partie (*partie VI*), permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique à partir de laquelle les particules ne s'agrègent pas. En prenant en considération à la fois les forces d'interactions électrostatiques et les forces de Van der Waals, il est possible de dresser un bilan des forces d'attraction et de répulsion s'exerçant sur les particules. On définit ainsi l'énergie potentielle totale (V_T) du système considéré :

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

Équation 68

Où :

- V_A : forces d'attractions, Van der Waals
- V_R : forces de répulsions
- V_S : énergie liée au solvant (*négligeable*)

Dans le cas de particules de même nature, les forces de Van der Waals sont attractives et l'énergie potentielle d'interaction varie en fonction de la distance entre les particules. Comme nous l'avons précisé dans la partie VI.3, la force ionique influence directement les interactions entre les particules.

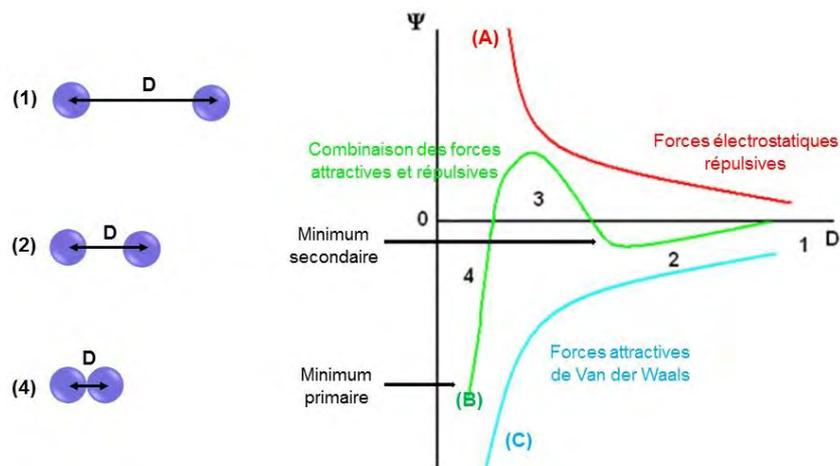


Figure 22 - Variation de l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance D entre deux particules pour différentes valeurs de longueur de Debye (κ^{-1}).

Lorsque la force ionique est faible, l'épaisseur de la double couche (κ^{-1}) est grande. Les forces de répulsion sont d'autant plus fortes que les particules sont proches (*Figure 22, courbe A*). La barrière d'énergie suffisamment haute empêche les particules de s'agréger. En revanche, si la force ionique est élevée, la double couche électrique est comprimée et son épaisseur est plus faible. Dans ce cas, la contribution des forces de répulsion est très faible et seules les forces de Van der Waals agissent, le système est dit instable et les particules s'agrègent de manière irréversible (*Figure 22, courbe B, événement 4*). Dans un cas intermédiaire, représenté par la *Figure 22, courbe B*, le minimum secondaire est faible (*événement 2*). Pour cette valeur d'énergie, la distance D associée correspond à une distance d'équilibre entièrement réversible entre deux particules sans que celles-ci ne s'agrégent. La barrière énergétique élevée aux plus petites valeurs de D (*Figure 22, courbe B, événement 3*) ne peut être surmontée par un apport d'énergie cinétique, elle empêche ainsi les particules de flocculer.

VII. Les alumines

VII.1. Généralités

Les oxydes d'aluminium communément appelées alumines se déclinent en trois grandes familles^{116,117} :

- Les hydrates d'alumines,
- Les alumines de transition,
- L'alumine alpha (*α*-alumina).

Selon la nature de l'hydrate de départ, le type d'alumine obtenue sera différent. Ces hydrates s'écrivent selon la formule suivante :



Six types d'hydrates sont aujourd'hui identifiés¹¹⁸ :

- Les trihydroxydes d'aluminium de formule $Al(OH)_3$ avec $x = 3$.
 - Composés connus :
 - Gibbsite (*naturel*).
 - Bayerite (*naturel*).
 - Norstrandite.
- Les monohydroxydes d'aluminium de formule $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $AlO(OH)$ où $x = 1$.
 - Composés connus :
 - Boehmite (*naturel*).
 - Diaspore (*naturel*).
- Les hydroxydes d'aluminium très déshydratés de formule $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{5}H_2O$ avec $x = 0.2$.
 - Composé connu :
 - Tohdite.

Bien que certains composés soient naturels, ils peuvent être synthétisés en laboratoire par le biais de différentes méthodes de préparation (*la gibbsite, la boehmite et la diaspore sont par exemple des résidus du procédé Bayer*). Les alumines de transition sont obtenues à partir de la déshydratation thermique d'hydrates d'aluminium (*hydroxydes ou oxyhydroxydes*) à des températures inférieures à 1200°C. Elles contiennent en général de l'eau en très faible quantité et possèdent une cristallinité peu marquée. Ces composés peuvent donc être notés $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, avec x très inférieur à 1. Les plus connues sont : η , γ , δ , θ et α . Au-delà de 1200°C, on obtient le corindon (*alumine α*), thermodynamiquement stable et totalement anhydre.

Depuis de nombreuses années, les alumines ont démontré leurs performances comme support poreux de catalyse pour la transformation du pétrole^{119,120}, les réactions de pétrochimie mais également pour la chimie fine¹²¹. Une des variétés d'alumine utilisée principalement pour les

procédés de reformage ¹²² et l'hydrotraitement ¹²³ est l'alumine γ , les alumines θ et δ sont quant à elles surtout employées pour la dépollution automobile ^{124,125}.

VII.2. Les hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium ont des propriétés structurales communes car tous constitués d'un réseau d'oxygène formant des lacunes où les ions aluminium se répartissent de différentes façons selon les hydroxydes. La symétrie du réseau d'oxygène de l'hydroxyde de départ gouverne les mécanismes de déshydroxylation et donc la forme cristallographique de l'alumine de transition obtenue. La transformation en alumine de transition fait appel à des processus complexes schématisés sur la Figure 23 ci-dessous :

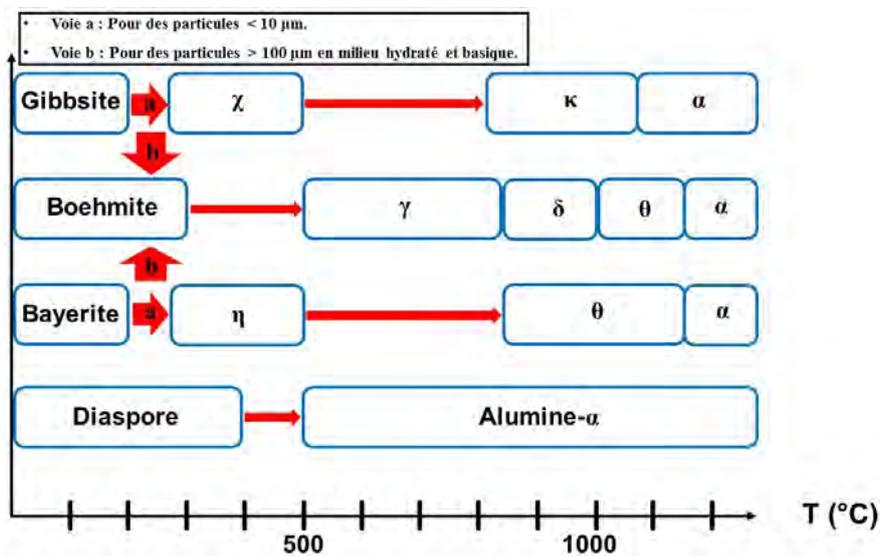


Figure 23 - Séquence de déshydratation des alumines et leurs différentes formes cristallographiques ¹²⁶.

Pour ces hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium cristallisés, il existe au moins deux nomenclatures différentes ^{127,128}. Ces deux nomenclatures, présentées dans le Tableau 4 ci-dessous sont cependant contradictoires et prêtent souvent à confusion.

Tableau 4 - Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.

Composition	Notation américaine ¹²⁹	Notation européenne ¹³⁰	Désignation minéralogique
Al(OH) ₃ ou Al ₂ O ₃ ; 3H ₂ O	α-trihydrate β-trihydrate γ-trihydrate	γ-trihydrate α-trihydrate ?	Gibbsite (ou Hydrargillite) Bayerite Nordstrandite
AlO(OH) ou Al ₂ O ₃ ; H ₂ O	α-monohydrate β-monohydrate	γ-monohydrate α-monohydrate	Boehmite Diaspore

Les termes alumine trihydratées (notée Al₂O₃ ; 3H₂O) et alumine monohydratée (notée Al₂O₃ ; H₂O) ne correspondent pas à la réalité structurale de ces composés. En effet, des études utilisant différentes techniques (diffraction des rayons X ¹³¹, résonance magnétique nucléaire du proton ¹³² ou spectroscopie infrarouge ¹³³) ont montré que la totalité de "l'eau" est présente sous forme d'ions HO⁻, et non sous forme d'eau libre. Il convient donc d'utiliser les désignations minéralogiques, et de noter Al(OH)₃ les hydroxydes d'aluminium et AlO(OH) les oxyhydroxydes d'aluminium.

Les caractéristiques cristallographiques des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium sont détaillées dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Caractéristiques cristallographiques des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.

Désignation minéralogique	Système et groupe cristallin	Paramètres de maille (Å, deg.)	Références	Densité (g/cm ³) ¹³⁴
Gibbsite	Monoclinique P21/n Z = 8	a = 8,684 b = 5,078 c = 9,736 β = 94,54	Diffraction des rayons X sur monocristal ¹³⁵	2,42
Bayerite	Monoclinique P21/n Z = 8	a = 5,060 b = 8,672 c = 9,425 β = 90,30	Diffraction des neutrons sur poudre deutérée ¹³⁶	2,53
Nordstrandite	Triclinique P-1 Z = 8	a = 8,752 b = 5,069 c = 10,244 α = 109,3 β = 97,7 γ = 88,3	¹³⁷	2,44
Boehmite	Orthorhombique Cmcm Z = 4	a = 2,868 b = 12,2336 c = 3,6923	Diffraction des neutrons sur poudre deutérée ¹³⁸	3,01
Diaspore	Orthorhombique Pbnm Z = 4	a = 4,401 b = 9,425 c = 2,845	¹³⁹	3,44

VII.2.1. La boehmite

Dans la nature, les hydroxydes (*une quinzaine d'espèces*) se forment à des températures plus basses que la plupart des oxydes anhydres. Ce sont essentiellement des minéraux secondaires, formés au cours de l'oxydation d'autres minerais et, surtout, lors de l'hydrolyse des roches cristallines, le plus souvent en compagnie de minéraux argileux avec lesquels ils présentent d'ailleurs des analogies frappantes en ce qui concerne leur faciès et leurs propriétés, d'où des méthodes d'étude voisines. Parmi les hydroxydes d'aluminium, un de ces composés nous intéresse particulièrement, il s'agit de la boehmite.

Aussi connue sous le nom oxyhydroxyde d'aluminium- γ ou monohydrate d'alumine- γ , la boehmite est une des formes naturelles de l'alumine et a pour formule $AlO(OH)$. Bien que similaire à la diaspore, une autre forme d'alumine naturelle, ce composé se distingue de son homologue par sa structure cristalline^{140,141} et par les formes cristallographiques auxquelles sa déshydratation conduit^{142,143}.

Un cristal de boehmite est formé d'ions aluminium, chacun étant au centre d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène^{144,145}. Trois des coordinants sont des groupements hydroxyles et les trois autres sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium disposés en double chaînes droites. Ces unités géométriques s'assemblent entre elles, deux à deux, par le biais de faces communes. Chaque octaèdre partage trois arêtes avec son voisin mais seulement deux atomes d'oxygène sont communs à quatre octaèdres. Cet agencement en feuillet est une succession de couches de groupements hydroxyles et d'anions O^{2-} .

La Figure 24 ci-dessous présente la structure cristalline de la gibbsite, la structure de la gibbsite γ est également dessinée afin de comprendre la similitude entre ces deux composés naturels :

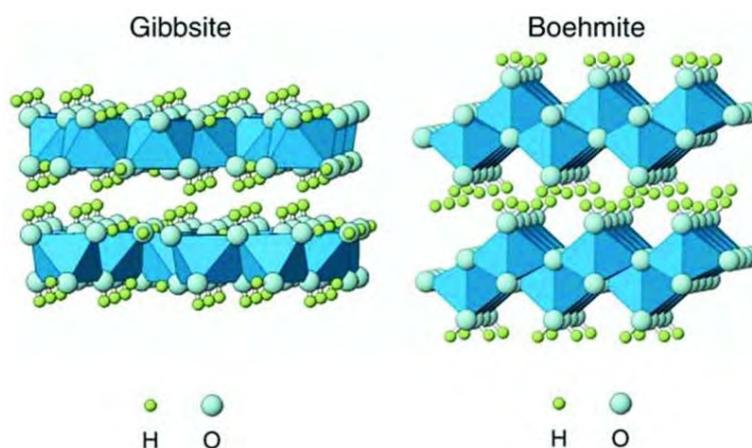


Figure 24 - Représentations cristallographiques de la gibbsite et de la boehmite. Chaque octaèdre contient un atome d'aluminium.

La structure en feuillet de ces hydroxydes s'explique principalement par le caractère de l'ion (HO^-), fortement lié d'un côté au cation Al^{3+} (*liaison à dominance ionique*), faiblement lié de l'autre côté avec les hydroxyles voisins par le biais d'interactions faibles. Elles sont de type hydrogène et conduisent la boehmite à présenter des plans de clivage¹⁴⁶.

VII.2.2. Les alumines de transition

De nombreux auteurs ont étudié l'obtention des alumines de transition et aboutissent à des schémas très différents^{147,148}. Ces alumines de transition sont métastables et gardent leurs propriétés en-dessous d'une certaine température limite qui dépend de divers facteurs. Des travaux ont permis de constater qu'une alumine amorphe commence à se transformer en corindon vers 900°C alors qu'une forme plus cristallisée n'évolue vers la forme α que vers 1100 à 1200°C¹⁴⁹. D'autre part la cinétique d'évolution des alumines de transition dépend des conditions de traitement (*temps et température*)¹⁵⁰.

VII.2.3. L'alumine η

Par calcination sous air ou sous vide de la bayerite ou sous air de la gibbsite à des températures supérieures à 250-300°C, il est possible d'obtenir l'alumine η , de structure cristallographique type spinelle^{127,143}. Certains de ces auteurs ont montré une évolution de la surface spécifique de l'alumine η inversement proportionnelle à la température de déshydratation appliquée : 250 à 400 m².g⁻¹ pour une température de calcination comprise entre 450 et 550°C et 400 à 500 m².g⁻¹ entre 250 et 450°C¹⁴³.

VII.2.4. L'alumine γ

La calcination sous air de la boehmite conduit à une succession d'alumines de transition comme le présente la Figure 25 de filiation ci-dessous :

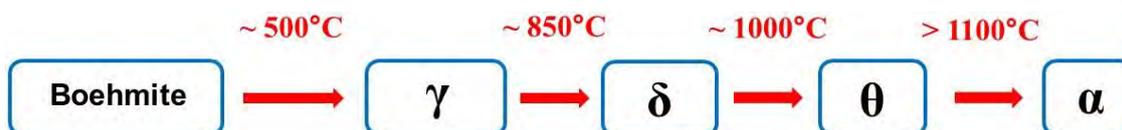


Figure 25 - Obtention de différentes alumines de transition par traitement thermique de la boehmite.

Une étude approfondie par microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence la transformation topotactique qui s'opère lors de la déshydratation de la boehmite en alumine γ ¹⁴³. La morphologie et la taille des particules sont conservées pendant la transformation (*Figure 26*). Les faces exposées de l'alumine γ (*faces (110) ou faces basales*) sont ainsi déduites des faces de la boehmite selon la transformation suivante :

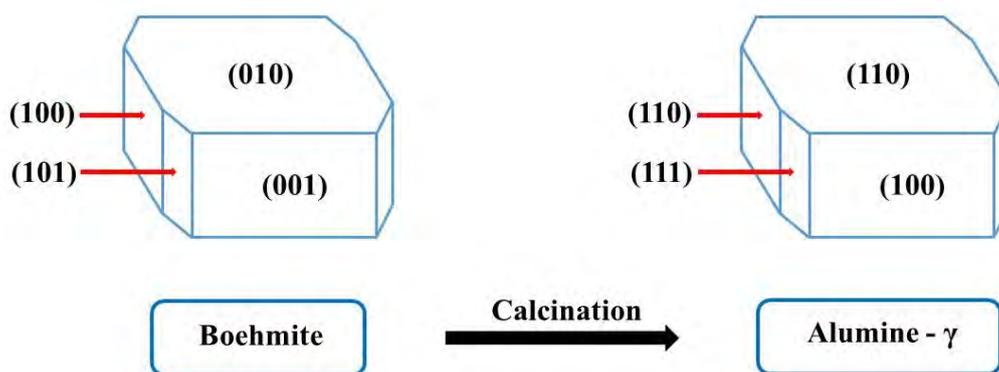


Figure 26 - Représentations de la transformation topotactique entre la boehmite et l'alumine γ ¹⁴³.

En fonction des précurseurs de boehmite de départ et du choix de la température de déshydratation appliquée durant cette transformation topotactique, il est possible d'obtenir des matériaux avec des surfaces spécifiques différentes (*de 150 à 450 m².g⁻¹*). La modification du pH durant la synthèse de la boehmite permet, quant à elle, de contrôler la proportion des différentes faces¹⁵¹ et de changer la forme des cristaux obtenus¹¹⁸. La possibilité de moduler la surface spécifique de l'alumine γ fait de ce matériau un des catalyseurs les plus utilisés en industrie chimique. D'autre part, on l'utilise également comme adsorbant du fait de son intéressante gamme de porosité (*mésoporosité*).

La structure de type spinelle lacunaire de l'alumine gamma a été l'objet d'études théoriques¹⁵²⁻¹⁵⁴ mais cette structure a fait l'objet d'une étude originale menée conjointement par l'Institut Français du Pétrole et le Laboratoire de Chimie de l'École normale supérieure de Lyon^{155,156}. Le modèle développé, fondé sur une structure quasi cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène reproduisant les pourcentages d'aluminium en coordination octaédrique et tétraédrique différemment de la structure de type spinelle, propose une interprétation nouvelle de la spectroscopie infrarouge de l'alumine gamma dans la zone des vibrations d'élongation O-H et la mise en relation de la structure de la surface, notamment son taux d'hydratation, avec la température de prétraitement de cette surface.

VII.2.5. L'alumine δ

L'alumine δ ne peut être obtenue qu'à partir de l'alumine γ , par traitement thermique de cette dernière, à une température proche de 850°C. Cette alumine cristallise dans une structure spinelle et se distingue de l'alumine γ par une répartition différente des cations Al³⁺ et des lacunes cationiques.

VII.2.6. L'alumine ϑ

Cette alumine de transition peut être obtenue à partir de la calcination de deux précurseurs : l'alumine η et l'alumine δ . A partir de ce dernier, la transformation n'est plus pseudomorphe

ce qui, selon certains auteurs, ne serait vraisemblablement pas le cas dans le cas de l'alumine η ¹⁵⁷. L'alumine θ possède une structure cristallographique ayant subi une réorganisation complète par rapport à ses précurseurs, certains cations Al^{3+} en positions octaédriques migrent vers des sites tétraédriques et la structure devient alors monoclinique. Ces sites tétraédriques présentent donc un taux d'occupation plus important que dans le cas d'une alumine δ . De toutes les aluminés de transition, l'alumine θ est celle présentant la meilleure cristallinité.

VII.2.7. L'alumine α

Elle ne fait pas partie des aluminés de transition et correspond à la phase thermodynamiquement stable de l'alumine. Elle est obtenue à partir de la calcination au-delà de 1000°C de la plupart des hydroxydes, oxyhydroxydes d'aluminium ou aluminés de transition, excepté dans le cas de la diaspore déshydratée dès 500°C. La forme des cristaux d'alumine α varie significativement selon la nature du précurseur employé. La très faible surface spécifique de ce composé (1 à 5 m^2/g) limite fortement son utilisation pour la chimie d'adsorption et la catalyse.

VII.3. Modèles de surface et propriétés acido-basiques des aluminés

VII.3.1. Rappels sur l'acidité et la basicité

L'acidité et la basicité d'une espèce peut se définir selon deux théories : celle de Bronsted^{158,159} et celle de Lewis¹⁶⁰.

- *Un acide de Bronsted* est défini comme un donneur de protons, proton qui sera alors capté par une base (*accepteur de protons*). Une réaction acido-basique, au sens de Bronsted, implique un transfert de protons de l'acide vers la base.
- Compte tenu de la restriction aux composés hydrogénés imposée par la théorie de Bronsted, *la théorie de Lewis* s'impose comme un moyen beaucoup plus général de définir l'acido-basicité des composés. *Un acide de Lewis* possède une orbitale vacante, lui permettant d'accepter un ou plusieurs électrons (*on parle d'accepteur d'électrons ou d'espèce électrophile*). *La base de Lewis* possède, quant à elle, un ou plusieurs doublets libres (*on parle alors de donneur d'électrons ou d'espèce nucléophile*). Une réaction acido-basique, au sens de Lewis, implique la création d'une liaison entre le doublet libre de la base et l'orbitale vide de l'acide.

VII.3.2. Propriétés acido-basiques de la surface des aluminés

Nous l'avons précisé au paragraphe VII.2, la surface des aluminés est constituée de plusieurs couches de groupements hydroxyles. Quand on déshydrate une alumine, les groupements hydroxyles se recombinent entre eux pour former des ponts oxo entre atomes d'aluminium, libérant ainsi des molécules d'eau (*Figure 27*).



Figure 27 - Formation d'un pont oxo entre 2 atomes d'aluminium.

Plus une alumine est déshydratée, plus ses propriétés acido-basiques de surface seront modifiées. Selon leur environnement, les groupements hydroxyles peuvent acquérir un caractère donneur ou accepteur d'électrons ^{161,162}, comme pour les hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium. Cette capacité d'échange électronique a largement été exploitée en chimie organique pour les variétés γ et η de l'alumine. En effet du point de vue de la catalyse, ces deux alumines possèdent une faible acidité de Brønsted provenant de groupements hydroxyles isolés en surface et une déshydroxylation partielle fait apparaître une forte acidité de Lewis au niveau des sites Al^{3+} ¹⁶³. L'acidité de surface de l'alumine a largement été étudiée, notamment par spectrométrie FTIR en utilisant l'adsorption de molécules sondes ^{164,165}.

De nombreux modèles ont d'ailleurs été proposés afin de décrire cette acidité de surface mais également la nature des sites actifs à leur surface. La majeure partie des études recensées s'applique à l'étude des vibrations infrarouges des groupements hydroxyles des alumines γ . Une publication ¹⁶⁵ dresse une analyse descriptive de ces différents modèles :

- Le modèle de Peri ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸,
- Le modèle Tsyganenko et Filimonov ¹⁶⁹,
- Le modèle Knözinger ¹⁷⁰,
- Le modèle Busca et al. ¹⁷¹.

Ces modèles s'appuient sur la densité de charge locale qui dépend de l'environnement des groupements hydroxyles : nombre d'atomes d'oxygène voisins, coordinence des atomes d'aluminium de surface (*coordinence tétraédrique ou octaédrique*), déformations structurales (*liées à la déshydratation*) et non-stœchiométrie (*lacunes*). Ils montrent notamment comment la réaction de déshydroxylation d'un site fort de Lewis à proximité d'un groupement OH permet d'augmenter son acidité par effet inductif. Ces modèles ont été repris ¹⁵⁵ plus récemment via des calculs théoriques en DFT (*Density Functional Theory*) qui ont permis d'établir un modèle plus réaliste de la surface des alumines, en précisant les différentes faces exposées de l'alumine.

VII.4. Les alumines à porosité contrôlée

Comme nous avons pu l'identifier précédemment dans la partie VII.2.4, parmi toutes les alumines de transition, l'alumine γ présente des caractéristiques poreuses très intéressantes. Elle reste, à ce jour, un des matériaux les plus utilisés pour sa grande réactivité de surface ¹⁷² et pour sa porosité pour des domaines tels que la catalyse hétérogène, l'adsorption, la séparation et le stockage de l'énergie ¹⁷³. La recherche d'alumines de transition à porosité contrôlée

(*surface spécifique et taille des pores*) est donc, depuis de nombreuses années, un enjeu majeur, en atteste les nombreux sujets de recherches académiques et industrielles financés et publiés.

Différentes voies de synthèse issues du procédé sol-gel permettent d'obtenir des alumines mésoporeuses aux caractéristiques poreuses modulables :

- La première, connue sous le nom de « *voie supramoléculaire* » ou encore « *approche moléculaire* »¹⁷⁴⁻¹⁷⁷, consiste en la création d'une mésostructure hybride organique-inorganique par effet coopératif entre des molécules tensioactives et des précurseurs inorganiques.
- La deuxième voie de synthèse, plus simple à mettre en œuvre, est appelée « *approche des briques élémentaires* », « *approche nanotectonique* » ou encore « *nanobuilding block (NNB)* ». Elle permet d'obtenir une mésostructuration plus ou moins ordonnée par agencement de nanoparticules préformées autour d'une mésophase lyotrope¹⁷⁸⁻¹⁸². En pratique, on ajoute un tensioactif non-ionique à un sol colloïdal de nanoparticules de boehmite. Par cette synergie, il est possible d'obtenir des alumines mésoporeuses avec de grandes surfaces spécifiques, une gamme de volume poreux et de taille de pores étendue tout en conservant une grande stabilité thermique. Le sol colloïdal peut être préparé en milieux aqueux mais en ajustant sa viscosité et sa stabilité, ce sol peut parfaitement se prêter aux dépôts sur divers types de substrats, ce qui représente un avantage non négligeable pour une éventuelle application industrielle.

La modification des paramètres de synthèse (*choix du précurseur de boehmite, choix du tensioactif, rapport tensioactif/AIO(OH)*) ont permis, au travers d'une précédente étude¹⁸² basée sur l'approche des briques élémentaires, de déterminer l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques poreuses d'une alumine γ .

VII.5. Stabilisation thermique des alumines

Bien qu'elle possède des caractéristiques poreuses modulables, l'alumine γ est une phase cristalline métastable. Chauffée au-delà de 800°C, elle commence à se transformer en alumine δ , puis en alumine θ et enfin en alumine α ^{183,184}. Malheureusement, ces changements de structure d'une alumine de transition à l'autre s'accompagnent d'une disparition progressive des groupements hydroxyles de surface (*déshydratation*) ainsi que d'une diminution drastique de la surface spécifique par un processus de frittage^{185,186}.

La catalyse de combustion, la régulation des émissions automobiles, la réaction de « *steam reforming* » du méthane sont quelques-unes des applications industrielles qui nécessitent des catalyseurs stables thermiquement pour une large gamme de températures. De ce fait, de nombreuses recherches sont menées afin de stabiliser à hautes températures des catalyseurs à base d'alumines¹⁸⁷.

Le phénomène de frittage de l'alumine γ ¹⁸⁵ peut également être ralenti par l'addition d'éléments inhibant la diffusion atomique de surface, par exemple, par ajout de lanthane¹⁸⁸⁻

¹⁹⁴. Outre son effet stabilisant, le lanthane appartient à la période 6 et au groupe 3 de la classification périodique des éléments, ce qui lui confère une forte tendance à générer des sites de type acides de Lewis et de Bronsted ¹⁹³. Cependant, certaines études ont montré un déclin de cette acidité en fonction de la proportion de lanthane introduite dans l'alumine de départ ^{195,196}.

Le phénomène de frittage s'initie par diffusion lorsque des particules sont en contact les unes avec les autres. Burtin et al ont ainsi montré que les alumines de transition présentant les plus grandes surfaces spécifiques sont celles qui se transforment le plus rapidement en corindon ¹⁹⁰. Par conséquent, une méthode pour améliorer la stabilité thermique consiste à diminuer le nombre de points de contact entre les particules. Par exemple, une amélioration de la stabilité thermique a pu être montrée à la fois pour une alumine présentant des particules « *fibreuse* » ou en forme de baguettes ^{178,197} et pour une alumine présentant des particules en forme de plaquettes.

Récemment, Jiang et al ¹⁹⁸ ont mentionné le fait que l'addition de nitrate de lanthane dans un sol de boehmite contenant un copolymère triblocs non-ionique (*Pluronic® P123*) permettait d'obtenir une alumine mésoporeuse avec une très bonne stabilité thermique. Ce matériau conserverait des caractéristiques poreuses importantes (*surface spécifique de 100 m²/g et volume poreux de 0,66 cm³/g*) après un traitement thermique à 1200°C durant 1 heure.

VIII. Les manganites de métaux de transition à structure spinelle

Les oxydes de métaux de transition peuvent être obtenus par (co-)précipitation de sels métalliques en milieu basique. Comme nous l'avons exposé dans la partie V, par l'ajustement des paramètres de synthèse, cette voie offre un contrôle de la taille, de la morphologie, de l'état de dispersion et de la cristallinité de ces nano-objets en solution. Ayant choisi d'étudier le système manganite de cobalt, nous allons à présent présenter quelques généralités sur sa structure cristalline et ses caractéristiques. Les moyens permettant d'améliorer les propriétés texturales ainsi que l'intérêt de ce système pour les réactions d'oxydation à basse température seront également discutés dans cette partie.

VIII.1. Description de la structure spinelle et caractéristiques

VIII.1.1. Généralités

Les manganites de métaux de transition dérivent de l'hausmannite Mn_3O_4 par substitution des cations manganèse par différents cations de métaux de transition (Zn^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} ...). Comme pour de nombreux oxydes minéraux naturels tels que le spinelle $MgAl_2O_4$, la magnétite Fe_3O_4 , les manganites de cobalt cristallisent dans la structure spinelle (*groupe d'espace Fd-3m*).

Un spinelle « idéal » peut être décrit comme un empilement cubique à face centrées d'ions oxygène délimitant 64 sites tétraédriques (*notés Td*) et 32 sites octaédriques (*notés Oh*). Seuls la moitié des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par des cations

métalliques. La Figure 28 illustre la répartition des sites Td et Oh au sein de la structure spinelle.

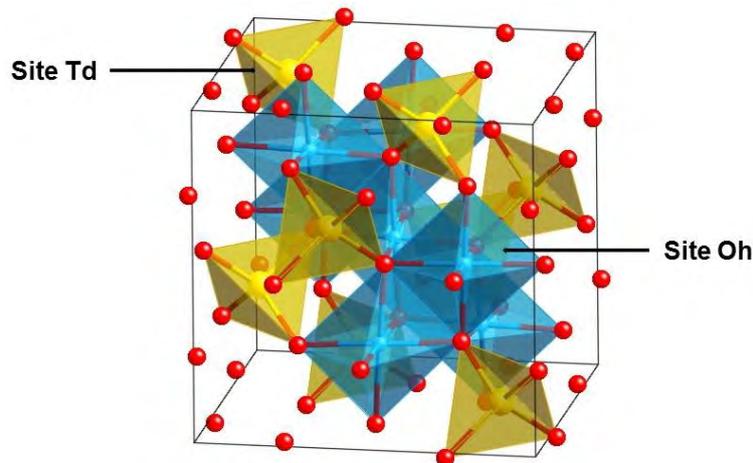


Figure 28 - Répartition des sites tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) au sein de la structure spinelle.

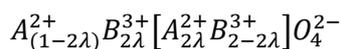
En conséquence, chaque maille élémentaire présente la formule générale suivante : $A_8B_{16}O_{32}$. Elle est constituée de 8 motifs unitaires $A[B_2]O_4$ où les cations A sont en sites tétraédriques et les cations B en sites octaédriques. Par convention, les cations en sites octaédriques sont notés entre crochets.

VIII.1.2. Répartition des cations

La connaissance du taux d'occupation de ces sites cristallographiques est indispensable pour exploiter les propriétés physico-chimiques des composés cristallisant dans la structure spinelle. Ces nombreux sites « vacants » offrent des possibilités extrêmement variées d'insertion de différents cations métalliques, ainsi, en supposant l'existence de deux types de cations A^{2+} et B^{3+} , on peut envisager deux modes extrêmes de répartition de ces espèces, on parle alors de distribution cationique :

- L'ensemble des cations divalents sont répartis dans les sites tétraédriques alors que les cations trivalents se répartissent dans les sites octaédriques : $A[B_2]O_4$. On parle de **spinelle direct**.
- La totalité des cations divalents se positionnent en sites octaédriques, les cations trivalents se localisent alors de façon égale entre les sites octaédriques et tétraédriques. $B[AB]O_4$. Il s'agit d'un **spinelle inverse**.

Entre ces deux formules limites, il existe donc une infinité d'arrangements possibles caractérisés par une valeur attribuée au degré d'inversion λ (avec $0 \leq \lambda \leq 0.5$), qui caractérise le rapport de cations trivalents B^{3+} répartis en sites Td. Cette relation se traduit par la formule ci-dessous :



Équation 69

Où :

- $\lambda = 0$, le spinelle est dit normal.
- $\lambda = 0,5$, le spinelle est inverse.
- $\lambda = 1/3$, le spinelle est statistiquement désordonné.

Certains travaux¹⁹⁹ ont permis d’appréhender les distributions et les coordinations cationiques de divers oxydes de structure spinelle en soulignant le fait que certains cations pouvaient entraîner des distorsions importantes du réseau (*Tableau 6*) à cause de leur configuration électronique (*effet Jahn-Teller*). Nous pouvons citer l’exemple du cation Mn^{3+} en sites Oh qui entraîne une déformation quadratique de la maille cubique du spinelle Mn_3O_4 (*hausmannite*).

Tableau 6 - Configurations, état et types de distorsions (*effet Jahn-Teller*) attendus pour n électrons d en coordinence Td ou Oh.

Nombre d'électrons d	Octaédrique		Distorsion	Tétraédrique		Distorsion
	Configuration	Etat		Configuration	Etat	
1	(t_{2g})	T_{2g}	a	(e)	E	a
2	$(t_{2g})^2$	T_{1g}	a	$(e)^2$	A_2	0
3	$(t_{2g})^3$	A_{2g}	0	$(e)^2 (t_2)$	T_2	b
4	$(t_{2g})^3 (e_g)$	E_g	b	$(e)^2 (t_2)^2$	T_1	c
5	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	A_{1g}	0	$(e)^2 (t_2)^3$	A_1	0
6	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	T_{2g}	a	$(e)^3 (t_2)^3$	E	a
7	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	T_{1g}	a	$(e)^4 (t_2)^3$	A_2	0
8	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	A_{2g}	0	$(e)^4 (t_2)^4$	T_2	b
9	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	E_g	b	$(e)^4 (t_2)^5$	T_1	c

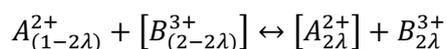
0 : Distorsion nulle

a : Petite distorsion

b : Distorsion quadratique importante, $c/a > 1$.

c : Distorsion quadratique importante, $c/a < 1$.

Sous l’effet de la température, les cations peuvent permuter au sein des sous-réseaux de tétraèdres et d’octaèdres qui composent le spinelle, faisant ainsi varier le facteur d’inversion du spinelle. Cette diffusion cationique peut être considérée comme un équilibre chimique entre deux cations di et trivalents répartis en sites Td et Oh en fonction de la température :



Équation 70

La valeur d'équilibre de λ est donnée par l'équation de Néel²⁰⁰ :

$$\frac{[A] B}{[B] A} = \frac{(2\lambda)^2}{(1 - 2\lambda)(2 - 2\lambda)} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{k T}\right)$$

Équation 71

Avec :

- ΔH : Enthalpie molaire requise pour la migration d'un cation d'un site Td vers un site Oh.
- k : Constante de Boltzman.
- T : Température absolue.

La distribution cationique à une température donnée sera donc celle qui permet de minimiser l'énergie libre de Gibbs : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Compte tenu des précédentes considérations thermodynamiques, on comprend aisément que la structure spinelle est très modulable. Le rayon ionique des cations doit être compris entre 0,05 et 0,1 nm et leur valence peut aller de 1 (Li^+) à 6 (W^{6+}). Comme dans le cas de l'hausmannite (Mn_3O_4), un même cation peut exister à différents degrés d'oxydation (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}). Ces espèces se répartissent alors dans les sites Td et Oh en fonction de leur propriétés intrinsèques (*rayon ionique, valence*) et des espèces environnantes. L'ensemble de ces facteurs rend la répartition cationique des oxydes à structure spinelle d'autant plus difficile à déterminer. La préférence d'un cation pour un site en particulier peut donc être influencée par la gêne stérique (*rayons ioniques*) et les énergies électroniques mises en jeu :

- Energie de stabilisation dans le champ cristallin (*théorie du champ cristallin*).
- Energie électrostatique du réseau (*Madelung*).
- Energie due à la polarisation des anions O^{2-} (*théorie du champ des ligands*).

Plusieurs auteurs ont essayé de prévoir cette distribution. Verwey et coll^{201,202} ont été les premiers à montrer que la préférence très marquée pour un type de sites de certains cations dépendait avant tout de leur charge et ensuite de leur taille. Plus tard, les travaux de Navrotsky et Keppla²⁰³ ont permis de déterminer, par la connaissance de leurs énergies de stabilisation, la position de différents cations di et trivalents dans les spinelles 2-3 (*spinelle contenant des cations aux degrés d'oxydation +2 et +3*). Un exemple d'occupation préférentielle de sites pour quelques cations est présenté sur la Figure 29.

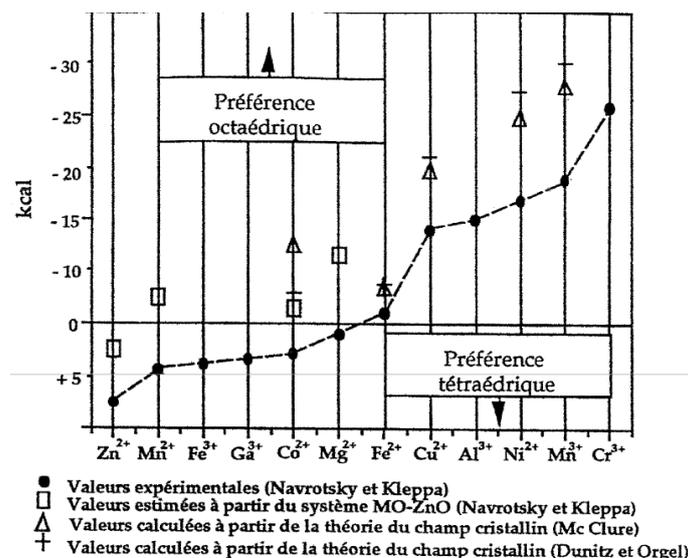


Figure 29 - Energies préférentielles d'occupation des sites Td et Oh pour quelques cations di et trivalents dans un spinelle 2-3²⁰³.

Navrotsky et O'Neill ont ainsi montré que la préférence d'un cation pour un site cristallographique particulier dépendait essentiellement de paramètres stériques²⁰³. Ainsi, le cation de rayon ionique le plus important se positionnera en sites Td pour un spinelle 2-3, alors qu'il aura tendance à se placer en sites Oh pour un spinelle 2-4 (*cations à l'état d'oxydation +2 et +4*). Rappelons que les conditions de synthèse (*traitement thermique*) conditionnent également cette distribution cationique. Dans le cas d'une trempe par exemple, il est possible de contraindre, à température ambiante, un système possédant une distribution cationique hors équilibre thermodynamique.

VIII.2. Les oxydes mixtes du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ (où $0 \leq x \leq 3$)

VIII.2.1. Cas de l'oxyde de manganèse Mn_3O_4

VIII.2.1.1. Structure cristallographique

L'hausmannite, composé naturel, adopte, à température ambiante, une structure cristallographique²⁰⁴ de type spinelle possédant une déformation quadratique et qui cristallise dans le groupe d'espace $I4_1/amd$. Les paramètres de maille sont $a = 0,8153$ nm et $c = 0,9442$ nm.

VIII.2.1.2. Distribution cationique

Des caractérisations avancées par mesures de pouvoir thermoélectrique^{205,206}, magnétiques²⁰⁷ complétées par la méthode BVS (*Bond Valence Sum*)²⁰⁸⁻²¹⁰ ont abouti à la distribution cationique suivante : $Mn^{2+}[Mn^{3+}_2]O^{2-}_4$.

La présence du cation Mn^{3+} en sites Oh induit une déformation quadratique de la maille cubique par effet Jahn-Teller coopératif²¹¹, le rapport des paramètres de maille c/a étant supérieur à 1.

VIII.2.1.3. Stabilité thermique

A température ambiante, l'hausmannite possède une structure spinelle quadratique. A plus hautes températures ($1150 < T < 1175^\circ C$), la structure évolue vers un spinelle cubique, stable thermodynamiquement dans cette gamme de température uniquement. Par conséquent, seules des analyses de diffraction des rayons X en température et d'analyses thermiques différentielles²¹² ont permis d'identifier cette structure.

La formation de l'hausmannite dépend à la fois de la température et de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}). Pour de faibles températures et de fortes P_{O_2} , le composé Mn_3O_4 évolue vers Mn_2O_3 . A partir de $950^\circ C$, une partie des cations Mn^{3+} se réduisent en Mn^{2+} et il y a à nouveau formation du composé Mn_3O_4 ²¹³. Pour les hautes températures, à faible P_{O_2} , il est possible de réduire Mn_3O_4 en MnO ²⁰⁶.

VIII.2.2. Cas de l'oxyde de cobalt Co_3O_4

VIII.2.2.1. Structure cristallographique

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 , composé stable à température ambiante, adopte la structure cristalline²¹⁴ d'un spinelle cubique cristallisant dans le groupe d'espace $Fd-3m$. Le paramètre de maille est $a = 0,808$ nm.

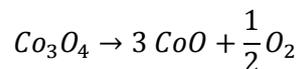
VIII.2.2.2. Distribution cationique

Gorter²¹⁵ fut le premier en 1954 à considérer que Co_3O_4 adopte une structure spinelle normale à température ambiante. La distribution cationique associée est la suivante : $Co^{2+}[Co^{3+}_2]O^{2-}_4$.

Depuis, de nombreux auteurs ont confirmé cette distribution, par le biais de différentes techniques telles que la diffraction des neutrons²¹⁶, la résonance magnétique nucléaire²¹⁷ et des mesures magnétiques^{218,219}.

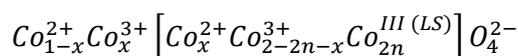
VIII.2.2.3. Stabilité thermique

Co₃O₄ est stable sous pression atmosphérique et à température ambiante, néanmoins il se réduit en CoO vers 900°C selon la réaction suivante :



Équation 72

Avec la température, la distribution cationique de Co₃O₄ évolue d'un spinelle normal à température ambiante : Co²⁺[Co^{III}₂]O₄²⁻, vers un spinelle désordonné :



Pour rappel, à température ambiante, dans Co₃O₄, les ions Co³⁺ sont dans une configuration bas spin, ils sont notés généralement notés Co^{III} (avec S = 0) contrairement aux ions Co³⁺ haut spin qui conservent cette notation. L'augmentation de la température s'accompagne d'un passage ²²⁰ de Co^{III} (r = 0,055 nm) ²²¹ à Co³⁺ (r = 0,061 nm) avec une rapide augmentation du volume de la maille cubique ²²². La distribution cationique proposée ci-dessus tient compte de cette discrimination, les ions Co³⁺ se répartissant aléatoirement entre les sites Td et Oh.

VIII.2.3. Le système Mn_{3-x}Co_xO₄ (où 0 ≤ x ≤ 3)

VIII.2.3.1. Analyse du diagramme de phases associé

Par synthèse en voie solide, Aukrust et Muan ²²³ ont pu déterminer le diagramme de phase du système Co₃O₄-Mn₃O₄ sous pression atmosphérique (Figure 30).

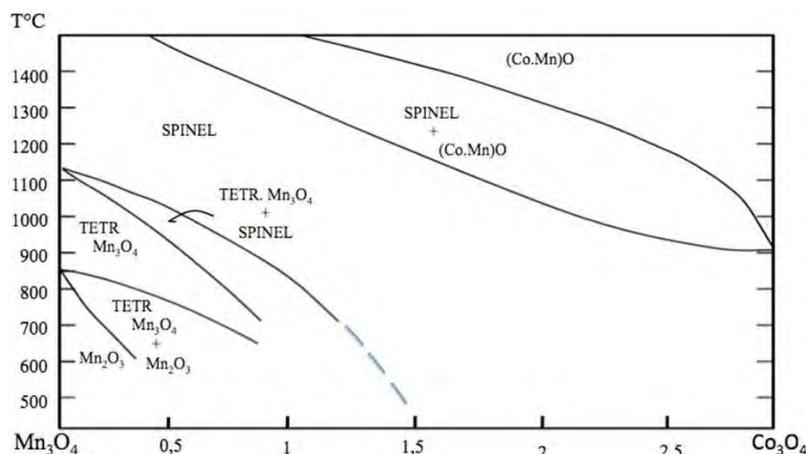


Figure 30 - Diagramme de phase du système Co₃O₄-Mn₃O₄ sous pression atmosphérique ²²³.

Devant le nombre de domaines de phases existant pour ce système, il est évident que l'obtention de phases spinelles pures n'est pas chose aisée. Au-delà de cette diversité de compositions, ce diagramme peut néanmoins être décomposé en deux domaines :

- Pour un taux de cobalt inférieur à 50%, soit une stœchiométrie en cobalt inférieure à 1,5 (*on parle alors de manganites*), les phases spinelles pures ne peuvent être obtenues qu'à hautes températures. Cependant, le refroidissement brutal à température ambiante (*phénomène de trempe*) d'un composé chauffé à haute température reste un moyen simple d'obtenir cette structure cristalline. Pour cette gamme de stœchiométrie, les spinelles sont quadratiques.
- Pour un taux cobalt supérieur à 50%, soit une stœchiométrie en cobalt supérieure à 1,5 (*on parle ici de cobaltites*), les phases spinelles cubiques peuvent être obtenues dès 400°C. Certains auteurs ²²⁴ s'accordent à dire que cette température n'est pas suffisante pour la formation de composé stœchiométriques. Cet argument a cependant été réfuté par de récents travaux ²²⁵ de chimie douce ayant conduit à la synthèse de diverses compositions riches en cobalt (*où $1,78 \leq x \leq 3$*) sous forme de poudres issues de la décomposition thermique d'oxalates mixtes. Par exemple, la composition $MnCo_2O_4$, largement étudié dans la littérature ²²⁶⁻²²⁸ peut également être obtenue par chimie douce tout comme des spinelles quadratiques purs pour une stœchiométrie en cobalt respectivement de 2 ^{229,230} et 2,6 ²²⁹. Un traitement thermique adéquat est cependant nécessaire afin de synthétiser ces composés.

En fonction de la composition souhaitée pour l'obtention de phases pures et stœchiométriques, une attention toute particulière devra être portée sur la température de traitement thermique et sur la pression partielle d'oxygène.

VIII.2.3.2. Méthodes d'élaboration

Différentes méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des matériaux issus du système

$Mn_{3-x}Co_xO_4$:

- On peut citer la synthèse chimique classique de la voie solide qui consiste en un mélange par broyage de poudres de précurseurs sous formes de sels de métaux. Après traitement thermique du mélange, la phase désirée est obtenue mais cette voie entraîne souvent des problèmes d'homogénéité de composition.
- Le broyage de poudres d'oxydes pour l'obtention d'un mélange homogène sert également à obtenir un oxyde de composition fixée. Cependant, les nombreux recuits et broyages du matériau jusqu'à l'obtention de la phase désirée conduisent souvent à l'apparition d'impuretés et donc à un écart à la stœchiométrie visée.
- La synthèse par chimie douce permet quant à elle de s'affranchir des contraintes imposées par la voie solide. De nombreuses études font état de l'utilisation de cette voie de synthèse parmi laquelle on distingue la (co-)précipitation de sels ou le procédé sol-gel.

VIII.2.3.3. Evolution de la structure cristallographique

VIII.2.3.3.1. Selon la composition

Selon la composition du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$, la structure cristalline du spinelle évolue, si bien que certains auteurs attestent de la présence d'une transition quadratique à cubique directe pour un taux de cobalt x_t variant entre 1,56²³¹ et 1,80²³² selon la méthode de synthèse employée. Comme expliqué dans le paragraphe VIII.2.1.2, la présence de Mn^{3+} en sites Oh distord le réseau cristallin par effet Jahn-Teller coopératif. D'autres études^{229,233} proposent trois domaines distincts pour cette transition :

- Pour $0 \leq x \leq 1$: phase spinelle à déformation quadratique,
- Pour $1 \leq x \leq x_t$: mélange de phases cubiques et quadratiques,
- Pour $x \geq x_t$: phase spinelle cubique.

Ces différences sont vraisemblablement dues aux différentes méthodes de préparation employées (*voie de synthèse, température de traitement thermique, vitesse de refroidissement, pression partielle d'oxygène...*).

VIII.2.3.3.2. Selon la température

Comme pour l'hausmannite et d'autres spinelles à base de manganèse, les spinelles quadratiques du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ sont caractérisés par une transformation réversible quadratique-cubique à haute température. Cette phase cubique a d'ailleurs été mise en évidence²³⁴ par diffraction des rayons X et analyse thermo-différentielle.

VIII.2.3.4. Distributions cationiques

Toutes les propriétés physico-chimiques (*catalyse, magnétisme, électrique, optoélectronique...*) des oxydes cristallisant dans la structure spinelle dépendent de leur distribution cationique. Les variations de ces propriétés sont souvent la conséquence de changements au sein de cette répartition (*migration d'espèces, changement de degré d'oxydation...*). Pour le système étudié ici, la plupart des distributions proposées concernent les compositions $CoMn_2O_4$ et $MnCo_2O_4$. Un certain nombre d'auteurs ont néanmoins tenté d'élargir les compositions étudiées mais les données recensées dans la littérature varient selon les traitements thermiques appliqués pour une composition donnée. N'oublions pas que le système étudié est complexe et un grand nombre de degrés d'oxydation peuvent coexister au sein du spinelle pour une même espèce (*cas du manganèse avec Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}*). De ce fait, l'utilisation d'un grand nombre de techniques d'analyses est nécessaire afin de confronter les résultats obtenus et ainsi permettre d'établir la distribution la plus probable.

VIII.2.3.5. Applications catalytiques potentielles

Les métaux précieux tels que le palladium, le platine ou encore le rhodium sont utilisés depuis une trentaine d'années dans le secteur de la dépollution automobile (*convertisseurs trois voies*) pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone (CO) et autres gaz d'échappement^{235,236}. Bien qu'ils s'avèrent très efficaces pour ce type de réactions catalytiques, la rareté de ces éléments conditionne leur prix et impose aujourd'hui de trouver des matériaux tout aussi performants pour un coût bien plus modéré. Dans ce contexte, les oxydes de métaux de transition s'avèrent être une alternative très prometteuse pour l'oxydation catalytique totale de diverses molécules tels que le monoxyde de carbone et les hydrocarbures par exemple²³⁷⁻²⁴⁰. Parmi la diversité des compositions étudiées, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est identifié, à ce jour, comme le meilleur catalyseur d'oxydation du CO²³⁹⁻²⁴⁵ et de certains hydrocarbures également²⁴⁶⁻²⁴⁸.

Comme nous l'avons détaillé dans la partie VIII.2.2.3, la réduction que subit ce composé au-delà de 900°C²⁴⁹ limite fortement son utilisation pour des applications catalytiques hautes températures tels que les convertisseurs automobiles. En effet, le composé formé, CoO, n'est pas actif en catalyse d'oxydation. Dans le cas où Co_3O_4 est supporté sur un matériau poreux (*augmentation de la surface d'échange entre le catalyseur et les polluants*) tel que l'alumine²⁵⁰, il peut former une phase spinelle stable, CoAl_2O_4 , également inactive pour les réactions catalytiques envisagées ici. Par contre, l'excellente activité catalytique de Co_3O_4 présente un grand intérêt pour l'élimination de polluants atmosphériques (COV) à basse température par exemple.

IX. Conclusion de cette mise au point bibliographique : vers mes travaux de thèse

La pollution atmosphérique reste, à ce jour, très préoccupante dans de nombreux secteurs de productions industrielles. L'activité humaine sous toutes ses formes est malheureusement la cause principale de ce fléau qui atteint aujourd'hui, pour certains secteurs et par extension, dans certaines villes du monde, des taux alarmants, notamment pour les espèces de type COV. Au-delà de leur impact environnemental catastrophique (*effet de serre, destruction de la couche d'ozone...*), la santé des êtres vivants en est d'autant plus menacée.

Depuis de nombreuses années, diverses solutions pour réduire cet accroissement des concentrations en polluants ont été proposées. Parmi celles-ci, l'oxydation catalytique s'avère être la plus prometteuse, avec des réactions à basse température, une consommation énergétique de traitement quasi nulle (*possibilité de récupérer l'énergie dégagée par la réaction afin d'autoalimenter le système*) et des produits de réaction non toxiques.

Dans ce contexte, nous nous proposons, par le biais de deux procédés de synthèse par chimie douce de développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation catalytique des COV. Par des modifications des paramètres de synthèse, nous envisageons de développer, dans le cas du procédé sol-gel, une nouvelle génération d'alumines de transition (*alumines γ*) à porosité contrôlée et hiérarchisée (*méso-macroporosité*) dans laquelle nous disperserons des éléments actifs en catalyse d'oxydation (*manganèse, cuivre, palladium...*).

La synthèse d'oxydes métastables de métaux de transition sera développée en parallèle par chimie douce et sera basée sur le système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ (où $0 \leq x \leq 3$). L'objectif est de développer des matériaux à grande surface spécifique et porosité, potentiellement très prometteurs, par ajustement des conditions de synthèse (*pH, nature du milieu de précipitation, tailles des nanoparticules, ajout de tensioactifs pour la création de porosité...*). Les performances de ces matériaux seront évaluées pour l'oxydation catalytique totale à basse température (20 – 150°C) de deux molécules : le monoxyde de carbone et le propane.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation d'alumines mésoporeuses

CHAPITRE II – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'ALUMINES MESOPOREUSES

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux alumines de transition mésoporeuses préparées à partir d'un sol colloïdal stable de nanoparticules de boehmite en milieu aqueux. La grande surface spécifique et porosité de ces matériaux sont obtenues en ajoutant, dans les sols, des tensioactifs non-ioniques (*Pluronic® F127 et Pluronic® P123*), capable d'induire une auto-organisation des nanoparticules de boehmite.

Pour la synthèse de ces sols de boehmite, une solution alternative a également été explorée. Elle consiste à préparer le sol directement à partir d'une poudre dispersable commerciale, la Disperal P2. Cette autre voie permettra de simplifier le procédé de synthèse du sol de boehmite. Les caractéristiques (*taille des cristallites, taille des particules, porosité, surface spécifique...*) des matériaux catalytiques issus du traitement thermique des sols de boehmite seront analysés et comparés.

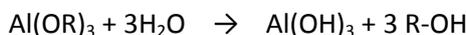
L'alumine γ obtenue par déshydratation de la boehmite n'a aucune activité comme catalyseur pour les réactions qui nous intéressent. Nous avons donc ajouté des éléments « actifs » (*Mn, Cu, Pd*) en utilisant les précurseurs nitrate.

I. Synthèse des sols de boehmite

I.1. La méthode « Yoldas »

La synthèse par le procédé Yoldas^{58,251–253} permet de préparer une alumine poreuse qui peut être mise en œuvre soit sous forme monolithique soit sous forme de couches. Ce procédé comporte quatre étapes principales :

- Hydrolyse totale et très rapide d'un alcoxyde d'aluminium (*pour toutes nos synthèses effectuées selon cette méthode, nous avons choisi le précurseur d'aluminium suivant : le tri-sec butoxyde d'aluminium*). Cette hydrolyse est réalisée à chaud (80°C) et avec un grand excès d'eau :



Équation 73

- L'hydrolyse réalisée à froid (25°C) produit un composé amorphe. Pour avoir formation de monohydroxyde d'aluminium cristallisé, la boehmite, il est nécessaire de maintenir la température d'hydrolyse au-dessus de 80°C. Le pH étant proche de la neutralité, à 80°C, Al(OH)_3 amorphe va donner AlO(OH) cristallisé :



Équation 74

- Peptisation à l'acide nitrique de AlO(OH) formé afin de protoner les particules colloïdales, induisant leur dispersion (*phénomène de répulsion dû aux charges de surface*) et la formation d'une suspension colloïdale (*sol*) transparente et très stable.
- Formation d'un gel provoquée soit en concentrant le sol par évaporation, soit en ajoutant un électrolyte.
- Calcination pour obtenir l'alumine.

1.2. Utilisation d'une boehmite commerciale : la Disperal P2

Bien que le principe du procédé Yoldas soit simple, il est très difficile de maîtriser les paramètres de synthèse (*vitesse d'ajout de l'eau, taux d'évaporation...*) afin d'obtenir un produit reproductible. Nous avons donc préparé un sol de boehmite à partir d'une poudre commerciale, dispersable en milieu aqueux, à température ambiante : la Disperal P2® fabriquée par la société Sasol. Le Tableau 7 indique les caractéristiques de ce produit données par le fabricant.

Tableau 7 - Caractéristiques de la Disperal P2® fournies par Sasol GmbH.

Al₂O₃ (%)	72
Taille des particules (µm)	45
Volume des pores (ml/g)	0.5
Dispersion dans l'eau (%)	97

Une masse de poudre, calculée en fonction de la concentration en aluminium visée pour le sol, est introduite dans de l'eau acidifiée à un pH 4 (*selon la fiche technique diffusée par le fabricant la dispersion est maximale et la viscosité minimale pour ce pH*) et laissée sous agitation durant 12 h. Ensuite cette dispersion est filtrée pour éliminer les agrégats non dispersés. Ce procédé permet de maîtriser aisément la concentration et de synthétiser très rapidement de grosses quantités de sol.

1.3. Ajout d'additifs

1.3.1. Ajouts d'agents structurants

Pour minimiser les limitations diffusionnelles un taux de porosité élevé ainsi qu'une grande taille de pores sont recherchés. De plus, les réactions catalytiques étant des réactions de surface, le paramètre « surface spécifique » est lui aussi très important car il permet d'accroître l'interface réactionnelle. Les éléments structurants permettent de contrôler ces paramètres (*surface et porosité*).

I.3.1.1. Le pluronic® F127

Cette macromolécule (*sous forme solide dans les CNTP*) est un copolymère tri-blocs de formule PEO_n - PPO_m - PEO_n où $n = 100$ et $m = 65$ ²⁵⁴. C'est un tensioactif non ionique dont les chaînes polyéthylène oxyde (*PEO*) constituent les parties hydrophiles et les chaînes polypropylène oxyde (*PPO*) la partie hydrophobe. Ce composé est donc capable de s'auto-organiser à partir d'une certaine concentration pour former des micelles. Les nombreux groupements hydroxydes présents à la surface des nanoparticules de boehmite vont créer des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du polymère. Lors de la formation du gel (*séchage*) les nanoparticules vont donc être structurées par le copolymère ¹⁷⁶. Un traitement thermique approprié permet d'éliminer le polymère sans détruire la structure et conduit à l'obtention d'un matériau fortement mésoporeux. Il est ajouté directement aux sols de boehmite sous agitation modérée pour éviter la formation de mousse. L'agitation est maintenue pendant 24 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I.3.1.2. Le pluronic® P123

Ce copolymère tri-blocs de la même famille que le pluronic® F127 se différencie de son homologue par sa nature plus hydrophobe due à la plus courte longueur de ses chaînes PEO, la formule semi-développée de ce tensioactif non-ionique étant : PEO_n - PPO_m - PEO_n où $n = 19$ et $m = 69$ ²⁵⁴. Ce composé se présente sous une forme pâteuse dans les CNTP, ce qui rend sa manipulation plus difficile que dans le cas du F127. Il est ajouté directement aux sols de boehmite sous agitation pendant 24 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Nous avons choisi le P123 car, d'une part il présente un nombre d'unités PPO proche de celui du F127 (*ce qui ne devrait pas trop modifier la taille des micelles et donc de la mésoporosité*) et d'autre part une publication récente ¹⁷⁹ montre qu'il serait possible d'obtenir des xérogels de porosité supérieure à ceux préparés avec le F127.

I.4. Ajout d'éléments actifs

L'alumine n'étant pas connue pour ses propriétés catalytiques dans la destruction des COVs, des éléments actifs ont été dispersés à sa surface. Il s'agit du manganèse, du cuivre et du palladium. Les précurseurs de ces éléments sont des nitrates qui sont ajoutés directement aux sols contenant du polymère sous agitation. L'agitation est maintenue pendant 12 h.

Notation : Dans cette partie les matériaux synthétisés seront référencés comme suit :

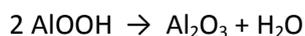
- Yn-F15-5Mn-1Cu signifie que le matériau provient d'un sol préparé par la méthode Yoldas (Y). Il contient du F127 (F) et le rapport entre le nombre d'unité éthoxy (EO) et le nombre d'atome d'aluminium est égal à 1,5 (F15). En outre il contient 5% de Mn et 1% de Cu. Le taux de manganèse et de Cu est exprimé en pourcentage massique par rapport à Al_2O_3 .

- Dn-P05-5Mn-1Pd signifie que le matériau provient d'un sol préparé à partir de la Disperal (D). Il contient du P123 (P) et le rapport entre le nombre d'unité éthoxy (EO) et le nombre d'atome d'aluminium est égal à 0,5 (P05). En outre il contient 5% de Mn et 1% de Pd.

I.5. Synthèse de xérogels de boehmite et obtention d'alumine γ

Les xérogels de boehmite sont obtenus par séchage des sols dans une coupelle en PTFE sous une faible épaisseur. La température de séchage est de 70°C car, pour une température inférieure, les sols contenant du polymère ne sèchent pas et restent visqueux.

Les xérogels d'alumine γ sont obtenus par calcination du xérogel de boehmite afin de réaliser la transformation suivante :



Équation 75

I.6. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

I.6.1. Caractérisations des sols

I.6.1.1. Calcul de la concentration en aluminium

Que ce soit dans le cas de l'utilisation de la Disperal P2 ou du procédé Yoldas, il est important de connaître avec précision la concentration en aluminium des sols, puisque de cette valeur, découlent les proportions adéquates d'additifs à introduire. Afin de calculer la concentration résiduelle en aluminium, nous avons utilisé la méthode dite de « *perte au feu* » ou LOI (*Loss On Ignition*) dont le protocole expérimental est décrit dans le chapitre V.

La gamme des concentrations préparées est comprise entre 0,3 et 1,0 mol/L pour les sols Yoldas et entre 0,5 à 3,0 mol/L pour les sols de Disperal.

I.6.1.2. Stabilité des sols : mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta permet de déterminer la charge de surface des colloïdes et des nanoparticules en solution en mesurant la vitesse de leur déplacement dans un champ électrique. La valeur du potentiel zêta nous renseigne sur la stabilité des particules en solution. On considère ainsi qu'un sol est « *stable* » si son potentiel zêta est supérieur ou égal à 30 mV en valeur absolue. Le potentiel zêta a été déterminé avec un appareil Zetasizer nano fabriqué par la société Malvern Instruments.

Nous avons ainsi mesuré les potentiels zêtas et les pH sur les sols de base utilisés pour la synthèse de catalyseurs. Quelle que soit la méthode envisagée (*Yoldas* ou *Disperal P2*), les potentiels zêtas ont des valeurs relativement proches, entre +60 et +70 mV, ce qui montre que les particules sont fortement chargées expliquant que ces sols soient très stables.

Les sols issus de la *Disperal P2* donnent des potentiels légèrement supérieurs à ceux préparés par la méthode *Yoldas*. Il semble aussi que l'augmentation de la concentration en boehmite s'accompagne, pour les sols de *Disperal*, d'une légère diminution du potentiel zêta. Les sols *Yoldas* donnant les plus faibles potentiels zêta sont ceux qui ont le pH le plus faible; ceci n'est pas observé avec les sols de *Disperal*.

Entre 5 et 6, le pH a une légère influence sur le potentiel zêta mais c'est réellement en-dessous de cette gamme que cette valeur décroît. Ceci peut s'expliquer par la dissolution des particules de boehmite, ce qui a pour effet d'augmenter la force ionique.

L'ajout de copolymère se traduit par une augmentation de la viscosité et une diminution du potentiel zêta d'environ 50%. Ceci est une indication qu'il se fixe à la surface des particules de boehmite diminuant leur mobilité électrophorétique.

L'ajout de nitrates métalliques augmente la force ionique ce qui fait également diminuer le potentiel zêta.

I.6.1.3. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques permettent, d'une part de déterminer la viscosité des sols, mais elles apportent également des informations sur les interactions entre les particules. Ces mesures peuvent aussi être utilisées pour évaluer la stabilité du sol en fonction du temps (*vieillessement de la solution*). Les acquisitions ont été réalisées en utilisant un appareil type MCR301 fabriqué par la société Anton Paar. Toutes les mesures ont été effectuées, à 20°C, avec un cône plan de diamètre 50 mm.

La Figure 31 montre l'effet de la concentration en aluminium des sols type *Yoldas* et *Disperal* sur leur viscosité. La viscosité croît rapidement avec la concentration en aluminium, ce phénomène étant beaucoup plus marqué pour les sols type *Yoldas* que pour les sols de *Disperal*. On remarque que, pour une concentration en aluminium de 1M, les sols de *Disperal* ont une viscosité 4 fois moins élevée que celle des sols *Yoldas*.

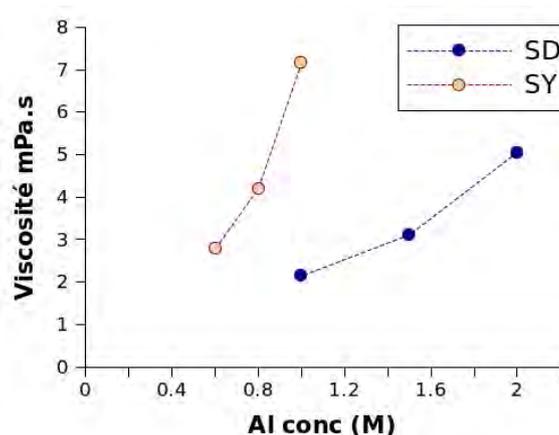


Figure 31 - Influence de la concentration en Al sur la viscosité des sols (SD correspond aux sols de Disperal et SY aux sols Yoldas).

La Figure 32 montre l'effet des additifs sur le comportement rhéologique des sols de boehmite préparés par la méthode Yoldas. Les symboles pleins correspondent aux vitesses de cisaillement croissantes et inversement, les symboles vides sont associés aux vitesses de cisaillement décroissantes. Quand les symboles « vides » ne sont pas visibles c'est que les courbes correspondant aux vitesses de cisaillement croissantes se superposent parfaitement avec celles correspondant aux vitesses de cisaillement décroissantes.

Sans additif, la viscosité du sol de boehmite est faible et son comportement est quasi Newtonien, bien qu'une légère diminution de celle-ci soit observée pour des vitesses de cisaillement élevées. L'addition de P123 (17% massique) augmente la viscosité du sol de base d'un facteur 4, cependant, celui-ci conserve son comportement quasi-Newtonien. L'addition de P123 et de nitrate de manganèse (5%) a un effet très important sur la viscosité puisque pour de faibles vitesses de cisaillement (1 s^{-1}), celle-ci augmente près de 500 fois. Néanmoins, cette viscosité tend à diminuer rapidement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. En outre les sols sont thixotropes car la courbe enregistrée quand la vitesse de cisaillement diminue est « en dessous » de la courbe correspondant à l'accroissement de la vitesse de cisaillement. L'aire comprise entre les deux courbes est d'autant plus grande que le sol est thixotrope. Ce comportement est dû au fait que sous contrainte (vitesse de cisaillement), le système se déstructure plus rapidement qu'il ne se reconstruit.

La thixotropie est une propriété physique complexe que l'on retrouve dans certains gels, fluides ou mélanges renfermant des solides (sables mouvants, le yaourt et certains bétons par exemple). Un fluide ou matériau est dit thixotrope si, sous contrainte (ou gradient de vitesse) constante, sa viscosité apparente diminue au cours du temps. On dit que le fluide se déstructure lorsqu'il devient liquide par cisaillement et, inversement, qu'il se restructure lorsqu'une phase viscoélastique apparaît. Laisse au repos prolongé, le fluide thixotrope va se restructurer jusqu'à avoir l'aspect d'un solide, alors que sous contrainte constante suffisamment élevée pour casser la structure formée au repos par exemple, le fluide va se déstructurer jusqu'à son état liquide. Les phénomènes de thixotropie sont donc d'origine structurale.

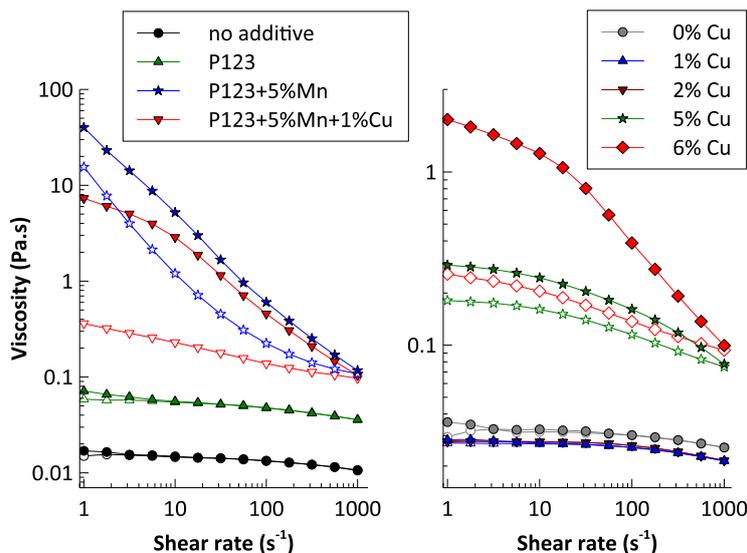


Figure 32 - Mesure de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des sols de boehmite issus du procédé Yoldas contenant différents additifs. Le graphique de droite montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de nitrate de cuivre dans un sol contenant du P123 (la concentration est toujours de 17%).

Ce phénomène de gélification induit par ajout d'électrolytes (*nitrate métalliques ici*) a souvent été reporté par de nombreuses études dans la littérature ²⁵⁵⁻²⁵⁸. Les sols de boehmite sont stabilisés par répulsions électrostatiques entre nanoparticules (*étape de peptisation*) et, selon la théorie DLVO ¹⁰⁹, chacune d'entre elles est entourée d'une double couche ionique. L'épaisseur de cette double couche est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique de la solution. L'addition d'électrolytes augmente la force ionique et, de ce fait, diminue la répulsion électrostatique entre particules et par conséquent favorise l'agrégation. Un réseau tridimensionnel se construit conduisant alors à la gélification du sol.

L'addition de nitrate de cuivre (1%) dans un sol de boehmite contenant préalablement du P123 et du nitrate de manganèse (5%) provoque une diminution marquée (*facteur 5*) de la viscosité pour de faibles vitesses de cisaillement. Néanmoins, celle-ci reste identique à celle mesurée pour de fortes vitesses de cisaillement pour un sol exempt de nitrate de cuivre. Le sol contenant du cuivre est donc moins visqueux et moins thixotrope. Il est cependant intéressant de noter que l'addition de nitrate de cuivre (1% et 2%) dans un sol contenant seulement du P123 permet de légèrement diminuer la viscosité (*environ 15%*). La Figure 33 montre que l'ajout de P123 et des nitrates produits un effet similaire à celui décrit pour les sols type Yoldas.

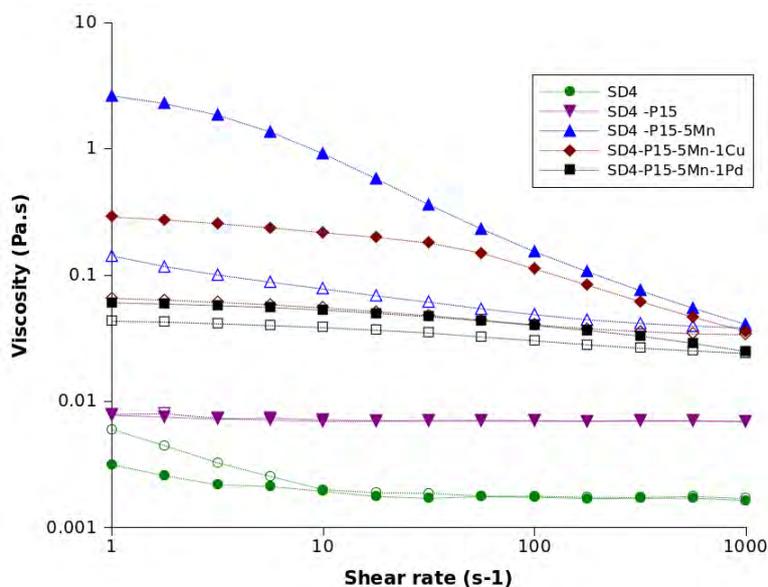


Figure 33 - Influence de l'ajout de différents éléments sur un sol de base type Disperal P2. Les symboles pleins correspondent aux points enregistrés quand la vitesse de cisaillement augmente.

I.6.1.4. Taille des particules : mesures DLS (*Dynamic Light Scattering*)

Sans copolymère, la taille des nanoparticules de boehmite est indépendante de la concentration du sol analysé. La taille moyenne de ces nano-objets se situe en dessous de 10 nm ce qui montre, en accord avec les clichés de microscopie électronique en transmission et les analyses radio-cristallographiques présentées ci-après, que la plupart des particules sont des cristallites isolées.

L'ajout de copolymère induit une diminution de la taille moyenne des particules pour des concentrations inférieures à 0,6 M. Au-dessus de cette valeur, la tendance s'inverse et la taille moyenne des objets augmente. Cela est probablement dû à un effet de pontage du polymère sur les particules.

I.6.2. Diffraction des rayons X

I.6.2.1. Diagramme de diffraction de la boehmite AlO(OH)

Le diagramme de diffraction d'une boehmite type Yoldas est reproduit sur la Figure 34 (Y_{obs}). Les pics de diffraction sont larges, ce qui montre que la taille des cristallites est très petite. La boehmite cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Cmc₂m.

La Figure 34 montre le résultat de l'ajustement du profil total par contrainte de la maille (*pattern matching*). Il faut cependant préciser que, dans le cas de la boehmite nanocristalline, pour obtenir un bon accord, la position du pic 020 ne doit pas être contrainte par les

paramètres de maille. En effet, il existe un décalage de la raie (020), mis en évidence par de nombreux auteurs^{143,259-263}, lié à la très faible taille des cristallites selon cette direction²⁶⁴.

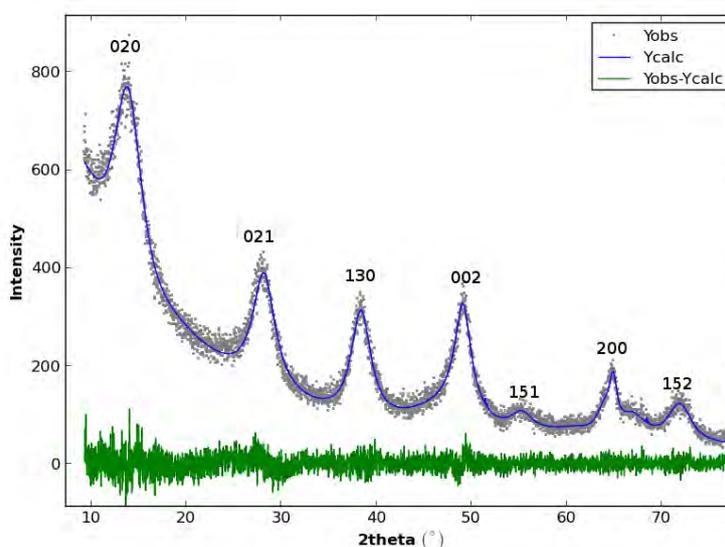


Figure 34 - Diagrammes de diffraction des RX expérimental (*Yobs*) et calculé (*Ycalc*) pour un xérogel de boehmite contenant du F127 après calcination à 300°C.

On remarque également que la largeur des pics n'est pas homogène ce qui révèle une forte anisotropie de forme. En particulier, les pics 200 et 002 sont plus fins, ce qui indique que la dimension des cristallites selon les axes *a* et *c* est nettement plus grande que selon l'axe *b*. Ceci est en accord avec des cristallites ayant une forme de plaquette dont l'épaisseur est orientée perpendiculairement à l'axe *b*. Comme l'élargissement des raies dans ces matériaux dépourvus de contrainte est directement relié à la taille des domaines de diffraction, les largeurs à mi-hauteur des pics (200), (020) et (002) ont été utilisées pour estimer, à partir de la formule de Scherrer²⁶⁵, la taille moyenne des cristallites selon les axes *a*, *b* et *c*. On obtient 3 nm pour l'épaisseur des plaquettes, 10 nm pour leur longueur (*selon l'axe a*) et 6 pour leur largeur (*selon l'axe c*). Une représentation simplifiée de la morphologie de ces cristallites est présentée sur la Figure 35 ci-dessous :

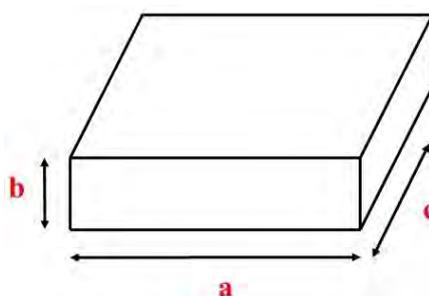


Figure 35 - Exemple de morphologie envisagée pour une cristallite de boehmite.

I.6.2.2. Interaction entre le copolymère et la boehmite AlO(OH)

Une comparaison entre les diffractogrammes de xérogels de boehmite contenant divers taux de copolymère F127 est présentée sur la Figure 36. Le diffractogramme du F127 pur a également été reporté afin de faciliter la comparaison.

Le diffractogramme du copolymère F127 (*diffractogramme e sur la Figure 36*) présente deux réflexions fines et intenses pour les angles $2\theta = 19,2$ et $23,4^\circ$. Elles correspondent aux réflexions (120) et (014) de la phase cristalline formée par les fragments hydrophiles de type PEO²⁶⁶.

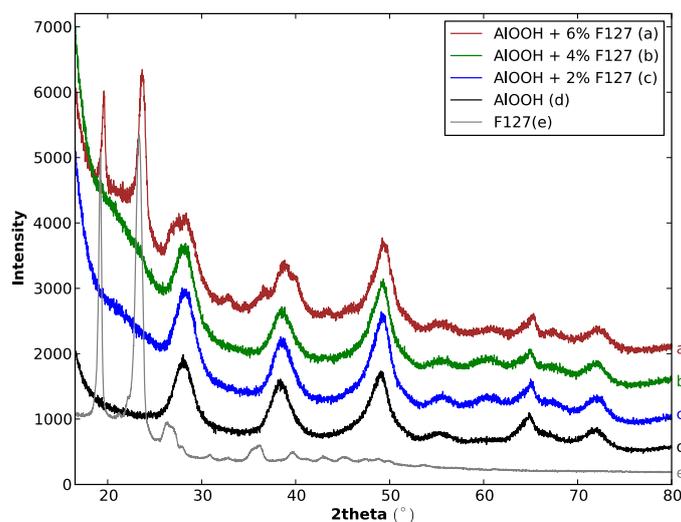


Figure 36 - Comparaison entre différents diffractogrammes de xérogels de boehmite contenant différents taux de F127. Le diffractogramme du F127 pur a également été reporté (e).

Pour les xérogels préparés par séchage de sols contenant moins de 4% de F127 ces pics ne sont pas observés. Pourtant un ajout de 4% de F127 dans un sol de boehmite correspond, après séchage, à une masse équivalente à celle de la boehmite seule. Ce n'est que pour des teneurs en F127 de 6% que les réflexions caractéristiques du copolymère sont visibles sur le diffractogramme enregistré (*diffractogramme a*). Cependant, il faut noter que ces pics sont plus larges et déplacées aux plus grands angles ($+ 0,3^\circ$) par rapport à la référence (*diffractogramme e*). Par conséquent l'interaction entre la surface des particules de boehmite et les fragments PEO est assez forte pour empêcher leur cristallisation tant que la masse de F127 introduite dans le sol de base est inférieure celle de la boehmite.

La contribution du copolymère P123 sur le diffractogramme d'AlO(OH) est beaucoup plus difficile à identifier car il ne donne pas de pics de diffraction bien définis comme le F127.

1.6.3. Caractérisations des xérogels de boehmite

1.6.3.1. Analyses élémentaires

Des échantillons des principaux xérogels préparés ont été analysés par ICP-AES (*au service central d'analyse du CNRS*) afin de vérifier si les teneurs en éléments actifs étaient bien conformes à celles attendues. Nous avons reporté dans le Tableau 8 les résultats pour les xérogels préparés avec du F127 et dans le Tableau 9 ceux pour les xérogels préparés avec le P123.

Mis à part Y11-P15-5Mn-1Cu, on constate que le taux de Mn est systématiquement inférieur à la valeur visée (5%), l'écart pouvant atteindre plus de 30% (*cas de D1-F15-5Mn-1Cu*). Il semble qu'en moyenne, les teneurs en éléments actifs sont plus faibles quand les matériaux sont préparés avec le F127.

Tableau 8 - Résultats des analyses élémentaires réalisées sur les xérogels préparés avec du F127.

Résultats des analyses				
Références	%Al	%Mn	%Cu	%Pd
D1-F15-5Mn	39,70	4,05		
Y1-F15-5Mn	39,21	3,77		
D1-F15-5Mn-1Cu	40,57	3,29	0,90	
Y1-F15-5Mn-1Cu	37,93	4,21	0,99	
D1-F15-5Mn-1Pd	39,90	3,80		0,81
Y1-F15-5Mn-1Pd	40,24	3,77		0,83

Tableau 9 - Résultats des analyses élémentaires réalisées sur les xérogels préparés avec du P123.

Résultats des analyses				
Références	%Al	%Mn	%Cu	%Pd
Y11	44,02			
Y11-P15	43,02			
D4-P15-5Mn	40,22	4,80		
Y11-P15-5Mn	39,60	4,88		
D4-P15-5Mn-1Cu	38,19	4,31	0,88	
Y11-P15-5Mn-1Cu	38,02	5,30	0,97	
D4-P15-5Mn-1Pd	39,93	4,42		0,87
Y11-P15-5Mn-1Pd	38,43	4,07		0,91

1.6.3.2. Analyses thermiques

Afin de déterminer quelles étaient les conditions optimales de calcination des xérogels de boehmite nous avons effectué des analyses thermiques avec un appareil TGA-DSC-1 fabriqué par la société Mettler-Toledo. Ces analyses thermiques ont toutes été réalisées avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et sous un flux de gaz sec (*mélange 20% O₂ dans l'argon*).

La Figure 37 montre le thermogramme d'un xérogel de boehmite préparé selon le procédé Yoldas. Les trois courbes correspondent respectivement à la perte de masse (TG en bleu), le flux de chaleur (Hf en rouge) et la dérivée de la perte de masse (DTG en vert). On observe qu'il y a deux étapes donnant deux pics larges sur les courbes Hf et DTG. La première étape, en dessous de 200°C, donne un pic endothermique et correspond à la désorption de l'eau adsorbée à la surface des nanoparticules de boehmite. La deuxième étape, elle-aussi endothermique, commence au-dessus de 200°C et se termine vers 500°C. Elle correspond à la décomposition de la boehmite en alumine γ (Figure 37). La perte de masse théorique associée à cette réaction est de 15%.

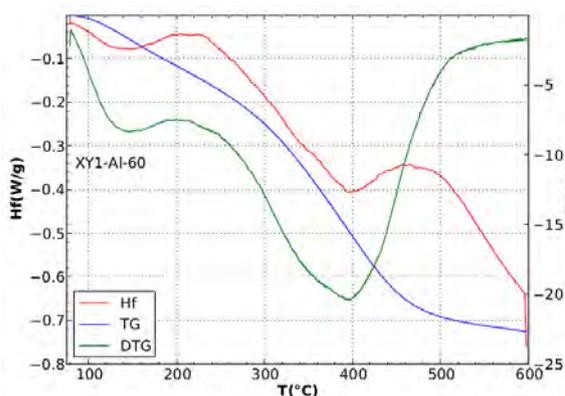


Figure 37 - Thermogramme d'un xérogel de boehmite, type Yoldas.

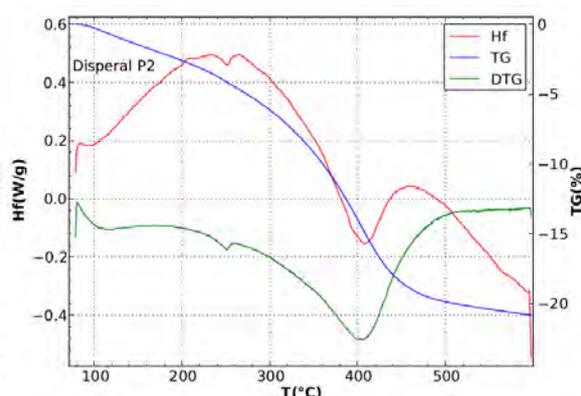


Figure 38 - Thermogramme d'un xérogel de boehmite, type Disperal.

La Figure 38 montre le thermogramme enregistré avec la Disperal P2. On constate que la Disperal contient un peu moins d'eau adsorbée, sa décomposition commence vers 250°C et donne des pics plus marqués mais dont les maximums sont situés à la même température (400°C) que la boehmite type Yoldas.

La Figure 39 montre l'effet de l'addition du F127 sur les thermogrammes. L'addition du polymère provoque un accroissement considérable de la perte de masse qui passe de 20% à 70%. L'événement dominant est la présence d'un pic très exothermique dont le maximum est situé à 220°C et qui correspond à l'oxydation du polymère. Afin de pouvoir comparer les courbes DTG et Hf, le signal DTG a été inversé (*multiplié par -1*). Ceci permet de mettre en évidence les différences entre les courbes.

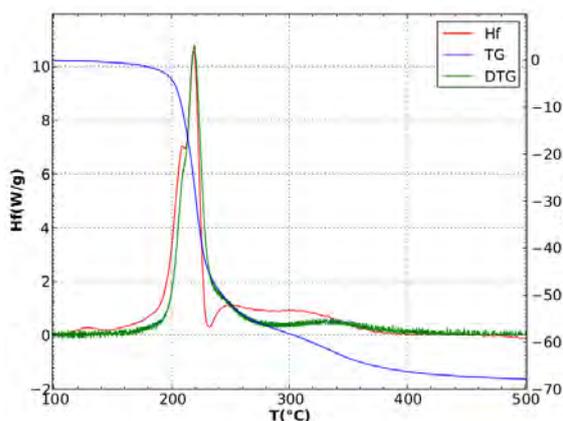


Figure 39 - Thermogramme de Y1-F15.

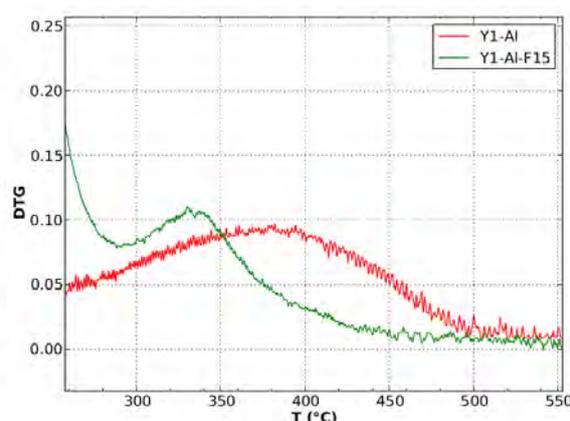


Figure 40 - Effet de l'addition du F127 sur la transformation de la boehmite en alumine.

Au début de la réaction (*partie gauche des pics*) la courbe Hf précède la courbe DTG. Il y a donc oxydation sans perte de masse ce qui prouve soit que les produits d'oxydation ne sont pas suffisamment volatils pour être éliminés dans le flux gazeux, soit qu'ils restent piégés dans le solide. Après l'épaulement observé sur la courbe Hf (*vers 210°C*) les deux courbes se superposent jusqu'au maximum. Au-delà, c'est la courbe DTG qui précède la courbe Hf, ce qui pourrait indiquer que les produits libérés dans le flux gazeux ne sont pas totalement oxydés. Le pic très large, observé à 300°C, sur la courbe Hf ne correspond à aucun événement sur la courbe DTG. La courbe Hf semble indiquer qu'il faut atteindre 380°C pour que le polymère soit totalement décomposé.

Intéressons-nous maintenant à la région au-dessus de 300°C correspondant à la transformation de la boehmite en alumina γ . La Figure 40 permet de comparer, dans la région 250-550°C, les courbes DTG (*inversées*) obtenues avec (Y1-Al-F15) et sans (Y1-Al) polymère. On constate que l'addition de polymère accroît significativement la cinétique de la transformation. Le maximum et la fin du pic sont observés à une température 50°C inférieure en présence de F127. La décomposition de la boehmite commence au-dessus de 300°C (Figure 40) mais il faut atteindre 380°C pour que le polymère soit totalement décomposé. Par conséquent, la décomposition de la boehmite commence alors qu'il reste encore du polymère non décomposé. Comme les diffractogrammes de RX (*paragraphe 1.6.2.2*) montrent que l'addition du polymère ne modifie pas la taille des cristallites, l'accroissement de la cinétique est dû à la grande porosité produite par la décomposition du F127. En effet, celle-ci augmente considérablement la taille de l'interface entre le flux gazeux et la surface des particules ce qui favorise le départ du produit de réaction (H_2O).

En se basant sur ces analyses, nous avons déterminé le programme du traitement thermique à appliquer pour calciner les xérogels. La première partie est une rampe à 1°C/min jusqu'à 250°C pour éliminer l'eau adsorbée et initier la décomposition du polymère. Ensuite, on effectue un palier d'une heure à 250°C pour décomposer lentement le polymère afin d'éviter, comme la réaction est fortement exothermique, que la température n'augmente localement de manière incontrôlée. La décomposition de la boehmite se produit durant l'étape 3 et est achevée par le palier à 500°C.

I.6.3.3. Diffraction des rayons X

I.6.3.3.1. Suivi de la transformation de la boehmite en alumine γ

Afin de compléter les résultats des analyses thermiques présentées précédemment nous avons suivi l'évolution du diagramme de rayons X d'un échantillon de boehmite. L'échantillon a été placé dans une chambre haute température Anton Paar adaptée à un diffractomètre D8 Bruker. Afin de ne pas polluer la chambre par les produits de dégradation du polymère, nous avons étudié un échantillon préalablement calciné à 300°C.

Le diagramme de cet échantillon est similaire à celui d'un xérogel non calciné. Ceci montre qu'une calcination à 300°C n'est pas suffisante pour décomposer la boehmite. Ce résultat confirme donc ce qui avait été observé par analyse thermique.

Par ailleurs ce diagramme est aussi similaire à celui de la boehmite préparée sans addition de polymère ce qui montre que l'ajout de polymère, dans nos conditions de synthèse, ne modifie ni la taille ni la forme des cristallites.

Les diagrammes enregistrés² quand la température de la chambre est augmentée par paliers de 10°C entre 300 et 500°C sont reproduits Figure 41. Au fur et à mesure que la température croît, on observe une disparition des raies de la boehmite, qui laissent place à de nouvelles raies caractéristiques de l'alumine γ (*cubique spinelle*). Ces pics sont plus larges, cela est dû au fait que l'alumine γ possède une structure très désordonnée.

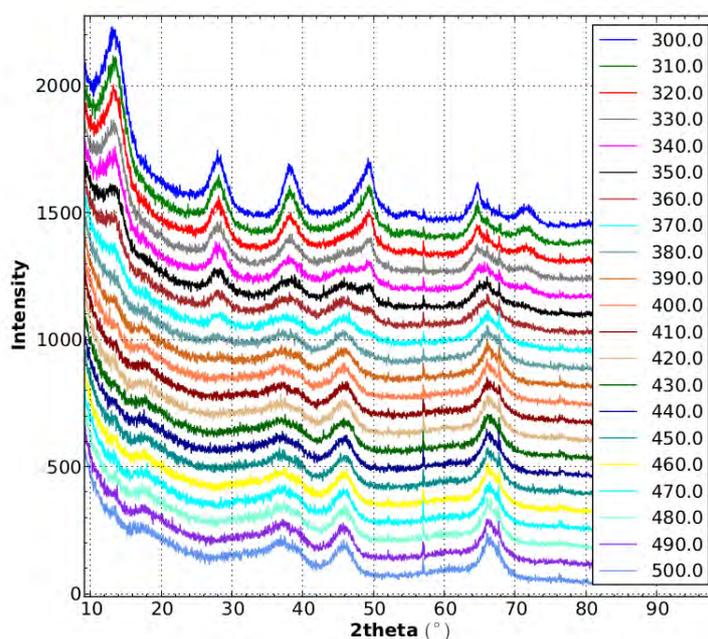


Figure 41 - Evolution du diagramme de rayons X en fonction de la température pour un xérogel de boehmite contenant du F127 pré-calciné à 300°C.

² Les raies fines qui sont observées tout au long de l'analyse sont dues au support en corindon utilisé pour maintenir l'échantillon en poudre.

On constate que les raies de la boehmite restent visibles jusqu'à 400°C bien que les raies de l'alumine γ apparaissent vers 350°C. La transformation est donc très progressive et se déroule dans un intervalle de température de 50°C. La température de fin de décomposition de la boehmite (400°C) est inférieure à celle observée lors de l'analyse thermique (450°C, cf. Figure 37). Cependant, il n'est pas impossible qu'il reste de la boehmite résiduelle au-delà de 400°C mais que les raies correspondantes soient trop faibles pour être distinguées du bruit de fond.

1.6.3.3.2. Effet du procédé de synthèse et de l'ajout du copolymère sur la structure de l'alumine γ

L'alumine γ cristallise dans la structure spinelle cubique AB_2O_4 (groupe d'espace $Fd-3m$). L'alumine γ ne contenant que des ions Al^{3+} , une partie des sites sont vacants, donnant une structure spinelle dite lacunaire qui peut être écrite : $Al_{21+1/3}\square_{2+2/3}O_{32}$, le caractère \square représentant les lacunes. La question de savoir dans quels sites étaient les lacunes a suscité, beaucoup de controverses, les résultats étant différents selon les techniques de caractérisation employées. Cependant, à l'heure actuelle, la majorité des auteurs admettent que les lacunes préfèrent les sites octaédriques et que les ions Al^{3+} préfèrent les sites tétraédriques.

La structure de l'alumine- γ est très désordonnée; l'attribution des pics de diffraction est la suivante²⁶⁷ :

- La raie (111) est produite par les cations Al qui diffractent en opposition de phase (*dans notre cas elle est trop diffuse, sa largeur n'a pas été considérée*).
- La raie (220) est uniquement due à la diffraction des ions Al situés en sites tétraédriques (*elle est très diffuse ce qui montre que le réseau est très désordonné*).
- La raie (222) est due essentiellement à la diffraction par les anions oxygène.
- La raie (400) est produite par la diffraction en phase de tous les anions oxygène et de tous les cations Al en sites octaédriques.
- La raie (440) est produite par la diffraction en phase de tous les anions oxygène et de tous les cations Al (*à la fois en site tétraédriques et octaédriques*).

Nous avons comparé, pour des alumines- γ préparées avec les deux procédés de synthèse, avec ou sans copolymère (F127), et avec deux durées de calcination à 500°C différentes, les paramètres de maille et la taille des domaines de diffraction à partir de la largeur des différentes raies en utilisant la méthode de l'ajustement du profil total par contrainte de la maille. Les résultats sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 - Effet du procédé de synthèse, de l'ajout de F127 et de la durée de calcination sur le paramètre de maille et la taille des domaines de diffraction de l'alumine- γ . La taille des domaines est donnée en nm.

Procédés	EO/Al	TTh	a (nm)	D(220)	D(222)	D(400)	D(440)
Yoldas	0	500°C-2h	0,7926	1,7	12,1	5,5	6,0
Yoldas	0	500°C-4h	0,7927	2,1	20,5	5,4	5,7
Yoldas	1,5	500°C-2h	0,7939	1,7	19,0	5,3	5,9
Yoldas	1,5	500°C-4h	0,7937	2,2	15,8	5,2	5,7
Disperal	0	500°C-2h	0,7922	1,6	28,1	6,5	7,2
Disperal	0	500°C-4h	0,7918	2,3	26,3	6,8	7,4
Disperal	1,5	500°C-2h	0,7926	1,8	28,1	6,7	7,3

On constate que :

- L'augmentation de la durée de calcination n'a pas d'effet notable.
- L'addition du copolymère :
 - Produit une augmentation du paramètre de maille (+0,010 environ).
 - Produit une diminution de taille des domaines de diffraction associés à la raie 222 (diffraction par les anions oxygène) (-5 pour 500-4h et -7 pour 500-2h).
- En comparant les procédés Yoldas et Disperal, on constate que :
 - Le paramètre de maille est inférieur pour la Disperal (-0,009 pour 500-4h et -0,003 pour 500-2h).
 - L'addition du F127 augmente le paramètre de maille mais très faiblement (+0,003) mais il n'a aucun effet sur la raie 222 (diffraction par les anions oxygène).

En résumé, avec le procédé Yoldas, l'addition du copolymère a une action mineure, mais mesurable, sur la cristallisation de l'alumine- γ , ce qui n'est pas le cas avec la Disperal.

1.6.3.3.3. Effet de l'ajout de nitrates métalliques sur la structure de l'alumine γ

Nous avons déterminé l'influence de l'ajout des éléments actifs (*Mn, Cu, Pd*) sur la structure cristalline de l'alumine en utilisant la méthode de l'ajustement du profil total par contrainte de la maille. La Figure 42 montre que l'ajout de Mn ou de Cu produit une augmentation quasi linéaire du paramètre de maille de l'alumine ce qui est une indication de l'incorporation des ions Mn^{2+} et/ou Cu^{2+} dans la structure spinelle pour donner un oxyde mixte. Ces ions ayant un diamètre supérieur à celui d' Al^{3+} , il est normal que la substitution produise une augmentation du paramètre de maille.

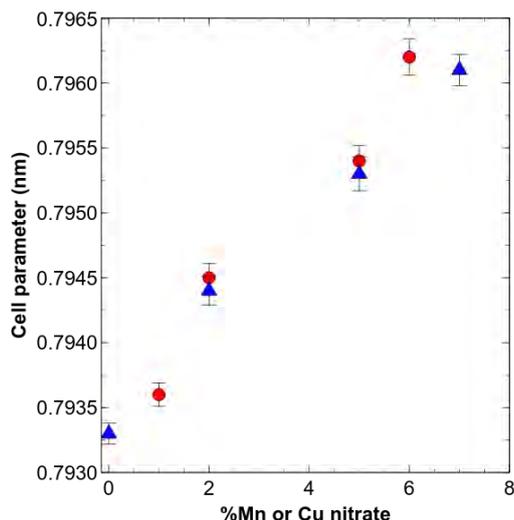


Figure 42 - Effet de l'ajout de Mn (Δ) ou de Cu (\circ) sur le paramètre de maille de l'alumine.

La Figure 44-b montre les diagrammes des RX des catalyseurs contenant des quantités croissantes de Pd (de 0,1 à 5%). L'ajout de 0,1% de Pd n'est pratiquement pas décelable sur le diagramme de l'alumine. Par contre pour 0,5% la raie principale de PdO est clairement visible. La formation de PdO est confirmée par les diagrammes des catalyseurs contenant des teneurs supérieures en Pd. Les raies correspondantes sont indexées sur la Figure 44-b.

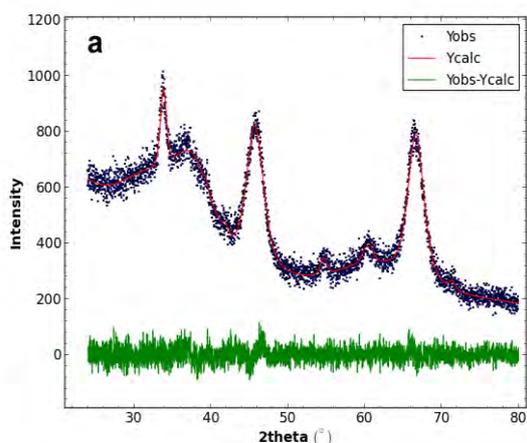


Figure 43 - Ajustement du diagramme expérimental (Y_{obs}) du catalyseur contenant 1% de Pd avec le diagramme calculé pour le mélange d'une phase PdO et d'une phase alumine γ (Y_{calc}).

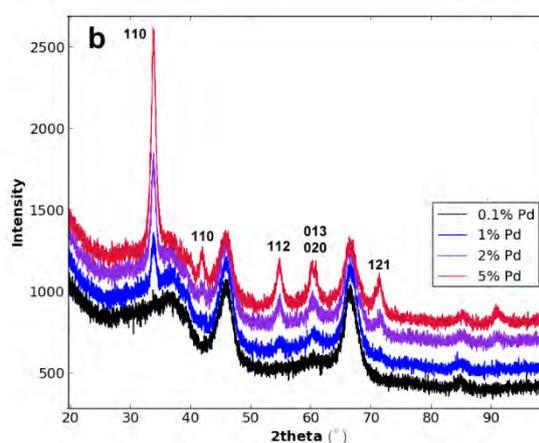


Figure 44 - Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs contenant du Pd. Effet de la teneur en Pd sur les diagrammes des RX des catalyseurs.

PdO cristallise dans une structure quadratique avec le groupe d'espace $P42/mmc$. La méthode de l'ajustement du profil total par contrainte de la maille a été employée pour un mélange d'une phase PdO et d'une phase alumine γ (un exemple en est donné sur la Figure 43-a) permet d'obtenir les paramètres de maille et la taille des cristallites de PdO. Pour toutes les teneurs en Pd on obtient des paramètres de maille identiques, $a = 0,305$ nm et $c = 0,536$ nm.

La taille des cristallites est indiquée dans le Tableau 11. Elle n'augmente que très faiblement avec la concentration en Pd.

On remarque que la taille des cristallites de PdO calculée avec l'alumine préparée par la méthode Yoldas (*Y-P15-5Mn-1Pd*) est de 15% inférieure à celle du catalyseur homologue préparé à partir de la Disperal (*D-P15-5Mn-1Pd*). Ceci pourrait être expliqué en supposant que le Pd se place dans les pores de l'alumine. En effet la taille des pores augmente peu avec la teneur de Pd et la taille des pores de l'alumine préparée à partir de la Disperal est supérieure (19 nm) à celle de l'alumine préparée par la méthode Yoldas (15 nm). Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi la taille des cristallites de PdO varie très peu avec la teneur en Pd.

Tableau 11 - Effet de la teneur en Pd sur la taille des cristallites de PdO.

Catalyseurs	%Pd	D (nm)
D-P15-5Mn-01Pd	0,1	-
D-P15-5Mn-05Pd	0,5	16,2
D-P15-5Mn-1Pd	1	16,9
Y-P15-5Mn-1Pd	1	14,1
D-P15-5Mn-2Pd	2	16,7
D-P15-5Mn-5Pd	5	17,6

1.6.3.4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

La catalyse étant une réaction de surface, la connaissance des caractéristiques poreuses des catalyseurs est indispensable. La caractérisation des xérogels préparés par séchage et calcination des sols est donc une première étape destinée à fournir des informations sur la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre moyen et la distribution des pores des matériaux.

Ces caractéristiques sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide (77,4 K). La surface spécifique est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pression relative 0,1-0,3 en traçant la transformée BET. Le volume poreux est calculé à partir du volume adsorbé pour une pression relative proche de la pression de saturation ($P/P_o = 0,995$).

1.6.3.4.1. Dégazage des échantillons

Une étape préalable de dégazage sous vide de l'échantillon est réalisée dans le but de faire désorber les impuretés se trouvant à la surface (*vapeur d'eau, CO₂*). En pratique, l'échantillon est mis sous vide et chauffé pour accélérer la désorption. Toutefois, il convient de choisir une température qui ne risque pas de dégrader l'échantillon ou de modifier ses propriétés de surface. Après dégazage, les cellules de mesure sont remises sous azote pur, à pression atmosphérique.

Les conditions du traitement de dégazage sont les suivantes :

- 90°C pendant 1 h.
- 150°C pendant 1 h.
- 350°C pendant 20 h.

Les résultats de l'ensemble des analyses réalisées ont été regroupés dans des tableaux et des graphiques. Les graphiques sont tracés à partir des données des tableaux, ils permettent de mettre en évidence plus facilement les tendances. Tous les échantillons ont été calcinés à 500°C pendant 2h, dans les mêmes conditions.

1.6.3.4.2. Influence du type de sol sur la surface et la porosité

Le Tableau 12 montre l'impact de la méthode de synthèse du sol sur la surface et la porosité des xérogels. Les valeurs mesurées étant assez dispersées, la valeur moyenne et l'écart type sont indiqués en bas du tableau. On observe que la surface spécifique des sols Yoldas semble légèrement supérieure à celle des sols de Disperal, par contre leur volume poreux est plus faible.

Tableau 12 - Influence du type de sol sur la surface et la porosité des xérogels.

Sol type Yoldas				Sol type Disperal			
Références	[Al] (M)	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	Références	[Al] (M)	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)
AlO.55	0,55	307	0,32	VI-XD-01	0,58	311	0,38
LP-AlO65-F0	0,65	289	0,30	BFA-SD1	1,02	323	0,39
VI-XY06	0,60	353	0,32	BFA-SD1	1,02	291	0,37
BFA-SY11	0,76	310	0,30	BFA-SD4	0,73	273	0,34
Valeur moyenne		315	0,31	Valeur moyenne		300	0,37
Ecart type		27	0,01	Ecart type		22	0,02

1.6.3.4.3. Influence de la quantité de polymère sur la surface et la porosité

Le taux de polymère ajouté est exprimé de plusieurs façons :

- Soit en utilisant le rapport EO/Al qui est le nombre d'unités éthoxy par atome d'aluminium.
- Soit en utilisant le pourcentage massique de polymère dans le sol.
- Soit en utilisant le pourcentage massique de polymère dans le xérogel sec.

Par exemple pour un sol ayant une concentration en aluminium de 0,65 M et contenant du F127 avec un rapport EO/Al = 1,5 le pourcentage massique de polymère dans le sol est de 5,9% et le pourcentage massique de polymère dans le xérogel sec est 60%.

La Figure 45 montre l'effet du taux de polymère sur la surface (*graphique de gauche*) et la porosité (*graphique de droite*) des xérogels. On constate que les deux copolymères produisent des propriétés texturales similaires. Concernant la surface spécifique on observe une augmentation rapide jusqu'à une teneur en polymère de 5%, puis au-delà de 8% l'ajout de d'avantage de polymère produit une diminution de la surface. Notons que la surface maximale

atteinte est très proche de la surface spécifique théorique pour des particules élémentaires en forme de plaquettes de dimension 3 x 6 x 8 nm (cf. § 1.6.2.1) ayant une densité de 3,6 g/cm³ (qui est justement de 450 m²/g).

Le volume poreux maximal est atteint pour des taux de copolymère de 7-9%, le P123 donne des porosités légèrement supérieures au F127 (1,7 au lieu de 1,5 cm³/g). Ceci correspond à une expansion de plus de 6 fois du volume poreux d'une alumine γ préparée sans additif. A noter que le volume occupé par le polymère n'est que de 0,65 cm³/g ce qui signifie qu'il est capable de créer au moins 2,6 fois plus de volume poreux qu'il n'en occupe.

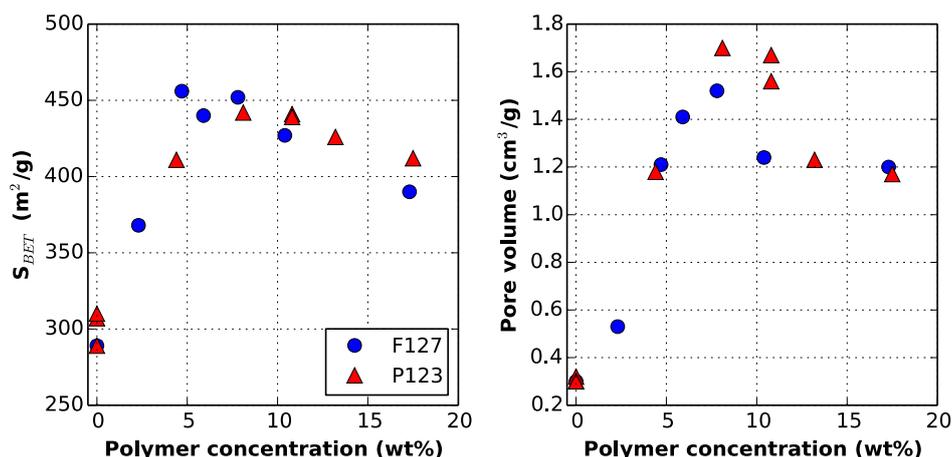


Figure 45 - Influence du taux de polymère sur la surface et la porosité des xérogels préparés par la méthode Yoldas.

1.6.3.4.4. Influence de la concentration en aluminium du sol

La Figure 46 montre que la concentration en aluminium dans un sol contenant du F127 (EO/Al=1,5) à un effet positif à la fois sur la surface spécifique et sur le volume poreux.

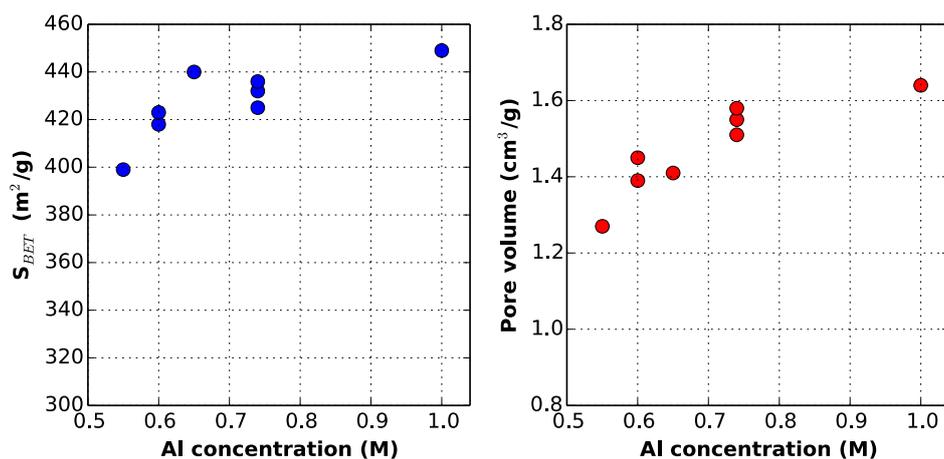


Figure 46 - Influence de la concentration en aluminium sur la surface et la porosité des xérogels préparés par la méthode Yoldas.

1.6.3.4.5. Influence de l'ajout d'éléments actifs sur la surface et la porosité

Mis à part dans le cas des xérogels préparés par la méthode Yoldas avec ajout de P123, pour les graphiques présentés dans ce paragraphe tous les éléments actifs ont été reportés sur le même axe. Le taux de polymère ajouté est fixe. Il correspond à un rapport EO/Al de 1,5.

La Figure 47 montre l'effet du taux d'éléments actifs sur la surface et porosité des xérogels, préparés à partir de la Disperal avec du F127. On constate que l'ajout de Mn, Cu ou Pd induit une diminution de la surface spécifique mais une légère augmentation du volume des pores.

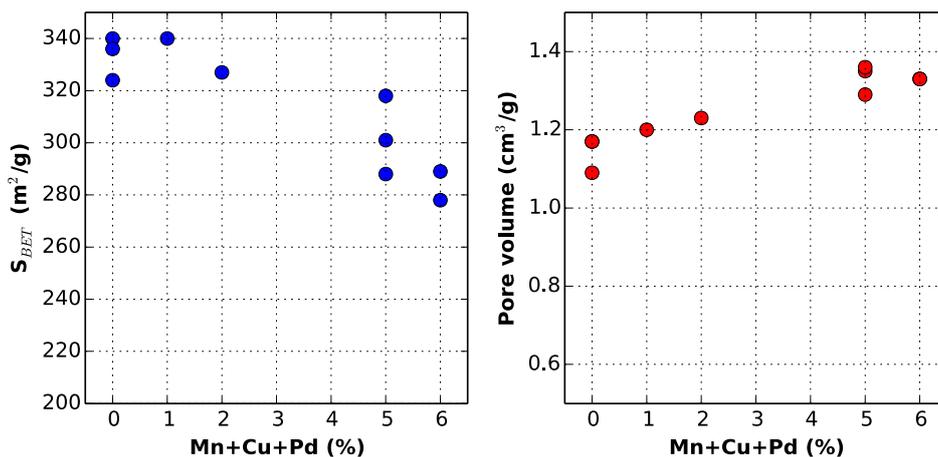


Figure 47 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la Disperal avec du F127 (EO/Al = 1,5).

La Figure 48 montre l'effet du taux d'éléments actifs sur la surface et porosité des xérogels, préparés par la méthode de Yoldas avec du F127. On constate que l'ajout de Mn, Cu ou Pd induit une diminution de la surface spécifique mais ne semble pas avoir d'effet clair sur le volume des pores.

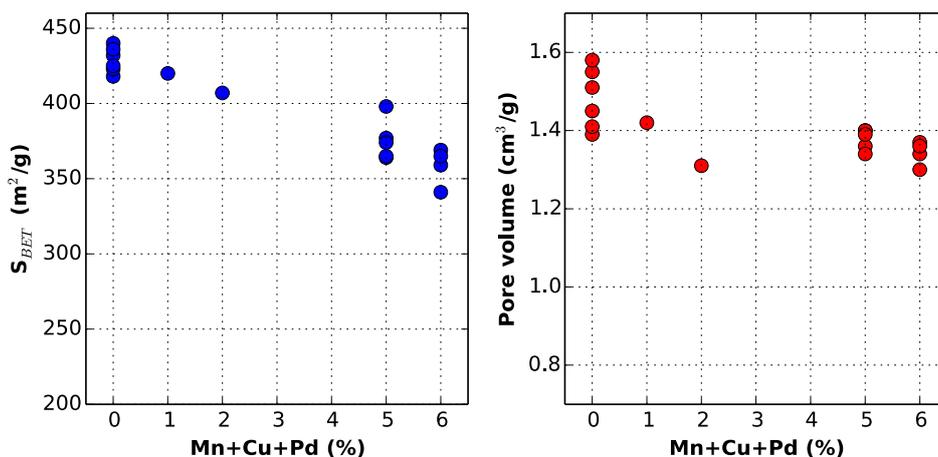


Figure 48 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la méthode Yoldas avec du F127 (EO/Al = 1,5).

La Figure 49 montre l'effet du taux d'éléments actifs sur la surface et porosité des xérogels, préparés à partir de la Disperal avec du P123. Dans ce cas on a étudié une gamme de concentration plus grande (1-10%) pour les ajouts de Cu et de Pd.

Nous constatons que l'ajout de Mn, Cu ou Pd induit une diminution de la surface spécifique. Par contre il y a une augmentation notable du volume poreux, pouvant atteindre plus de 60% pour des teneurs en polymère comprises entre 6 et 8%. Pour des teneurs supérieures le volume poreux diminue légèrement.

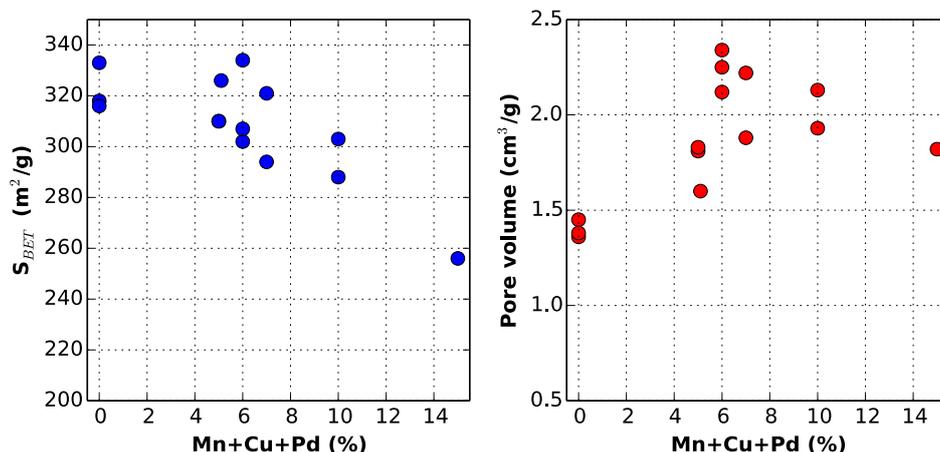


Figure 49 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la Disperal avec du P123 (EO/Al = 1,5).

Dans le cas des xérogels préparés par la méthode Yoldas avec ajout de P123, contrairement aux cas précédents, l'effet des additifs a été étudié indépendamment. En effet, c'est dans ce cas que les propriétés texturales les plus intéressantes ont été obtenues. Le Tableau 13 et la Figure 50 montrent, pour quatre nitrates métalliques (Al, La, Cu, Mn), l'effet de la teneur en nitrates sur la surface et le volume poreux des xérogels de type Yoldas préparés avec du P123. Comme précédemment la quantité de polymère correspond dans tous les cas à un rapport EO/Al de 1,5.

On observe que l'addition de nitrates métalliques ne semble pas avoir d'incidence notable sur S_{BET} , cependant au-delà de 3-4% la surface spécifique tend à diminuer y compris avec le nitrate d'aluminium dont l'ajout ne change pas la densité du xérogel. Par contre l'ajout de nitrates a un effet très marqué sur le volume poreux, en particulier pour les cations trivalents comme Al^{3+} et La^{3+} . Par exemple, le volume poreux d'un xérogel préparé avec 7% de nitrate d'aluminium peut atteindre la valeur record de 2,6 cm³/g. Il faut souligner que la porosité de tels matériaux dépasse 90%, se rapprochant ainsi de celle des aérogels.

Le nitrate de manganèse est l'additif qui a le moins d'impact sur le volume poreux avec un gain de 23% seulement. Pourtant, comme le montrent les dernières lignes du Tableau 13, les propriétés texturales de xérogels contenant 5% de nitrate de manganèse sont fortement améliorées par l'ajout de 1% de nitrate de cuivre ou de palladium. Par exemple, dans le cas du Cu, la surface spécifique augmente de plus de 25% et le volume poreux d'environ 50% dépassant 2,6 cm³/g.

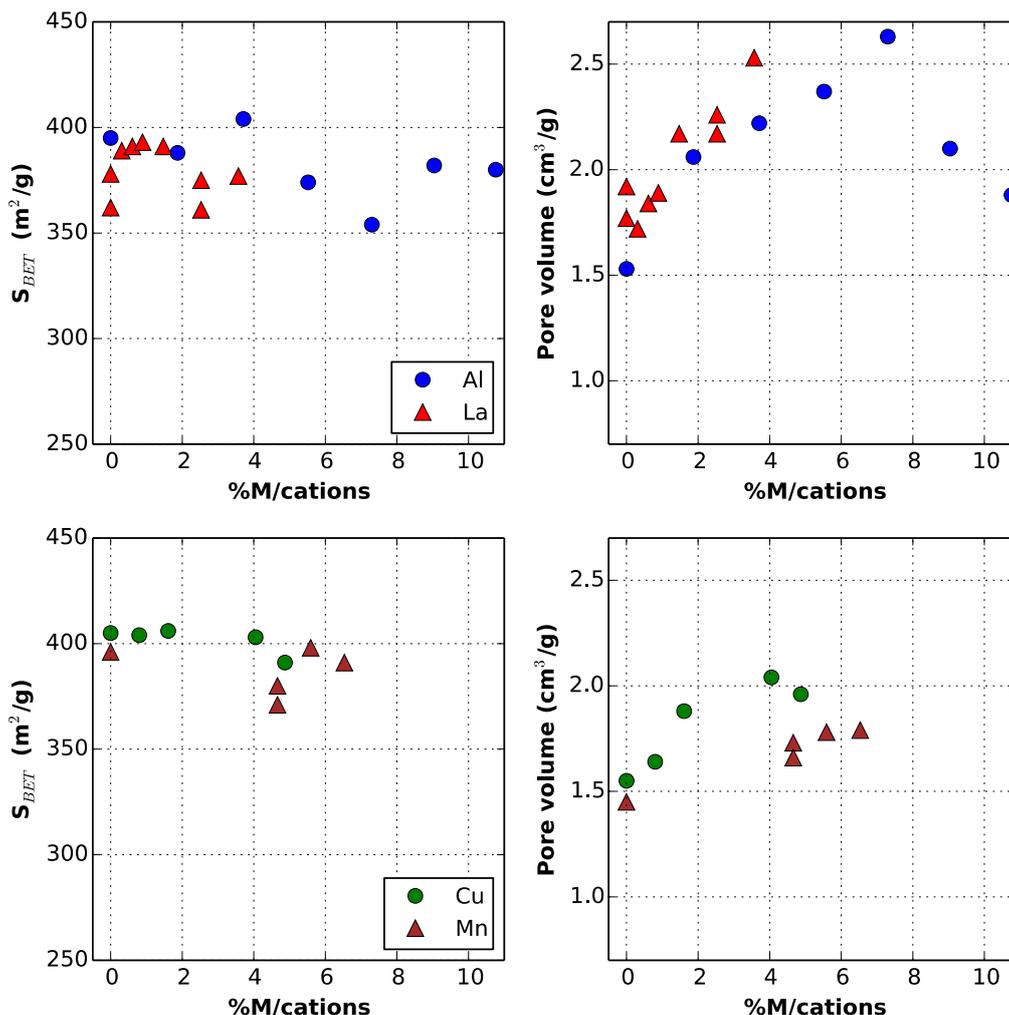


Figure 50 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés par la méthode Yoldas avec du P123 ($EO/Al = 1,5$).

Par ailleurs cette remarquable augmentation se produit pour une concentration en P123 dans le sol de l'ordre de 17%, c'est à dire nettement supérieure à la concentration donnant le volume poreux maximal en l'absence d'additif, qui est de 7 à 9% (cf. Figure 45). Pour la même quantité d'éléments actifs mais avec une concentration en P123 deux fois moins importante (9%), l'incidence sur la texture du xérogel est bien moins marquée.

Finalement, nous avons également doublé la teneur en F127 par rapport à la concentration donnant le volume poreux maximal en l'absence d'additif afin de vérifier si cela permettait d'atteindre des porosités équivalentes à celle produites par le P123. Nous avons constaté que ce n'était pas le cas.

Tableau 13 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) de xérogels d'alumine γ préparés avec addition de P123 et de nitrates métalliques, après calcination pendant 2h à 500°C. (%P123 correspond à sa concentration massique dans le sol).

%P123	Nitrates	%M/ cation	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
17	aucun	0	395	1,53
17	Al	1,9	388	2,06
17	Al	3,7	404	2,22
17	Al	5,5	374	2,37
17	Al	7,3	354	2,63
17	Al	9,0	382	2,10
17	Al	10,8	380	1,88
17	aucun	0	362	1,92
17	aucun	0	378	1,77
17	La	0,3	389	1,72
17	La	0,6	391	1,84
17	La	0,9	393	1,89
17	La	1,5	391	2,17
17	La	2,5	361	2,17
17	La	2,5	375	2,26
17	La	3,6	377	2,53
17	aucun	0	405	1,55
17	Cu	0,8	404	1,64
17	Cu	1,6	406	1,88
17	Cu	4,1	403	2,04
17	Cu	4,9	391	1,96
17	aucun	0	396	1,45
17	Mn	4,7	380	1,73
17	Mn	4,7	371	1,66
17	Mn	5,6	398	1,78
17	Mn	6,5	391	1,79
9	Mn+Cu	5,5	421	1,83
17	Mn+Cu	5,5	470	2,59
17	Mn+Cu	5,5	501	2,62
17	Mn+Pd	5,1	381	2,34

A partir des isothermes d'adsorption-désorption, nous avons calculé les distributions en taille grâce à un logiciel utilisant la méthode NLDFT. A titre d'exemple quelques isothermes ainsi que leurs distributions associées ont été reportées sur la Figure 51. On observe que les isothermes sont toutes de type IV avec une hystérésis de type H1²⁶⁸.

En l'absence de copolymère, la distribution est étroite (avec une largeur à mi-hauteur de 1 nm) et centrée sur une taille de pores de 5 nm. Après l'ajout de P123, la distribution reste monomodale mais elle s'élargit (largeur à mi-hauteur de 4 nm), tout en se décalant vers les tailles de pores plus importantes, son maximum est situé à 13 nm. Il est intéressant de noter

que tous les petits mésopores présents dans le cas d'un échantillon exempt de P123, ont disparu. L'ajout de nitrate de manganèse (5%) ne modifie pas la largeur de la distribution mais la décale vers des tailles de pores plus importantes, son maximum est maintenant centré à 17 nm. L'addition d'une faible quantité de nitrate de cuivre (1%) dans le sol précédent conduit à une modification importante de la texture du xérogel résultant. La distribution s'élargit (*largeur à mi-hauteur devient égale à 10 nm*) à cause de l'apparition d'une nouvelle famille de pores centrée à 23 nm.

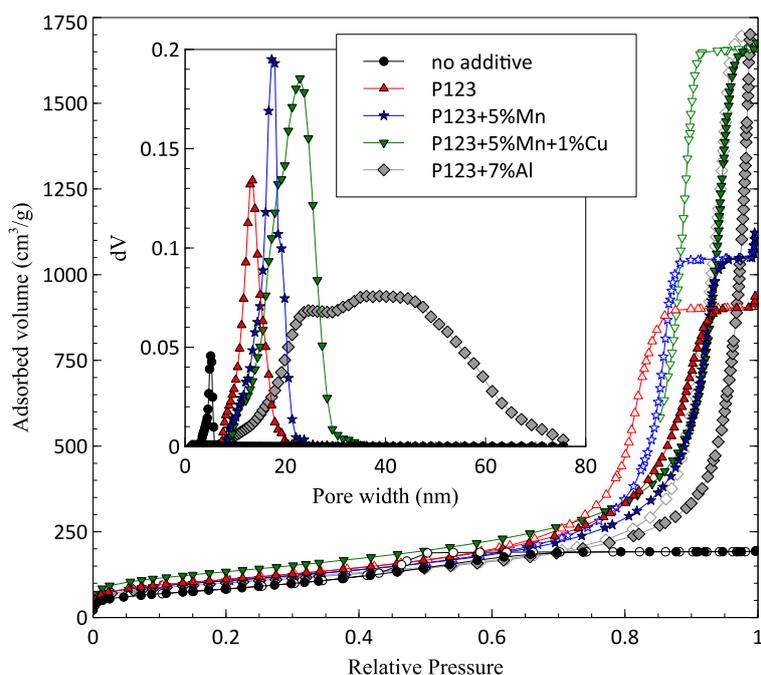


Figure 51 - Influence de l'addition du P123 et de nitrates métalliques sur les isothermes d'adsorption-désorption et la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2 h à 500°C.

L'isotherme et la distribution associée d'un xérogel préparé par ajout de nitrate d'aluminium, correspondant à la quantité optimale de 7%, ont également été représentées sur le même graphique à titre de comparaison. Dans ce cas la distribution est bimodale avec deux pics larges centrés à 25 et 40 nm. La Figure 52 montre que l'addition de nitrate d'aluminium conduit toujours à une distribution bimodale et très large même pour une faible quantité d'additif. La Figure 53 montre qu'il en est de même avec l'addition d'un autre cation trivalent, le nitrate de lanthane.

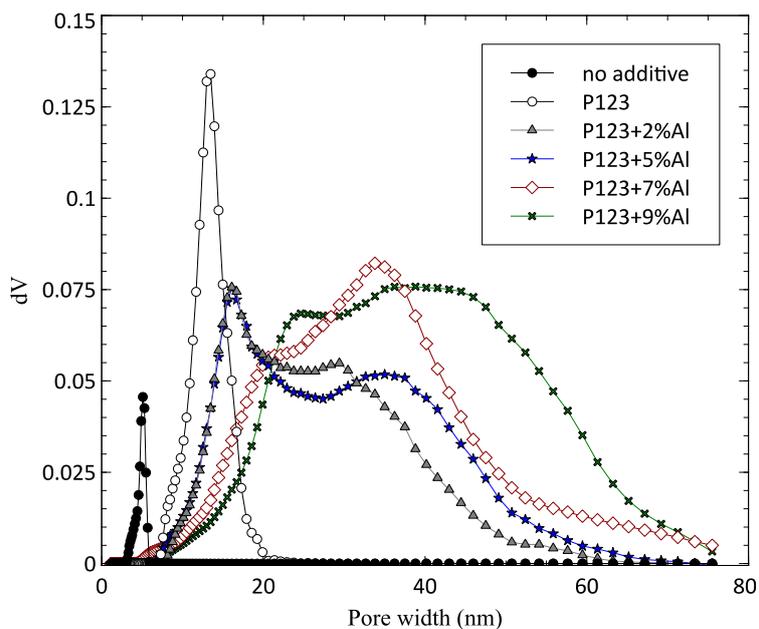


Figure 52 - Influence de la teneur en nitrate aluminium sur la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2h à 500°C.

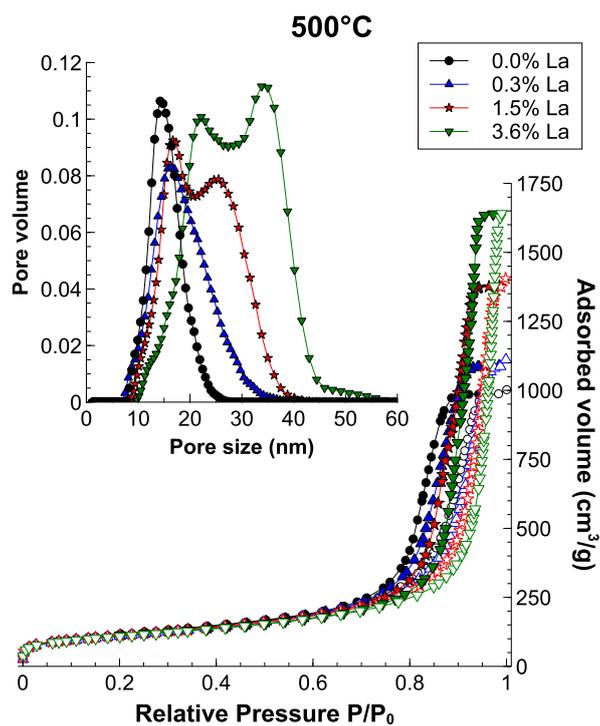


Figure 53 - Influence de la teneur en nitrate de lanthane sur la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2h à 500°C.

I.6.3.5. Microscopie électronique à balayage

La Figure 54 montre un cliché de microscopie électronique à balayage réalisé sur un xérogel préparé à partir d'un sol contenant du P123, des nitrates de manganèse (5) et de cuivre (1%) après une calcination à 500°C pendant 2 h. La très grande porosité, identifiée via les analyses d'adsorption d'azote, est ici confirmée en comparaison à un xérogel exempt d'additifs. Nous pouvons également remarquer que la morphologie fibrillaire des particules de boehmite a été conservée après calcination ce qui explique la forte porosité de ces xérogels.

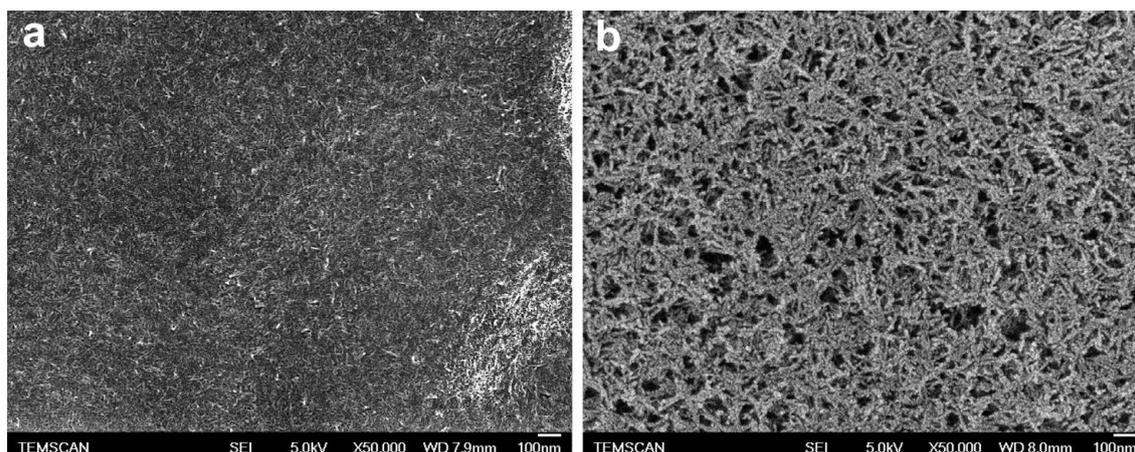


Figure 54 - Clichés de microscopie électronique à balayage de différents xérogels préparés sans additifs (a) et contenant du P123, 5% de nitrate de manganèse et 1% de nitrate de cuivre (b).

I.7. Discussion sur l'origine des propriétés texturales exceptionnelles de ces alumines

Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer le caractère hautement poreux des tensioactifs non ioniques de type PEO (*polyethylene oxide*) introduits dans un sol de boehmite. Zhu et al.¹⁷⁸, travaillant dans des conditions de synthèse hydrothermales (100°C) suggèrent un mécanisme de type SIFF (*Surfactant-induced fiber formation*) pour lequel les particules colloïdales de boehmite interagissent avec le tensioactif via des liaisons hydrogènes. Cette interaction dirigerait alors la croissance cristalline de la boehmite vers une morphologie fibrillaire. Pendant le traitement thermique, le tensioactif est éliminé, laissant place à un réseau hautement poreux et la boehmite se transforme en alumine γ , tout en conservant sa morphologie fibrillaire. Liu¹⁷⁹ et Zhang¹⁸⁰ proposent un mécanisme alternatif dans lequel le tensioactif agirait comme un échafaudage dirigeant l'empilement des nanoparticules de boehmite pour former un matériau mésoporeux. Jaroniec et al.¹⁸¹ envisage plutôt la croissance d'une superstructure tridimensionnelle boehmite-tensioactif par agglomération de nanoparticules sphériques de boehmite.

A notre connaissance aucune étude n'a été publiée sur l'interaction entre des copolymères de type PEO-PPO-PEO (comme le P123 et F127) et des nanoparticules de boehmite. Seule une publication étudie l'interaction entre la boehmite et un polyol (le xylitol). Elle montre que le

polyol interagirait préférentiellement avec les faces latérales plutôt qu'avec les faces basales (010)²⁶⁹.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons supposer que, lorsque le polymère est introduit dans un sol de boehmite, il interagit probablement via des liaisons hydrogène avec la surface des cristallites. Probablement, le copolymère va adopter une configuration dans laquelle les groupes hydrophiles PEO vont se fixer à la surface alors que les groupes hydrophobes PPO vont s'en éloigner au maximum. Cette interaction peut être mise en évidence grâce à la DRX :

- Comme nous l'avons vu dans le § 1.6.2.2, pour des teneurs en F127 dans le xérogel inférieures à celle de la boehmite, l'interaction entre les nanoparticules de boehmite et les fragments de PEO est assez forte pour empêcher la cristallisation du copolymère.
- Un sol de boehmite lentement séché à l'air donne un film transparent dont le diagramme de diffraction des RX ne contient que la raie (020). Ceci montre que les cristallites en forme de plaquettes de la boehmite s'orientent préférentiellement lors du séchage avec les faces (020) parallèles au plan du film²⁷⁰. Par contre, le diffractogramme d'un xérogel de boehmite contenant du copolymère (*Figure 41*) présente toutes les réflexions caractéristiques de la boehmite¹⁸⁰. Le polymère adsorbé à la surface des nanoparticules les empêche d'adopter leur orientation préférentielle.

Si l'on s'intéresse à présent au point isoélectrique de la boehmite, nous trouvons généralement dans la littérature une valeur voisine de 9²⁷¹⁻²⁷³. Dans notre cas, le pH de nos sols varie entre 4,5 et 5,0, la charge de surface de nos particules est donc élevée, induisant une forte répulsion électrostatique. Ceci est d'ailleurs en accord avec le potentiel zêta élevé des sols (60-70 mV, cf. § 1.6.1.2). Dans ces conditions, les particules vont s'agréger sous forme d'objets linéaires (*fibres*) de façon à minimiser les répulsions électrostatiques. Ce type d'objet est clairement visible sur les images de microscopie électronique à balayage des xérogels de boehmite (*Figure 54*). Ceci est également en accord avec le fait que l'addition de copolymère fait disparaître tous les petits mésopores qui forment l'essentiel de la porosité des xérogels préparés en l'absence de polymère (*Figure 51*). En fait, ces petits mésopores correspondent aux espaces inter-particulaires résultants de l'empilement des cristallites car leur taille est du même ordre de grandeur que la taille des cristallites. La disparition de ces pores est due au fait que les cristallites de boehmite s'agrègent pour former des objets plus gros et la porosité résulte alors des espaces créés par l'agencement de ces nouveaux objets.

Ainsi l'amélioration des propriétés texturales de nos alumines γ peut être expliquée par l'adsorption du copolymère sur ces objets linéaires, empêchant le réarrangement compact des nanoparticules de boehmite durant leur séchage. En outre, nous pensons que la formation de micelles doit aussi contribuer, au moins partiellement, à l'expansion importante du réseau poreux car, des travaux précédents¹⁸² avaient montrés qu'il était possible de faire gonfler le cœur des micelles (*partie hydrophobe*) par incorporation d'hydrocarbures saturés, conduisant à un accroissement supplémentaire du volume poreux. Suite à l'addition des nitrates métalliques les sols de boehmite gélifient rapidement. En utilisant une interprétation analogue à celle avancée par Fukasawa et Tsujii²⁵⁵, nous pouvons supposer que la diminution des répulsions électrostatiques, engendrée par l'ajout d'électrolytes, conduit à la fois à la formation d'objets linéaires pour des concentrations en boehmite plus faibles et à la formation

d'un réseau tridimensionnel par création de ponts entre ces objets. Cet arrangement est réversible puisque le gel retourne à l'état de sol sous contrainte de cisaillement (*paragraphe 1.6.1.3*) mais l'adsorption du polymère peut suffire à éviter l'effondrement total de ce réseau tridimensionnel durant l'étape de séchage. Il semble probable que la structure de ce réseau va dépendre de la nature du cation métallique, ce qui pourrait expliquer les différences importantes observées en fonction du type de nitrate employé.

D'autre part, l'accroissement important du volume poreux pourrait également être expliqué par l'augmentation de la taille des micelles. En effet, il a été montré que la concentration micellaire critique (CMC), de copolymères blocs PEO-PPO était fortement abaissée suite à l'addition d'un électrolyte²⁷⁴. Ceci est accompagné d'un accroissement du rayon du cœur de la micelle et du degré d'agrégation. Ce phénomène a été expliqué à la fois par l'hydrophobicité accrue des fragments PPO et par la déshydratation des fragments PEO rendant également la molécule de copolymère plus hydrophobe.

Finalement, il est aussi possible que l'addition des nitrates métalliques conduise ces micelles hydrophobes à s'organiser pour former des phases cubiques ou hexagonales²⁷⁵. Cela pourrait ainsi expliquer pourquoi la concentration en P123 conduisant au maximum de porosité en présence de nitrates est approximativement le double de celle observée en leur absence.

I.8. Conclusions sur les propriétés texturales des alumines

Nous avons montré que l'addition de copolymères blocs tels que le Pluronic F127 ou P123 dans un sol aqueux de boehmite était une méthode très aisée pour obtenir, après séchage et calcination une alumine γ à grande porosité et surface spécifique. L'effet de la concentration en copolymère sur la surface et la porosité est similaire pour les deux polymères ce qui semble indiquer que la quantité de copolymère est plus importante que sa structure (*configuration en solution*).

L'addition de nitrates métalliques a un effet considérable sur le volume poreux quand le polymère employé est le P123, surtout dans le cas de cations trivalents comme Al^{3+} ou La^{3+} . Par exemple, les xérogels préparés avec du nitrate d'aluminium ont des volumes poreux pouvant dépasser la valeur record de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Le nitrate de manganèse est celui qui produit l'expansion la plus faible du volume poreux; pourtant quand une faible quantité supplémentaire de nitrate de cuivre (1%) est ajoutée on observe un accroissement spectaculaire du volume poreux ($2,6 \text{ g/cm}^3$) et de la surface spécifique BET ($500 \text{ m}^2/\text{g}$).

La distribution en taille des pores des xérogels préparés avec l'ajout de cations trivalents est très différente de celle des xérogels préparés avec l'ajout de cations divalents. Les cations trivalents donnent des distributions bimodales beaucoup plus larges contenant une proportion significative de macropores, en particulier dans le cas d' Al^{3+} .

Si on compare les propriétés texturales des alumines préparées par la méthode Yoldas avec celles obtenues à partir de la Disperal, on constate que celle-ci conduit à des surfaces spécifiques plus faibles et des porosités légèrement inférieures. Ceci est probablement dû au fait que les particules de Disperal sont moins bien dispersées et ne pourront pas être aussi bien structurées par le polymère que des particules élémentaires.

Ces travaux nous ont donc permis de synthétiser des alumines γ à porosité hiérarchisée. Le couplage de l'ajout de copolymère F127 ou P123 et de nitrates métalliques a conduit à l'obtention de matériaux aux propriétés texturales modulables dans un large domaine. En effet la gamme de porosité accessible s'étend de 0,3 à 2,6 cm³/g pour le volume poreux, de 5 à 40 nm pour la taille des pores avec des surfaces spécifiques comprises entre 300 à 500 m²/g. Ceci fait de nos matériaux, d'excellents supports potentiels pour la catalyse hétérogène à basse température.

II. Etude de la stabilité des alumines de transition à hautes températures

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'ajout de nitrate de lanthane et de P123 dans un sol de boehmite permettait d'obtenir des matériaux ayant une porosité remarquable. Or le lanthane est largement employé pour stabiliser l'alumine¹⁸⁸⁻¹⁹⁴ pour les applications à haute température car il inhibe le frittage et la transformation en alumine α (*corindon*). Bien que l'objectif de notre travail soit la mise au point de catalyseurs actifs à basse température nous avons voulu savoir quelle était la stabilité thermique des xérogels préparés avec ajout de nitrate de lanthane et de P123.

II.1. Surface spécifique (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore})

L'influence de l'ajout de lanthane sur la surface spécifique et le volume poreux des xérogels calcinés à température croissante (500°C 2h, 1000°C 6h et 1200°C 4h) est montrée dans le Tableau 14. On observe que, suite à la calcination à 1000°C pendant 6h, la surface spécifique de l'alumine préparée sans additif chute de plus de 70%. L'addition de P123 produit une légère stabilisation mais la surface diminue encore de 60%. Pour de faibles teneurs en La (< 1%) la perte de surface spécifique reste proche de 60% ; pour des teneurs plus élevées la surface ne décroît que de 50%. Par conséquent, l'effet stabilisant du lanthane pour une calcination à 1000°C semble peu marqué. La perte de volume poreux due à la calcination à 1000°C est de 40% environ pour les alumines préparées sans additifs. Après l'addition de P123 elle n'est plus que de 30%. Il est à priori surprenant que, pour les xérogels contenant 0,3% de lanthane, la diminution du volume poreux soit supérieure (> 40%) à celle des matériaux sans addition de La. Cependant quand le taux de La augmente la perte de volume poreux se stabilise vers 30%, la meilleure stabilisation étant obtenue pour 2,5% de lanthane.

La calcination à 1200°C pendant 4 h induit une chute énorme à la fois de la surface spécifique et du volume poreux des xérogels préparés sans additifs qui chutent respectivement à 5 m²/g et 0,02 cm³/g. L'addition de P123 produit déjà une stabilisation significative puisque la surface est de 30 m²/g et le volume de 0,3 cm³/g. Néanmoins l'effet stabilisant de la combinaison P123+La devient clairement visible produisant une surface de 70 m²/g et un volume de pore dépassant 0,6 cm³/g pour les xérogels contenant 1,5% de La. Comme il avait déjà été montré par Pijolat et al.²⁷⁶ l'effet stabilisant maximal est observé pour une teneur en La proche de 1%.

Tableau 14 - Surface et porosité de différents xérogels préparés avec ajout de P123 et de nitrate de lanthane après calcination à 500, 1000 et 1200°C. La teneur en copolymère est exprimée par sa concentration massique dans le sol. La teneur en lanthane est exprimé par le rapport atomique La/(La+Al). S_{BET} est la surface spécifique BET; V_{sat} est le volume adsorbé à $P/P_0 = 0,995$ et V_{pore} est le volume poreux calculé à partir de $V_{pore} = 0,00155 * V_{sat}$. La surface occupée par le lanthane (*dernière colonne*) est calculé à partir de S_{BET} .

La/(La+Al) (%)	%P123	Température de calcination (°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	Surface occupée par La (La/nm ²)
0	0	500	306	0,33	0
0	17	500	405	1,55	0
0,3	17	500	389	1,72	0,1
0,6	17	500	391	1,84	0,2
0,9	17	500	393	1,89	0,3
1,5	17	500	391	2,17	0,4
2,5	17	500	375	2,26	0,8
3,6	17	500	377	2,53	1,0
0	0	1000	82	0,20	0
0	17	1000	174	1,10	0
0,3	17	1000	174	1,09	0,2
0,9	17	1000	174	1,06	0,6
1,5	17	1000	188	1,30	0,9
2,5	17	1000	191	1,64	1,7
3,6	17	1000	176	1,67	2,3
0	0	1200	5	0,02	0
0,9	0	1200	23	0,12	4,5
1,8	0	1200	28	0,13	6,2
2,5	0	1200	23	0,13	12,3
0	17	1200	32	0,27	0
0,3	17	1200	51	0,45	0,7
0,9	17	1200	60	0,53	1,8
1,5	17	1200	71	0,64	2,5
2,5	17	1200	61	0,61	4,9
3,6	17	1200	49	0,46	8,3

Les isothermes d'adsorption-désorption et les distributions poreuses associées, pour les xérogels calcinés à 500, 1000 et 1200°C, sont reproduites Figure 55. Tous les échantillons ont été préparés avec addition de P123. L'accroissement de la température induit une contraction du volume poreux ainsi qu'un élargissement et une augmentation de la taille des pores.

L'effet stabilisant du La est clairement visible dès 0,3% pour les xérogels calcinés à 1200°C. Par contre, en dépit du volume poreux considérable des xérogels contenant 3,6% de La après calcination à 500°C, leur stabilité thermique est inférieure à celle des matériaux ne contenant que 1,5% de La.

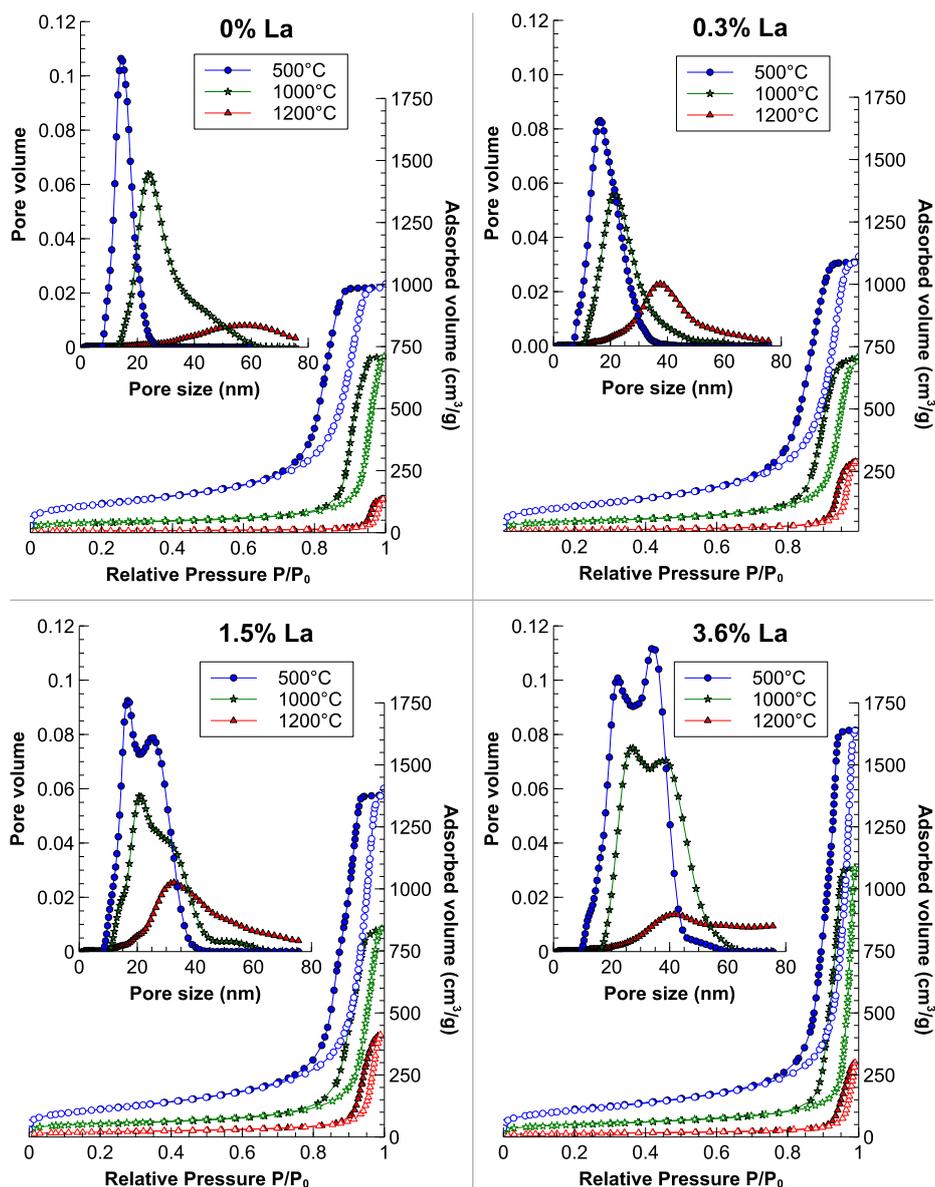


Figure 55 - Isothermes d'adsorption-désorption et distributions poreuses associées pour les xérogels de boehmite préparés avec le même taux de P123 et calcinés à 500, 1000 et 1200°C.

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Quelle que soit la teneur en La, les diagrammes de diffraction des xérogels calcinés à 500°C ne contiennent que les raies de l'alumine γ . Les diagrammes des xérogels calcinés à 1000°C et 1200°C sont reproduits respectivement Figure 56 et Figure 57.

Les principales phases cristallines détectées dans les diagrammes des xérogels calcinés à 1000°C et préparés sans additifs (Figure 56-a) sont l'alumine δ (PDF No. 00-056-1186) et l'alumine θ (PDF No. 00-035-0121). Une faible quantité d'alumine α (PDF No. 01-070-5679) est également présente. Après calcination à 1200°C seule l'alumine α subsiste (Figure 57-a, à gauche).

L'addition de 1,5% de lanthane inhibe la formation de l'alumine α pour les xérogels calcinés à 1000°C et diminue la proportion d'alumine θ (Figure 56-c, diagramme de gauche). Cependant il se forme encore une proportion importante d'alumine α après calcination à 1200°C (Figure 57-b, à gauche). En outre il se forme également une faible quantité de la phase hexagonale $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (PDF No. 00-033-0699). La plupart des travaux publiés dans la littérature ne font pas mention de cette phase hexa-aluminate de lanthane mais indiquent la formation des oxydes LaAlO_3 et La_2O_3 . En fait il a été montré que la croissance de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ est très lente, même à des températures dépassant 1400°C²⁷⁷. Cependant, MacKenzie et al.²⁷⁸ ont montré que $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ peut être préparé par calcination à 1200°C d'un gel produit par hydrolyse d'aluminium sec-butoxyde en présence d'acétate de lanthane.

L'augmentation de la teneur en lanthane à 2,5% non seulement n'améliore pas la stabilité thermique mais, au contraire, accroît la quantité d'alumine α formée après calcination à 1200°C (Figure 57-c, à gauche).

Quand on prépare les xérogels avec du P123, mais sans addition de La, l'alumine γ est transformée en un mélange d'alumines δ et θ après calcination à 1000°C mais aucun pic correspondant à l'alumine α n'apparaît (Figure 56-a, à droite). Néanmoins, après calcination à 1200°C, pratiquement toute l'alumine de transition a été convertie en alumine α (Figure 57-a, à droite). Ainsi l'effet stabilisant induit par l'ajout du P123 à 1000°C n'est plus efficace à 1200°C.

L'ajout de 0,3% de La au xérogel préparé avec le P123 ne semble pas avoir d'influence notable sur les phases cristallines formées après calcination à 1000°C. Cependant, après calcination à 1200°C, cet échantillon contient moins d'alumine α que celui ne contenant pas de La. Quand la teneur en La est de 0,9%, la stabilité thermique est accrue mais, après calcination à 1200°C, les xérogels contiennent encore une quantité notable d'alumine α . Ce n'est qu'à partir de 1,5% que la stabilisation par le lanthane est clairement visible. En effet, ces xérogels conservent la structure de l'alumine γ après calcination à 1000°C (Figure 56-c, à droite). La calcination à 1200°C induit la transformation en un mélange d'alumine δ et θ mais aucune raie de l'alumine α n'est détectable (Figure 57-b, à droite). Quand on augmente le taux de La on observe la formation d'oxydes mixtes La-Al pour les échantillons calcinés à 1200°C. Ainsi les raies de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ sont visibles sur le diagramme du xérogel contenant 2,5% de La (Figure 57-c, à droite) et celles de l'oxyde LaAlO_3 (PDF No. 01-073-3684) apparaissent pour le xérogel contenant 3,6% de La (Figure 57-d, à droite).

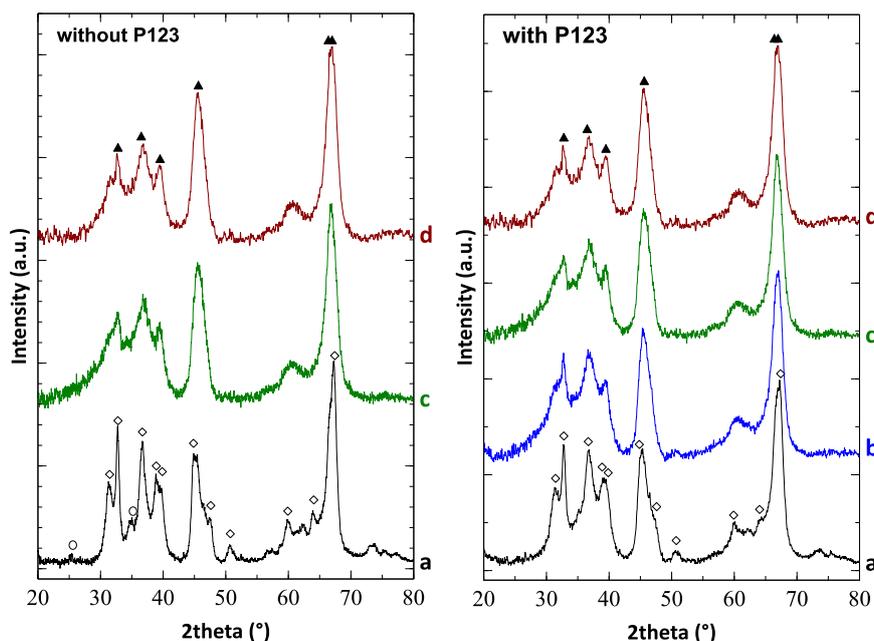


Figure 56 - Diffractogrammes de RX des xérogels calcinés à 1000°C. Ces matériaux ont été préparés sans copolymère P123 (*graphique de gauche*) et avec P123 (*graphique de droite*) et avec différents taux de lanthane : 0% (a), 0,9% (b), 1,5% (c) et 2,5% (d). Les symboles (\diamond) correspondent aux pics de diffraction caractéristiques de l'alumine θ et (\blacktriangle) à ceux de l'alumine δ .

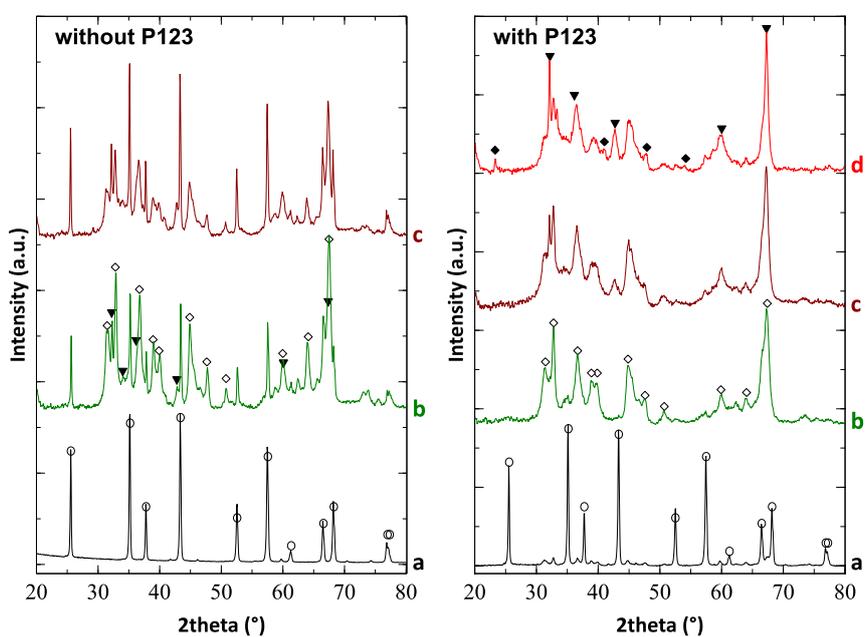


Figure 57 - Diffractogrammes de RX des différents xérogels calcinés à 1200°C. Ces matériaux ont été préparés sans copolymère P123 (*graphique de gauche*) et avec P123 (*graphique de droite*) et avec différents taux de lanthane : 0% (a), 1,5% (b), 2,5% (c) et 3,6% (d). Les symboles (O) correspondent aux pics de diffraction caractéristiques de l'alumine α , (\diamond) à ceux de l'alumine θ , (\blacktriangledown) à ceux de la phase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ et (\blacklozenge) à ceux de la phase LaAlO_3 .

II.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La Figure 58-a montre une image d'un xérogel préparé avec du P123 et 1,5% de La après calcination à 500°C. Bien qu'il s'agisse d'alumine cette image ressemble beaucoup à celle d'un xérogel de boehmite. Ceci montre que, grâce à la présence des additifs, l'auto-organisation des particules primaires pour former des objets monodimensionnels est maintenue après la transformation en alumine γ induite par la calcination. Quand un xérogel ne contenant pas de La est calciné à 1200°C (Figure 58-b) tous les objets précédents fusionnent pour former de minces plaques connectées par de larges cols. La comparaison avec un xérogel contenant 1,5% de La (Figure 58-c) montre l'effet inhibiteur du lanthane sur le processus de frittage. La dernière image (Figure 58-d) illustre clairement l'intérêt de l'ajout du P123, cet échantillon a conservé une structure très poreuse, on ne distingue aucune grosse particule similaire à celles présentes sur la Figure 58-c.

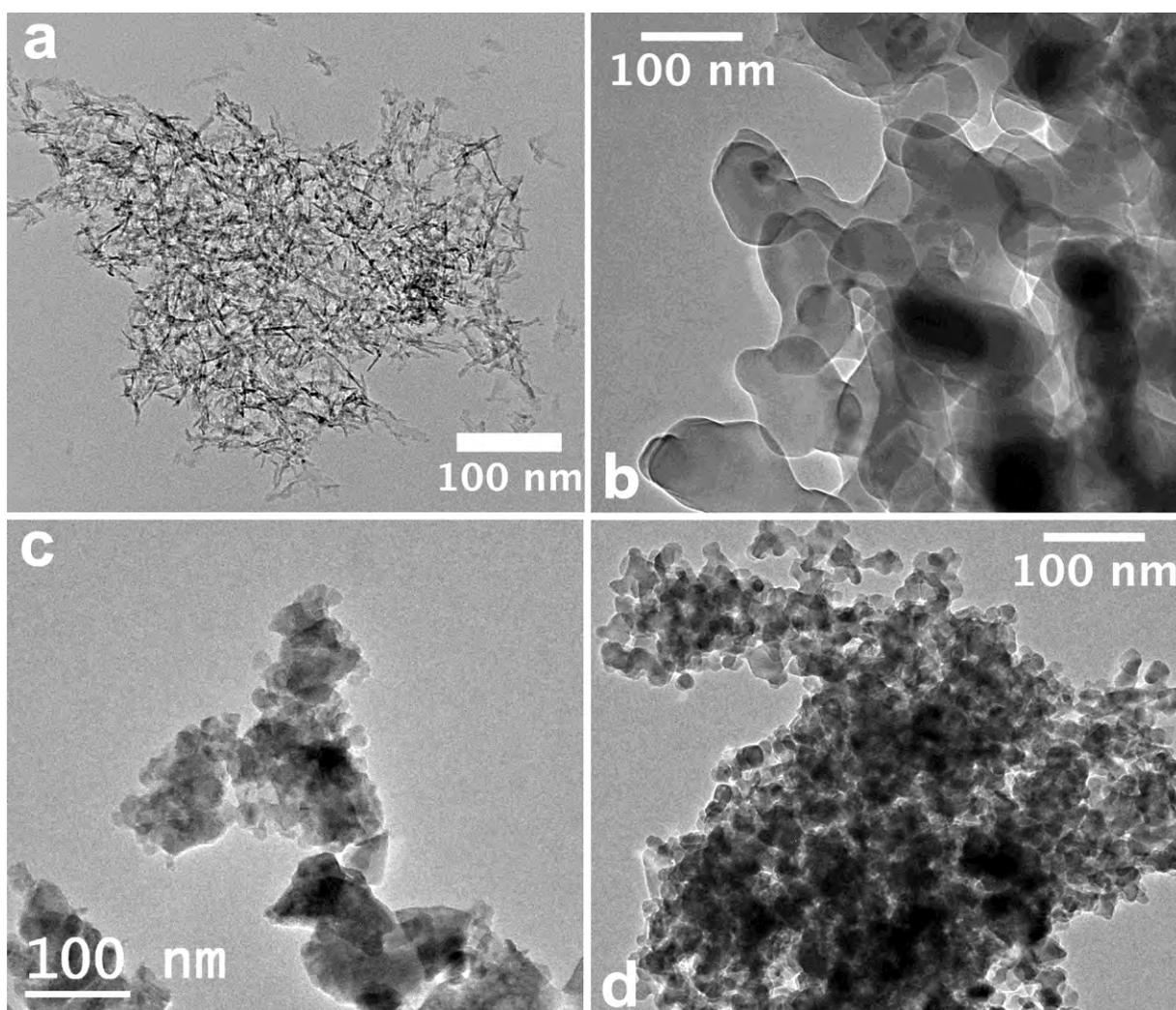


Figure 58 - Images de microscopie électronique à transmission réalisées sur les xérogels préparés avec : (a) P123 + 1,5% La après calcination à 500°C, (b) P123 seul après calcination à 1200°C, (c) 1,5% La après calcination à 1200°C, (d) P123 + 1,5% La après calcination à 1200°C.

II.4. Discussion sur les causes de la stabilité thermique

Schaper et al. expliquent le frittage par la formation, via une diffusion de surface, de cols aux points de contact entre les cristallites et, par conséquent, l'effet stabilisant du La par la diminution de la vitesse de diffusion suite à la formation en surface de phases type aluminate de lanthane^{185,186}. Bettman et al.¹⁸⁹ supposent que, jusqu'à une concentration limite de $8,5 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$, le lanthane forme une couche bidimensionnelle indétectable par DRX. Pour des concentrations en La supérieures, l'excès de La formerait les oxydes La_2O_3 à 650°C et LaAlO_3 à 800°C détectables par DRX. Ces auteurs proposent que l'effet stabilisant du La soit dû à la diminution de l'énergie de surface de l'alumine de transition grâce à la formation de cette monocouche.

Etant donné que le frittage des alumines de transition advient sur des défauts de surface, correspondants aux sites les plus réactifs, c'est à dire les arêtes et les sommets des cristallites où les atomes d'aluminium ne sont pas totalement coordonnés (*sites de Lewis fortement acides*), Oudet et al.¹⁸⁸ puis ensuite Beguin et al.¹⁹¹ ont proposé que la stabilisation thermique soit due à l'ancrage du précurseur de La sur ces sites réactifs, bloquant les ions aluminium dans des structures thermiquement stables et inhibant ainsi le processus de frittage. Cette interprétation a été confirmée par une étude conduite par Yamamoto et al.¹⁹⁶ qui ont montré que l'addition de lanthane diminuait la force des sites acides l'alumine γ . Ces auteurs ont également démontré qu'en dessous de 1000°C , quand la concentration en lanthane était faible, les espèces de surface La-Al isolées sont stables contrairement aux échantillons contenant un excès de lanthane pour lesquels ils ont observé la formation de la phase pérovskite LaAlO_3 . En outre, ces auteurs concluent que la formation de cette phase LaAlO_3 n'améliore pas la stabilité thermique de l'alumine. Cette observation avait déjà été faite précédemment par Beguin et al.¹⁹¹ concernant la formation de la phase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Cette interprétation explique donc pourquoi il existe une concentration optimale en lanthane, qui correspond à la situation pour laquelle tous les sites de nucléation de l'alumine sont bloqués. Au-delà de cette concentration, l'excès de lanthane conduira à la formation de composés de type LaAlO_x (*impliquant des liaisons La-O-La*), précurseurs des oxydes mixtes La-Al. Etant donné que la densité d'atomes d'aluminium à la surface de l'alumine γ est d'environ 5 atomes/ nm^2 ¹⁷⁰, la formation d'une monocouche La-Al- O_x nécessite environ 5 atomes de lanthane par nm^2 . Il est intéressant de noter que cette valeur de 5 atomes/ nm^2 correspond environ à $8 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$, ce qui est très proche de la valeur trouvée par Bettman et al. ($8,5 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$) pour la saturation de leur monocouche¹⁸⁹.

Dans notre cas, le taux de recouvrement par le lanthane, calculé à partir de la surface spécifique et dans l'hypothèse d'une distribution uniforme du lanthane à la surface, est reporté dans la dernière colonne du Tableau 14. Pour les échantillons calcinés à 1000°C , le taux de recouvrement maximal est de 2,6 atomes de lanthane / nm^2 ce qui est environ un quart de la valeur nécessaire pour la formation d'une monocouche. En effet, quelle que soit la concentration en lanthane, nous n'observons pas la formation de phases oxydes mixtes Al-La pour ces échantillons même dans le cas où ils sont préparés sans ajout de P123. Quand ces échantillons sont calcinés à 1200°C , la formation de la phase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ est détectée quand le taux de couverture du lanthane est supérieur à 4,5 atomes de lanthane / nm^2 , dans le cas de xérogels préparés sans P123, et 2,5 atomes de lanthane / nm^2 pour un matériau contenant du P123. Il est intéressant de noter que la formation de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ est toujours associée à une

diminution de la surface spécifique et du volume poreux de l'alumine. Ceci suggère qu'au-delà d'une certaine température, les atomes de lanthane, bloquant les sites acides actifs peuvent migrer pour former un oxyde mixte plus stable, laissant ainsi les sites actifs sans protection et donc disponibles pour initier le processus de frittage. Par conséquent l'augmentation de la teneur en lanthane au-delà de la valeur nécessaire pour bloquer tous les sites actifs de surface va créer des espèces moins stables, impliquant des liaisons La-O-La, qui vont servir de sites de nucléation pour former des oxydes mixtes.

Bien sûr, l'addition d'une grande quantité de lanthane pourrait permettre de recouvrir entièrement l'alumine avec une couche continue d'oxyde de lanthane, procurant une stabilisation thermique efficace mais au prix d'une diminution significative de la surface spécifique (la surface spécifique des oxydes mixtes est faible) d'une part et d'une perte des propriétés de surface de l'alumine d'autre part.

II.5. Conclusion sur la stabilité thermique

Nous avons montré que l'addition de P123 et de nitrate de lanthane permet d'obtenir des matériaux ayant une stabilité thermique bien meilleure que celle de l'alumine contenant du La mais sans copolymère. En effet, pour la teneur optimale en La, la surface spécifique encore de 70 m²/g et le volume poreux de 0,6 cm³/g après une calcination à 1200°C pendant 4 heures. Nous pensons que cette stabilité résulte de la synergie entre deux effets :

- L'inhibition du processus de frittage grâce à la formation d'espèces thermiquement stables par réaction des sites actifs (*sites de Lewis fortement acides*) avec les atomes de La.
- L'adsorption du copolymère sur les particules de boehmite pour former des objets monodimensionnels ce qui empêche la formation d'un empilement compact pendant le séchage et diminue le nombre de points de contact entre les cristallites.

Cette étude montre que la formation d'oxydes mixtes La-Al ($LaAl_{11}O_{18}$ et $LaAlO_3$) est toujours associée à une décroissance de la surface spécifique et du volume poreux. Ceci indique que, au-delà d'une certaine température, les atomes de lanthane bloquant les sites actifs peuvent migrer pour former des oxydes mixtes plus stables à haute température. Par conséquent les sites libérés peuvent participer au frittage. Ceci à deux conséquences :

- Quelle que soit l'alumine de transition initiale, la stabilisation effective de sa texture par le lanthane dépend uniquement de la stabilité des espèces La-Al bloquant les sites actifs. Cette stabilisation ne semble pas pouvoir être efficace au-delà de 1200°C.
- La quantité de lanthane optimale, requise pour obtenir la meilleure stabilisation thermique dépend de la surface spécifique de l'alumine initiale.

CHAPITRE III

*Elaboration de catalyseurs
hétérogènes à base d'oxydes mixtes
de métaux de transition*

CHAPITRE III – ELABORATION DE CATALYSEURS HETEROGENES A BASE D'OXYDES MIXTES DE METAUX DE TRANSITION

Comme nous l'avons indiqué précédemment dans le chapitre bibliographique la grande majorité des catalyseurs d'oxydation commerciaux utilisent des métaux nobles. Ceci résulte essentiellement du fait qu'ils sont plus actifs et plus stables à haute température et en présence de soufre et de vapeur d'eau que les catalyseurs à base d'oxydes. Cependant, pour la catalyse à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$), certains oxydes peuvent avoir une activité équivalente à celle des métaux précieux²³⁹. Par ailleurs une généralisation des systèmes catalytiques pour le traitement de l'air impliquerait un fort accroissement de la demande et par conséquent du prix déjà prohibitif des métaux nobles.

Compte tenu de ces considérations, nous avons choisi de développer une stratégie qui consiste à synthétiser des oxydes métastables possédant une grande surface spécifique et des cristallites de petites tailles. Ce type d'oxydes, stables qu'à basses températures ($< 300^{\circ}\text{C}$), a été peu étudié en catalyse d'oxydation, la plupart des travaux concernant la préparation de ces matériaux à des températures supérieures à 500°C .

Nous avons débuté en employant le manganèse comme élément de base. En effet il possède différents degrés d'oxydation (2, 3, 4, 6 et 7) dont trois stables (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}) lui conférant a priori une bonne réactivité pour les réactions d'oxydo-réduction. En outre les manganites sont en effet connues pour leur très grande activité pour l'oxydation totale du CO ²⁷⁹. En partant de l'haussmanite Mn_3O_4 , nous avons effectué des substitutions du manganèse par le cuivre, le zinc et le cobalt. Etant donné l'activité catalytique exceptionnelle des manganites riches en cobalt nous avons également exploré diverses compositions dérivant de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 par substitution partielle du cobalt par le cuivre et/ou le zinc.

Le mécanisme le plus souvent reporté pour les catalyseurs oxydes est un mécanisme de type redox (*Mars-van Krevelen*) pour lequel les étapes clés sont : l'oxydation du COV par l'oxygène de surface de l'oxyde suivie de la ré-oxydation de l'oxyde par l'oxygène contenu dans le flux gazeux. Ceci explique pourquoi une bonne corrélation est observée entre la mobilité de l'oxygène du réseau et l'activité catalytique. Cette mobilité sera accrue par la présence de défauts cristallins, nous pouvons donc nous attendre à ce que des oxydes à valences mixtes étant à la fois nanocristallisés et possédant une grande surface spécifique soient de bons catalyseurs pour l'oxydation des COVs à basse température. Néanmoins ces matériaux métastables peuvent voir leurs caractéristiques physico-chimiques telles que l'état de cristallinité, le taux de défauts cristallins, la distribution cationique, évoluer en cours de réaction vers un état plus stable avec le risque possible d'une désactivation.

Nous avons utilisé trois types de procédés pour synthétiser ces oxydes :

- La décomposition thermique de mélanges de nitrates.
- La synthèse d'oxalates mixtes suivie de leur décomposition thermique. Cette méthode sera, par la suite, désignée par **DO** (pour **D**écomposition des **O**xalates).
- La co-précipitation d'hydroxydes en milieu très dilué. Cette méthode sera désignée par **CH** (pour **C**o-précipitation des **H**ydroxydes).

La décomposition thermique de mélanges de nitrates est une des méthodes les plus communes de synthèse d'un oxyde. Elle ne donne généralement pas des matériaux à grande surface spécifique. Nous l'avons employé comme élément de comparaison. Elle ne sera présentée dans ce chapitre uniquement pour l'oxyde de manganèse.

La synthèse d'oxydes mixtes par décomposition d'oxalates mixtes est une méthode qui a été très largement employée au CIRIMAT et qui permet, dans certaines conditions, de préparer des oxydes à très grande surface spécifique ²⁸⁰.

La co-précipitation d'hydroxydes en milieu très dilué permet de préparer des nanoparticules d'oxydes mixtes ayant une morphologie très homogène ²⁸¹.

Etant donné l'application visée pour ces matériaux, nous avons recherché comment obtenir des surfaces spécifiques et des porosités les plus élevées possibles en agissant sur les différents paramètres de synthèse tels que le pH, la nature du milieu de précipitation, l'ajout de tensioactifs mais également la modification du degré d'oxydation de certains cations par oxydation « forcée ».

Nous serons ainsi en mesure de comparer pour certaines compositions, l'influence de la méthode de préparation et les différents paramètres de synthèse inhérents à chaque procédé afin d'établir une corrélation entre structure et propriétés, en l'occurrence dans notre cas, l'activité catalytique pour les réactions d'oxydation totales.

Pour chacune des méthodes d'élaboration, les oxydes ont été caractérisés par différentes techniques :

- La diffraction des rayons X (*DRX*) pour déterminer la structure cristalline.
- La microscopie électronique à balayage haute résolution (*MEB-FEG*) afin d'examiner la morphologie des matériaux synthétisés.
- La détermination des isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour évaluer la surface spécifique et la porosité de ces composés.
- Les analyses élémentaires par spectrométrie de fluorescence X afin de vérifier que la composition obtenue correspondait à celle visée.

En outre des analyses avec d'autres techniques (*ATG-DSC*) ont parfois été effectuées pour apporter des informations complémentaires.

I. L'hausmannite Mn_3O_4

Les manganites à structure spinelle dérivent de l'hausmannite, Mn_3O_4 . A température ambiante cet oxyde contient deux types de cations Mn^{2+} et Mn^{3+} . L'ion Mn^{2+} possède une forte préférence tétraédrique et l'ion Mn^{3+} une forte préférence octaédrique. Dans ces conditions, la distribution cationique de l'oxyde stoechiométrique est donc très simple (*par convention les cations en sites octaédriques sont placés entre crochets*) :



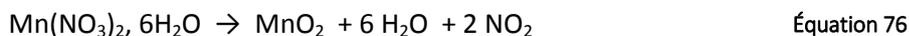
Contrairement aux spinelles classiques tels que l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , qui cristallisent dans la structure spinelle cubique (*groupe d'espace $Fd-3m$*) dans le cas Mn_3O_4 la structure est quadratique, avec le groupe d'espace $I4_1/amd$. Cette déformation de la maille est due à la présence de cations Mn^{3+} en sites octaédriques. En effet pour l'ion Mn^{3+} ($3d^4$) il y a une occupation dissymétrique des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ qui entraîne l'éloignement des anions O^{2-} le long de l'axe z tandis que simultanément les anions O^{2-} situés le long des axes x et y se rapprochent. Ce phénomène, appelé effet Jahn-Teller²⁸² peut induire, quand le taux d'ions distordants est suffisant, une déformation du réseau cristallin.

II. Synthèse des oxydes simples de manganèse

II.1. Décomposition thermique du nitrate de manganèse

Afin de déterminer quels étaient les paramètres optimaux pour la calcination du nitrate de manganèse, nous avons effectué une analyse thermique. La Figure 59 montre le thermogramme obtenu avec une vitesse de chauffage de $5^\circ C/min$. On observe que la réaction se déroule en trois étapes, toutes endothermiques.

La première correspond à la perte des molécules d'hydratation. Puis il y a décomposition pour donner une espèce intermédiaire instable²⁸³ qui se décompose à son tour pour donner MnO_2 . La réaction globale est donc :



L'oxyde MnO_2 stoechiométrique ne contient que des ions Mn^{4+} . Cependant, au-dessus de $300^\circ C$, ces ions ne sont pas stables dans une atmosphère ne contenant que 20% d'oxygène. Il va donc y avoir réduction progressive des ions Mn^{4+} en ions Mn^{3+} pour donner du MnO_2 non-stoechiométrique. Ceci explique pourquoi, après la fin de la décomposition une lente perte de masse est observée sur la courbe gravimétrique (*TG*).

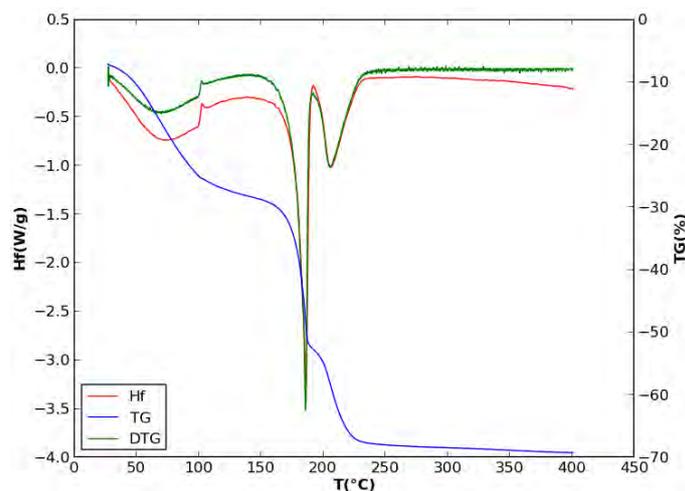


Figure 59 : Thermogramme de la calcination du nitrate de manganèse.

En se basant sur ces analyses nous avons déterminé le programme du traitement thermique appliqué pour calciner le nitrate de manganèse, il est représenté schématiquement à la Figure 60. La décomposition est d'abord effectuée en isotherme à 180°C, durant un palier d'une heure, puis terminée par un palier d'une heure à 300°C.

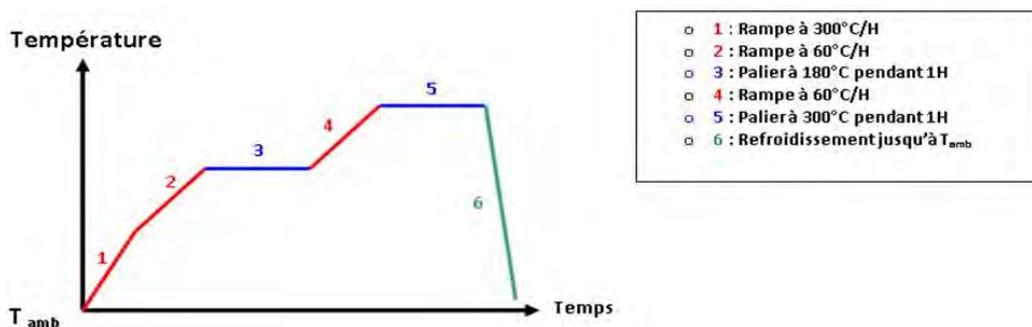


Figure 60 - Programme de température appliqué pour la calcination du nitrate de manganèse.

Un ajustement du profil total par contrainte de la maille montre que le diagramme de diffraction des RX du matériau obtenu correspond bien à MnO_2 (Figure 61).

Cependant il est nécessaire d'utiliser des paramètres différents pour chaque pic probablement car les cristallites sont anisotropes. La symétrie est quadratique, le groupe d'espace est $P4_2/mnm$ ($n^{\circ}136$). Les paramètres de maille sont : $a = 0,440$ nm et $c = 0,288$ nm. Ils sont identiques à ceux indiqués dans la base de données (fiche PDF $n^{\circ}01-081-2261$). La taille des cristallites, déterminée à partir de l'élargissement des pics de diffraction, est de 15 nm (raie 110) et 26 nm (raie 011).

La surface spécifique n'est que de 6 m²/g. Il est intéressant de noter que cette surface est nettement inférieure à celle que l'on pourrait prévoir, en supposant que les particules sont des sphères dont la taille serait égale à celle des cristallites, c'est-à-dire en utilisant la relation :

$$S_w = \frac{6000}{\rho D} \quad \text{Équation 77}$$

Dans laquelle :

- S_w est la surface spécifique (en m^2/g).
- ρ est la masse volumique (en g/cm^3).
- D est la taille des particules (en nm).

La densité cristalline de MnO_2 , calculée à partir des paramètres de maille, est de $5.19 g/cm^3$, ce qui donne, pour des particules de 26 nm, une surface spécifique égale à $44 m^2/g$. Ceci semble donc indiquer que les particules sont constituées de cristallites fortement agglomérées.

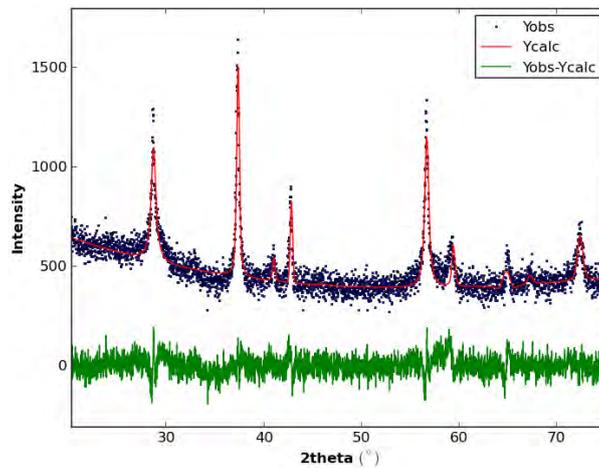


Figure 61 : Diagrammes de diffraction des RX expérimental (*Yobs*) et calculé (*Ycalc*) pour le produit de la calcination du nitrate de manganèse.

Une image de ce matériau, réalisée par MEB, est reproduite Figure 62. On observe des particules de forme globalement sphériques, dont la taille est comprise entre 30 et 50 nm, qui parfois semblent s’aligner pour former des objets allongés. La plupart du temps cependant elles sont extrêmement agrégées ne laissant apparaître aucune porosité.

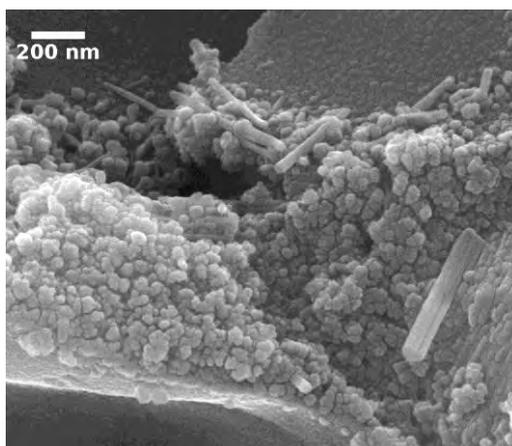


Figure 62 - Image de MEB de l'oxyde de manganèse MnO₂ préparé par décomposition du nitrate.

II.2. Synthèse par la méthode DO

Cette méthode comporte deux étapes, la synthèse par précipitation de l'oxalate suivie de sa décomposition thermique. Les étapes de cette synthèse seront détaillées dans le chapitre V dédié aux techniques expérimentales. Son diagramme de diffraction des RX correspond à la forme α de l'oxalate dihydraté (*monoclinique, groupe d'espace C2/c, fiche PDF n°00-25-0544*).

Comme pour le nitrate de manganèse, nous avons effectué une analyse thermique pour déterminer les paramètres optimums pour la calcination de l'oxalate de manganèse. La Figure 63 montre le thermogramme obtenu avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

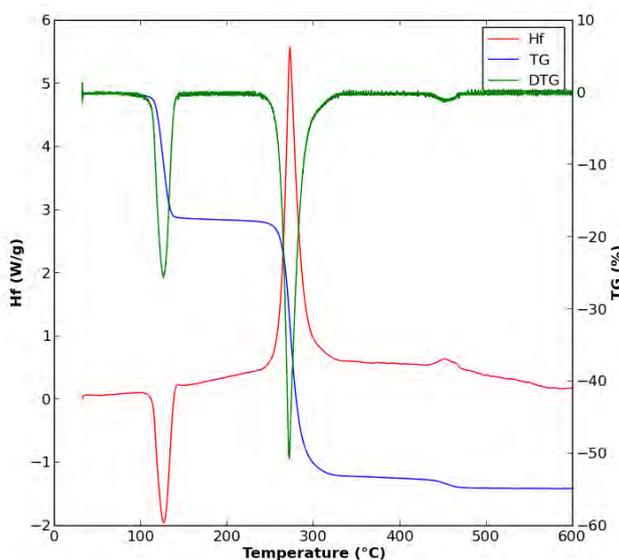


Figure 63 : Thermogramme de la calcination de l'oxalate de manganèse.

On observe que la réaction se déroule en deux étapes principales. La première, endothermique, donne un pic vers 130°C et correspond à la perte des molécules d'eau d'hydratation selon :



La seconde étape, donnant un pic fortement exothermique vers 270°C, correspond à la décomposition de l'oxalate anhydre. Il a été montré que la décomposition de l'oxalate de manganèse sous atmosphère non oxydante donne l'oxyde MnO selon la réaction endothermique^{284,285}:



Mais, en présence d'oxygène, MnO va s'oxyder et il se forme un mélange d'oxydes Mn₂O₃ et Mn₃O₄ dont les proportions dépendent de la vitesse de chauffage et de l'atmosphère. En outre le CO produit va lui aussi s'oxyder en CO₂ car les oxydes de manganèse qui se forment sont des catalyseurs d'oxydation du CO. Ces réactions d'oxydation étant très exothermiques, le phénomène global observé est fortement exothermique.

Il y a en outre une troisième étape donnant un pic exothermique peu visible vers 450°C. Elle correspond à l'oxydation de Mn₃O₄ en Mn₂O₃ selon :



La décomposition de l'oxalate de manganèse sous air a également été suivie par diffraction des RX, grâce à une chambre en température. Les diffractogrammes obtenus (Figure 64) montrent que la décomposition de l'oxalate se produit à 230°C. Il se forme une phase amorphe qui ne subit que très peu de modifications jusqu'à 400°C, où elle se transforme en spinelle quadratique.

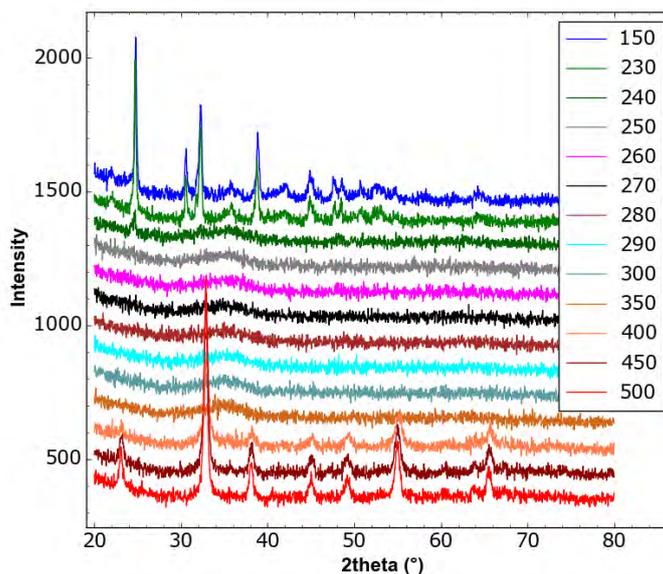


Figure 64 - Suivi par diffraction des RX de la décomposition de l'oxalate de manganèse sous air.

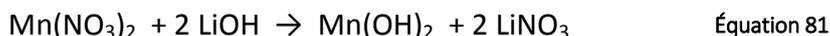
Le contrôle de la décomposition sous air n’est pas possible en employant un four à moufle classique. En effet, la réaction est tellement exothermique qu’elle produit une augmentation incontrôlée de la température de l’échantillon qui dépasse largement la température de consigne du four induisant une altération prononcée de la texture. Nous avons donc effectué la décomposition dans un réacteur cylindrique vertical placé dans un four tubulaire. Le gaz (mélange 4%O₂/Ar) est admis à la base du réacteur et traverse le lit de poudre d’oxalate contenu par un verre fritté. La température du solide réactif est mesurée grâce à un thermocouple placé à la base du lit de poudre. L’analyse des gaz en sortie de réacteur est effectuée par un spectromètre de masse. Ce dispositif permet de contrôler précisément à la fois la température du matériau réagissant et la composition de l’atmosphère. La température est augmentée à 2,5°C/min jusqu’à détecter une production de CO₂, elle est alors maintenue constante jusqu’à la fin de la décomposition. Dans le cas de l’oxalate de manganèse cette température est proche de 220°C. Lorsque l’émission de CO₂ est terminée, pour s’assurer d’une décomposition totale, même au cœur des particules, la pression partielle d’oxygène est augmentée par palier jusqu’à 20%, puis la température, progressivement, jusqu’à 300°C, avec un palier d’1 h.

II.3. Méthode CH

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique (Chapitre I – Revue bibliographique) que, pour obtenir des nanoparticules ayant une morphologie uniforme lors de la précipitation, il est nécessaire que l’étape de germination soit rapide et la plus homogène possible au sein de la solution.

Un moyen d’atteindre ce résultat consiste à introduire le précurseur métallique d’une façon extrêmement rapide, sous forte agitation, dans un grand volume de solution basique en excès. De cette façon il se forme un très grand nombre de germes qui ne peuvent croître qu’avec les ions immédiatement disponibles. Le précurseur est ainsi consommé très rapidement et ne peut servir à faire grossir des particules plus éloignées. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre des techniques expérimentales (*Chapitre V*). Au cours de l’étape de précipitation, les différentes réactions chimiques qui interviennent sont les suivantes :

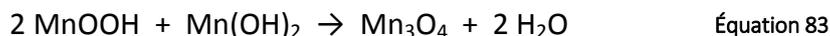
- Il se forme d’abord un précipité d’hydroxyde de manganèse selon la réaction :



- Puis, l’oxydation par l’oxygène dissout, transforme progressivement l’hydroxyde en oxyhydroxyde selon :



- Finalement, l'oxyhydroxyde va à son tour donner l'oxyde Mn_3O_4 selon :



Le précipité est ensuite séparé par centrifugation, puis lavé trois fois à l'eau osmosée.

II.4. Comparaison des oxydes élaborés selon les deux méthodes

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduits Figure 65. Le composé préparé par la méthode CH (*diagramme de gauche*) présente des raies de diffraction bien définies montrant qu'il est cristallisé. En revanche, le matériau préparé par la méthode DO (*diagramme de droite*) ne présente aucune raie, il est donc amorphe.

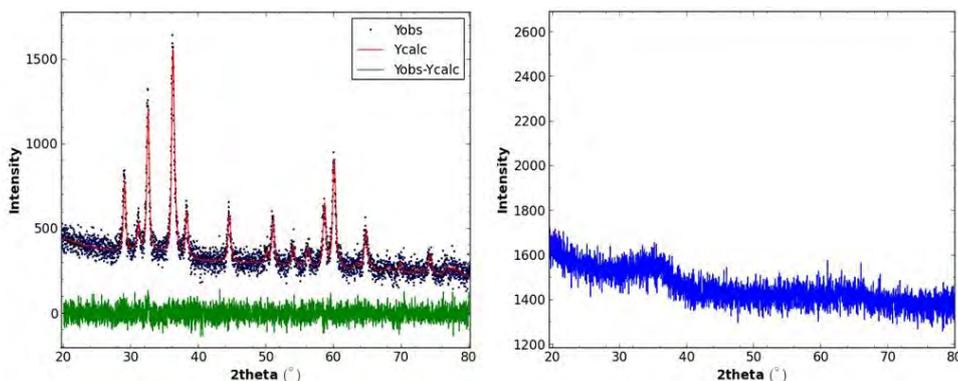


Figure 65 - Diagrammes de diffraction des RX des oxydes de manganèse préparés par la méthode CH (*à gauche*) et DO (*à droite*).

Nous avons effectué, sur le composé préparé par la méthode CH, un ajustement du profil total par contrainte de la maille, le résultat étant indiqué dans la Figure 65. Nous constatons qu'il y a un très bon accord entre le diagramme calculé (*Ycalc*) et l'expérimental (*Yobs*). Ceci montre que cette méthode permet d'obtenir l'oxyde Mn_3O_4 pur (*monophasé*). Les paramètres de maille obtenus sont $a = 0,576$ nm et $c = 0,943$ nm et la taille des cristallites est de 16 nm.

Les images réalisées par MEB, des oxydes préparés selon les deux procédés, sont reproduites Figure 66.

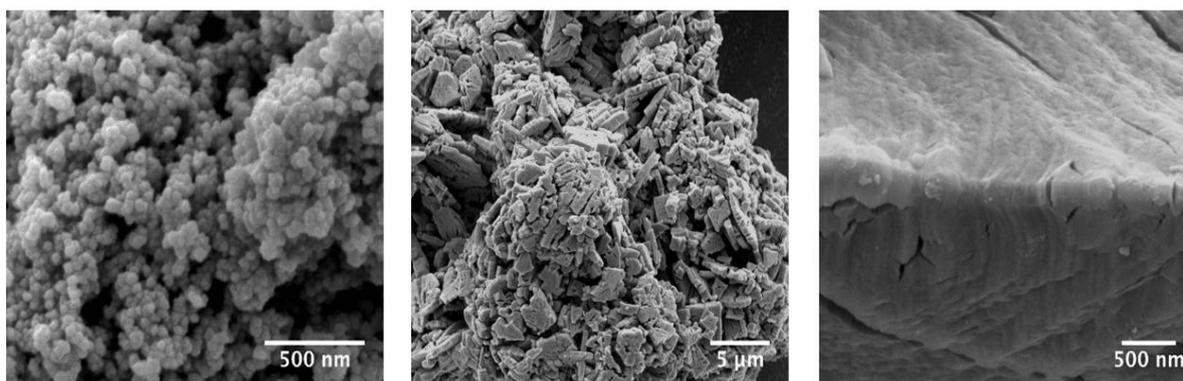


Figure 66 - Images de MEB des oxydes de manganèse préparés par la méthode CH (à gauche) et DO (au milieu et à droite).

L'oxyde préparé par coprécipitation (*image de gauche*) est composé de nanoparticules de 20 à 40 nm très fortement agglomérées. Le matériau préparé par décomposition de l'oxalate est formé de particules de plusieurs microns très fragmentées (*image du milieu*) mais dont la structure semble compacte à plus fort grandissement (*image de droite*).

La surface BET et le volume poreux sont indiqués dans le Tableau 15. Les volumes poreux des deux matériaux sont similaires, cependant, la surface spécifique du composé préparé par décomposition de l'oxalate de manganèse est presque trois fois supérieure.

Tableau 15 : Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Composition attendue	Méthode synthèse	Structure cristalline	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
Mn_3O_4	CH	hausmannite	34	0,16
Mn_3O_4	DO	amorphe	88	0,23

Pour l'oxyde préparé par coprécipitation, on peut calculer la surface spécifique théorique des particules considérées alors comme sphériques et dont la taille serait égale à celle des cristallites, en utilisant l'Équation 77. La densité cristalline de Mn_3O_4 , calculée à partir des paramètres de maille, est de $4,84 \text{ g/cm}^3$, ce qui donne pour des particules de 16 nm, une surface spécifique égale à $77 \text{ m}^2/g$. Ceci est deux fois supérieur à la surface mesurée ($34 \text{ m}^2/g$), ce qui confirme que les cristallites sont fortement agglomérées.

III. Synthèse des oxydes mixtes

Nous allons à présent nous intéresser à la synthèse d'oxydes mixtes dans lesquels le manganèse est substitué par les éléments Zn, Cu et Co. Dans la beaucoup de cas nous avons préparé ces composés en utilisant les deux voies d'élaboration CH et DO. Un certain nombre d'informations sont nécessaires avant de discuter des résultats.

III.1. Méthode CH

La méthode CH appliquée à la préparation de composés mixtes est identique à celle employée pour la préparation d’oxydes simples. La concentration et le volume de la solution des nitrates métalliques restent inchangés, les proportions des sels sont déterminées en fonction de la stœchiométrie visée.

III.2. Méthode DO

La première étape de la méthode DO appliquée aux oxydes mixtes passe par la préparation des oxalates mixtes. Ceci n’est possible que si les oxalates des éléments constitutifs cristallisent dans des structures voisines.

III.2.1. Les oxalates simples de la série magnésienne

Les oxalates de manganèse, de cobalt et de zinc appartiennent tous les trois à la série « magnésienne » et présentent de nombreuses similitudes structurales.

Tous ces oxalates sont dihydratés et présentent deux variétés allotropiques notées α et β . Leur unité de base est constituée d’un ruban oxalique $(MC_2O_4)_n$ (Figure 67) dans lequel chaque cation métallique est situé au centre d’un octaèdre déformé dont les positions axiales sont occupées par deux atomes d’oxygène provenant des molécules d’eau et les positions équatoriales par quatre atomes d’oxygène appartenant à deux groupements oxaliques différents. Toutes ces liaisons sont essentiellement ioniques.

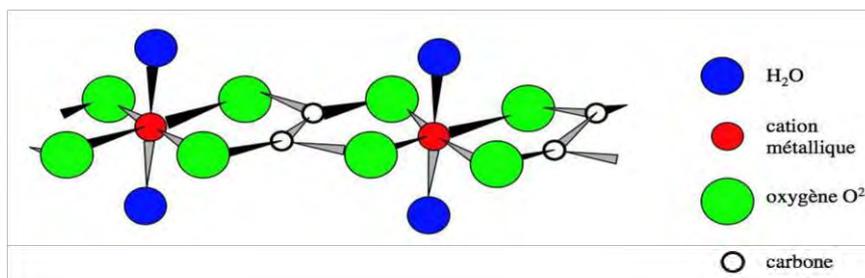


Figure 67 - Construction d’un ruban oxalique, unité de base des oxalates de la série magnésienne.

Ces unités de base s’associent pour former des feuillets constitués de rubans oxaliques parallèles, le plan de chaque feuillet contenant les cations métalliques et les molécules d’eau (Figure 68). Ces dernières assurent la cohésion tridimensionnelle du réseau par liaisons hydrogène en reliant les rubans au sein d’un même feuillet ainsi que les feuillets entre eux. Selon l’arrangement tridimensionnel de ces feuillets on distingue deux variétés allotropiques notées α et β .

La forme α peut être décrite comme un empilement périodique suivant l’axe Oz de feuillets translétés de type ABCD ABCD... où chaque lettre représente une position déterminée du

feuillelet par rapport aux axes Ox et Oy (Figure 68). Cette structure α présente une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ ^{286,287}.

La forme β correspond à un empilement de feuillelets translattés avec une périodicité de type AB AB ... Cette structure β présente une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace $Cccm$ ²⁸⁸.

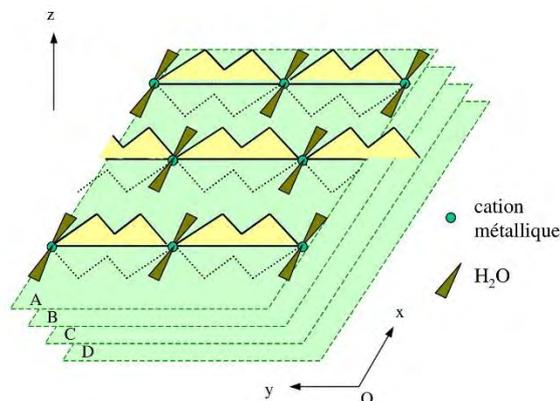


Figure 68 - Disposition des rubans oxaliques en feuillelets (oxalates de la série magnésienne).

III.2.2. L'oxalate simple de cuivre

L'oxalate de cuivre $CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ possède une structure qui diffère des oxalates de la série magnésienne. En effet bien que l'unité de base soit encore constituée d'un ruban oxalique, ces rubans ne font pas intervenir de molécules d'eau. Tous les cations Cu^{2+} sont situés au centre d'un octaèdre distordu impliquant les liaisons suivantes :

- Quatre liaisons courtes (1,87 Å) de types Cu-O pour lesquelles les atomes d'oxygène appartiennent au même ruban.
- Deux liaisons plus longues (2,55 Å) de type Cu-O dont les deux atomes d'oxygène appartiennent à deux rubans adjacents (Figure 69).

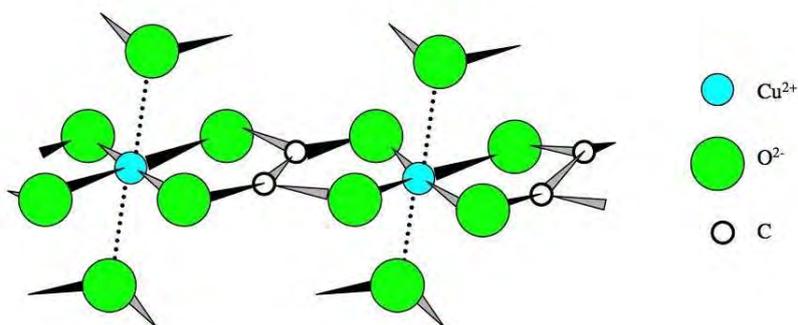


Figure 69 - Représentation d'un ruban oxalique, unité de base de l'oxalate de cuivre.

La symétrie est monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Schmittler et al.²⁸⁹ ont montré que l'arrangement tridimensionnel des rubans diffère de celui des oxalates de la série

magnésienne. En effet, les rubans oxaliques parallèles à l’axe Oz sont perpendiculaires entre eux et présentent successivement une inclinaison de $+45^\circ$ et -45° par rapport au plan xOz (Figure 70). Cet agencement des rubans oxaliques permet de maintenir la cohésion du réseau sans participation des molécules d’eau. La teneur en eau n’influe donc pas sur la structure cristalline de l’oxalate de cuivre.

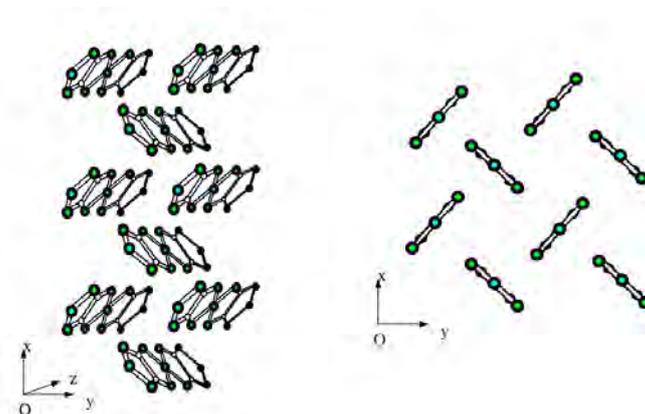


Figure 70 - Représentation tridimensionnelle des rubans oxaliques dans l’oxalate de cuivre.

III.2.3. Synthèse de solutions solides d’oxalates (oxalates mixtes)

La grande similitude structurale des oxalates issus de la série magnésienne (*Mg, Fe, Mn, Co, Zn*) a permis à de nombreux auteurs de préparer des oxalates mixtes contenant les éléments correspondants^{290,291}. Dans le cas de mélanges binaires, l’utilisation de conditions opératoires différentes, en particulier le pH, peut avoir une influence directe sur la structure de l’oxalate mixte qui évolue entre la forme α et la forme β selon le taux de substituants^{288,292–295}. Tous les oxalates mixtes issus de la série magnésienne sont dihydratés, de la même manière que les oxalates simples correspondants.

Un certain nombre d’études font mention de la difficulté de synthétiser des solutions solides d’oxalates contenant du cuivre^{92,296–299}. Il semble en particulier quasi-impossible de préparer des solutions solides d’oxalates mixtes Mn-Cu. Une des explications envisagée vient du fait que l’oxalate de manganèse, bien que pouvant exister sous différentes formes³⁰⁰, est le plus souvent sous la forme α , exempte de défauts d’empilement³⁰¹ et ne permettant pas l’inclusion d’éléments comme le cuivre, contrairement aux autres oxalates de la série magnésienne qui peuvent présenter des plans de macle.

III.3. L’oxyde mixte $ZnMn_2O_4$

La synthèse de l’oxyde mixte est réalisée, comme celle de l’oxyde simple, avec une solution de précurseurs métalliques contenant un mélange de nitrate de manganèse et de nitrate de zinc, dans les proportions molaires 1 Zn pour 2 Mn. La méthode DO produit un oxalate mixte

cristallisant sous la forme α . Ceci n’est pas surprenant car l’oxalate de manganèse et celui de zinc peuvent cristalliser sous la forme α .

L’oxyde de zinc n’est pas considéré comme un bon catalyseur pour l’oxydation totale des composés carbonés. L’objectif visé par la substitution du manganèse par le zinc est d’accroître la surface spécifique sans changer la distribution des cations en sites octaédriques. En effet Zn^{2+} a une forte préférence tétraédrique et ne devrait substituer que les ions Mn^{2+} . La distribution cationique attendue devrait donc être :



Il est important que Zn^{2+} , peu actif, soit confiné en sites tétraédriques étant donné que l’activité catalytique est essentiellement liée aux cations situés en sites octaédriques. En effet ce sont ces sites qui sont principalement exposés à la surface de l’oxyde³⁰².

L’analyse élémentaire des oxydes préparés selon les deux procédés donne $Zn_{1.1}Mn_{1.9}$ pour le composé DO et $Zn_{1.1}Mn_{1.9}$ pour CH. Les diagrammes de diffraction des RX sont reproduits Figure 71.

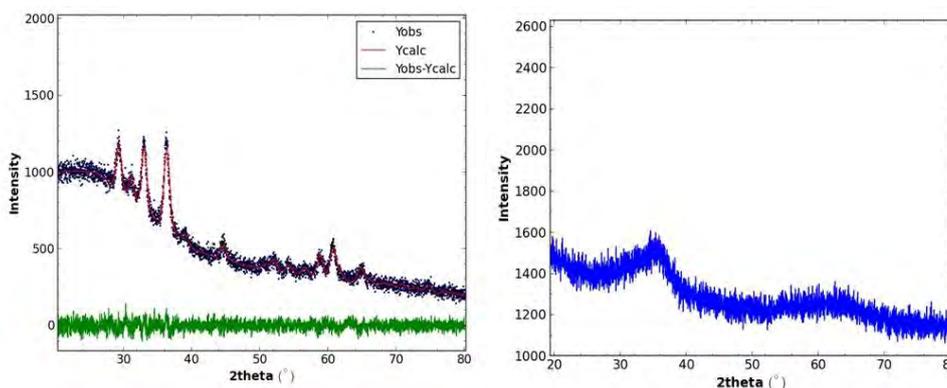


Figure 71 - : Diagrammes de diffraction des RX de $ZnMn_2O_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et DO (à droite).

Comme dans le cas de l’oxyde de manganèse non substitué, le composé préparé par co-précipitation (*diagramme de gauche*) présente des raies de diffraction alors que celui préparé par la méthode DO (*diagramme de droite*) est amorphe. Cependant, pour le composé préparé par la méthode CH, l’allure de la ligne de base aux petits angles semble indiquer la présence d’une phase amorphe.

L’ajustement du profil total par contrainte de la maille effectué sur ce composé conduit à un très bon accord pour la structure spinelle quadratique. Ceci indique qu’il s’est bien formé une solution solide, l’oxyde de zinc n’a pas donné une phase distincte. Les paramètres de maille sont, $a = 0,574$ nm et $c = 0,924$ nm. Ces paramètres sont très proches de ceux indiqués dans la base de données (*fiche PDF n°01-071-2499*). L’ajout de zinc n’a que peu d’influence sur le paramètre a , par contre il produit une diminution du paramètre c qui était égal à $0,943$ nm pour Mn_3O_4 . Cette diminution pourrait s’expliquer par le fait que, en environnement

tétraédrique, le rayon ionique de Zn^{2+} est légèrement inférieur (74 pm)²²¹ au rayon ionique de Mn^{2+} (80 pm)²²¹. La taille moyenne des cristallites est de 9 nm ce qui est nettement inférieur à la taille des cristallites obtenue pour Mn_3O_4 .

La porosité de ces matériaux a été évaluée par adsorption d’azote (Tableau 16). Ils ont tous les deux des surface spécifiques élevées ce qui semble montrer que la substitution du manganèse par le zinc induit un fort accroissement de la surface. Contrairement à Mn_3O_4 , la surface spécifique la plus élevée est obtenue avec l’oxyde préparé par la méthode CH. Si, comme précédemment, on calcule la surface spécifique théorique des cristallites considérées comme sphériques en utilisant l’Équation 77, on obtient, pour un diamètre de 9 nm, une surface égale à $130 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci est nettement inférieur à la surface mesurée ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$). Il y a donc probablement une contribution importante de la phase amorphe.

Le volume poreux de l’oxyde CH est plus de trois fois supérieur à celui du composé DO qui lui par contre à un volume légèrement inférieur à ceux mesurés pour Mn_3O_4 .

Tableau 16 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d’adsorption-désorption d’azote à 77,4K.

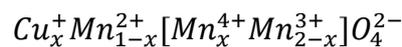
Compositions	Méthodes synthèse	Structures cristallines	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$Zn_{1.1}Mn_{1.9}O_4$	CH	Spinelle quadratique	204	0,69
$Zn_{1.1}Mn_{1.9}O_4$	DO	Amorphe	176	0,18

III.4. Les oxydes mixtes $Cu_xMn_{3-x}O_4$

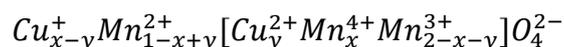
III.4.1. Considérations préalables

L’objectif visé par la substitution du manganèse par le cuivre est double : d’une part introduire des ions cuivre dont l’activité pour l’oxydation totale des composés carbonés est connue²³⁹, d’autre part, créer des paires Mn^{3+}/Mn^{4+} en sites octaédriques. En effet, pour maintenir la neutralité électrique, la substitution d’un cation Mn^{2+} par un cation Cu^+ ou d’un cation Mn^{3+} par un cation Cu^{2+} implique l’oxydation simultanée d’un autre cation Mn^{3+} en Mn^{4+} . Les ions Cu^+ ont une préférence tétraédrique alors que les ions Cu^{2+} ont une forte préférence octaédrique.

Pour des oxydes préparés à haute température et pour un taux de cuivre inférieur à 0,6, la distribution cationique est relativement simple³⁰³ :



Par contre, pour x supérieur à 0,6, une partie du cuivre est sous forme de Cu^{2+} . Cet élément ayant une préférence pour les sites octaédriques, il viendra en substitution des ions Mn^{3+} . La distribution devient alors plus complexe³⁰³ :



Cependant, ces considérations ne sont plus applicables pour des oxydes nanocristallins dans lesquels Cu^+ peut très facilement s'oxyder en Cu^{2+} sous une atmosphère riche en oxygène.

Comme il n'est pas possible de préparer les oxalates mixtes Mn-Cu nous n'avons pas utilisé la méthode DO pour les oxydes mixtes $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

III.4.2. Oxyde $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$

La synthèse de l'oxyde mixte a été réalisée avec une solution de précurseurs métalliques contenant un mélange de nitrate de manganèse et de nitrate de cuivre dans les proportions molaires 0,5 Cu pour 2,5 Mn.

L'analyse élémentaire donne $\text{Cu}_{0,55}\text{Mn}_{2,45}$ la composition est donc proche de celle visée. Le diagramme de diffraction des RX du matériau obtenu après séchage (Figure 72) montre qu'il s'agit d'un mélange entre une phase amorphe et une phase spinelle quadratique.

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille donne comme paramètres de maille, $a = 0,578$ nm et $c = 0,944$ nm. L'ajout de cuivre n'a que peu d'influence sur les paramètres de maille. Pourtant dans la base de données on trouve pour CuMn_2O_4 quadratique (fiche PDF n°00-045-0505) $a = 0,597$ nm et $c = 0,896$ nm. Dans ce cas l'ajout de Cu produit une diminution de c et une augmentation de a , c'est à dire une diminution de la distorsion due à l'effet Jahn-Teller. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que nos nanoparticules contiennent un taux plus élevé d'ions Cu^{2+} que l'oxyde de la fiche PDF. Cet ion en sites octaédriques produit, comme Mn^{3+} , une déformation par effet Jahn-Teller contrairement à l'ion Cu^+ .

La taille moyenne des cristallites, déterminée à partir de l'élargissement des pics de diffraction, est de 9 nm ; elle est donc inférieure à celle de Mn_3O_4 et proche de celle de ZnMn_2O_4 .

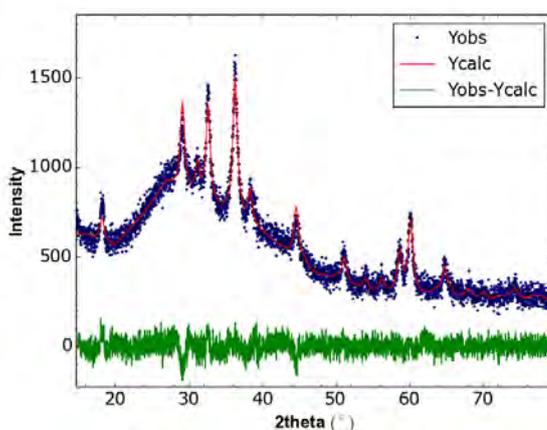


Figure 72 - Diagrammes de diffraction des RX pour le produit de la précipitation du mélange 0,5 moles de nitrate de cuivre pour 2,5 moles de nitrate de manganèse.

La surface spécifique est de $105 \text{ m}^2/\text{g}$ c’est à dire trois fois supérieure à celle de Mn_3O_4 . Le volume poreux est environ le double de celui de Mn_3O_4 .

La Figure 73 montre une comparaison entre deux images réalisées par MEB, celle de gauche sur $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ et celle de droite sur Mn_3O_4 . Ces images ne sont pas vraiment en accord avec les résultats des analyses d’adsorption d’azote ; en effet il semble que Mn_3O_4 soit plus le plus poreux. Il est probable que, là encore, c’est la contribution de la phase amorphe qui accroît la surface spécifique.

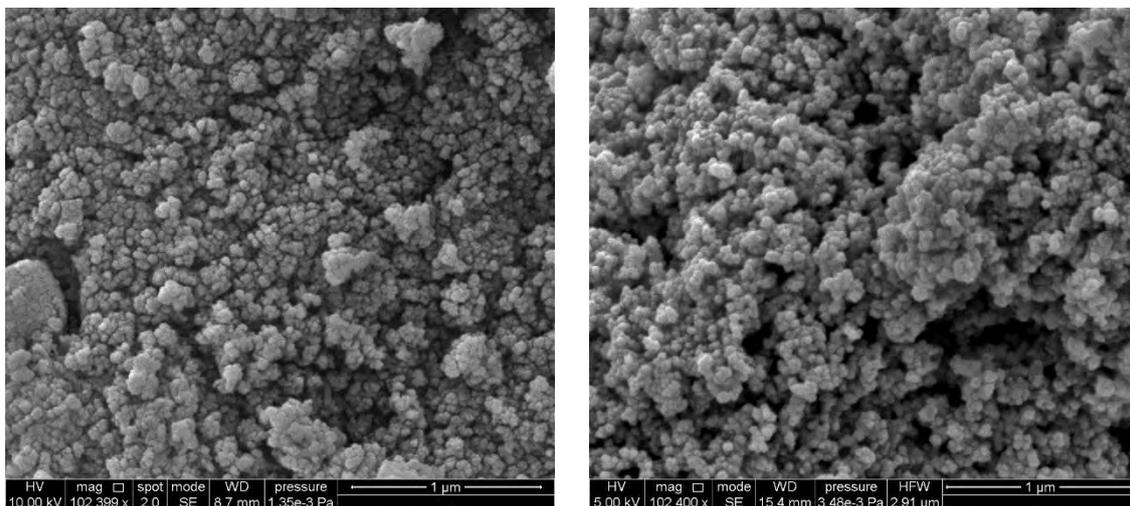


Figure 73 : Image MEB de l’oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ (à gauche) comparée à Mn_3O_4 (à droite)

III.4.3. Oxyde CuMn_2O_4

Nous avons voulu savoir s’il était possible d’accroître le taux de cuivre dans l’oxyde mixte tout en conservant une solution solide. Nous avons donc réalisé la synthèse CH en employant un mélange de nitrate de manganèse et de nitrate de cuivre dans les proportions molaires 1 Cu pour 2 Mn. Malheureusement, il semble que la teneur en cuivre soit systématiquement supérieure à celle introduite car l’analyse élémentaire indique que la composition obtenue est $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$. Il n’est donc pas surprenant que le diagramme de diffraction des RX du matériau obtenu après séchage (Figure 74) indique qu’il s’est formé un autre composé que la phase spinelle quadratique correspondant à l’oxyde mixte $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

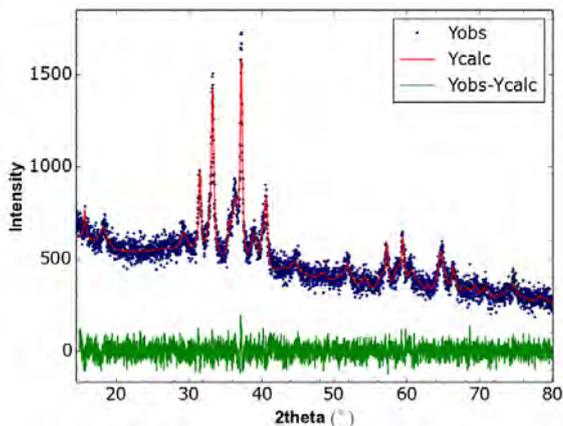


Figure 74 : Diagrammes de diffraction des RX pour le produit de la précipitation du mélange 1 mole de nitrate de cuivre pour 2 moles de nitrate de manganèse.

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille donne un bon accord avec un mélange de deux phases, un spinelle quadratique ($a = 0,576 \text{ nm}$ et $c = 0,927 \text{ nm}$), une phase CuMnO_2 monoclinique (*groupe d'espace* $C2/m$, $a = 0,558 \text{ nm}$, $b = 0,288 \text{ nm}$, $c = 0,588 \text{ nm}$, $\beta = 104,2^\circ$).

La taille des cristallites de la phase spinelle est très petite (5 nm) alors que celle de la phase CuMnO_2 est quatre fois plus grande (20 nm).

La surface spécifique et le volume poreux de ce mélange sont respectivement de $37 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ces valeurs sont équivalentes à celui de Mn_3O_4 ($34 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$).

III.5. L'oxyde simple de cobalt Co_3O_4

Cet oxyde de type spinelle cubique est décrit comme le meilleur catalyseur pour l'oxydation du CO ^{239,241} ainsi que pour l'oxydation totale des hydrocarbures ^{246,248}. Nous avons synthétisé ce composé selon les deux méthodes, CH et DO.

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduits Figure 75. Pour le composé préparé à partir de la méthode DO (*diagramme de droite*), l'ajustement du profil total par contrainte de la maille montre qu'il s'agit bien de phase spinelle cubique Co_3O_4 (*groupe d'espace* $Fd-3m$). Le paramètre de maille est $0,808 \text{ nm}$. Cette valeur est identique à celle indiquée dans la fiche PDF n°00-042-1467. La taille moyenne des cristallites, déterminée à partir de l'élargissement des pics de diffraction, est de 11 nm .

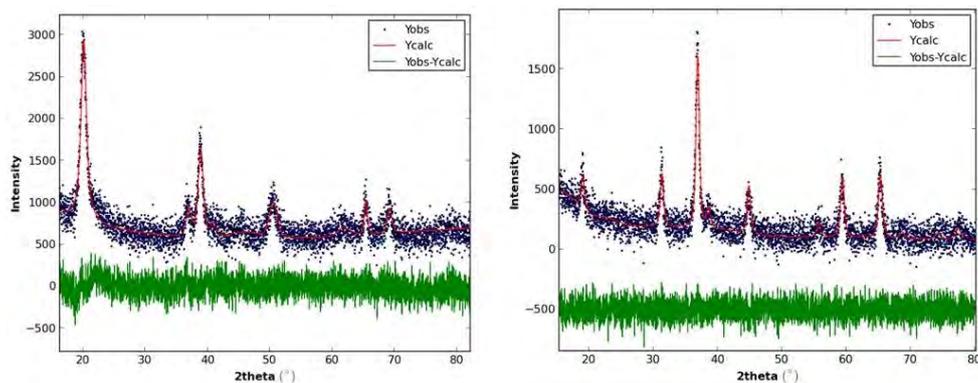


Figure 75 - Diagrammes de diffraction des RX des oxydes de cobalt préparés par la méthode CH (à gauche) et DO (à droite).

Dans le cas de la méthode CH (*diagramme de gauche*), le composé obtenu n'est pas l'oxyde mais la phase oxyhydroxyde $\text{CoO}(\text{OH})$ qui cristallise dans une structure quadratique (*réseau hexagonal*) de groupe d'espace R-3m. Le suivi de l'évolution structurale de la phase $\text{CoO}(\text{OH})$ en fonction de la température a été réalisé par Salek et al.³⁰⁴. La disparition du pic le plus intense (003) de la structure $\text{CoO}(\text{OH})$ intervient entre 200°C et 225°C, alors que le pic caractéristique de la structure Co_3O_4 , (220), est identifié à partir de 200°C, cette transformation s'achevant vers 250°C sous air. Cependant, comme le montre le diagramme de diffraction présenté Figure 76, l'oxyde Co_3O_4 obtenu après chauffage à 250°C est encore mal cristallisé. Le paramètre de maille est de 0,810 nm et la taille des cristallites est de 6 nm.

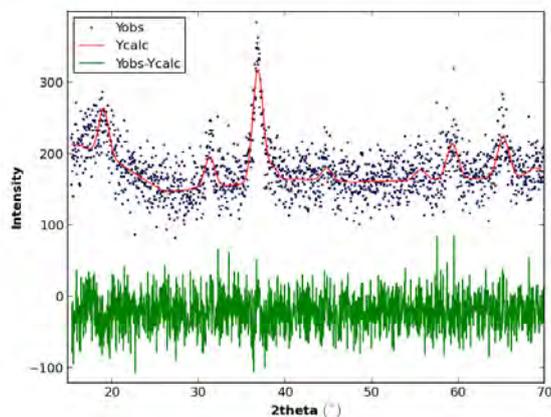


Figure 76 - Diagramme de diffraction des RX de $\text{CoO}(\text{OH})$ calciné à 250°C.

Les images réalisées par MEB des oxydes préparés selon les deux procédés de synthèse sont reproduites Figure 77. L'oxyde préparé par co-précipitation (*image de gauche*) est composé de nanoplaquettes hexagonales agrégées. Leur taille varie entre 50 et 200 nm et leur épaisseur entre 10 et 15 nm. Les images de MEB des matériaux avant et après calcination à 300°C sont similaires. Ceci confirme que la conversion de CoOOH en Co_3O_4 est topotatique^{305 306}.

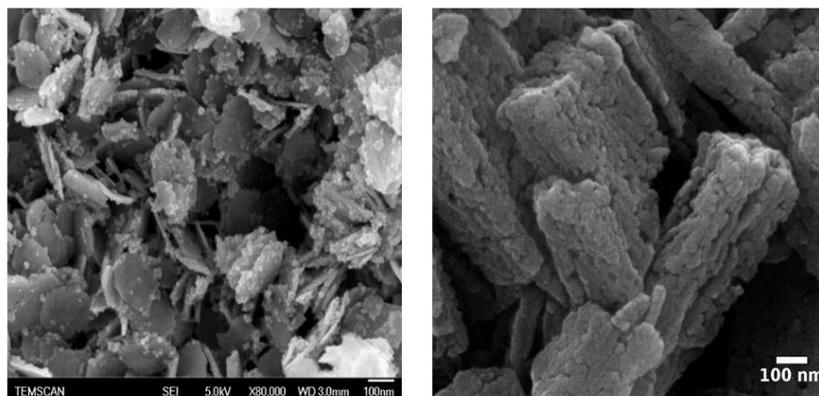
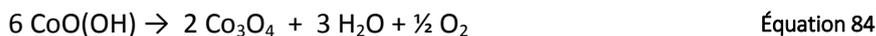


Figure 77 - Images de MEB de CoO(OH) préparé par la méthode CH (*gauche*) et Co₃O₄ préparé par la méthode DO (*droite*).

Le matériau préparé par décomposition de l'oxalate est formé de grosses particules polyédriques en formes de bâtonnets de quelques microns de longueur sur 0,2 à 0,4 μm de côté. Ces particules apparaissent formées par l'agrégation de petites particules sphériques d'environ 20 nm qui semblent alignées. Par ailleurs on observe la présence de très nombreux pores paraissant traverser les particules.

Les surfaces BET et les volumes poreux des oxydes CoO(OH) et Co₃O₄, sont répertoriées dans le Tableau 17. Les volumes poreux des oxydes préparés par la méthode CH sont supérieurs à celui de Co₃O₄ préparé par la méthode DO. Ceci est probablement dû à l'agencement très aéré des nanoplaquettes.

La transformation à 250°C de CoOOH en Co₃O₄ s'accompagne d'une augmentation de S_{BET} d'environ 40%, sans changement du volume des pores. Théoriquement la réaction :



Correspond à une perte de masse de 12,7%. Par conséquent, si elle se produit sans modification de la surface, la surface spécifique ne devrait théoriquement augmenter que de 14,5%. Il est probable que le chauffage induise également le départ d'espèces adsorbées libérant ainsi de la surface.

Après calcination à 300°C la surface BET diminue pour revenir à la même valeur que celle de CoOOH. Le volume poreux n'est toujours pas modifié par cette opération.

Tableau 17 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Compositions	Méthodes synthèse	Structures cristallines	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)
CoO(OH)-150°C	CH	Quadratique	59	0,37
Co ₃ O ₄ -250°C	CH	Cubique	78	0,37
Co ₃ O ₄ -300°C	DO	Cubique	60	0,27

Les isothermes d’adsorption-désorption d’azote enregistrées sur les deux oxydes, ainsi que les distributions poreuses associées, sont reproduits sur la Figure 78. On constate que l’essentiel de l’azote est adsorbé à partir d’une pression relative de 0,9 ce qui implique, comme on peut le vérifier sur les courbes de distributions poreuses, que la majorité des pores ont une taille supérieure à 10 nm. Ces courbes mettent bien en évidence la grande différence entre les porosités de ces deux matériaux.

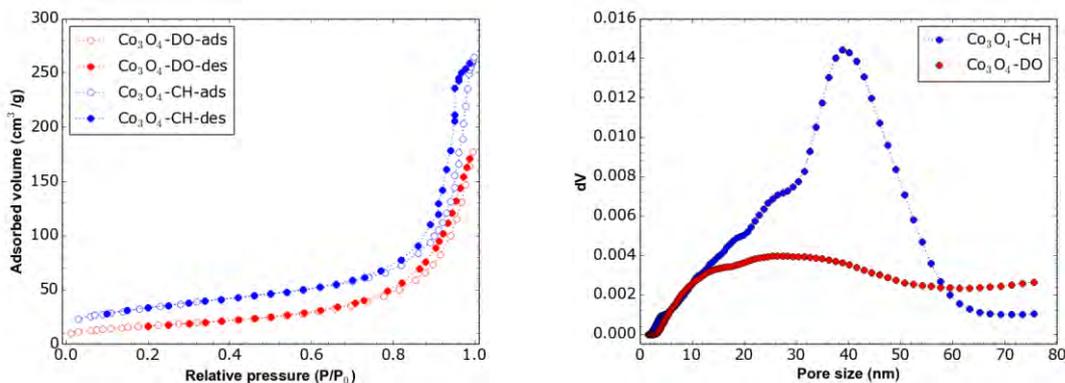


Figure 78 - Isothermes d’adsorption-désorption d’azote et distributions en taille des pores correspondantes pour des oxydes Co₃O₄ synthétisés par la méthode CH et DO.

III.6. Les oxydes mixtes Co_xMn_{3-x}O₄

Nous l’avons vu précédemment, les systèmes Mn₃O₄ et Co₃O₄ sont respectivement connus pour leur excellente activité en termes d’oxydation du monoxyde de carbone et du propane. Nous avons donc voulu préparer les oxydes mixtes afin de vérifier s’ils pouvaient avoir une activité catalytique supérieure à celle des oxydes simples.

Nous considérerons dans un premier temps l’étude des manganites pour des taux de Co inférieurs à 1,5 ($x < 1,5$) et dans un second temps, nous nous concentrerons sur l’étude des cobaltites ($x > 1,5$).

III.6.1. Compositions étudiées

Les compositions préparées avec les deux méthodes d’élaboration (CH et DO) sont indiquées dans le Tableau 18. On constate que les compositions mesurées sont assez proches des compositions visées. En outre, pour les oxydes préparés par la méthode CH, nous avons également dosé l’élément lithium afin de vérifier s’il avait bien été éliminé lors des lavages. Les analyses indiquent que sa concentration résiduelle est inférieure à la limite de détection.

Tableau 18 - Compositions synthétisées par voies CH et DO pour $Mn_{3-x}Co_xO_4$.

Compositions visées	Compositions déterminées par dosage	
	Méthode CH	Méthode DO
$Co_{0,5} Mn_{2,5} O_4$	-	$Co_{0,6} Mn_{2,4} O_4$
$Co Mn_2 O_4$	$Co_{1,1} Mn_{1,9} O_4$	-
$Co_{1,5} Mn_{1,5} O_4$	$Co_{1,4} Mn_{1,6} O_4$	$Co_{1,4} Mn_{1,6} O_4$
$Co_2 Mn O_4$	$Co_{2,1} Mn_{0,9} O_4$	$Co_{1,8} Mn_{1,2} O_4$
$Co_{2,5} Mn_{0,5} O_4$	$Co_{2,3} Mn_{0,7} O_4$	$Co_{2,3} Mn_{0,7} O_4$

La méthode DO produit pour toutes les compositions un oxalate mixte dont la structure dépend du taux de cobalt. Quand il est inférieur à celui du manganèse on obtient la forme α sinon l’oxalate adopte la forme β , qui est celle de l’oxalate de cobalt.

III.6.2. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

III.6.2.1. Cas des manganites ($x \leq 1,5$)

Nous avons reporté, sur la Figure 79, les diffractogrammes de RX enregistrés pour ces compositions. Le composé $Co_{0,6}Mn_{2,4}O_4$ préparé par la méthode DO est amorphe.

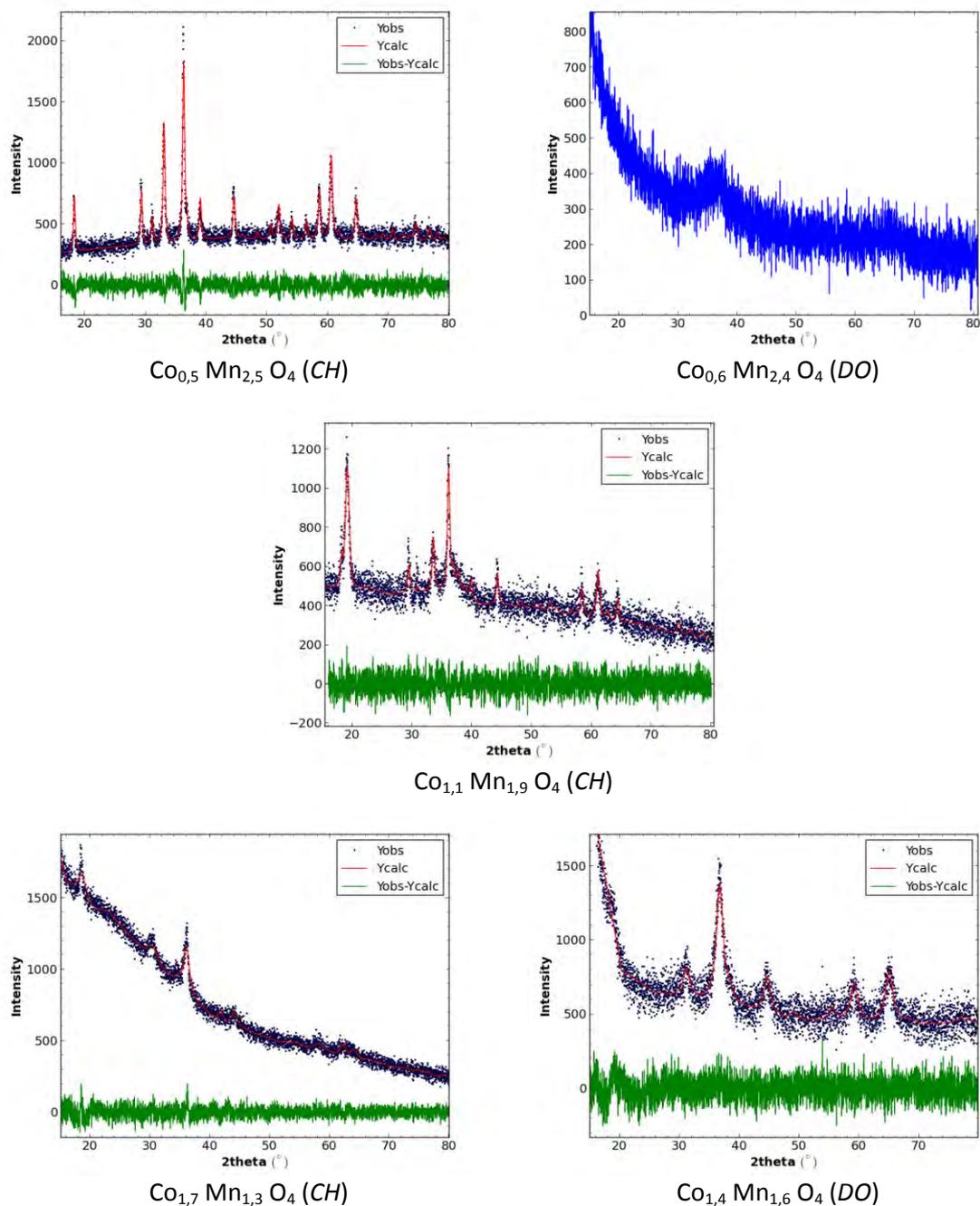


Figure 79 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les manganites ($x \leq 1,5$) synthétisées par la méthode CH (à gauche) et la méthode DO (à droite).

L’ajustement du profil total par contrainte de la maille du diagramme du composé $\text{Co}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH donne un bon accord avec un mélange entre CoOOH et une spinelle quadratique dont les paramètres de maille sont $a = 0,579$ nm et $c = 0,903$ nm. Cette diminution du rapport c/a par rapport à Mn_3O_4 montre qu’il s’agit probablement d’une solution solide $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. Les paramètres de maille de CoOOH sont $a = 0,279$ nm et $c = 1,391$ nm. La valeur de c est beaucoup plus grande que celle de la fiche PDF n°01-073-1213 ($a = 0,285$ nm, $c = 1,315$ nm). Ceci est peut-être dû à une substitution d’une partie des ions Co^{3+} par Mn^{3+}

pour former un oxohydroxyde mixte. La taille des cristallites de la phase contenant le Mn est de 13 nm et celle de CoOOH est de 9 nm.

Le composé $\text{Co}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$, préparé par la méthode DO, a une structure spinelle cubique avec un paramètre de maille de 0,812 nm, donc légèrement supérieur au paramètre de maille de Co_3O_4 (0,808 nm). Ceci peut être expliqué par le fait que les ions Mn^{3+} ont un diamètre supérieur (64,5 pm)²²¹ aux ions Co^{3+} (54,5 nm)²²¹. Pour cette composition, quand les oxydes sont bien cristallisés la structure est encore quadratique, le changement n’étant observé que pour un taux de cobalt de 1,75³⁰⁷. Dans notre cas, comme la taille des cristallites est très petite, environ 4 nm, la majorité des atomes de manganèse sont en surface et les ions Mn^{3+} au contact de l’air vont s’oxyder en Mn^{4+} ce qui va diminuer le nombre d’ions distordants.

Le composé correspondant, $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH, est mal cristallisé. L’ajustement du profil total par contrainte de la maille donne un accord assez médiocre avec une phase spinelle cubique. L’accord est bien amélioré avec un mélange entre une spinelle quadratique et CoOOH. Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,582$ nm et $c = 0,867$ nm et la taille des cristallites est de 6 nm environ. On observe une diminution du paramètre c par rapport à Mn_3O_4 montrant qu’une partie du Mn est probablement substituée par Co. Les paramètres de maille de CoOOH sont $a = 0,277$ nm et $c = 1,438$ nm et la taille des cristallites n’est que de 3 nm.

III.6.2.2. Cas des cobaltites ($x > 1,5$)

Les diffractogrammes correspondants aux différentes compositions riches en cobalt ont été reportés sur la Figure 80. L’ajustement du profil total par contrainte de la maille du composé $\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH, donne un bon accord pour un mélange entre une spinelle cubique et CoOOH. Le paramètre de maille de la phase spinelle est $a = 0,825$ nm et la taille des cristallites est de 9 nm environ. On observe une augmentation du paramètre par rapport à Co_3O_4 (0,808 nm) due à la substitution du Co par Mn. Les paramètres de maille de CoOOH sont $a = 0,269$ nm et $c = 1,384$ nm et la taille des cristallites est de 6 nm. Son homologue préparé par la méthode DO, Le composé $\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, à une structure spinelle cubique avec un paramètre de maille de 0,812 nm. La taille des cristallites n’est que de 5 nm.

Le composé $\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$, préparé par la méthode CH, est un mélange entre une phase spinelle cubique ($a = 0,820$ nm, $D = 10$ nm) avec une phase quadratique CoOOH ($a = 0,272$ nm ; $c = 1,362$ nm ; $D = 7$ nm). Son homologue, $\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$ préparé par la méthode DO, a une structure spinelle cubique avec un paramètre de maille de 0,814 nm. La taille des cristallites est de 7 nm.

Il semble donc que les composés synthétisés par la méthode CH contiennent dans tous les cas une phase oxyhydroxyde. Cependant, Salek et al.³⁰⁴ ont montré qu’elle pouvait être éliminée après une étape de reflux dont la durée dépend du taux de cobalt. La taille des cristallites des composés formés par la méthode DO est d’autant plus petite que le taux de Mn augmente. En effet la taille diminue de 11 nm pour Co_3O_4 à 4 nm pour $\text{Co}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$; pour des taux de Mn plus élevés le composé devient amorphe.

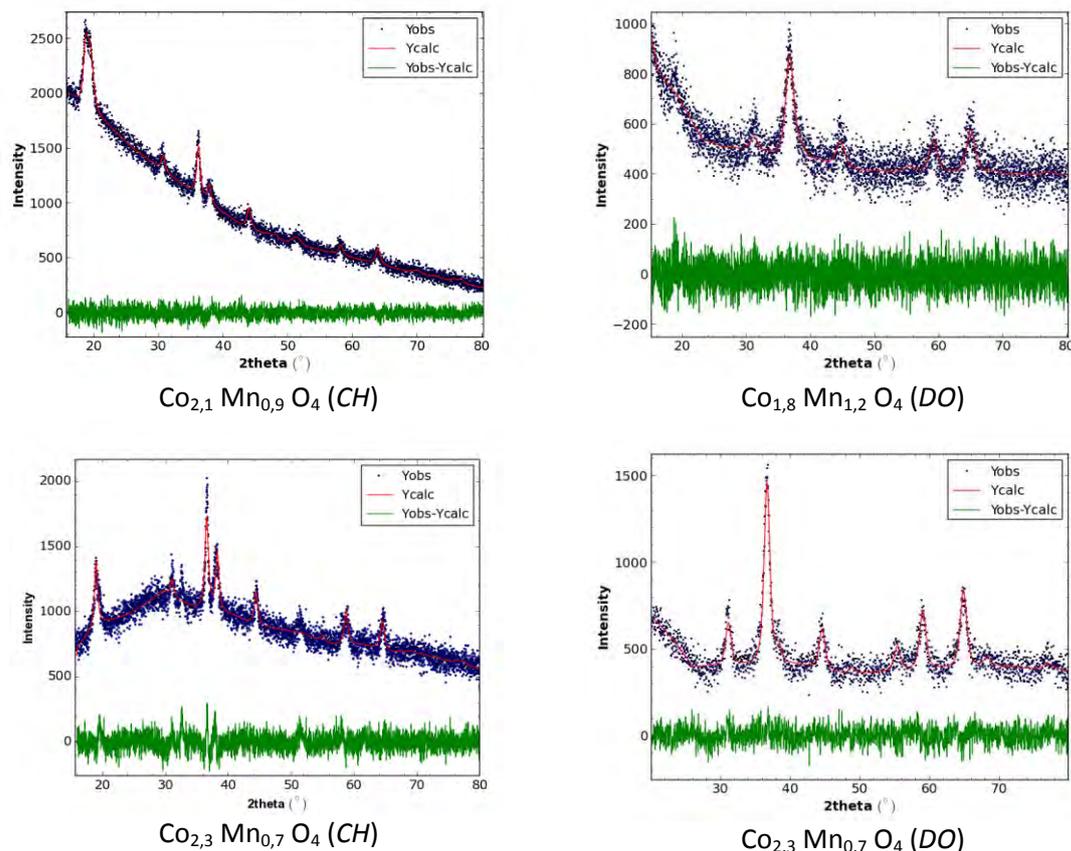


Figure 80 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les cobaltites ($x > 1,5$) synthétisées par la méthode CH (à gauche) et la méthode DO (à droite).

III.6.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous allons à présent examiner la morphologie des différents oxydes synthétisés par les méthodes CH et DO. La Figure 81 présente les clichés de MEB réalisés pour trois échantillons issus de la méthode CH présentant des teneurs croissantes en cobalt. Tous ces composés sont constitués de nanoparticules très agrégées.

Pour la composition riche en manganèse (*image de gauche*), deux familles de particules semblent coexister : la première, majoritaire, est constituée d'octaèdres dont la taille est comprise entre 200 et 400 nm. La seconde est constituée de plaquettes dont l'épaisseur peut être estimée à 10 nm et la largeur est très variable. De tels objets sont probablement très fragiles et ont été endommagés lors des chocs avec les octaèdres durant l'agitation au moment de la synthèse. Etant donné que la diffraction des RX indique que cet échantillon est constitué d'un mélange entre une phase spinelle quadratique et CoOOH et que nous avons vu précédemment que CoOOH donnait des plaquettes, nous pouvons supposer que les octaèdres correspondent à la phase cubique spinelle et les plaquettes à CoOOH. Dans les deux cas il s'agit de particules polycristallines, la taille des cristallites étant de l'ordre de 10 nm. Les plaquettes ont donc une épaisseur proche de la taille des cristallites.

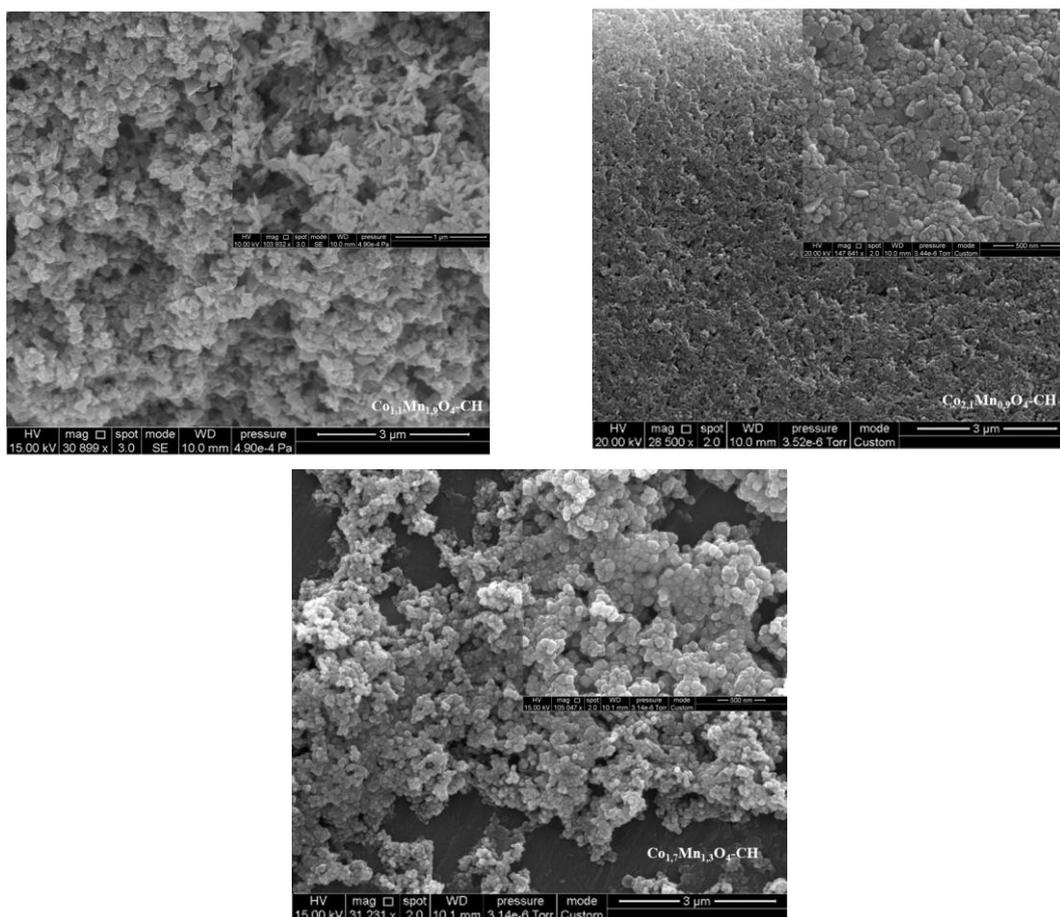


Figure 81 - Images MEB des compositions issues de la voie CH : $\text{Co}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (gauche), $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ (image inférieure) et $\text{Co}_{2.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ (droite).

Le composé $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ (image inférieure) a une morphologie très différente de celle du composé précédent. D'une part les particules sont beaucoup plus petites, leur taille étant comprise en 50 et 100 nm ; d'autre part on n'observe pas de plaquettes. La diffraction des RX indique que cet échantillon, comme le précédent, est constitué d'un mélange entre une phase spinelle quadratique et CoOOH . Cependant, le diagramme montre un échantillon mal cristallisé et l'intensité des pics correspondants à CoOOH est beaucoup plus faible. En outre si, comme précédemment, l'épaisseur des plaquettes est proche de la taille des cristallites de CoOOH , c'est à dire 3 nm, il serait impossible de les distinguer par microscopie à balayage. Une autre possibilité serait que CoOOH se situe à la surface des particules de spinelle. En effet, à certains endroits de l'image on observe comme une enveloppe autour des particules d'épaisseur inférieure à 10 nm.

Le composé le plus riche en cobalt (image de droite) est constitué d'un mélange de particules très agrégées de morphologie approximativement sphérique, ayant une taille d'environ 50 nm et de plaquettes hexagonales de taille comprise entre 50 et 100 nm et d'épaisseur entre 10 et 30 nm. Comme précédemment, en se basant sur les phases identifiées par DRX, on peut supposer que les plaquettes correspondent à CoOOH et les particules sphériques au spinelle cubique.

Considérons à présent les matériaux préparés par la voie DO. Les images réalisées par MEB pour trois compositions différentes sont représentées sur la Figure 82. Nous pouvons observer, quelle que soit la composition, que les matériaux issus de la décomposition des oxalates fournissent des particules bien plus grosses (*le plus souvent supérieure au micron*) que dans le cas de la synthèse CH (*de l’ordre de la centaine de nm*).

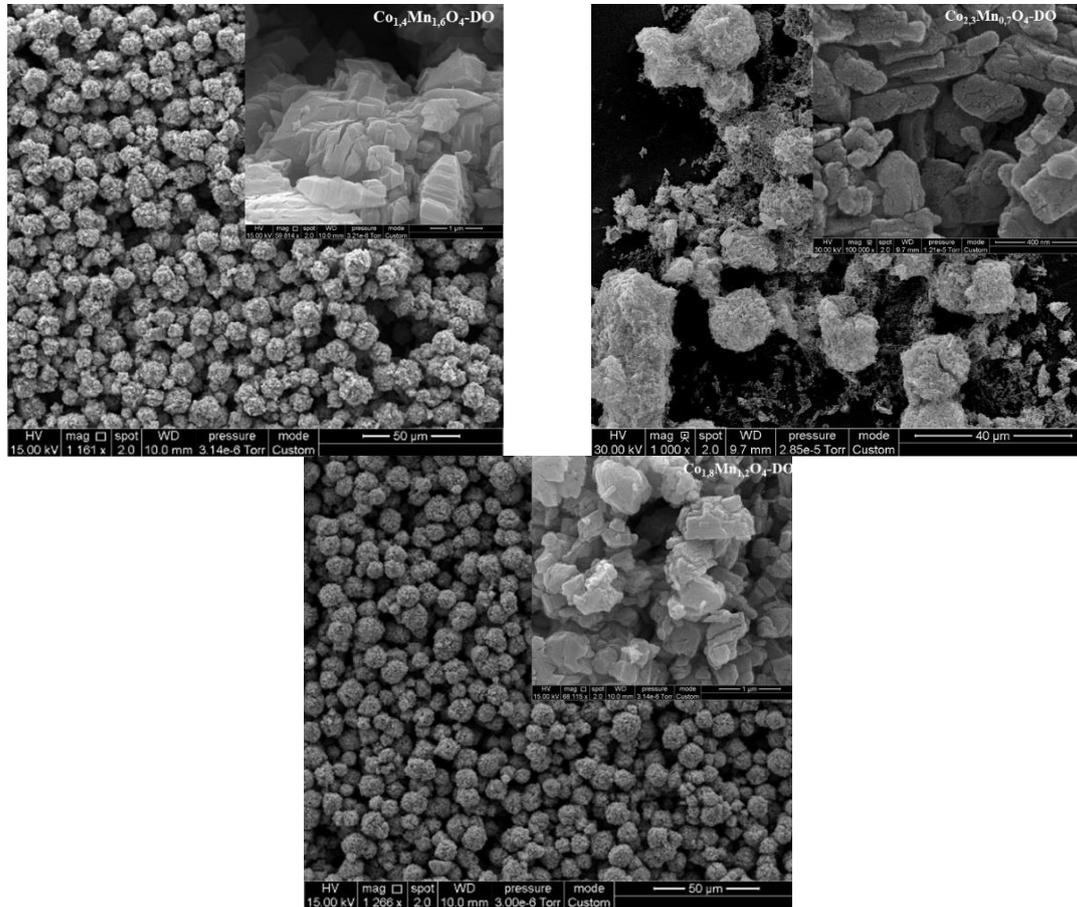


Figure 82 - Images MEB des compositions issues de la voie DO : $\text{Co}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ (gauche), $\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (image inférieure) et $\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$ (droite). Même ordre que pour CH -> Co croissant.

Ces particules présentent des faces bien définies mais très fissurées. On peut supposer que ces fissures proviennent de la perte de matière importante (> 50%) lors de la décomposition de l’oxalate. En outre ces particules s’agrègent pour former des objets sphériques d’une dizaine de microns. Quand le taux de cobalt augmente la taille des particules diminue.

III.6.4. Analyse de la surface et de la porosité par adsorption d’azote

La Figure 83 présente les isothermes d’adsorption-désorption d’azote et les distributions en taille des pores correspondantes pour quelques composés $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$. Quelle que soit la méthode d’élaboration, tous les isothermes sont de type IV avec une boucle d’hystérésis de type H2²⁶⁸ cependant, on remarque qu’ils ont une forme très différente selon la méthode de synthèse.

Les composés préparés la voie CH adsorbent très peu à basse pression (*l’isotherme correspondant à Mn_3O_4 a été décalée de $+5\text{ cm}^3$ pour rendre la figure plus lisible*). La majorité de l’adsorption se produit à des pressions relatives élevées ($> 0,9$). Effectivement les distributions poreuses montrent qu’il y a très peu de pores en dessous de 20 nm. Cette porosité pourrait correspondre à l’espace inter-granulaire résultant de l’arrangement très compact de particules non poreuses et de tailles différentes.

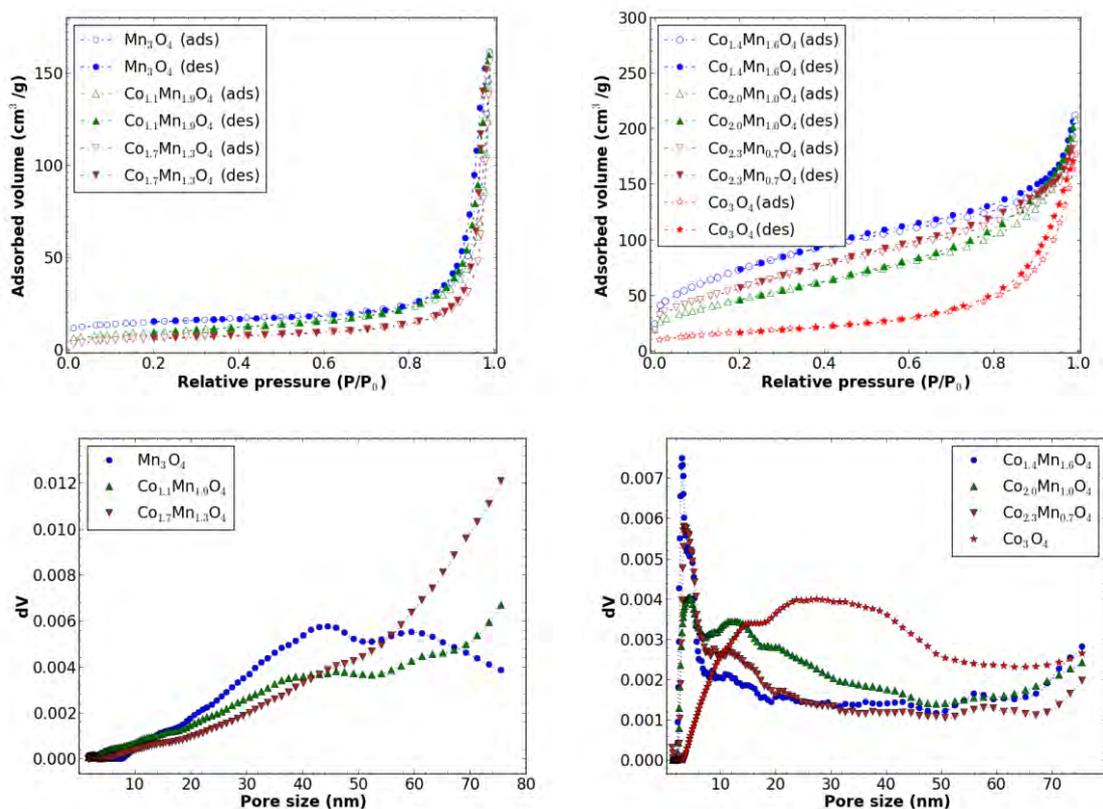


Figure 83 - Isothermes d’adsorption-désorption d’azote et distributions en taille des pores correspondantes pour des composés $Mn_{3-x}Co_xO_4$ synthétisés par la méthode CH (à gauche) et par la méthode DO (à droite).

Mis à part dans le cas de Co_3O_4 , les matériaux issus de la voie DO adsorbent à basse pression indiquant la présence de petits pores. On peut grossièrement distinguer sur les distributions poreuses trois types de pores : des petits mésopores donnant un pic centré à 3-4 nm, des mésopores moyens produisant un pic plus large centré vers 11-14 nm et enfin des pores couvrant un domaine très large ne donnant pas de pic défini sauf pour Co_3O_4 . Les petits mésopores ont une taille de l’ordre de grandeur des cristallites, ils correspondent donc probablement aux espaces inter-cristallites. Les mésopores moyens pourraient correspondre aux nombreux canaux et fissures observés sur les images de MEB et que nous pensons être dus à la perte de matière lors de la décomposition. Les pores les plus gros seraient dus à la porosité intra-granulaire produite par l’arrangement des particules dans les amas sphériques.

Les surfaces spécifiques de ces matériaux, calculées à partir des isothermes par la méthode BET, sont indiquées dans le Tableau 19. Nous constatons que tous les composés mixtes préparés par la méthode DO possèdent une S_{BET} supérieure à celle obtenue par la voie CH.

Cette grande surface ne peut provenir que de la porosité intra-granulaire car les particules sont trop grosses pour que leur aire externe dépasse quelques m^2/g .

Tableau 19 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Références	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-DO}$	88	0,16
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CH}$	34	0,24
$\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{2,4}\text{O}_4\text{-DO}$	95	0,21
$\text{Co}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4\text{-CH}$	34	0,25
$\text{Co}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4\text{-DO}$	271	0,33
$\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4\text{-CH}$	23	0,24
$\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4\text{-DO}$	175	0,32
$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4\text{-CH}$	24	0,20
$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4\text{-DO}$	215	0,29
$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4\text{-CH}$	39	0,34
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CH}$	59	0,37
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-DO}$	60	0,27

Dans le cas de la méthode CH, la substitution du manganèse par le cobalt entraîne d'abord une chute de la surface spécifique (*environ 30%*) puis, pour des taux de cobalt élevés, la surface augmente jusqu'à atteindre $60 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Co_3O_4 . Le volume poreux reste sensiblement constant puis augmente également pour les taux de cobalt élevés.

Dans le cas de la méthode DO la substitution du manganèse par le cobalt n'a pas d'effet sur la surface spécifique, qui reste proche de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les faibles taux de cobalt. Puis, au-dessus d'un taux de substitution de 30%, la surface augmente fortement devenant supérieure à $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Enfin, elle chute beaucoup pour Co_3O_4 qui est celui qui a la plus faible surface de la série. Les volumes poreux sont relativement peu affectés par le taux de substitution.

III.7. Les oxydes mixtes de type $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Le cobalt et le cuivre sont connus pour leur excellente activité catalytique vis-à-vis des réactions d'oxydation. Il était donc intéressant de tenter de combiner ces deux éléments dans la structure spinelle. Ces composés ont été préparés uniquement par la voie CH.

III.7.1. Analyses élémentaires

Les compositions préparées sont répertoriées dans le Tableau 20. Comme indiqué précédemment pour les oxydes préparés par la méthode CH, nous avons également dosé l'élément lithium. Ces analyses indiquent que sa concentration résiduelle est inférieure à la limite de détection.

Chapitre III – Elaboration de catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes mixtes de métaux de transition

Deux échantillons ont la composition visée. L'échantillon CuCo_2 , probablement à cause d'une erreur lors de la synthèse, a la composition CoCu_2 . Le premier échantillon $\text{Co}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}$ s'écarte également de façon notable de la composition visée.

Tableau 20 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par la voie CH.

Compositions visées	Compositions déduites des dosages
$\text{Cu}_{0,5} \text{Co}_{2,5} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,7} \text{Co}_{2,3} \text{O}_4$
$\text{Cu}_{0,5} \text{Co}_{2,5} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,5} \text{Co}_{2,5} \text{O}_4$
$\text{Cu}_{1,0} \text{Co}_{2,0} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{2,0} \text{Co}_{1,0} \text{O}_4$
$\text{Cu}_{1,5} \text{Co}_{1,5} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{1,5} \text{Co}_{1,5} \text{O}_4$

III.7.2. Caractérisation structurale par DRX

Les échantillons ont été analysés par DRX afin de déterminer les phases en présence. Les diffractogrammes correspondants sont reportés sur la Figure 84.

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille du composé $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ donne un accord acceptable avec la phase spinelle cubique. Le paramètre de maille est de 0,811 nm. Sa valeur est identique à celle donnée dans la fiche PDF de $\text{Cu}_{0,9}\text{Co}_{2,1}\text{O}_4$ (n°00-037-0878). Rappelons que les ions Cu^+ et Co^{2+} ont une préférence tétraédrique alors que les ions Cu^{2+} et Co^{3+} ont une forte préférence octaédrique. Si le cuivre se substitue aux ions Co^{2+} en sites tétraédriques cela ne devrait quasiment pas changer le paramètre car les rayons ioniques de Co^{2+} , Cu^+ et Cu^{2+} en coordination tétraédrique sont similaires (*respectivement 72, 74, 71 pm*)²²¹. Or le paramètre de $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ est légèrement supérieur à celui de Co_3O_4 (0,808 nm). Cela tendrait donc à indiquer que le cuivre se substitue aux ions Co^{3+} en sites octaédriques, car en coordination octaédrique, le rayon ionique de Cu^{2+} (87 pm)²²¹ est supérieur à celui de Co^{3+} (75 pm)²²¹.

La taille des cristallites est de 11 nm environ. L'ajustement du profil total par contrainte de la maille du composé $\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}\text{O}_4$, donne également un assez bon accord avec la phase spinelle cubique. Le paramètre de maille est de 0,810 nm ; il est très légèrement inférieur à celui de $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ mais la différence est inférieure à l'incertitude sur la détermination. La taille des cristallites est de 9 nm.

Le composé $\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ semble correspondre à un mélange entre la phase spinelle cubique et la phase CuO monoclinique (*groupe d'espace C2/c*) mais l'ajustement du profil total par contrainte de la maille ne donne pas un très bon accord.

Le paramètre de maille de la phase spinelle est 0,813 nm et la taille des cristallites est de 10 nm. Les paramètres de CuO sont $a = 0,480$ nm, $b = 0,340$ nm et $c = 0,513$ nm. La taille des cristallites de CuO est de 13 nm. Les paramètres données dans la fiche PDF n° 00-048-1548 pour CuO sont $a = 0,469$ nm, $b = 0,342$ nm et $c = 0,513$ nm. On constate que le paramètre a est nettement différent de celui de la base de données ce qui laisse planer un doute sur la validité de l'ajustement.

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille du composé le plus riche en cuivre, $\text{Cu}_{2,0}\text{Co}_{1,0}\text{O}_4$, donne dans ce cas un assez bon accord avec un mélange entre la phase spinelle

cubique et la phase CuO monoclinique. Le paramètre de maille de la phase spinelle est 0,814 nm et la taille des cristallites est de 13 nm. Les paramètres de CuO sont $a = 0,470$ nm, $b = 0,342$ nm et $c = 0,514$ nm. La taille des cristallites est de 19 nm. Cette fois les paramètres de maille de CuO sont proches de ceux de la fiche PDF n° 00-048-1548.

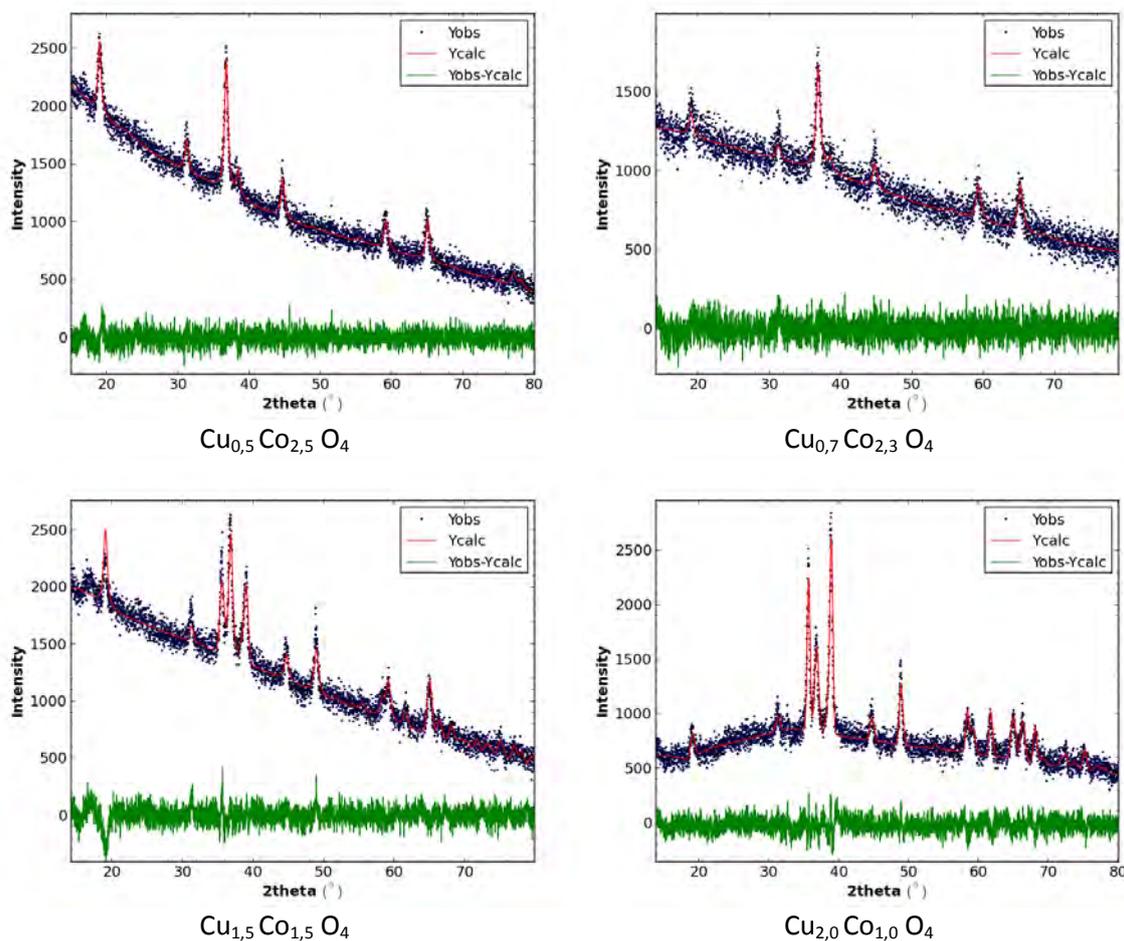


Figure 84 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les composés issus du système $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ et synthétisés par la méthode CH.

III.7.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 85 présente les clichés de MEB réalisés sur l'échantillon $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$. Ce composé, le plus riche en cobalt, est formé par l'assemblage de deux types de particules. Les premières, très majoritaires sont de forme pyramidale ayant une base d'environ 1 μm et une hauteur de 100 à 200 nm. La deuxième famille de particules (*surtout visibles sur l'image de droite*) sont des plaquettes de 10-20 nm d'épaisseur. Ces deux types de particules sont très fortement imbriquées les uns dans les autres et cet enchevêtrement semble davantage résulter d'un processus de germination secondaire que d'une agrégation.

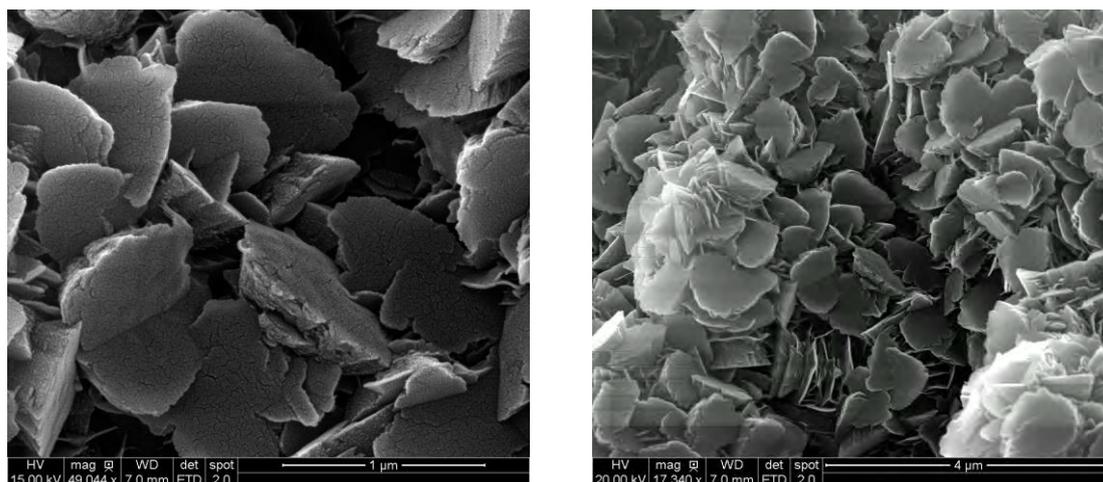


Figure 85 - Images MEB de $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

La Figure 86 présente les clichés de MEB réalisés sur l'échantillon $\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}\text{O}_4$. Ce composé présente un ensemble homogène de disques fortement imbriqués ayant une taille moyenne d'environ 500 nm et une épaisseur moyenne estimée à 10-20 nm, agencés sous forme de roses des sables. Par rapport à l'échantillon précédent, le taux de cobalt est moins élevé, pourtant, nous retrouvons une morphologie bi-dimensionnelle observée avec l'oxyde de cobalt. Cependant pour cet échantillon le contour n'est plus hexagonal mais elliptique.

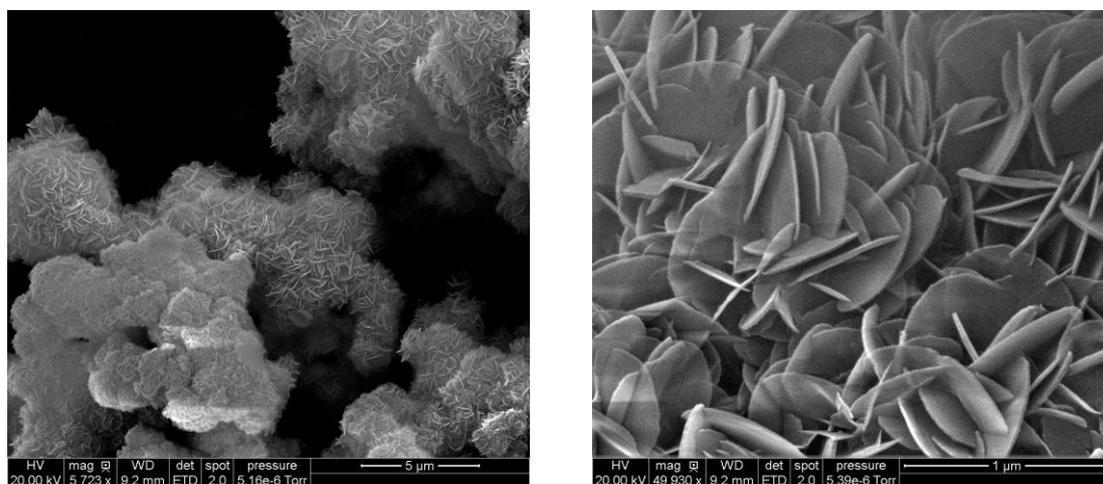


Figure 86 - Images MEB de $\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

Les clichés de MEB du composé $\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ sont présentés à la Figure 87. Cet échantillon présente une stœchiométrie en cobalt identique à celle du cuivre. La morphologie de l'ensemble de l'échantillon est très homogène et composée de petites particules, d'une dizaine de nanomètres, très agrégées sous forme d'entités sphériques dont la taille varie de 30 à 70 nm. Nous avons identifié par DRX la présence de deux phases cristallines, le spinelle cubique et une phase monoclinique attribuée à CuO. Les cristallites de ces deux phases ont probablement des formes similaires et il n'est pas possible de les discriminer sur ces clichés de microscopie.

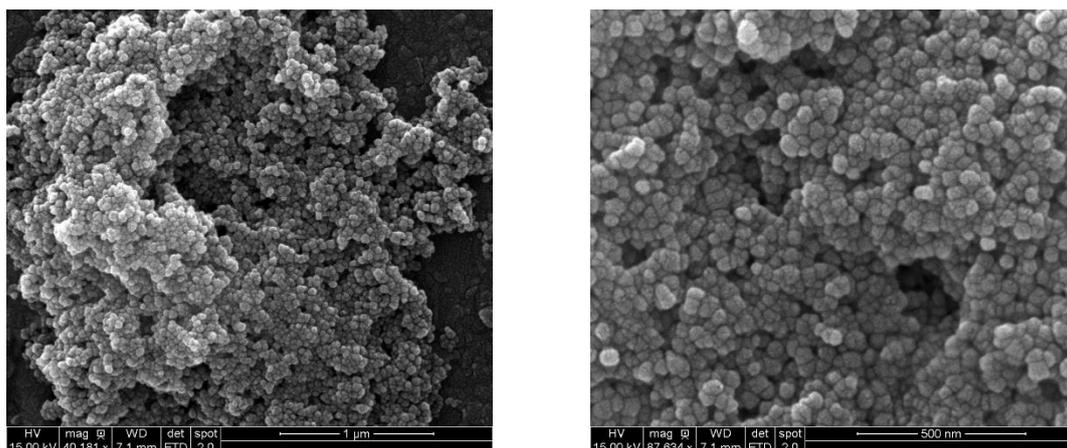


Figure 87 - Images MEB de $\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

Les clichés de MEB du composé Cu_2CoO_4 sont présentés à la Figure 88. Deux types de particules peuvent être distingués. Le premier (*cliché de gauche*) se compose de petites particules très agrégées dont la taille varie entre 20 et 60 nm. Le second (*cliché de droite*) est formé de plaquettes hexagonales dont la distribution en taille s'étale de 70 à 200 nm pour les plus gros objets. Leur épaisseur est estimée à une quarantaine de nanomètres.

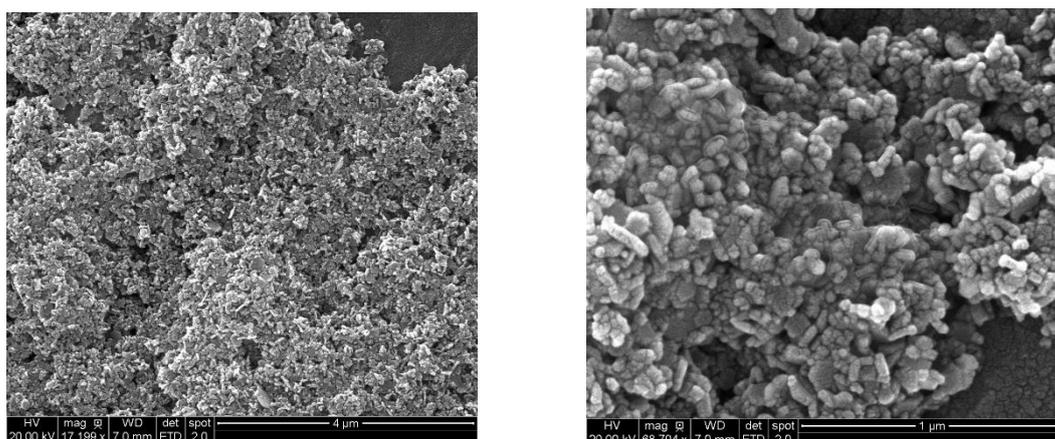


Figure 88 - Images MEB de Cu_2CoO_4 préparé par la méthode CH.

III.7.4. Analyse de la surface et de la porosité par adsorption d'azote

La Figure 89 et la Figure 90 présentent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons issus du système $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ainsi que les distributions qui leur sont associées.

Pour tous ces matériaux l'adsorption d'azote est surtout observée à des pressions relatives élevées ($> 0,9$) ce qui traduit la présence de pores de grande taille. Les composés $\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}$ sont tous les deux monophasés et ont des distributions poreuses assez similaires, comportant essentiellement une seule famille de pores respectivement centrées à 36 et 39 nm. Bien que $\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}$ ait un volume poreux supérieur à $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}$, la tendance est que quand

le taux de cuivre augmente, le volume poreux décroît. Les distributions poreuses des composés biphasés sont plus larges mais leur maximum se déplace vers les pores de plus petite taille quand le taux de cuivre augmente. Ceci pourrait s’expliquer par le fait que la taille des particules, observées par microscopie, diminue quand le taux de cuivre augmente.

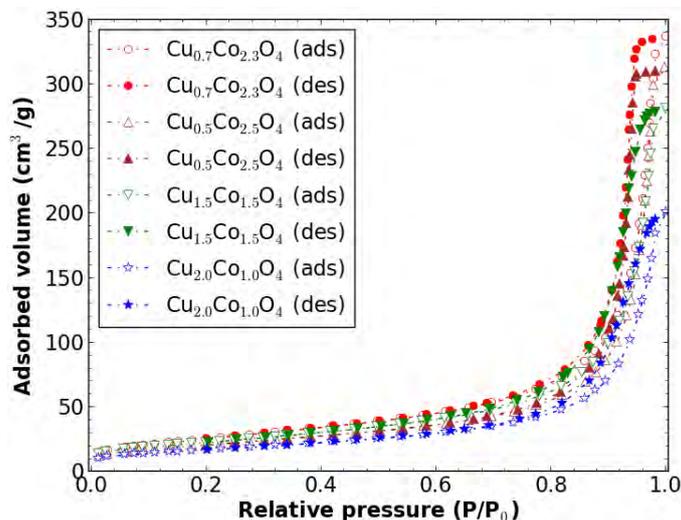


Figure 89 - Isothermes d’adsorption-désorption d’azote pour les compositions issues du système $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par la méthode CH.

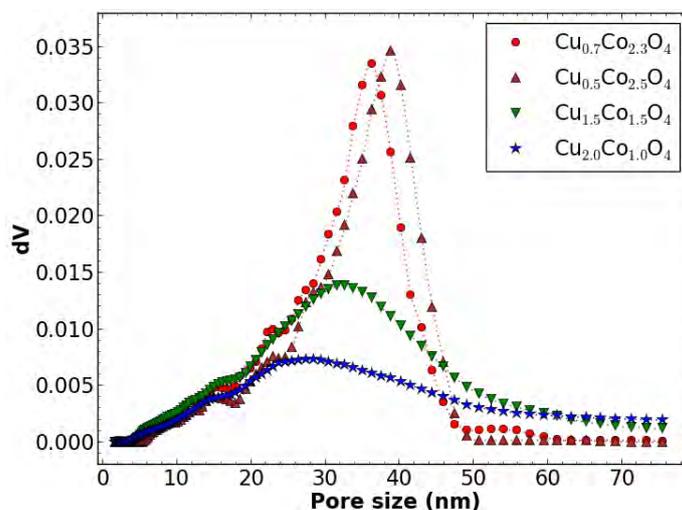


Figure 90 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Nous avons reporté dans le Tableau 21, les volumes poreux et les surfaces spécifiques calculées à partir des mesures d’adsorption-désorption d’azote par la méthode BET. Nous avons également reporté dans ce tableau les valeurs obtenues pour l’oxyde Co_3O_4 .

Tableau 21 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d’adsorption-désorption d’azote à 77,4K.

Références	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
Co_3O_4	59	0,37
$Cu_{0,5} Co_{2,5} O_4$	77	0,48
$Cu_{0,7} Co_{2,3} O_4$	95	0,52
$Cu_{1,5} Co_{1,5} O_4$	83	0,43
$Cu_{2,0} Co_{1,0} O_4$	62	0,31

En prenant Co_3O_4 comme référence nous constatons que la substitution du cobalt par du cuivre entraîne d’abord un accroissement de la surface (+ 50%) et du volume poreux (+ 40%). Puis, pour des taux de cuivre supérieurs, entraînant la formation de deux phases, la surface et le volume diminuent à nouveau.

III.8. Les oxydes mixtes ternaires

III.8.1. Système ternaire $Cu_xZn_yMn_{3-x-y}O_4$

Dans ces oxydes, nous avons substitué le manganèse à la fois par le zinc et par le cuivre. L’objectif, en ajoutant du zinc, est de forcer les ions cuivre à se positionner en sites octaédriques exposés en surface. Nous avons précédemment (cf. § III.4) vu que, dans le système binaire $Mn_{3-x}Cu_xO_4$, le cuivre pouvait former une solution solide avec le manganèse jusqu’à $x = 0,5$. Pour un taux de cuivre plus élevé il a formation d’une phase supplémentaire CuO .

Nous avons tenté de préparer trois compositions, par les méthodes CH et DO, dans lesquelles le taux de substitution du manganèse est compris entre 1 et 2. Il s’agit de :

- $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Mn_2O_4$ correspondant à un taux de substitution de 1.
- $Cu_{0,75}Zn_{0,75}Mn_{1,5}O_4$ correspondant à un taux de substitution de 1,5.
- $CuZnMnO_4$ correspondant à un taux de substitution de 2.

III.8.1.1. Analyses élémentaires

Les compositions préparées avec les deux méthodes d’élaboration (*CH et DO sont répertoriés dans le Tableau 22*). L’échantillon $Cu_{0,75}Zn_{0,75}Mn_{1,5}O_4$ préparé par la méthode DO a la composition visée. Le composé $CuZnMnO_4$, préparé par la méthode CH, a un rapport Cu/Zn égal à 1,35 au lieu de 1. Pour les autres, les compositions diffèrent notablement de celles visées, le pire étant $CuZnMnO_4$ préparé par la méthode DO qui ne contient quasiment pas de cuivre.

Tableau 22 - Compositions obtenues par dosages des échantillons élaborés par voies CH et DO.

Compositions visées	Compositions déterminées par dosage	
	CH	DO
$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$
$\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
CuZnMnO_4	$\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,10}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$

Aucun des oxalates préparés par la méthode DO n’est mixte. On obtient un mélange contenant au moins l’oxalate de cuivre et un oxalate de la série magnésienne de forme α .

III.8.1.2. Cas des oxydes les plus riches en Mn

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon les deux procédés (*CH et DO*) sont reproduits Figure 91. Comme dans le cas des oxydes précédents riches en manganèse, le composé préparé par la voie CH (*diagramme de gauche*) présente des raies de diffraction bien définies alors que celui préparé par la méthode DO (*diagramme de droite*) est amorphe.

L’ajustement du profil total par contrainte de la maille montre que l’oxyde formé par la méthode CH n’est pas monophasé. Le meilleur accord est obtenu pour un mélange de deux phases : le spinelle quadratique et l’oxyde cuivreux Cu_2O de symétrie cubique (*groupe d’espace $Pn-3m$, $n^\circ 224$*). Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,574$ nm et $c = 0,920$ nm ; ils sont très proches de ceux déterminés pour $\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{2,25}\text{O}_4$ (*cf. § III.3*). Le paramètre de maille de la phase Cu_2O est égal à $0,427$ nm ce qui correspond exactement à la valeur reportée dans la base de données (*fiche PDF n° 05-005-0667*). La taille des cristallites est de 7 nm pour la phase spinelle et 23 nm pour Cu_2O .

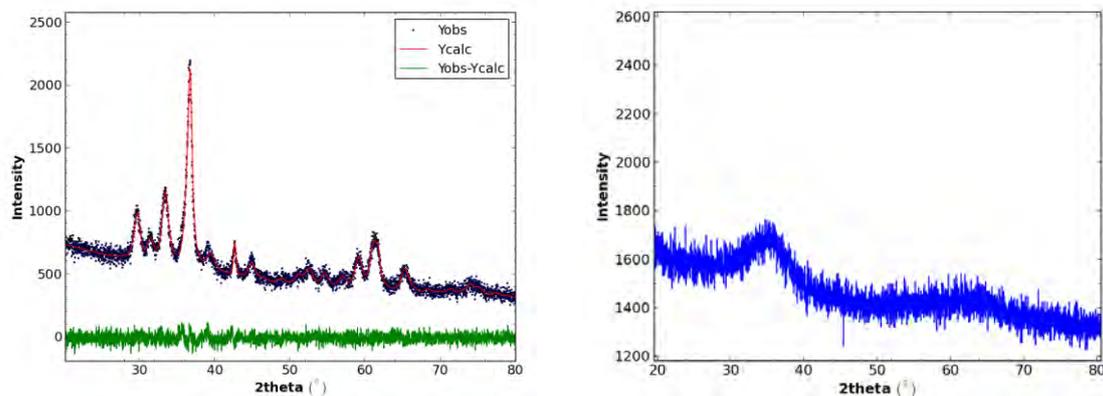


Figure 91 : Diagrammes de diffraction des RX de $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (*à gauche*) et $\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (*à droite*).

Les oxydes $\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{2,25}\text{O}_4$ et $\text{Cu}_{0,55}\text{Mn}_{2,45}\text{O}_4$ étant des solutions solides, la composition $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ devrait à priori donner également un oxyde monophasé. Il est probable que c’est parce que, d’après l’analyse élémentaire, la somme $\text{Zn}+\text{Cu}$ dépasse largement 1, que nous n’obtenons pas un oxyde monophasé. La formation de Cu_2O semble indiquer que le problème vient du fait que le cuivre est majoritairement au degré d’oxydation +I. Comme Zn^{2+} ,

Mn^{2+} et Cu^+ ont tous les trois une forte préférence pour les sites tétraédriques et que leur somme dépasse largement 1, Cu^+ ségrége pour donner Cu_2O . Pour obtenir un oxyde monophasé il faudrait donc que le milieu de synthèse soit plus oxydant pour éviter la réduction des cations Cu^{2+} en Cu^+ et oxyder les ions Mn^{2+} .

La composition de l'oxyde préparé par décomposition des oxalates ($Cu_{0,45}Zn_{0,55}Mn_{1,45}$) devrait donner une solution solide. Pour le vérifier et pour savoir dans quel domaine de température ce composé restait amorphe, nous avons effectué un suivi de la décomposition par diffraction des RX en température entre 150 et 500°C. Les diagrammes sont reportés sur la Figure 92. On observe que l'oxalate se décompose à partir de 250°C, donnant effectivement une phase amorphe qui subsiste jusqu'à 350°C sans changement notable. A 400°C on observe la formation d'une phase cristallisée dont la cristallinité s'améliore quand on augmente le chauffage mais sans modification de structure (*les raies fines observées sur les diagrammes à partir de 450°C sont dues au support en corindon*).

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille montre que l'oxyde formé à 500°C est un spinelle quadratique (*paramètre de maille $a = 0,573$ nm et $c = 0,931$ nm*) et qu'il est monophasé. La taille des cristallites est de 15 nm.

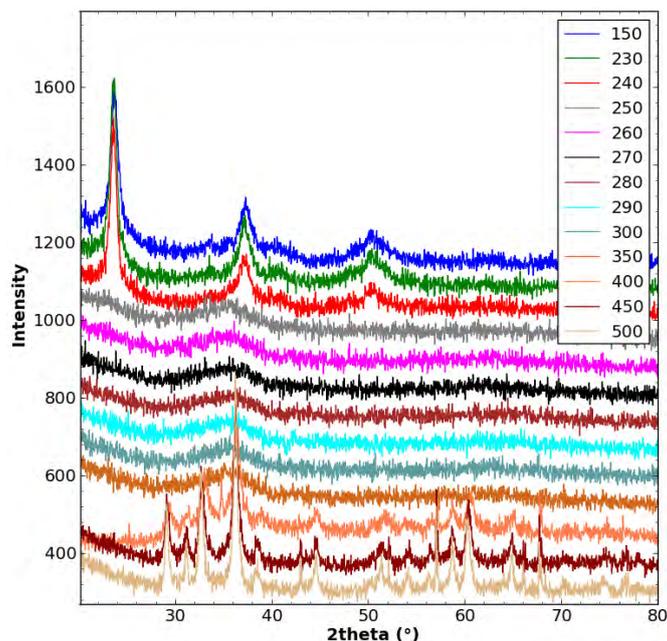


Figure 92 - Suivi par diffraction des RX de la décomposition de l'oxalate de CuZnMn sous air.

Les images MEB des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduites Figure 93. L'oxyde préparé par la méthode CH (*Figure 93 - image de gauche*) est composé de plaquettes agglomérées qui semblent brisées et donc de formes très hétérogènes. Leur dimension moyenne est de quelques centaines de nm et leur épaisseur de 20 à 30 nm. Le matériau préparé par décomposition de l'oxalate est, quant à lui, formé de particules de plusieurs microns très fragmentées (*Figure 93 - image du milieu*) mais dont il n'est pas possible de visualiser la porosité interne (*Figure 93 - image de droite*).

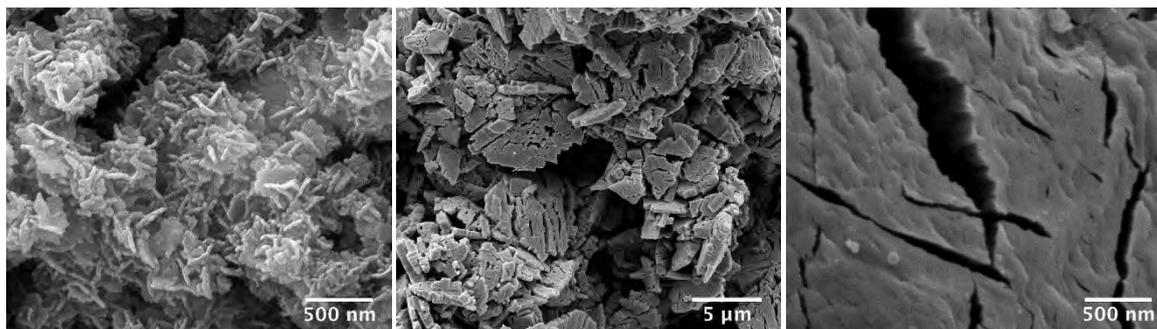


Figure 93 : Images de MEB de $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (au milieu et à droite).

La surface BET et le volume poreux sont indiqués dans le Tableau 23. Le volume poreux du composé préparé par la voie CH est légèrement supérieur à celui préparé par la méthode DO par contre sa surface spécifique est quatre fois plus faible.

Tableau 23 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Compositions visées	Méthodes synthèse	Structures cristallines	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$	CH	Spinnelle quadratique + Cu_2O	53	0,25
$\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4$	DO	amorphe	227	0,22

III.8.1.3. Cas des oxydes à teneur intermédiaire en Mn

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduits Figure 94. Le composé préparé par coprécipitation (*diagramme de gauche*) présente des raies de diffraction bien définies. Celui préparé par la méthode DO (*diagramme de droite*) est toujours amorphe mais présente cependant deux raies larges dont la plus intense correspond à la raie principale du spinelle quadratique.

L'ajustement du profil total par contrainte de la maille de l'oxyde formé par la méthode CH donne un bon accord avec un mélange de spinelle quadratique et d'oxyde cuivreux. Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,575 \text{ nm}$ et $c = 0,924 \text{ nm}$; ils sont très proches de ceux déterminés pour $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$ dans le paragraphe précédent. Le paramètre de maille de Cu_2O est encore égal à $0,427 \text{ nm}$. La taille des cristallites est de 6 nm pour la phase quadratique et 24 nm pour Cu_2O .

Les caractéristiques de ce composé sont donc très proches du précédent, pourtant dans ce cas la composition élémentaire de celui-ci ($\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_2$) pourrait laisser supposer qu'il est possible d'obtenir un oxyde monophasé. Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il était possible d'obtenir un oxyde de composition proche ($\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4$) par la méthode DO ceci semble confirmer que le milieu de précipitation n'est pas assez oxydant.

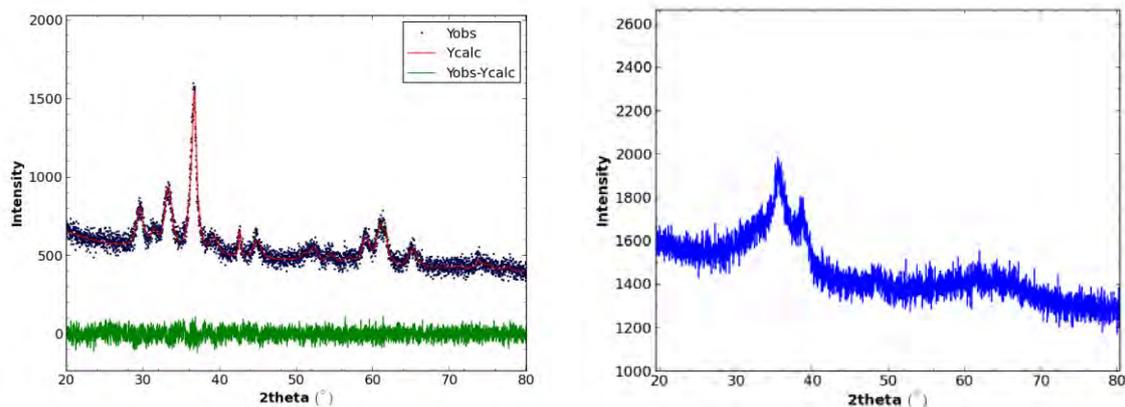


Figure 94 - Diagrammes de diffraction des RX de $\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (à droite).

Les images MEB des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduites sur la Figure 95. L'oxyde CH (Figure 95 - image de gauche) est composé d'un mélange entre trois type de particules : des feuillets enchevêtrés, de petites particules de 10 à 20 nm très fortement agglomérées et des particules d'une cinquantaine de nm ayant une forme prismatique.

Les feuillets sont majoritaires, leur taille moyenne est de quelques centaines de nm. Ils sont très minces, leur épaisseur ne dépasse pas 10 nm. Ils sont tantôt parallèles tantôt perpendiculaires.

Le matériau préparé par décomposition de l'oxalate est formé de particules polyédriques de plusieurs microns très fragmentées.

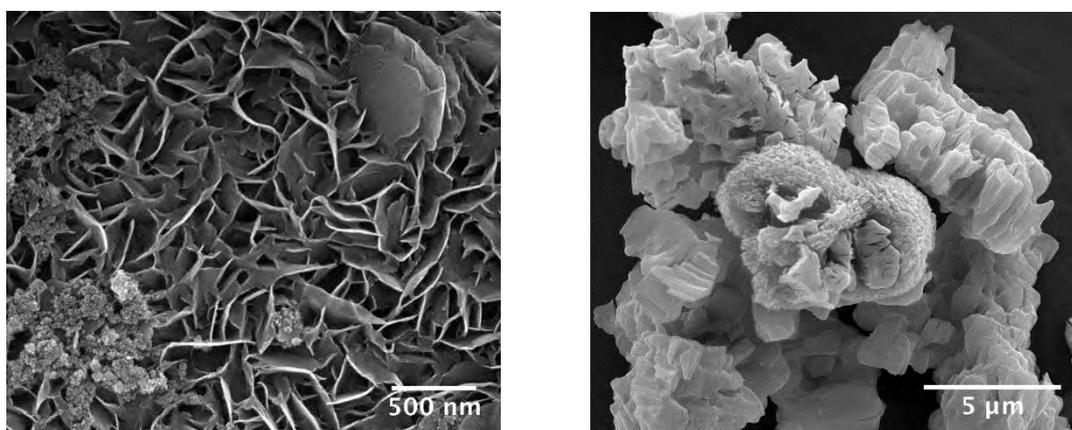


Figure 95 - Images de MEB de $\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ obtenu par la voie DO (à droite).

La surface BET et le volume poreux sont indiqués dans le Tableau 24. Le volume poreux du composé préparé par la méthode CH est 1,5 fois plus important que celui du composé préparé par la méthode DO (0,29 contre 0,18 cm^3/g), par contre sa surface spécifique est le tiers de celle du composé préparé par décomposition du précurseur oxalique (40 contre 140 m^2/g). On peut noter que les surfaces sont légèrement supérieures à celle des oxydes simples de manganèse préparés avec les méthodes correspondantes.

Tableau 24 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d’adsorption-désorption d’azote à 77,4K.

Compositions visées	Méthodes synthèse	Structures cristallines	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$Cu_{0,55}Zn_{0,45}Mn_{2,0}O_4$	CH	Spinelle quadratique + Cu_2O	40	0,29
$Cu_{0,75}Zn_{0,75}Mn_{1,5}O_4$	DO	amorphe	143	0,18
Mn_3O_4	DO	amorphe	88	0,16
Mn_3O_4	CH	Spinelle quadratique	34	0,24

III.8.1.4. Cas des oxydes ayant la plus faible teneur en Mn

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduits Figure 96. Cette fois le composé préparé par coprécipitation (*diagramme de gauche*) est un mélange d’une phase amorphe et d’une phase mal cristallisée mais dont les pics correspondent à la phase spinelle quadratique. L’oxyde préparé par la méthode DO (*diagramme de droite*) est amorphe. Rappelons que la composition déterminée pour ce composé est $Cu_{0,1}Zn_{1,15}Mn_{1,75}O_4$. Il contient donc très peu de cuivre et la teneur en zinc dépasse 1.

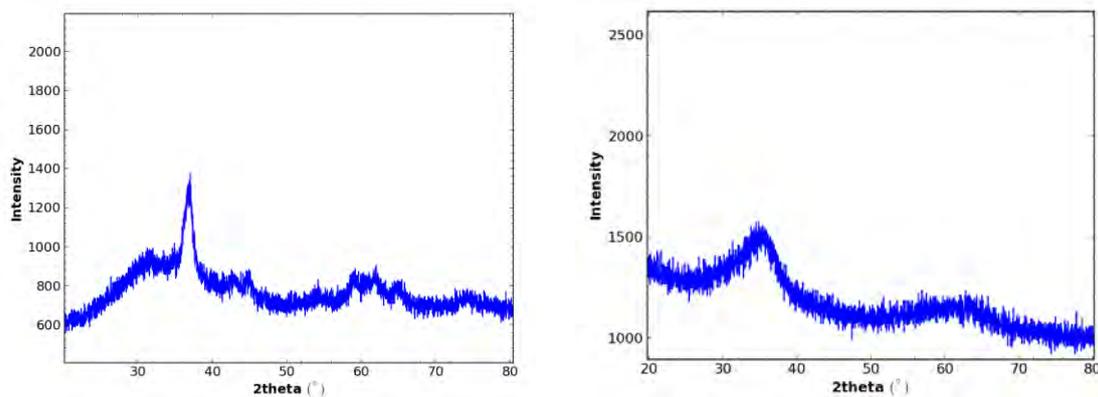


Figure 96 - Diagrammes de diffraction des RX de $Cu_{1,15}Zn_{0,85}Mn_{1,0}O_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $Cu_{0,1}Zn_{1,15}Mn_{1,75}O_4$ préparé par la méthode DO (à droite).

Les images de MEB des oxydes préparés selon les deux procédés sont reproduites Figure 97. Le composé préparé par coprécipitation (*Figure 97 - image de gauche*) est un mélange entre des gros cristaux allongés et des particules sphériques beaucoup plus petites et fortement agglomérées. La taille des cristaux allongés est très variable, leur diamètre étant compris entre 20 et 100 nm et leur longueur entre 200 et 800 nm. Les particules sphériques ont un diamètre d’une trentaine de nm.

Le matériau préparé par décomposition de l’oxalate est formé de particules de plusieurs microns très fragmentées ne montrant pas de porosité interne à cette échelle.

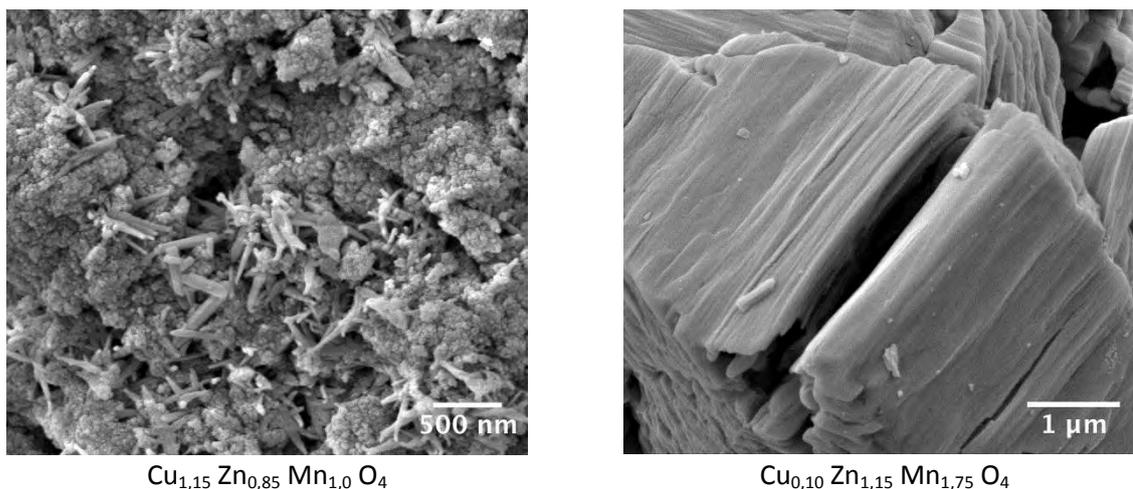


Figure 97 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,10}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (à droite).

La surface BET et le volume poreux sont indiqués dans le Tableau 25. Les volumes poreux des deux matériaux sont sensiblement équivalents et leur surface spécifique est élevée, même pour le composé préparé par la méthode CH ce qui explique son diagramme de RX. Ceci constitue la surface la plus élevée que nous ayons rencontrée jusqu'à présent pour un composé préparé par la méthode CH.

Tableau 25 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Compositions visées	Méthodes synthèse	Structures cristallines	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$	CH	Amorphe	154	0,24
$\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$	DO	Amorphe	230	0,20

III.8.2. Système ternaire $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$

L'objectif est de remplacer, dans le système binaire $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, le cobalt Co^{2+} situé en sites tétraédriques, donc à priori inactif, par du zinc permettant ainsi de diminuer le taux de cobalt dans le matériau. Nous comparerons aux composés du système ternaire $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$.

Nous avons tenté de préparer trois compositions, uniquement par la méthode CH, il s'agit de :

- $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_4$ correspondant à un taux de substitution de 1.
- $\text{Cu}_{0,5}\text{ZnCo}_{1,5}\text{O}_4$ correspondant à un taux de substitution de 1,5.
- CuZnCoO_4 correspondant à un taux de substitution de 2.

III.8.2.1. Analyses élémentaires

Les compositions préparées sont répertoriées dans le Tableau 26. Elles sont assez proches de celles visées.

Tableau 26 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par la voie CH.

Compositions visées	Compositions déterminées par dosage
$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$
$\text{Cu}_{0,5}\text{ZnCo}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,45}\text{O}_4$
CuZnCoO_4	$\text{Cu}_{1,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{1,0}\text{O}_4$

III.8.2.2. Caractérisations structurales par DRX

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon la voie CH sont reproduits Figure 98. Le diagramme de $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ montre que cet oxyde est un spinelle cubique monophasé. Il est donc possible avec le cobalt de synthétiser, par la méthode CH, un spinelle mixte contenant du cuivre et du zinc avec $\text{Cu}+\text{Zn} > 1$ ce qui n’a pas été faisable avec le manganèse.

Le paramètre de maille est égal à 0,812 nm et la taille des cristallites est de 7 nm. Le paramètre est légèrement supérieur à celui de Co_3O_4 (0,808 nm) ce qui attendu car la substitution du Co par le Zn ne modifie que très peu le paramètre de maille ($a = 0,809$ nm pour ZnCo_2O_4 , fiche PDF n°00-023-1390) et la substitution du Co par le Cu augmente le paramètre de maille ($a = 0,811$ nm pour $\text{Cu}_{0,9}\text{Co}_{2,1}\text{O}_4$, fiche PDF n°00-037-0878).

Le diagramme de $\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,45}\text{O}_4$ est un mélange entre une phase spinelle cubique et un composé non identifié. La présence de deux raies très fines vers 12 et 25° semble indiquer que l’échantillon aurait été contaminé. Le paramètre de maille de la phase spinelle est égal à 0,814 nm et la taille des cristallites est de 11 nm.

Le diagramme de $\text{Cu}_{1,05}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ montre qu’il s’agit d’un composé amorphe.

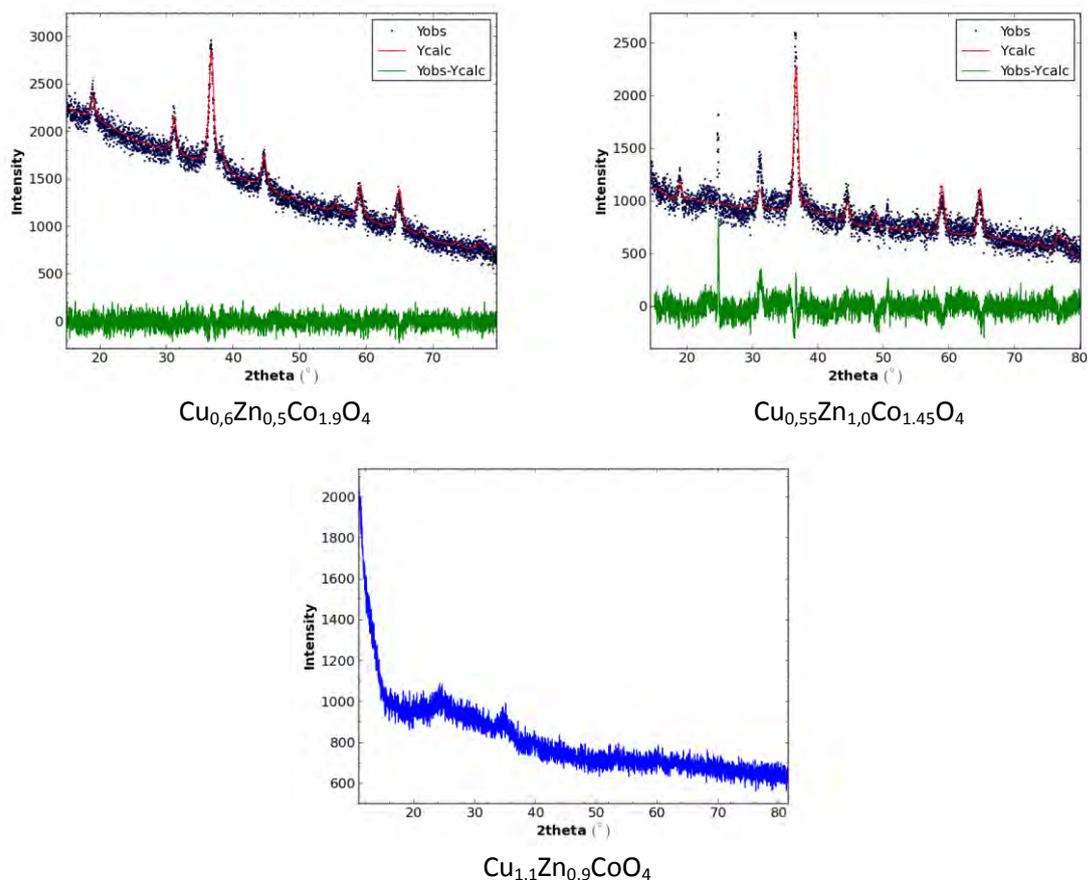


Figure 98 - Diagrammes de diffraction des rayons X des composés préparés par la méthode CH issus du système $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$.

III.8.2.3. Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images réalisées par MEB du composé $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ sont reproduites Figure 99. L'échantillon est constitué d'un enchevêtrement de feuillets très minces (*l'épaisseur est probablement inférieure à 10 nm, proche de la taille des cristallites déterminée par DRX*) formant une structure très aérée. Certains de ces feuillets sont si minces qu'ils apparaissent translucides. Ils sont souvent courbés ce qui semble indiquer qu'ils ne sont pas rigides et se déforment facilement. A plus grande échelle ces objets forment des sortes d'objets ovoïdes très irréguliers de plusieurs microns de diamètre.

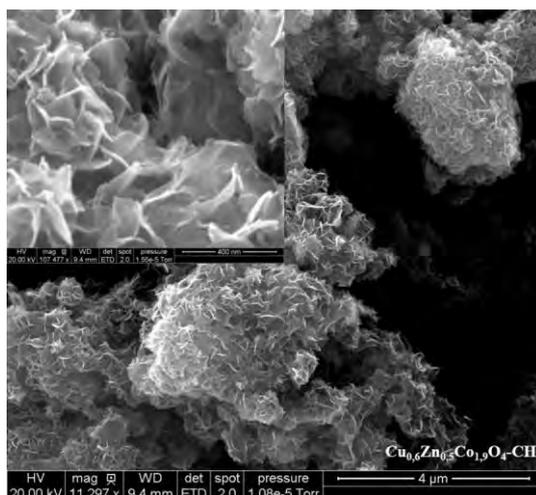


Figure 99 - Images de MEB de $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

Les images réalisées par MEB avec le composé $\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,45}\text{O}_4$ sont reproduites Figure 100.

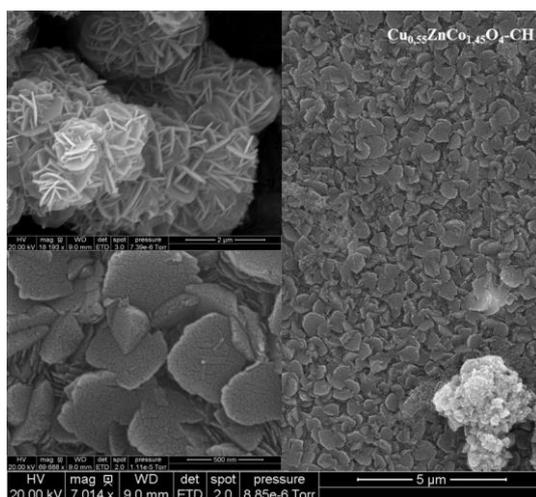


Figure 100 - Images de MEB de $\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,45}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

Deux types de particules sont observés :

- des plaquettes, d'épaisseur 30-50 nm, qui forment des structures en « *rose des sables* ».
- des pyramides aplaties à base hexagonale ou quelquefois triangulaire dont le côté mesure environ 300 nm. Ces particules ressemblent à celles observées avec $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ (cf. Figure 85).

Les images réalisées par MEB avec le composé $\text{Cu}_{1,1}\text{Zn}_{0,9}\text{CoO}_4$ sont reproduites Figure 101. Un seul type de morphologie est visible, constitué par l'enchevêtrement de feuillets apparaissant déchiquetés d'environ 20 nm d'épaisseur.

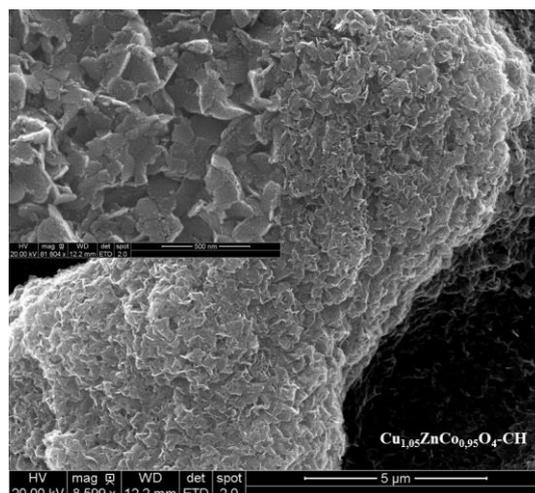


Figure 101 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,05}\text{ZnCo}_{0,95}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.

III.8.2.4. Analyse de la surface et de la porosité par adsorption d'azote

La Figure 102 présente les distributions en taille des pores calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons issus du système $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$.

Tous ces matériaux ont une distribution poreuse très large. Mis à part le composé le plus riche en cobalt ($\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$) ils sont macroporeux (*pores* > 50 nm). Ceci peut s'expliquer en partie par leur morphologie observée par MEB, cependant l'adsorption d'azote ne permet pas vraiment de mettre en évidence la macroporosité observée car son domaine est limité aux pores inférieurs à 100 nm.

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux de ces matériaux sont indiqués dans le Tableau 27. Bien que les morphologies de ces matériaux apparaissent très différentes, les surfaces spécifiques sont similaires. Les volumes poreux par contre varient du simple au double. Comme indiqué précédemment ces composés diffèrent surtout par leur macrostructure ce qui ne peut pas être révélé par l'adsorption d'azote.

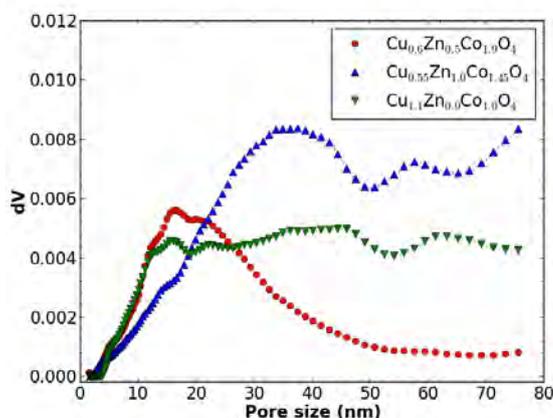


Figure 102 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$.

Chapitre III – Elaboration de catalyseurs hétérogènes à base d’oxydes mixtes de métaux de transition

A noter que les substitutions partielles de l’élément cobalt améliorent légèrement les propriétés texturales comparées à celles de Co_3O_4 ($S_{\text{BET}} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_{\text{pore}} = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tableau 27 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d’adsorption-désorption d’azote à 77,4K.

Compositions attendues	Méthodes synthèse	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$	CH	73	0,24
$\text{Cu}_{0,55}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,45}\text{O}_4$	CH	71	0,48
$\text{Cu}_{1,05}\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$	CH	65	0,34

III.8.3. Systèmes ternaires : $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$

Pour balayer l’ensemble des substitutions possibles dans le système Zn-Cu-Mn-Co nous avons tenté de préparer un oxyde mixte du type $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et un autre du type $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$. Nous avons également voulu tester l’influence de la méthode de préparation, ces matériaux ont donc été préparés selon les voies d’élaboration CH et DO.

III.8.3.1. Analyses élémentaires

Les compositions préparées avec les deux méthodes d’élaboration (CH et DO sont répertoriés dans le Tableau 28). Les compositions sont proches de celles visées. Les deux oxalates préparés par la méthode DO sont mixtes.

Tableau 28 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par voies CH et DO.

Compositions visées	Compositions déterminées par dosage	
	CH	DO
ZnCoMnO_4	$\text{Zn}_{1,0} \text{Co}_{0,95} \text{Mn}_{1,05}$	$\text{Zn}_{1,0} \text{Co}_{0,95} \text{Mn}_{1,05}$
CuCoMnO_4	$\text{Cu}_{1,05} \text{Co}_{0,9} \text{Mn}_{1,05}$	$\text{Cu}_{0,95} \text{Co}_{1,0} \text{Mn}_{1,05}$

III.8.3.2. Caractérisations structurales par DRX

III.8.3.2.1. Système ZnCoMn

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon la voie CH et DO sont reproduits Figure 103. On observe qu’ils sont similaires. L’ajustement du profil total par contrainte de la maille montre, dans les deux cas, un oxyde monphasé ayant la structure spinelle cubique. Bien que le taux de Zn soit élevé, l’oxyde de zinc n’a pas donné de phase distincte il s’est formé une solution solide homogène entre les trois éléments.

Le paramètre de maille pour l’oxyde CH est de 0,828 nm et il est de 0,822 nm pour l’oxyde DO. Ces paramètres sont nettement supérieurs à celui de Co_3O_4 (0,808 nm). Ceci ne peut pas être imputé au fort taux de Zn car les rayons ioniques de Co^{2+} et Zn^{2+} sont très proches, respectivement 72 pm et 74 pm. Ceci pourrait être dû au fait qu’il a des ions Cu^+ et/ou Cu^{2+} dans les sites octaédriques dont le rayon ionique (respectivement 91 et 87 pm)²²¹ est supérieur à celui de Co^{3+} (75 pm).

La taille des cristallites est très petite, 5 nm pour $\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$ (CH) et 4 nm pour $\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$ (DO). La plus petite taille de cristallite de l’oxyde DO pourrait expliquer que son paramètre de maille soit inférieur. En effet si les cristallites sont plus petites la proportion de cations en surface est supérieure et ils peuvent avoir un degré d’oxydation plus élevé (Co^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) conduisant à une phase non-stœchiométrique.

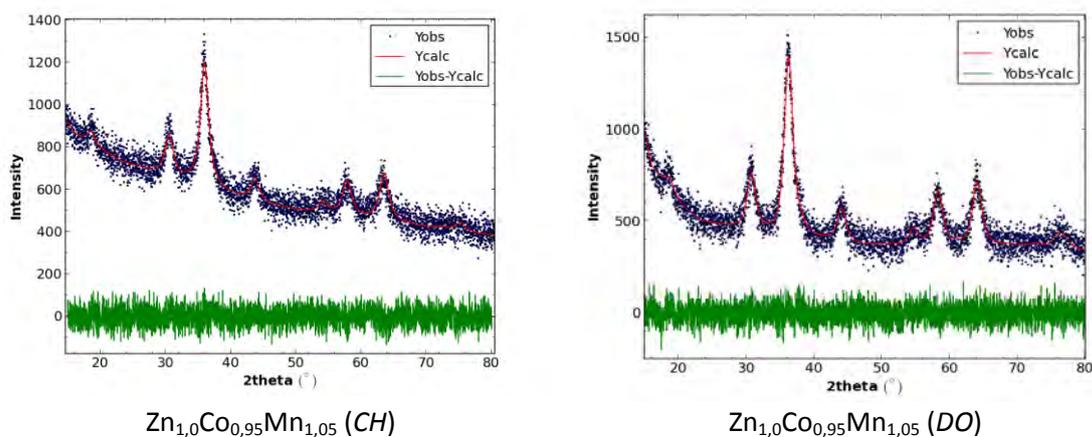


Figure 103 - Diagrammes de diffraction des RX des composés issus du système $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et préparés par les méthodes CH et DO.

III.8.3.2.2. Système CuCoMn

Les diagrammes de diffraction des RX des oxydes préparés selon la voie CH et DO sont reproduits Figure 104. Le diffractogramme du composé issu de la voie CH ($\text{Cu}_{1,05}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{1,05}$) est amorphe, par contre celui synthétisé par la voie DO ($\text{Cu}_{0,95}\text{Co}_{1,0}\text{Mn}_{1,05}$) est mal cristallisé mais nous avons tout de même pu réaliser un ajustement du profil total par contrainte de la maille avec une structure spinelle cubique. La taille des cristallites n’est que de 2,5 nm.

Le paramètre de maille est de 0,821 nm. Comme pour les ternaires ZnCoMn ce paramètre est nettement supérieur à celui de Co_3O_4 (0,808 nm). Comme précédemment nous pensons que ceci pourrait être dû au fait qu’il a des ions Cu^+ et/ou Cu^{2+} dans les sites octaédriques.

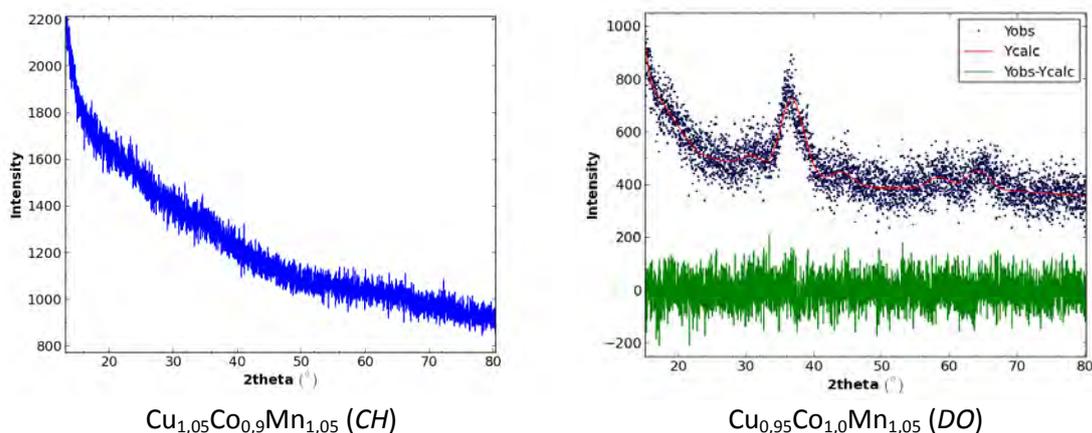


Figure 104 - Diagrammes de diffraction des RX des composés issus du système $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et préparés par les méthodes CH et DO.

III.8.3.3. Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.8.3.3.1. Système ZnCoMn

Les images de ces composés réalisées par MEB sont reproduites Figure 105. Pour l'oxyde obtenu par la méthode CH on observe deux types de particules :

- des particules sphériques de 20 à 30 nm très agglomérées
- des plaquettes de 20 à 40 nm d'épaisseur qui forment des « roses des sables ».

L'oxyde préparé par la voie DO est formé de particules polyédriques de taille et de forme extrêmement variées. Les plus petites ont une taille de 0,3 μm et les plus grosses de plusieurs micromètres.

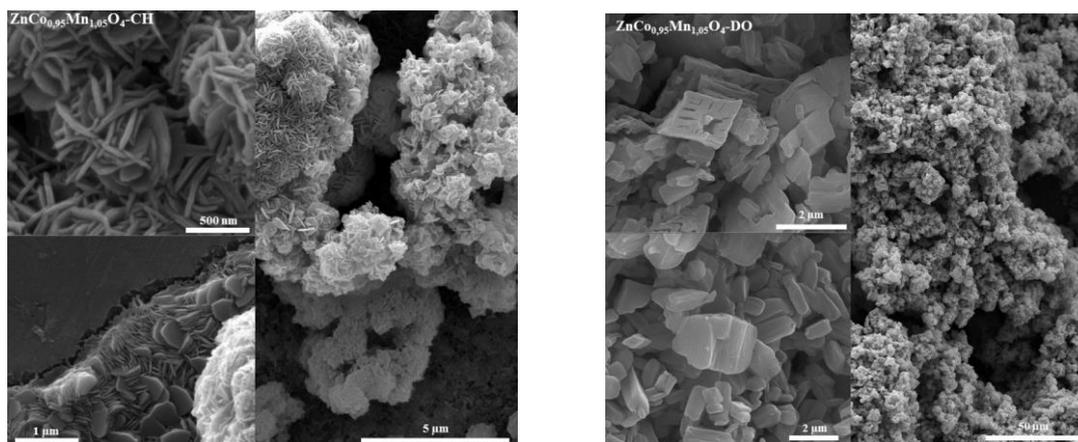


Figure 105 - Images de MEB de $\text{ZnCo}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$ (CH) (à gauche) et $\text{ZnCo}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$ (DO) (à droite).

III.8.3.3.2. Système ternaire CuCoMn

Les images réalisées par MEB des composés CuCoMnO_4 sont reproduites Figure 106.

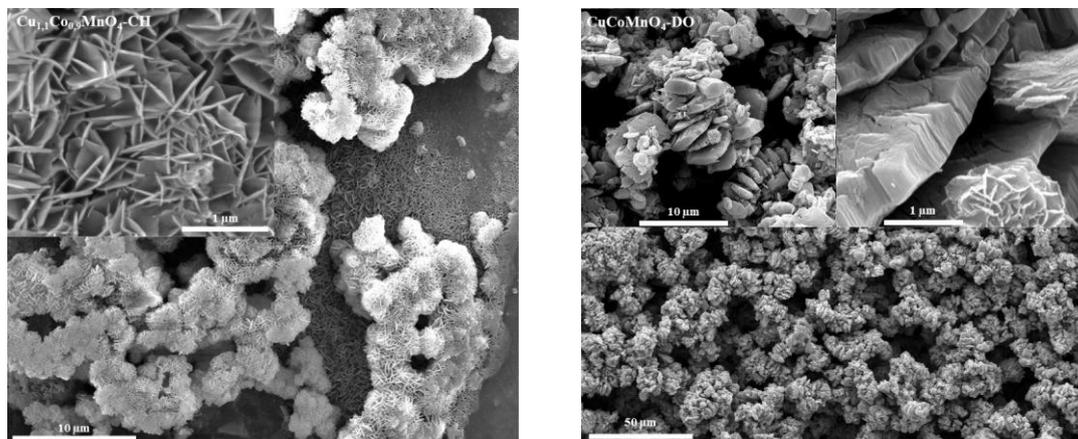


Figure 106 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,1}\text{Co}_{0,9}\text{MnO}_4$ CH (cliché de gauche) et CuCoMnO_4 DO (cliché de droite).

Le composé préparé par la méthode CH (image de gauche) est formé d'un seul type d'objet, des plaquettes hexagonales fortement enchevêtrées, formant des structures en « rose des sables ». Ces plaquettes ont une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm et le côté des « hexagones » mesure environ 300 nm.

Le composé issu de la voie DO (image de droite) est formé de grosses particules polyédriques de taille comprise entre 1 et 6 μm et de forme très variée. Ces particules s'associent pour former des objets apparaissant sphériques à grande échelle et dont le diamètre est de l'ordre de 10 μm.

III.8.3.4. Analyse de la surface et de la porosité par adsorption d'azote

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des oxydes type ZnCoMn et CuCoMn sont indiqués dans le Tableau 29. Les volumes poreux des matériaux sont assez proches (ils varient entre 0,3 et 0,4 cm^3/g) et équivalents à ceux des matériaux examinés jusqu'à présent.

Tableau 29 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.

Compositions mesurées	Méthodes synthèse	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
$\text{Zn}_{1,0} \text{Co}_{0,95} \text{Mn}_{1,05}$	CH	152	0,31
$\text{Zn}_{1,0} \text{Co}_{0,95} \text{Mn}_{1,05}$	DO	240	0,27
$\text{Cu}_{1,05} \text{Co}_{0,9} \text{Mn}_{1,05}$	CH	242	0,36
$\text{Cu}_{0,95} \text{Co}_{1,0} \text{Mn}_{1,05}$	DO	300	0,27

Par contre les surfaces spécifiques des oxydes préparés par la voie CH sont toutes supérieures à $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Nous avons déjà rencontré une surface de cet ordre pour le composé $\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{MnO}_4$. Ainsi, il apparaît que les composés ternaires contenant du manganèse (avec un $\text{taux} \leq 1$) ont tous une grande surface spécifique. L'oxyde $\text{Cu}_{1,05}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$ atteint la valeur record de $242 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un composé préparé par la voie CH. Les ternaires CuCoMn ont des surfaces supérieures à celles des ternaires ZnCoMn .

La Figure 107 présente les distributions en taille des pores calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des composés $\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$ préparés selon les deux voies.

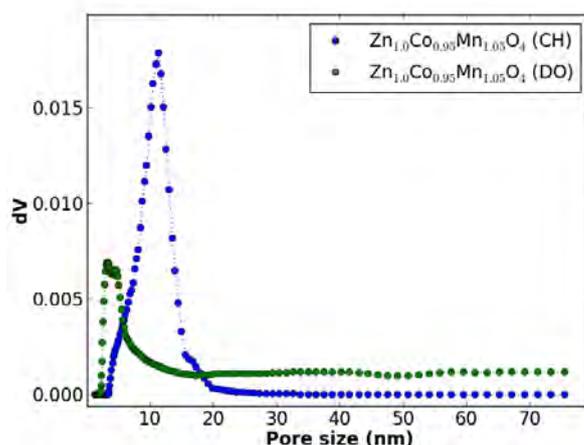


Figure 107 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$.

Pour l'oxyde CH on observe une distribution presque monomodale dominée par un pic centré vers 11 nm, de largeur mi-hauteur 4 nm, présentant cependant deux épaulements de part et d'autre. Celui de gauche correspond à un pic centré sur 7 nm de largeur à mi-hauteur 4 nm et celui de droite à un pic centré sur 16 nm de largeur à mi-hauteur 5 nm. La porosité qui est observée correspond probablement aux espaces entre les petites particules sphériques.

Pour l'oxyde DO on peut distinguer trois types de pores : des très petits mésopores donnant un pic centré à 3 nm, une deuxième famille de petits mésopores centrés à 5 nm et des pores couvrant un domaine très large ne donnant pas de pic défini. Les petits mésopores correspondent probablement aux espaces inter-cristallites car leur taille de l'ordre de grandeur de celle des cristallites (5 nm). Les pores les plus gros seraient dus à la porosité intra-granulaire résultant de l'assemblage de grains ayant des tailles très diverses.

La Figure 108 présente les distributions en taille des pores calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des composés $\text{Cu}_{1,05}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{1,05}$ (CH) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Co}_{1,0}\text{Mn}_{1,05}$ (DO). Pour l'oxyde CH on observe une distribution bimodale. La première famille de pores qui représente environ 30% de la population est centrée à 6 nm et son pic a une largeur à mi-hauteur de 3 nm. La seconde famille est centrée à 9 nm et son pic a une largeur à mi-hauteur de 4,5 nm. La morphologie observée en MEB, c'est à dire des plaquettes hexagonales formant des structures en « rose des sables », ne permet pas d'expliquer ce type de porosité.

Pour l’oxyde DO la distribution ressemble à celle de l’oxyde $Zn_{1,6}Co_{0,8}Mn_{0,6}O_4$ vu précédemment, mis à part qu’il y a trois familles de mésopores donnant :

- un pic très fin (*largeur à mi-hauteur égale à 1 nm*) centré à 3 nm
- un pic centré à 4 nm ayant une largeur à mi-hauteur de 2 nm
- un pic centré à 8 nm ayant une largeur à mi-hauteur de 3 nm

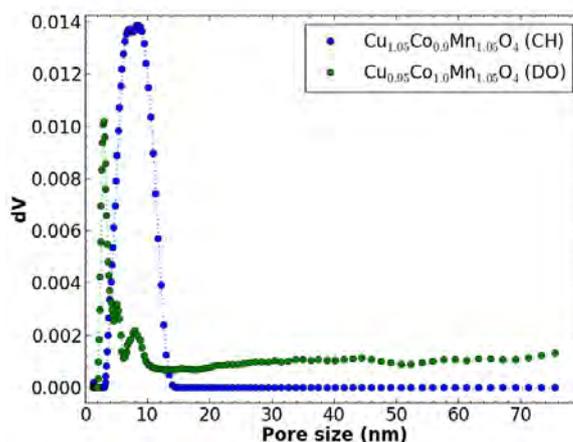


Figure 108 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $Cu_xCo_yMn_{3-x-y}O_4$.

En outre on observe également un ensemble de pores ne donnant pas de pic défini. Les plus petits mésopores correspondent probablement aux espaces inter-cristallites car leur taille de l’ordre de grandeur de celle des cristallites ($2,5\text{ nm}$). Les deux autres familles de mésopores pourraient correspondre à la porosité créée dans les particules lors de la décomposition de l’oxalate. Enfin les plus gros pores seraient dus à la porosité intra-granulaire entre des grains ayant des tailles très diverses.

III.9. Conclusion préliminaire sur la synthèse d’oxydes mixtes

Nous avons vu, lors de cette étude des oxydes mixtes contenant les éléments Cu, Zn, Co et Mn, que de nombreuses différences morphologiques, granulométriques et texturales peuvent apparaître en fonction de la méthode de synthèse, du taux et de la nature des substituants employés.

Beaucoup des matériaux CH sont constitués de nanoparticules cristallisées, ce qui n’est pas toujours le cas des composés DO qui sont souvent amorphes en particulier quand ils sont riches en manganèse. Cependant les composés CH ne sont pas toujours monophasés en particulier dans le cas des manganites.

Les volumes poreux de ces matériaux sont compris entre $0,2$ et $0,5\text{ cm}^3/\text{g}$, les composés préparés par la voie CH ayant généralement un volume poreux supérieur à ceux préparés par la voie DO. En revanche la surface spécifique des matériaux obtenus par décomposition des oxalates est, à part quelques exceptions, très nettement supérieure à celle des composés préparés par précipitation. Cependant une part importante de la surface est due à la présence

de petits micropores pour lesquels il pourrait y avoir des limitations diffusionnelles au transfert de masse.

Ceci nous a amené à tester l’ajout d’un tensioactif, comme nous l’avons fait dans le cas de l’étude de l’alumine³, afin d’accroître la surface spécifique et le volume poreux des matériaux préparés par coprécipitation. Au-delà de son rôle d’agent structurant, le tensioactif pourrait également limiter l’agrégation des nanoparticules, très prononcée dans le cas des composés CH. Le volume occupé par cette entité hybride permettrait alors, après élimination, d’augmenter grandement le volume poreux final des composés étudiés et de manière concomitante, la surface spécifique.

Cette investigation fait l’objet de la dernière partie de ce chapitre. Par manque de temps nous avons été contraints de nous limiter au cas des oxydes simples de manganèse.

IV. Ajouts d’agents structurants pour accroître la porosité de l’oxyde de manganèse

Cette partie est consacrée à la synthèse d’oxydes de manganèse à grande surface et porosité par une variante de la méthode CH consistant à ajouter un agent structurant. En effet l’ajout d’un agent structurant dans des solutions colloïdales d’alumine nous a précédemment permis d’augmenter considérablement la porosité de ces matériaux (*cf. Chapitre II, Partie I.3*).

Nous avons choisi de travailler avec les oxydes de manganèse car ils sont parmi les plus étudiés compte tenu de leur large domaine d’application tel que la catalyse³⁰⁸, les matériaux adsorbants³⁰⁹, les matériaux magnétiques³¹⁰, les matériaux d’électrodes de supercondensateurs³¹¹ ou encore les capteurs d’humidité³¹².

Dans un premier temps, nous avons donc testé l’ajout de différents tensioactifs ioniques et non ioniques afin de créer un réseau mésoporeux par la formation de micelles et l’auto-organisation des nanoparticules d’oxydes formées lors de la précipitation. Nous montrerons alors qu’il nous est possible de changer drastiquement la morphologie, la granulométrie, la structure cristalline ainsi que les caractéristiques poreuses (S_{BET} , V_{pore}) de ces nanoparticules via cette voie d’élaboration. Les propriétés catalytiques de ces matériaux seront ensuite testées pour l’oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane. Ces résultats seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

IV.1. La Concentration Micellaire Critique (CMC)

Les molécules de tensioactifs ont la propriété de s’auto-organiser^{313–316} en solution ; le type d’organisation varie en fonction de leur concentration dans le milieu. Nous avons reporté sur la Figure 109 l’évolution du comportement d’un tensioactif standard en fonction de sa concentration dans le milieu.

³ Voir Chapitre II sur la synthèse de nouvelles alumines poreuses.

- En dessous d'une certaine concentration seuil, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC)³¹³⁻³¹⁶ le tensioactif est présent à la surface de la solution, le reste étant dispersé de manière aléatoire dans la solution.
- Quand la concentration du tensioactif atteint la CMC il y a formation de micelles sphériques³¹³⁻³¹⁶ dans la mesure où la température de Kraft est atteinte (*température à laquelle la CMC est égale à la limite de solubilité*).
- Au-delà de la CMC, selon la forme des molécules de tensioactifs et leur environnement, une seconde voire une troisième CMC peuvent également apparaître³¹³⁻³¹⁶. A la CMC n°2, l'agrégation du tensioactif se fait sous forme de cylindres allongés alors qu'à la CMC n°3, ces derniers s'empilent afin de former des lamelles.

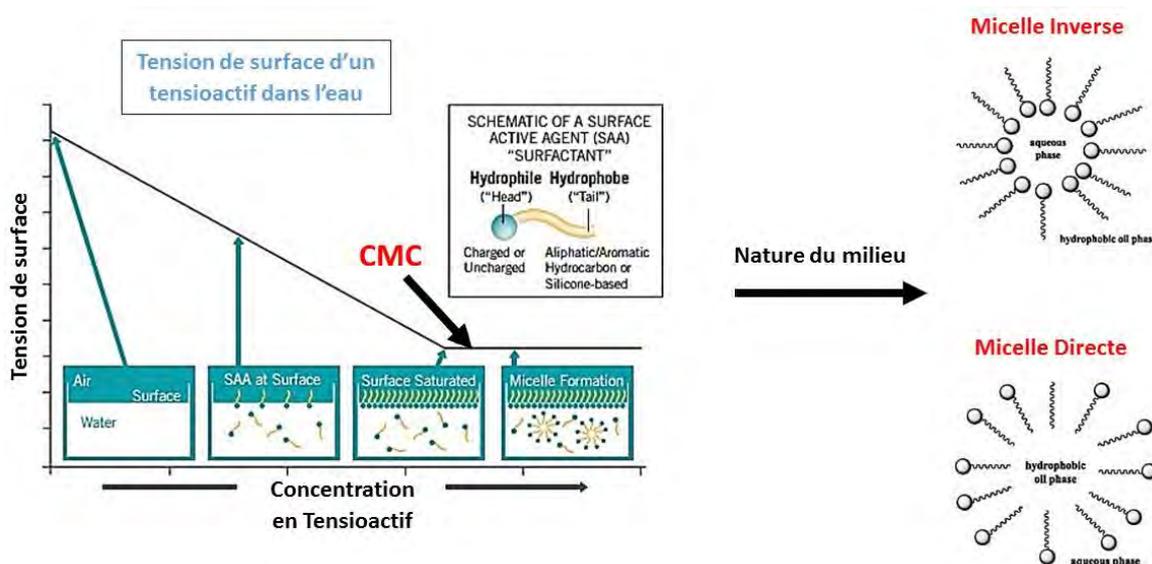


Figure 109 - Evolution de l'organisation d'un tensioactif en fonction de la CMC.

IV.2. Influence du tensioactif sur les caractéristiques poreuses de Mn_3O_4

IV.2.1. Protocole de synthèse utilisé

La méthode d'élaboration utilisée est la co-précipitation d'hydroxydes en milieu dilué que nous avons déjà employée pour les précédentes synthèses d'oxydes simples et mixtes. L'originalité de notre procédé vient du couplage entre l'ajout de tensioactifs et la précipitation des espèces en solution. Après cette étape, les nanoparticules sont lavées et centrifugées à l'éthanol absolu à trois reprises afin d'éliminer toutes traces résiduelles de tensioactifs. Elles sont finalement conservées dans l'éthanol absolu dans l'attente des caractérisations physico-chimiques.

Nous avons testé cinq types de tensioactifs :

- Le Pluronic® F127 et le Pluronic® P123 qui sont des tensioactifs non-ioniques que nous avons déjà utilisés avec la boehmite (*Figure 110*).

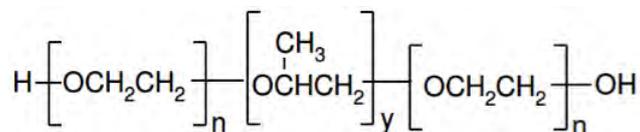


Figure 110 - Copolymère tri-bloc hydrophile et non-ionique F127 ($n = 100$, $y = 65$) ou P123 ($n = 19$, $y = 69$).

- Le Triton X-100, un tensioactif non-ionique (*Figure 111*).

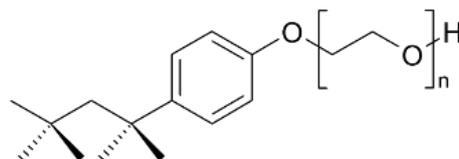


Figure 111 - Représentation du tensioactif non-ionique Triton X-100.

- Le SDS (*Sodium DodécylSulfate*), un tensioactif anionique (*Figure 112*).

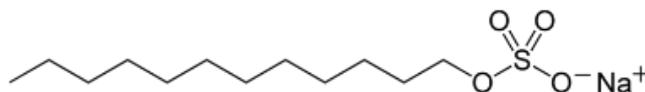


Figure 112 - Représentation du tensioactif anionique SDS.

- Le CTAB (*CetylTrimethylAmmonium Bromide*) de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, qui est un tensioactif cationique (*Figure 113*).

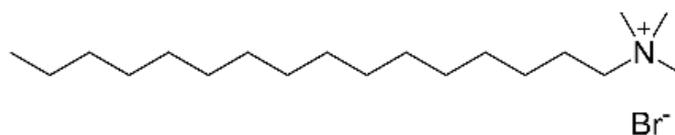


Figure 113 - Représentation du tensioactif cationique CTAB.

Mis à part le type de tensioactif, nous avons également fait varier :

- La quantité de tensioactif.
- Le moment d’introduction du tensioactif (*avant ou après l’étape de précipitation*).

Compte tenu du grand nombre d’essais effectués, seuls les résultats les plus satisfaisants seront discutés ici.

IV.2.2. Caractérisations des différents matériaux synthétisés

Les diagrammes de diffraction des RX et les images réalisées par MEB des matériaux préparés dans différentes conditions sont reproduits Figure 114, Figure 115, Figure 116 et Figure 117. La surface BET et le volume poreux sont indiqués dans le Tableau 30. Nous avons également reporté dans ce tableau la taille des cristallites et les paramètres de maille déterminés à partir des diagrammes de diffraction des RX.

Les caractéristiques de l'oxyde préparé sans tensioactif ont déjà été présentées précédemment (*partie II.3*). Il s'agit de l'oxyde Mn_3O_4 monophasé, formé de cristallites de 16 nm donnant des particules apparaissant sphériques de 20 à 40 nm, fortement agglomérées (*Figure 114*). Sa surface BET est d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Si on ajoute, dans la solution de LiOH avant précipitation, du CTAB en quantité proche de la concentration micellaire critique ($CMC/1,07$), les caractéristiques du matériau obtenu sont très différentes de l'oxyde précédent (*Figure 115*). En effet, le produit devient amorphe et les particules ne sont plus sphériques mais constituées de feuillets enchevêtrés. Cette morphologie est analogue à celle observée précédemment pour le composé ($Cu_{0,85}Zn_{0,7}Mn_{1,45}$) ou l'oxyde mixte ($Cu_{0,6}Zn_{0,5}Co_{1,9}O_4$). La surface spécifique est multipliée par trois et le volume poreux par deux (*Tableau 30*).

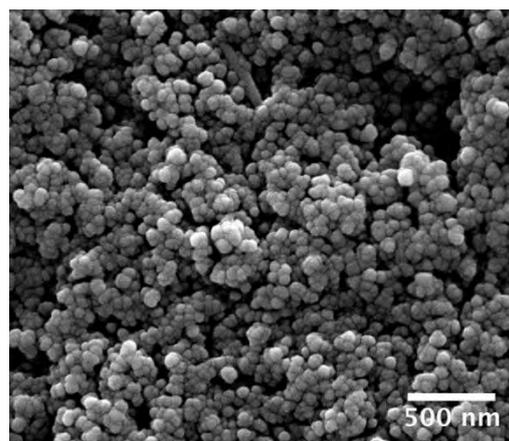
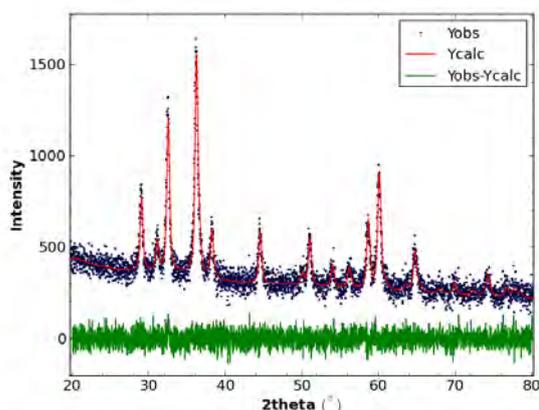


Figure 114 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé sans tensioactif.

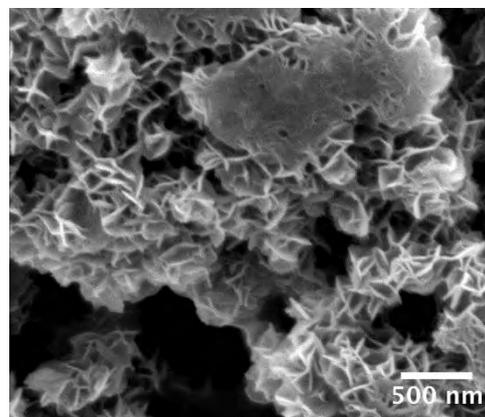
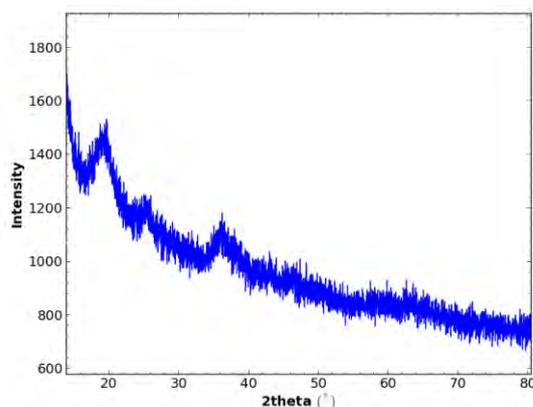


Figure 115 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du CTAB à $CMC/1,07$.

Pour une concentration en CTAB plus faible ($CMC/15$) le matériau est cristallisé et correspond bien à Mn_3O_4 , cependant nous pouvons remarquer la présence d’une phase amorphe sur le diagramme de diffraction des RX (*Figure 116*). La morphologie est un mélange entre des feuillets enchevêtrés, comme ceux visibles sur l’image de MEB (*Figure 116*), et des particules semblant sphériques dont la taille est comprise entre 15 et 30 nm. Il est probable que ce sont ces particules qui sont cristallisées, les feuillets correspondant à la partie amorphe. La taille des cristallites, calculée à partir du diagramme de diffraction des RX, est de 14 nm et donc proche de celle des petites particules. La surface BET est deux fois supérieure à celle de Mn_3O_4 préparé sans tensioactif (*Tableau 30*) mais le volume poreux n’a augmenté que de 50%.

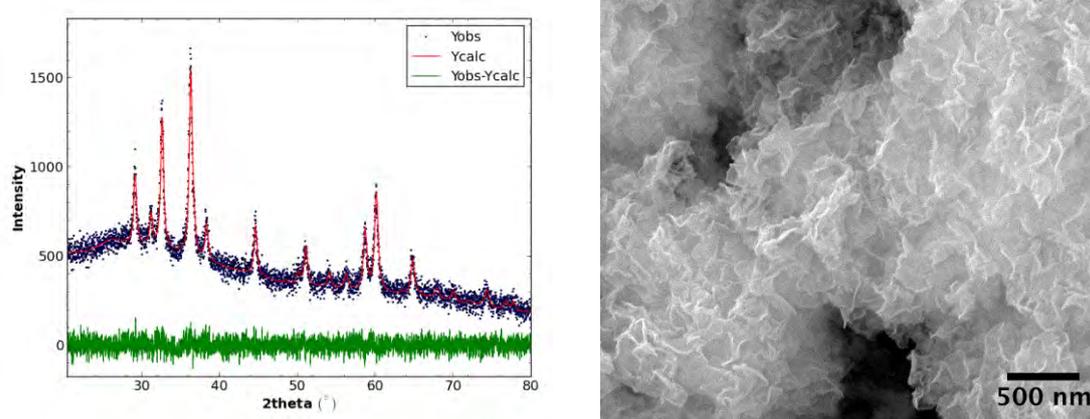


Figure 116 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du CTAB à $CMC/15$.

Si nous ajoutons du F127, en quantité égale à la CMC, dans la solution de LiOH avant précipitation, nous obtenons l’oxyde Mn_3O_4 cristallisé et monophasé mais l’accord entre le diagramme calculé (Y_{calc}) et l’expérimental (Y_{obs}) est moins bon que pour les oxydes précédents (*Figure 117*). Ceci semble être dû au fait que la forme des pics expérimentaux ne peut pas être représentée avec précision par la fonction pseudo-Voigt utilisée. Une forte hétérogénéité au niveau de la taille des cristaux pourrait en être à l’origine. La valeur calculée pour la taille des cristallites est de 7 nm. On peut donc supposer que cette valeur, anormalement faible, est probablement sous-estimée. Les images de MEB montrent que cet oxyde est constitué de feuillets enchevêtrés (*Figure 117*). Etant donné la morphologie de ce matériau il semble surprenant que sa surface BET et son volume poreux soient inférieurs à ceux de l’oxyde préparé sans tensioactif. Les conditions de dégazage suffisent peut être à détruire la structure poreuse du matériau, tout le bénéfice apporté par le tensioactif étant alors perdu.

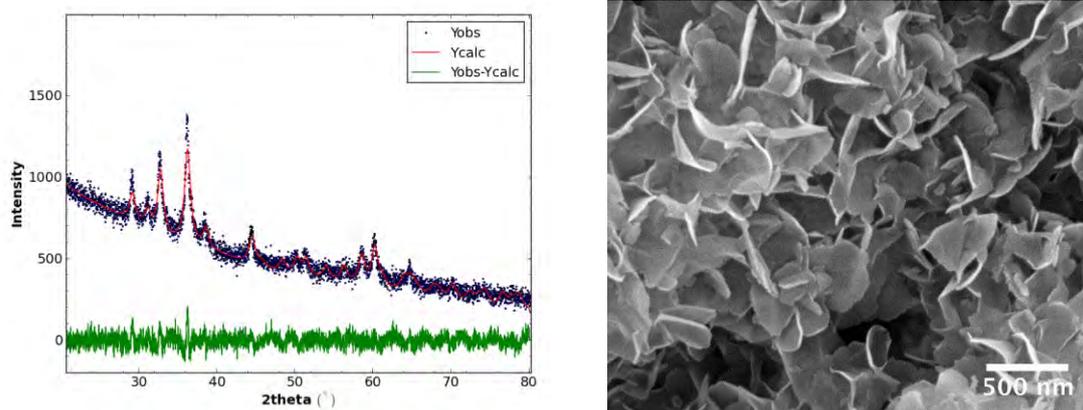


Figure 117 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du F127 à la CMC.

L'ajout de P123, en quantité égale à la CMC, dans la solution de LiOH avant précipitation, donne un mélange entre l'oxyhydroxyde γ - $MnOOH$ (monoclinique, groupe d'espace $P21/c$) majoritaire et Mn_3O_4 (Figure 118). Les paramètres de maille de γ - $MnOOH$ sont $a = 0,531$ nm, $b = 0,528$ nm, $c = 0,529$ nm, $\beta = 114,3^\circ$. Ces valeurs sont quasi identiques de celles indiquées dans la base de données : $a = 0,530$ nm, $b = 0,528$ nm, $c = 0,530$ nm, $\beta = 114,4^\circ$ (PDF n° 01-088-0649).

Les paramètres de maille de Mn_3O_4 , $a = 0,576$ nm, $c = 0,941$ nm sont proches de ceux de Mn_3O_4 synthétisé sans tensioactif. La taille des cristallites de γ - $MnOOH$ est de 40 nm et celle de Mn_3O_4 est de 15 nm.

Les images de MEB montrent que ce composé est constitué d'un mélange de plaquettes de 10 à 20 nm d'épaisseur et d'octaèdres de 150 à 200 nm (Figure 118). Il est probable que les plaquettes correspondent à γ - $MnOOH$ et les octaèdres à Mn_3O_4 .

La surface BET est équivalente à celle de Mn_3O_4 synthétisé sans tensioactif mais le volume poreux est légèrement inférieur (20%) (Tableau 30).

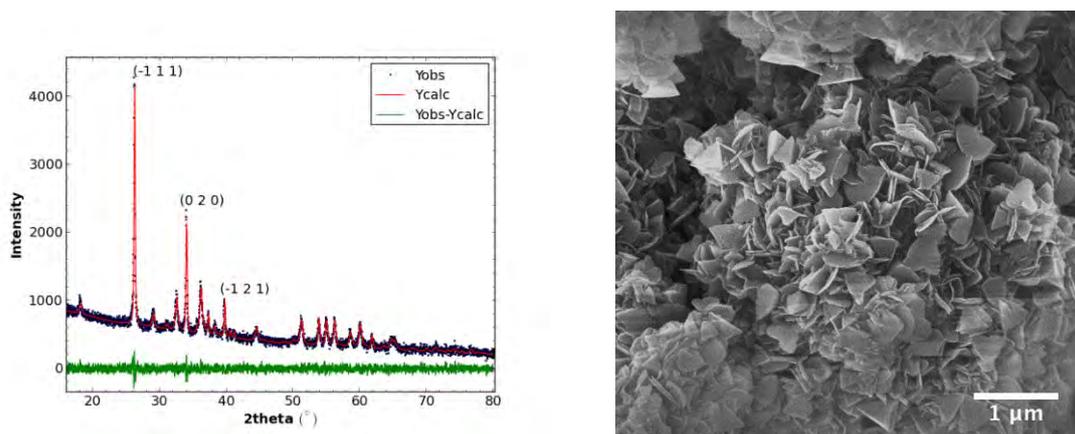


Figure 118 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du P123 à la CMC.

L'ajout de Triton X-100, en quantité égale à la CMC, dans la solution de LiOH avant précipitation donne Mn_3O_4 monophasé (Figure 119). Les paramètres de maille sont $a = 0,576$ nm, $c = 0,946$ nm et la taille des cristallites est de 17 nm. Les images de MEB montrent que cet oxyde est constitué de particules sphériques de 15 à 30 nm (Figure 119). La surface BET (41 m^2/g) et le volume poreux ($0,31$ cm^3/g) sont similaires à celle de Mn_3O_4 synthétisé sans tensioactif (Tableau 30).

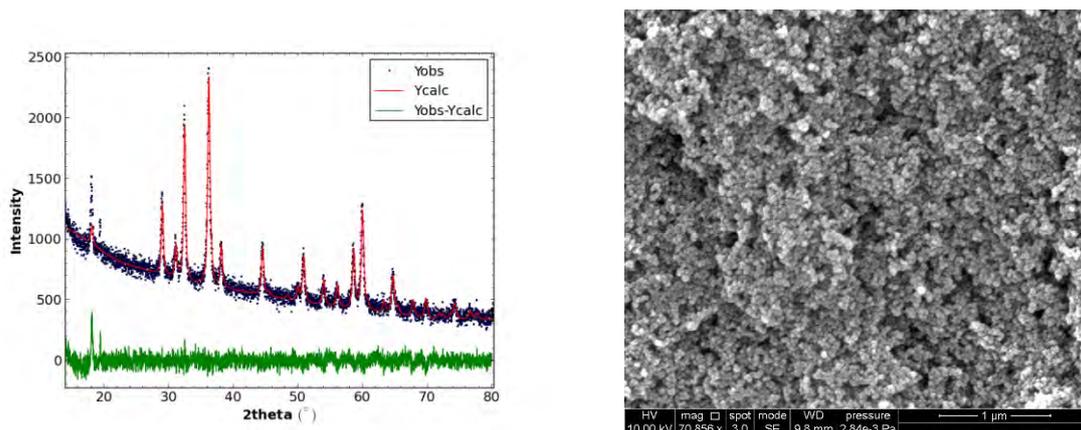


Figure 119 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du Triton X-100 à la CMC.

L'ajout de SDS, en quantité égale à la CMC, dans la solution de LiOH avant précipitation donne un mélange entre Mn_3O_4 majoritaire et γ -MnOOH. Les paramètres de maille de γ -MnOOH sont $a = 0,532$ nm, $b = 0,529$ nm, $c = 0,530$ nm, $\beta = 114,3^\circ$. Ces valeurs sont quasi identiques de celles de la fiche PDF n° 01-088-0649. Les paramètres de maille de Mn_3O_4 , $a = 0,576$ nm, $c = 0,946$ nm sont proches de ceux de Mn_3O_4 synthétisé sans tensioactif. La taille des cristallites de Mn_3O_4 est de 24 nm et celle de γ -MnOOH est de 13 nm.

Les images de MEB montrent que cet oxyde est constitué de particules sphériques fortement agglomérées de 25 à 50 nm (Figure 120). La surface BET (27 m²/g) est inférieure ($\approx 30\%$) à celle de Mn_3O_4 synthétisé sans tensioactif ; le volume poreux ($0,31$ cm³/g) est similaire (Tableau 30).

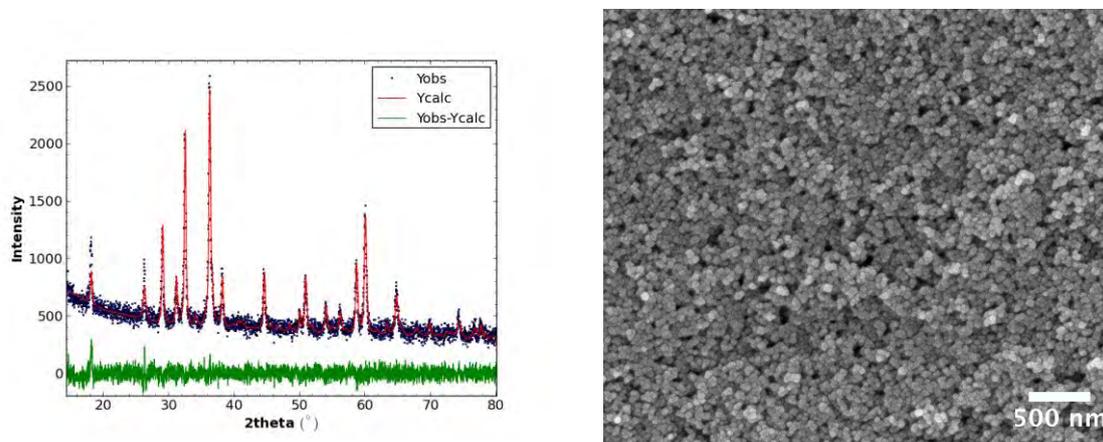


Figure 120 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du SDS à la CMC.

Chapitre III – Elaboration de catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes mixtes de métaux de transition

Tableau 30 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77,4 K. Diamètre des cristallites (D) et paramètres de maille (a, c) déterminés à partir des DRX.

Conditions de synthèse	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D (nm)	Structures cristallines	a (nm)	c (nm)
Sans tensioactif	37	0,27	17	SQ	0,576	0,945
CTAB (CMC/1,07)	118	0,58		amorphe		
CTAB (CMC/15)	79	0,41	14	SQ+amorphe	0,577	0,944
F127 (CMC)	31	0,16	7	SQ	0,578	0,937
P123 (CMC)	43	0,21	15	SQ+ γ -MnOOH	0,576	0,941
Triton X-100 (CMC)	41	0,31	17	SQ	0,577	0,946
SDS (CMC)	27	0,30	34	SQ+ γ -MnOOH	0,576	0,946

Ces premiers travaux montrent que l'ajout de tensioactif joue un rôle indéniable sur la morphologie (*taille et forme des particules*), la structure cristalline, la porosité et la surface spécifique. Parmi les cinq tensioactifs testés, le CTAB fournit les meilleurs résultats en termes de porosité et de surface spécifique. Cependant, le composé obtenu devient amorphe pour des concentrations en tensioactif proches de la CMC.

Nous allons à présent compléter cette étude afin de déterminer plus précisément l'influence des paramètres de synthèse comme :

- Les conditions d'élimination du tensioactif pour éviter l'effondrement du réseau mésoporeux.
- La concentration en tensioactif.

L'oxyde Mn_3O_4 préparé sans additif constituera notre matériau de référence.

IV.2.3. Etude de l'élimination du tensioactif

Dans ce paragraphe nous nous intéressons aux conditions d'élimination du tensioactif pour éviter l'effondrement du réseau mésoporeux. Nous avons étudié les conditions de lavage mais aussi l'influence d'un post-traitement thermique pour s'assurer de l'élimination complète du tensioactif dans la mesure où les lavages ne seraient pas suffisants. La procédure d'élaboration reste identique à celle décrite précédemment ; nous utilisons comme tensioactif le CTAB. Celui-ci est ajouté avant précipitation, dans la solution de LiOH.

Aussitôt après la précipitation la suspension est séparée en trois parties approximativement équivalentes (*partie I, II et III*). Pour chacune des parties on effectue trois lavages successifs. La solution résultante est à nouveau séparée en deux parties qui sont séchées à l'étuve à 90°C durant 1 nuit. Une de ces deux parties est ensuite calcinée à 250°C durant 1 h.

La partie **I** est lavée à l'éthanol absolu, la partie **II** est lavée avec un mélange en proportions massiques de 50% d'éthanol absolu et 50% d'eau osmosée. La partie **III** est lavée uniquement avec de l'eau osmosée. Les propriétés texturales des matériaux synthétisés ainsi que leurs conditions de traitement sont reportées dans le Tableau 31.

Chapitre III – Elaboration de catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes mixtes de métaux de transition

Les matériaux **E** et **HT** ont des surfaces spécifiques et des volumes poreux similaires. Leur surface est deux fois plus importante et leur volume poreux atteint trois fois celui de la référence.

Tableau 31 - Récapitulatif des conditions de post-traitement des échantillons.

Codes	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	Post-traitements
ref	34	0,24	Préparé sans CTAB
E	73	0,72	Lavages éthanol
ET	53	0,33	Lavages éthanol + TT 250°C
EH	54	0,38	Lavages éthanol /H ₂ O
EHT	58	0,37	Lavages éthanol /H ₂ O + TT 250°C
H	51	0,34	Lavages H ₂ O
HT	78	0,70	Lavages H ₂ O + TT 250°C

Les composés restants, **ET**, **EH**, **EHT** et **H** ont des surfaces spécifiques et volumes poreux similaires. Les valeurs de S_{BET} sont plus élevées que celle l'oxyde de référence mais pas les volumes poreux.

La Figure 121 présente les différents diagrammes de RX des échantillons en fonction du post-traitement appliqué. Le lavage avec l'éthanol (**E**) donne un mélange entre une phase quadratique β -MnOOH (*groupe d'espace P-3m1*) majoritaire et Mn₃O₄. Les paramètres de maille de la phase β -MnOOH sont a = 0,318 nm et c = 0,462 nm et la taille des cristallites est de 12 nm.

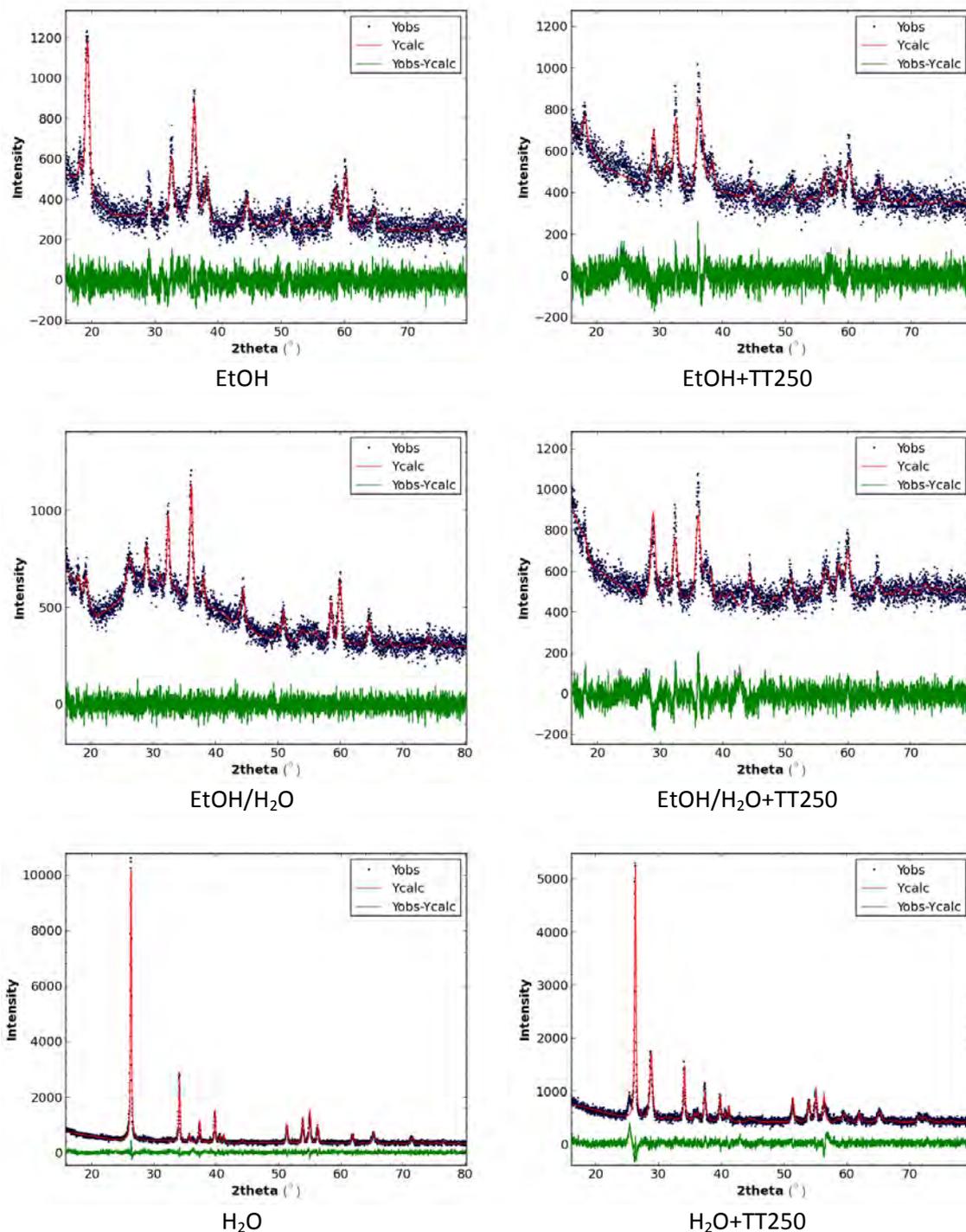


Figure 121 - Diagrammes de DRX des échantillons préparés avec les différents post-traitements.

Ces paramètres sont nettement différents de ceux indiqués dans la fiche PDF n°00-018-0804 ($a = 0,332 \text{ nm}$ et $c = 0,471 \text{ nm}$). Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,577 \text{ nm}$ et $c = 0,938 \text{ nm}$ et la taille des cristallites est de 8 nm.

Quand les lavages avec l'éthanol sont suivis d'un traitement thermique à 250°C (**ET**) il se forme un mélange entre Mn_3O_4 majoritaire et un composé mal cristallisé que nous n'avons pas réussi

Chapitre III – Elaboration de catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes mixtes de métaux de transition

à identifier. Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,576$ nm et $c = 0,940$ nm et la taille des cristallites est de 7 nm. On peut supposer que, sous l'effet de la température, la phase β -MnOOH s'est transformée partiellement en Mn_3O_4 .

Tableau 32 - Récapitulatif des phases et des tailles de cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction des RX pour les échantillons préparés avec les différents post-traitements.

Refs	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	Structures	a (nm)	c (nm)	D (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	D (nm)
ref	34	0,24	SQ	0,576	0,943	16				
E	73	0,72	β -MnOOH + SQ	0,577	0,938	8	0,318	0,318	0,462	12
ET	53	0,33	SQ	0,576	0,940	7				
EH	54	0,38	amorphe + SQ + β - MnOOH	0,577	0,946	14	0,447	0,528	0,287	15
EHT	58	0,37	β -MnOOH + SQ	0,575	0,941	7				
H	51	0,34	MnOOH				0,447	0,528	0,288	39
HT	78	0,70	SQ + MnOOH	0,576	0,963	12	0,446	0,527	0,287	28

Quand on effectue les lavages avec un mélange éthanol-eau (**EH**) on obtient quatre phases : une phase amorphe, la phase spinelle quadratique, la phase β -MnOOH mais aussi une autre phase MnOOH de symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Pnnm. Les paramètres de maille de la phase spinelle sont $a = 0,577$ nm et $c = 0,946$ nm et la taille des cristallites est de 14 nm. Les paramètres de maille de la phase β -MnOOH sont $a = 0,309$ nm et $c = 0,463$ nm. Ils s'écartent encore davantage de ceux de la fiche PDF. Les paramètres de MnOOH orthorhombique sont $a = 0,447$ nm, $b = 0,528$ et $c = 0,287$ nm et la taille des cristallites est de 15 nm. Les valeurs de ces paramètres sont proches de celles de la fiche PDF n°01-074-1842 ($a=0,443$ nm, $b = 0,524$ et $c = 0,288$ nm).

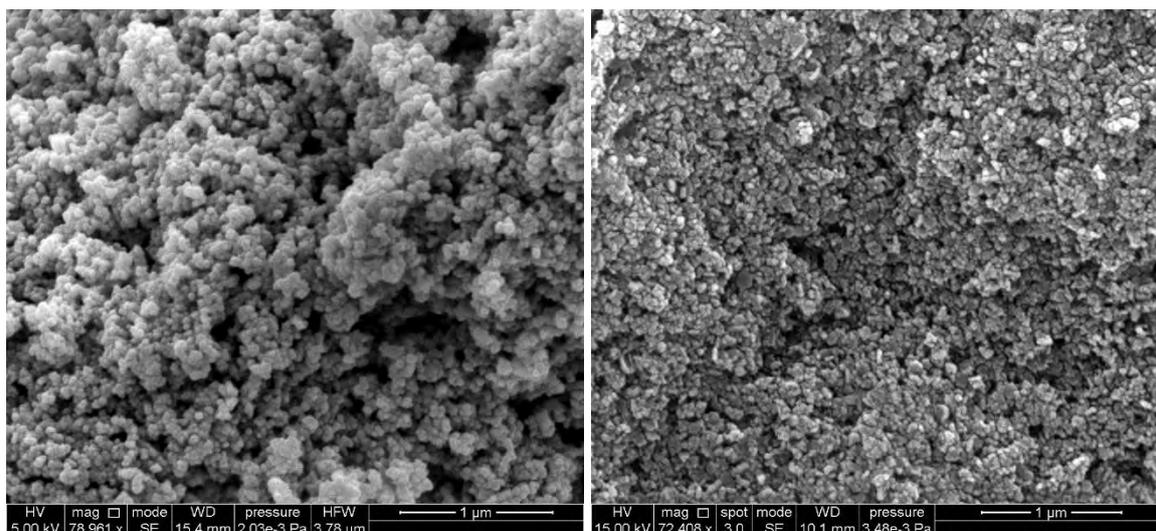
Quand le lavage est suivi d'un traitement thermique à 250°C (**EHT**) seule la phase spinelle subsiste. Ses paramètres restent proches de ceux de Mn_3O_4 ($a = 0,576$ nm, $c = 0,940$ nm) et la taille des cristallites est de 7 nm.

Quand on effectue les lavages à l'eau le diagramme de RX ne montre que la phase MnOOH orthorhombique bien cristallisée. Les paramètres de maille sont identiques à ceux du composé obtenu après les lavages eau-éthanol. Bien que cette phase soit bien cristallisée ces paramètres sont donc toujours un peu différents de ceux de la fiche PDF.

La taille des cristallites est proche de 40 nm ; une telle taille n'est pas en accord avec la surface BET. En effet, la surface spécifique calculée au moyen de l'Équation 77, pour des cristaux de 39 nm, avec la densité de MnOOH ($4,3$ g/cm³) n'est que de 36 m²/g. Quand le composé précédent, issu des lavages à l'eau, est calciné à 250°C on observe la formation de la phase spinelle mais on constate qu'une proportion importante de MnOOH n'est pas décomposée.

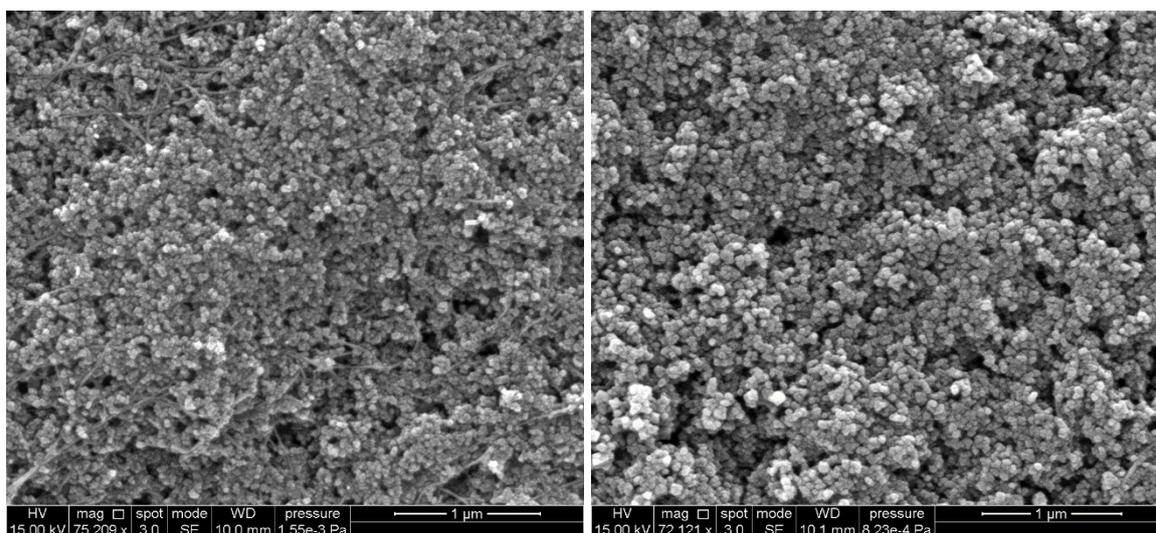
Curieusement la taille des cristallites de MnOOH a diminuée. Par ailleurs on observe que le paramètre c de la phase spinelle est nettement supérieur à celui de Mn₃O₄ cela pourrait indiquer que seule la partie externe des cristallites a été transformée, la durée du traitement thermique n'ayant pas été suffisante pour effectuer la réaction jusqu'au cœur.

Les images de MEB effectuées sur les échantillons sont reproduites Figure 122. Le composé ayant été lavé à l'éthanol (E) est constitué d'un mélange de petites particules sphériques dont la taille est comprise entre 15 et 30 nm et de petites plaquettes hexagonales dont le côté est compris entre 60 et 90 nm et dont l'épaisseur est d'environ 20 nm.



Référence

Lavage EtOH



Lavage EtOH/H₂O

Lavage H₂O

Figure 122 - Clichés de MEB de l'oxyde de référence Mn₃O₄ préparés sans CTAB et des échantillons préparés avec CTAB ayant subi les différents post-traitements.

Le composé ayant été lavé avec le mélange éthanol/eau (**EH**) est essentiellement constitué de petites particules sphériques dont la taille est comprise entre 20 et 30 nm c’est à dire similaire à celle observée sur l’oxyde précédent lavé à l’éthanol anhydre. Il ne semble plus y avoir de petites plaquettes hexagonales mais nous remarquons la présence de filaments dont la longueur excède le micromètre et le diamètre est de 20 nm environ.

Le composé ayant été lavé avec de l’eau (**H**) est principalement constitué de petites particules sphériques dont la taille est comprise entre 20 et 40 nm. On observe également quelques filaments mais leur nombre est nettement moins élevé que pour le lavage éthanol-eau. La taille de ces particules est comparable à celle des cristallites, déterminée à partir du diagramme de RX.

En définitive les observations en MEB ne révèlent que très peu de différences morphologiques entre ces échantillons y compris avec le composé de référence préparé sans tensioactif. La seule différence significative semble être la présence de petites plaquettes hexagonales pour le composé lavé à l’éthanol.

Les distributions en taille des pores, calculées à partir des isothermes d’adsorption enregistrés avec les matériaux préparés avec les différents post-traitements, sont tracées Figure 123. On constate que les distributions sont très dépendantes des conditions de post-traitement. Le lavage à l’éthanol anhydre (**E**) produit une distribution extrêmement large avec une proportion majoritaire de macropores ($> 50 \text{ nm}$) ; le maximum est en effet situé vers 60 nm. Après traitement thermique (**ET**) cette macroporosité disparaît, la distribution devient plus étroite donnant un maximum vers 40 nm.

Les matériaux lavés avec le mélange éthanol-eau produisent une distribution beaucoup moins large que les précédents, donnant un pic centré vers 35 nm et dont la largeur à mi-hauteur est de l’ordre de 10 nm. Le traitement thermique ne produit pas de modification de la distribution.

Le composé lavé à l’eau donne un pic large (avec une largeur à mi-hauteur de 20 nm environ), fortement dissymétrique, dont le maximum est situé vers 45 nm. Suite au traitement thermique la distribution poreuse devient très similaire à celle du matériau lavé à l’éthanol anhydre.

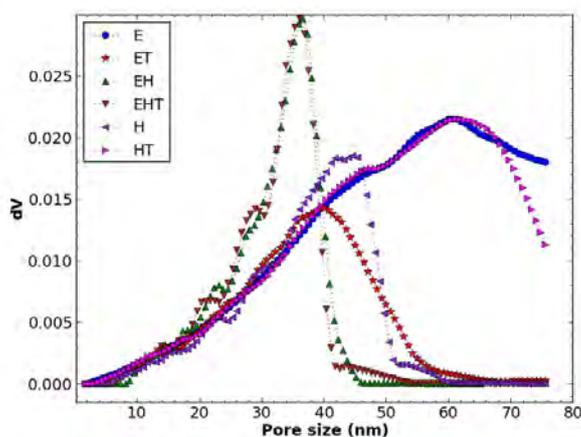


Figure 123 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec les différents post-traitements.

IV.3. Discussion sur l’élimination du tensioactif

Lors de la précipitation du nitrate de manganèse, les ions Mn^{2+} solvatés vont former quasi instantanément l’hydroxyde $Mn(OH)_2$. En l’absence de tensioactif et en milieu basique l’hydroxyde va condenser rapidement en oxyde Mn_3O_4 ³¹⁷. L’oxydation des ions Mn^{2+} en ions Mn^{3+} , nécessaire pour la formation de l’oxyde spinelle, est facilitée par le grand volume d’eau et par l’agitation vigoureuse qui accélère la dissolution de l’oxygène de l’air dans le milieu.

La présence de tensioactif va probablement gêner la condensation de l’hydroxyde. Une proportion plus importante d’ions Mn^{2+} va s’oxyder en Mn^{3+} et ceci va favoriser la formation de phases $MnOOH$ dans lesquelles le manganèse est entièrement au degré d’oxydation +III.

L’interprétation de l’effet du post-traitement sur les propriétés texturales n’est pas immédiate. Les meilleures propriétés sont obtenues pour l’échantillon lavé à l’éthanol absolu et pour celui lavé à l’eau suivi d’un traitement thermique. En outre les propriétés de ces deux échantillons sont presque identiques. Si on suppose que ces propriétés optimales correspondent à la situation où tout le CTAB a été éliminé par le post-traitement, ceci indiquerait que seul le lavage à l’éthanol permettrait cette élimination totale par simple lavage. Cependant l’élimination du CTAB laisserait un réseau macroporeux non consolidé incapable de résister à un post-traitement thermique à 250°C.

Le lavage à l’eau ne permettrait qu’une élimination partielle du tensioactif. Lors d’un post-traitement thermique le CTAB serait détruit libérant la porosité. Dans ce cas il n’y aurait pas d’effondrement du réseau macroporeux car les particules commenceraient à se souder durant la volatilisation du tensioactif résiduel.

Le lavage avec un mélange éthanol-eau donne des matériaux ne contenant pas de macroporosité. Si on admet que cette macroporosité est due à la formation de micelles, ceci indiquerait que ce milieu éthanol-eau provoque un gonflement des micelles et que le xérogel formé lors du séchage n’a pas suffisamment de résistance mécanique pour conserver l’empreinte de ces micelles. Comme il y a déjà eu effondrement du réseau macroporeux lors du séchage, le traitement thermique n’a plus d’effet sur la texture.

En nous basant sur les résultats de cette étude nous avons choisi, lors des synthèses ultérieures par la méthode CH en présence de CTAB, de laver le précipité à l’éthanol absolu uniquement car cela permet d’éliminer efficacement le tensioactif mais aussi d’obtenir des cristallites de petite taille. On peut noter que, dans beaucoup de publications, c’est ce solvant qui est choisi pour l’élimination de ce type de tensioactif.

IV.4. Etude de l’influence de la concentration en tensioactif

Nous avons également cherché à déterminer la concentration optimale en CTAB produisant les meilleures propriétés texturales pour l’oxyde de manganèse. La procédure est la même que celle décrite précédemment, le tensioactif est ajouté dans le volume de base avant précipitation, à différentes concentrations encadrant la CMC. Le précipité est ensuite lavé avec de l’éthanol absolu. La désignation des matériaux obtenus ainsi que leurs propriétés texturales

sont indiquées dans le Tableau 33. On constate que même pour une concentration très faible en CTAB, il y a une forte amélioration des propriétés texturales puisque la surface spécifique est doublée et le volume poreux triplé. Par contre ces propriétés n’évoluent pratiquement pas quand la concentration augmente, mis à part à la CMC où l’on obtient le matériau ayant les valeurs maximales de surface et porosité.

Tableau 33 - Propriétés texturales des échantillons élaborés avec différentes concentrations de CTAB.

Refs	Concentrations en CTAB	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)
ref	0	34	0,24
C/1000	CMC/1000	62	0,66
C/100	CMC/100	61	0,61
C/33	CMC/33	51	0,54
C/10	CMC/10	52	0,69
C	CMC	73	0,72
C10	CMC*10	58	0,70
C100	CMC*100	53	0,61

Les diagrammes de RX des échantillons en fonction de la concentration en tensioactif sont reproduits Figure 124. Dans tous les cas le composé obtenu est un mélange entre une phase quadratique β -MnOOH et la phase spinelle quadratique. Sauf pour la concentration la plus élevée en CTAB c’est la phase β -MnOOH qui est majoritaire. Les paramètres de maille et les tailles des cristallites de chaque phase sont indiqués dans le Tableau 34.

De manière similaire à ce qui a été observé pour les propriétés texturales, même pour une concentration très faible en CTAB, il y a une modification profonde de la structure cristalline. Le composé obtenu est majoritairement l’oxyhydroxyde et la taille des cristallites est nettement plus faible que celle de Mn₃O₄ obtenu sans tensioactif.

Tableau 34 - Paramètres de maille et taille des cristallites déterminés par diffraction des RX pour les échantillons élaborés avec différentes concentrations de CTAB.

	Mn ₃ O ₄			β -MnOOH		
	a (nm)	c (nm)	D (nm)	a (nm)	c (nm)	D (nm)
Ref	0,576	0,943	16			
C/1000	0,574	0,936	10	0,327	0,456	12
C/100	0,574	0,938	12	0,334	0,454	10
C/33	0,575	0,941	8	0,332	0,458	11
C/10	0,575	0,940	9	0,340	0,457	8
C	0,577	0,938	8	0,318	0,462	12
C10	0,575	0,939	9	0,327	0,458	11
C100	0,575	0,939	14	0,334	0,461	10

Quand la concentration en CTAB augmente il y a une légère diminution de la taille des cristallites de la phase spinelle mais pas d'effet notable sur ses paramètres de maille. La taille des cristallites de la phase β -MnOOH ne varie pas sauf pour le composé C/10 qui ne contient pratiquement pas de phase spinelle. On observe des fluctuations sur le paramètre a de la phase β -MnOOH mais elles ne semblent pas être corrélées au taux de CTAB.

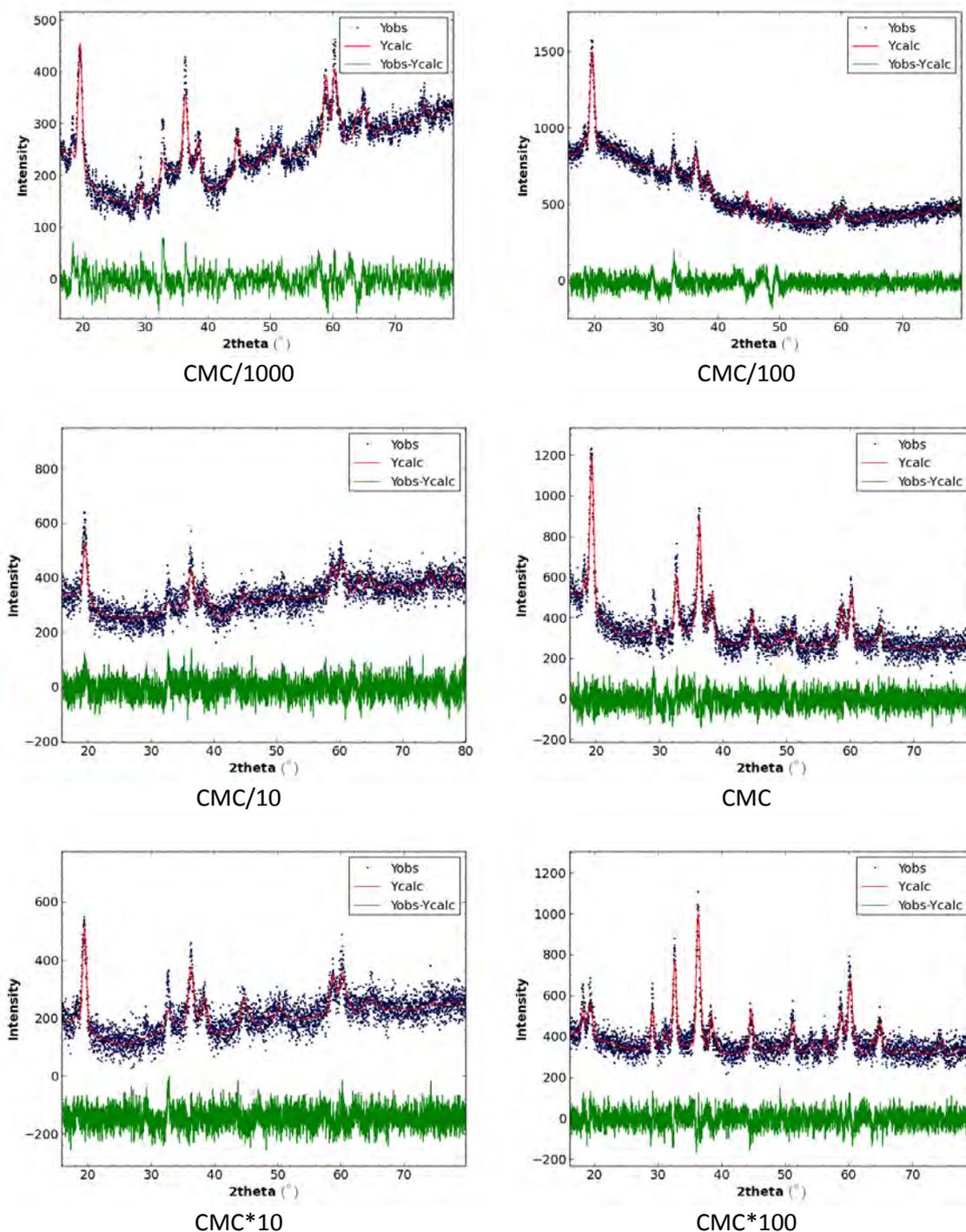


Figure 124 - Diagrammes de DRX des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.

Les images de MEB de ces échantillons sont reproduites Figure 125. Le composé contenant la teneur la plus faible en tensioactif (C/1000) est constitué d'un mélange de plaquettes hexagonales (dont le côté est compris entre 20 et 150 nm et l'épaisseur est d'environ 20 nm) très majoritaires et de petites particules polyédriques dont la taille est comprise entre 15 et 30 nm. Il est possible que les petites particules soient des fragments de plaquettes ou bien que ce soit des particules octaédriques de Mn_3O_4 .

La morphologie des composés C/100 et C/10 est semblable à celle de C/1000. Dans le cas du composé préparé à la CMC (C) il y a davantage de petites particules et la taille moyenne des plaquettes est inférieure (comprise entre 50 et 100 nm) à celle des matériaux précédents.

Quand la concentration en CTAB excède la CMC la morphologie est fortement modifiée. Les plaquettes ont été remplacées par des feuilletts enchevêtrés, d'une dizaine de nm d'épaisseur, formant des objets souvent ovoïdes de plusieurs μm de diamètre. Le matériau apparaît comme extrêmement poreux et on s'attendrait à ce qu'il ait une surface spécifique bien supérieure à celle mesurée ($58 m^2/g$). La morphologie du composé préparé avec la concentration maximale en CTAB (C100) apparaît tout à fait similaire à celle de C10.

Les distributions en taille des pores, calculées à partir des isothermes d'adsorption enregistrés avec les matériaux préparés avec les différentes concentrations en CTAB, sont tracées Figure 126. Là encore on observe, que pour une concentration très faible en CTAB, la distribution poreuse est profondément modifiée par rapport au composé de référence préparé sans tensioactif. Il y a formation de mésopores de taille inférieure à 10 nm qui ne sont pas présents dans la référence, mais surtout il y a un fort accroissement de la macroporosité, peu importante dans la référence. Cette macroporosité s'accroît avec la concentration en CTAB jusqu'à la CMC, au-delà elle diminue.

IV.5. Discussion sur l'effet de la concentration en tensioactif

On observe une forte influence de l'ajout du CTAB sur les caractéristiques des xérogels formés après séchage. Ce qui semble surprenant c'est que, même en très faible quantité, ce tensioactif inhibe la formation de la phase spinelle au profit de la phase β - $MnOOH$. Cette phase cristallise en donnant des plaquettes hexagonales ce qui modifie beaucoup la porosité car ces plaquettes ont des dimensions nettement supérieures aux particules approximativement sphériques de l'oxyde de référence et leur agrégation lors du séchage génère à la fois des petits mésopores de taille inférieure à 10 nm et des macropores.

Quand la concentration en CTAB atteint ou dépasse la CMC, il se forme des micelles dont le cœur contient les chaînes hydrophobes du tensioactif. Les nanoparticules du précipité vont se répartir à la surface de ces micelles et, lors du séchage, former des feuilletts très minces, leur épaisseur est en effet égale à celle des cristallites. Quand on augmente la concentration en tensioactif la taille des micelles va également croître cependant elles vont aussi devenir de plus en plus fragiles au fur et à mesure que leur diamètre augmente et il se produira un effondrement de la structure lors du séchage. Ceci explique pourquoi les meilleures propriétés texturales sont obtenues au voisinage de la CMC.

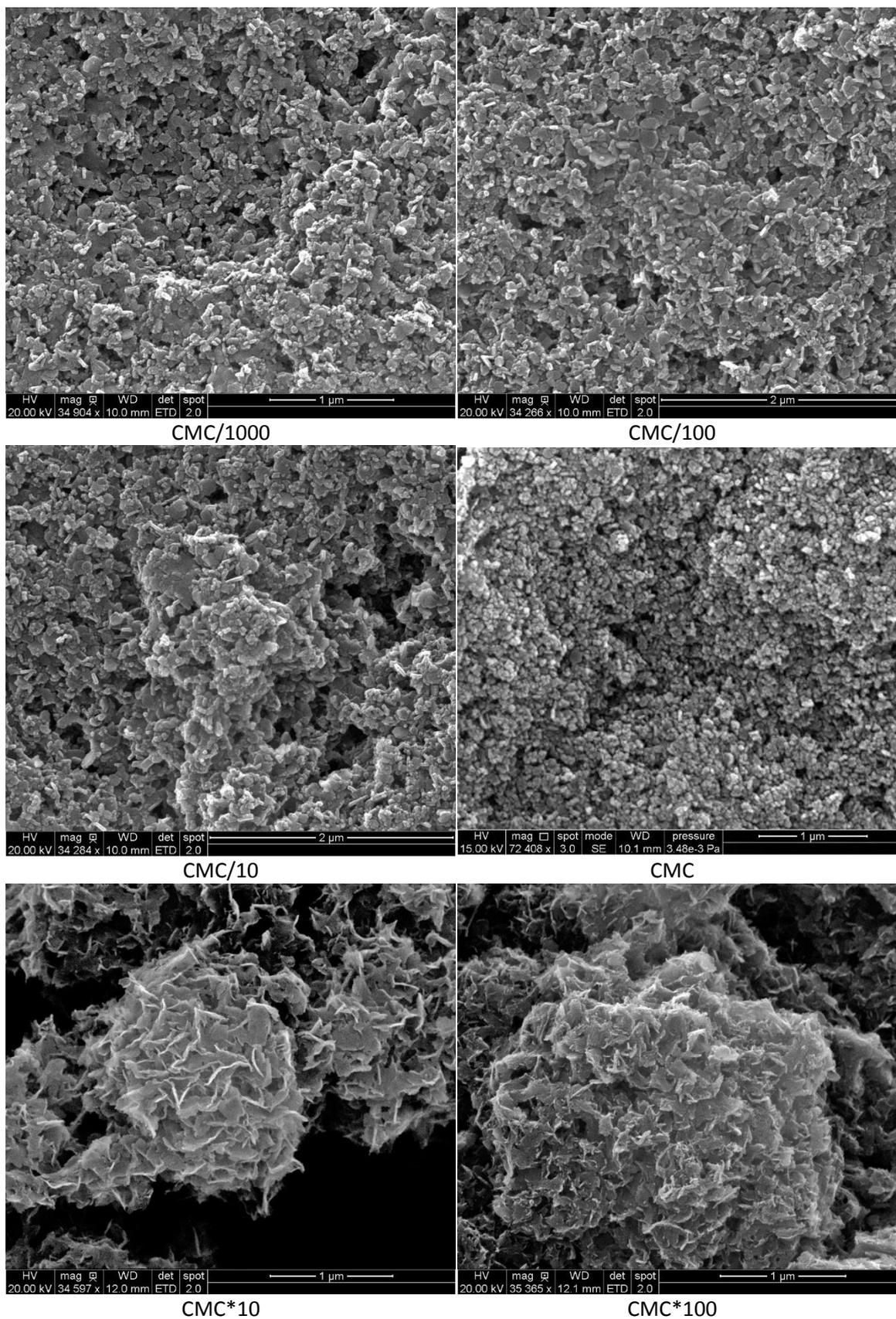


Figure 125 – Images obtenues par MEB des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.

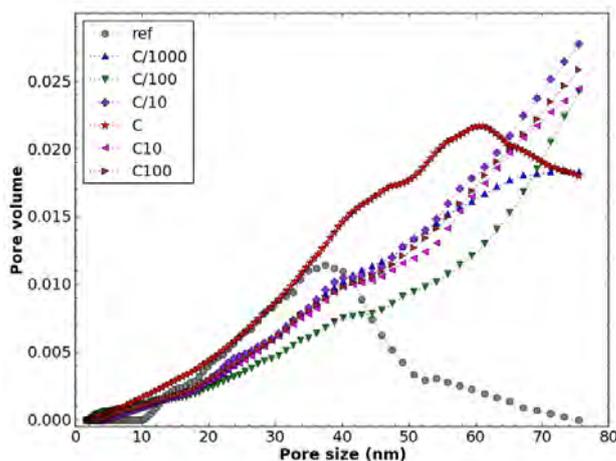


Figure 126 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.

IV.6. Obtention d'oxydes de manganèse ultra-poreux par ajout de H_2O_2 .

Pour terminer, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'un oxydant puissant, l'eau oxygénée (H_2O_2). Le CTAB est à la CMC et il est ajouté avant précipitation. L'eau oxygénée est ajoutée sous forme d'une solution aqueuse à 15% massique ($H_2O_2/Mn = 1$). Nous avons ajouté l'eau oxygénée soit avant soit après précipitation des sels métalliques. Bien que nous ayons fait varier le rapport ($H_2O_2/cations$) et la vitesse à laquelle nous avons ajouté l'eau oxygénée, nous ne présenterons ici que les synthèses ayant conduit aux meilleures propriétés texturales. Dans ce cas le volume d'eau oxygénée est ajouté en une fois juste avant la précipitation ou tout de suite après. Le lavage est fait à l'éthanol absolu.

La désignation des matériaux obtenus ainsi que leurs propriétés texturales sont indiquées dans le Tableau 35. Le composé de référence est préparé avec du CTAB à la CMC mais sans ajout de H_2O_2 . On observe que l'ajout d'eau oxygénée permet de multiplier la surface spécifique par 3,5. Le volume est également fortement accru en particulier dans le cas où H_2O_2 est ajoutée avant la précipitation où il est plus que doublé. Si on compare par rapport à l'oxyde préparé sans additif, la surface et le volume poreux sont multipliés par 7. A notre connaissance un volume poreux de $1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ n'a jamais été atteint pour un oxyde de manganèse.

Tableau 35 - Propriétés texturales des échantillons élaborés avec ajout de H_2O_2 .

Ref	Ajout de H_2O_2	$S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}$	$V_{pore} \text{ (cm}^3/\text{g)}$
ref	Pas d'ajout	73	0,72
Av	Avant précipitation	240	1,70
Ap	Après précipitation	241	1,11

Les diagrammes de RX des échantillons élaborés avec ajout de H_2O_2 sont reproduits Figure 127. Dans les deux cas le composé obtenu est une phase amorphe.

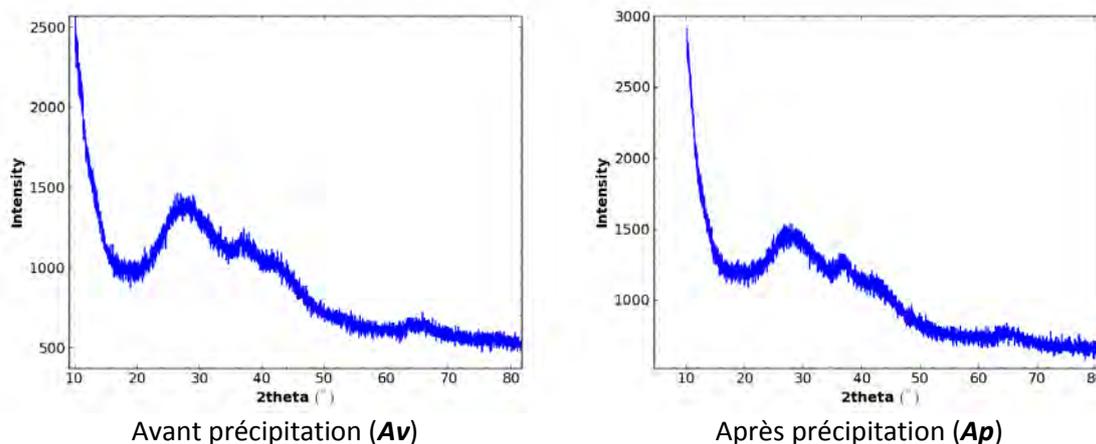


Figure 127 - Diagrammes de DRX des échantillons élaborés avec ajout de H₂O₂.

Les images de MEB de ces échantillons sont reproduites Figure 128. La morphologie de ces matériaux ressemble à celle des composés préparés avec un taux de CTAB supérieur à la CMC. Il s'agit de feuillets enchevêtrés dont nous avons supposés qu'ils étaient formés par le recouvrement des micelles de tensioactif par les nanoparticules d'oxyde. Ils sont très fragmentés à cause de la réduction du diamètre des micelles lors du séchage.

Curieusement la comparaison de ces images pourrait laisser supposer que le composé **Av** a une porosité moindre que le composé **Ap**. En effet l'épaisseur des feuillets de **Av** est de l'ordre de 20 nm alors qu'elle n'est que de 10 nm pour **Ap**.

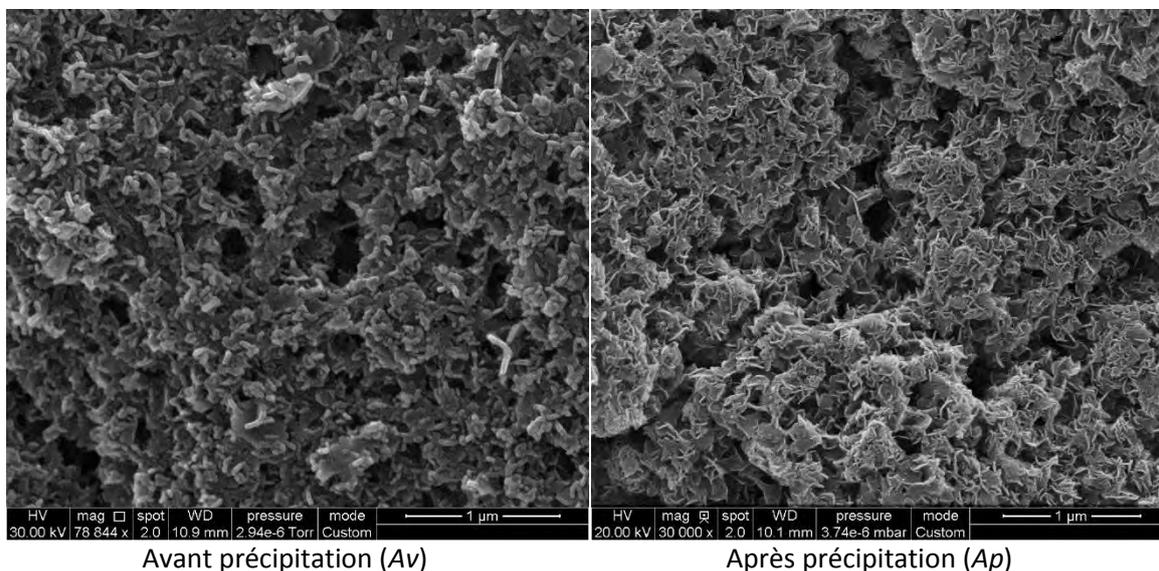


Figure 128 - Images de MEB des échantillons élaborés avec ajout de H₂O₂.

Les distributions en taille des pores, calculées à partir des isothermes d'adsorption enregistrés avec les matériaux préparés avec ajout de H₂O₂, sont tracées Figure 129. Elles mettent clairement en évidence l'augmentation considérable de porosité apportée par l'ajout d'eau oxygénée. Quand H₂O₂ est ajoutée avant précipitation la distribution est large (*largeur à mi-*

hauteur de 30 nm) et présente un maximum à 34 nm. Bien qu’elle soit presque symétrique elle contient environ 10% de macropores. Quand H_2O_2 est ajoutée après précipitation la distribution est deux fois plus étroite (largeur à mi-hauteur de 14 nm) et son maximum est situé à 23 nm. Tous les pores ont une taille inférieure à 40 nm, il n’y a donc pas de macroporosité. Elle n’est pas absolument symétrique car elle contient une famille de mésopores dont la taille est d’environ 10 nm mais qui ne représentent cependant que 5% du volume poreux.

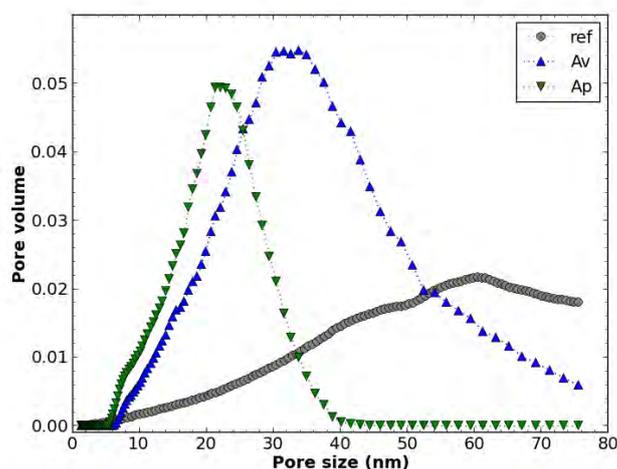


Figure 129 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec ajout de H_2O_2 (« ref » correspond au composé Mn_3O_4 préparé avec le CTAB à la CMC, « Av » correspond au composé Mn_3O_4 préparé avec du CTAB à la CMC et H_2O_2 ajoutée avant précipitation, le composé « Ap » étant préparé dans les mêmes conditions avec ajout de H_2O_2 après précipitation).

IV.7. Discussion sur l’ajout d’eau oxygénée

Bien que la quantité de CTAB corresponde à la CMC, la morphologie de ces matériaux ressemble à celle des composés préparés avec un taux de CTAB supérieur à la CMC. Il est donc possible que l’ajout de H_2O_2 diminue la valeur de la CMC. Par ailleurs, bien que le volume poreux de ces matériaux soit très supérieur à ceux préparés sans ajout d’eau oxygénée, ils contiennent peu ou pas de macropores. Ceci indiquerait que la taille des micelles est plus faible en particulier quand le CTAB est ajouté après précipitation.

Le peroxyde d’hydrogène est un oxydant extrêmement puissant et, étant donné la quantité que nous avons utilisée ($H_2O_2/Mn = 1$), tout le manganèse présent dans la solution va être oxydé en Mn^{4+} . Les composés obtenus sont donc probablement des oxydes MnO_2 amorphes.

Quand H_2O_2 est ajouté avant la précipitation il va oxyder les ions Mn^{2+} pour donner un oxyde hydraté $MnO_2 \cdot xH_2O$ amorphe³¹⁸. Par contre, quand le H_2O_2 est ajouté après la précipitation il va oxyder la phase β - $MnOOH$. Les métaux de transition sont de bons catalyseurs pour les réactions de décomposition de l’eau oxygénée^{319–325}. En particulier, les oxydes simples et mixtes de manganèse sont couramment utilisés pour catalyser ces réactions de décomposition^{321–327}. Par conséquent quand le peroxyde d’hydrogène est ajouté après la précipitation, sa décomposition va être beaucoup plus rapide car β - $MnOOH$ va catalyser la réaction. Il est donc possible que cette réaction violente provoque la destruction partielle de l’édifice poreux ce qui

pourrait expliquer la disparition de la macroporosité pour le composé **Ap**. Une autre possibilité que nous n'avons pas pu explorer faute de temps est que l'eau oxygénée oxyde le tensioactif lui-même.

IV.8. Conclusion préliminaire sur l'obtention d'oxydes de manganèse poreux

Nous avons étudié dans cette partie une modification de la méthode CH consistant à rajouter un tensioactif dans le milieu de précipitation. Ces premiers travaux, réalisés uniquement sur l'oxyde de manganèse, montrent que l'ajout de tensioactif joue un rôle important sur la morphologie, sur la structure cristalline et sur la texture. Parmi les cinq tensioactifs testés, c'est le CTAB qui donne les meilleurs résultats en termes de porosité et de surface spécifique. Cependant nous avons constaté que la présence de tensioactif induit la formation, souvent majoritaire, de phases MnOOH au dépend de Mn₃O₄. Nous pensons que le CTAB ralentit la condensation de l'hydroxyde de manganèse. Une proportion plus importante d'ions Mn²⁺ va s'oxyder en Mn³⁺ et ceci va favoriser la formation de phases MnOOH dans lesquelles le manganèse est entièrement au degré d'oxydation +III.

Par ailleurs nous avons également étudié les conditions du post-traitement visant à éliminer le tensioactif. Nous avons testé des lavages avec différents milieux solvants (*éthanol anhydre, éthanol-eau, eau*) suivi éventuellement d'une calcination sous air à 250°C. Il semble que seul le lavage à l'éthanol permettrait une élimination totale du CTAB. Cependant l'élimination du CTAB dans ces conditions laisse un réseau macroporeux non consolidé incapable de résister à la calcination à 250°C.

L'étude de l'influence de la concentration en CTAB montre que, même en très faible quantité (*CMC/1000*), ce tensioactif inhibe la formation de la phase spinelle au profit de la phase β-MnOOH. Cette phase cristallise en donnant des plaquettes hexagonales ce qui modifie beaucoup la porosité car ces plaquettes ont des dimensions nettement supérieures aux particules approximativement sphériques de l'oxyde de référence et leur agrégation lors du séchage génère à la fois des petits mésopores de taille inférieure à 10 nm et des macropores.

Quand la concentration en CTAB atteint ou dépasse la CMC, il se forme des micelles dont le cœur contient les chaînes hydrophobes du tensioactif. Les nano-cristallites d'oxyde vont recouvrir les micelles pour former une enveloppe dont l'épaisseur va dépendre de la taille des micelles. Quand on augmente la concentration en tensioactif, la taille des micelles va croître et l'épaisseur de l'enveloppe va d'abord diminuer jusqu'à atteindre la monocouche de cristallites. Lors du séchage, cette enveloppe va former des feuillets de plus en plus fragiles au fur et à mesure que leur épaisseur diminue. Ainsi pour des teneurs élevées en CTAB il se produira un effondrement de la structure lors du séchage. Ceci explique pourquoi les meilleures propriétés texturales sont obtenues au voisinage de la CMC.

Enfin, en ajoutant de l'eau oxygénée, soit avant soit après précipitation, nous avons réussi à obtenir des matériaux présentant une très grande surface spécifique (*240 m²/g*) et une porosité record (*1,7 cm³/g*). Ces composés sont cependant amorphes.

V. Conclusion sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs à base d'oxydes mixtes de métaux de transition

Ce chapitre a été consacré à la synthèse de manganites et de cobaltites métastables possédant une grande surface spécifique et des cristallites de petite taille pour être utilisés comme catalyseurs pour la décomposition des COV à basse température. Pour cela nous avons employé deux méthodes, la décomposition thermique d'oxalates, désignée par DO et la coprécipitation d'hydroxydes désignée par CH.

Ces deux méthodes donnent des matériaux dont la structure cristalline, la texture et la morphologie sont très différentes. Les matériaux préparés par la voie CH sont généralement constitués de nanoparticules cristallisées ayant des surfaces spécifiques le plus souvent nettement inférieures à celle des composés préparés par la voie DO. Ces derniers, bien que préparés à plus haute température, sont moins bien cristallisés voire amorphes quand ils sont riches en manganèse. La plus grande surface des composés DO est due à de la mésoporosité intra-particulaire résultant de la perte de masse importante durant la décomposition.

L'activité catalytique est essentiellement due aux cations situés en sites octaédriques car ce sont eux qui sont plus exposés en surface. La substitution du manganèse ou du cobalt par le zinc et/ou le cuivre permet de modifier dans ces sites le nombre et la nature des paires cationiques Mn^{3+}/Mn^{4+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cu^{+}/Cu^{2+} connues pour leur activité en catalyse d'oxydation.

De façon générale nous avons constaté que ces substitutions s'accompagnent le plus souvent d'une diminution de la taille des cristallites et d'une augmentation significative de la surface spécifique.

Avec les manganites il n'a été possible de préparer des oxydes mixtes par la méthode CH que si le taux de substitution ne dépasse pas 1 pour le zinc ou 0,5 pour le cuivre dans le cas des binaires. Dans le cas des oxydes contenant les deux éléments, la somme Zn+Cu doit rester inférieure à 1.

Afin d'améliorer les propriétés texturales des composés issus de la voie CH, nous avons étudié, uniquement sur l'oxyde simple de manganèse, l'influence de l'ajout de différents tensioactifs. Les meilleures propriétés ont été obtenues avec le CTAB, employé à la concentration micellaire critique (CMC), qui a permis de doubler la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde de référence préparé sans additif. Cependant nous avons constaté que la présence de tensioactif induit la formation souvent majoritaire de phases MnOOH au dépend de Mn_3O_4 .

Nous avons également étudié les conditions du post-traitement à appliquer pour éliminer le tensioactif ainsi que l'influence de sa concentration dans le milieu. Il semble que seul le lavage à l'éthanol permette une élimination totale du CTAB. Nous avons observé que, même en très faible quantité (CMC/1000), le CTAB inhibe la formation de la phase spinelle au profit de la phase β -MnOOH. Cette phase cristallise en donnant des plaquettes hexagonales ce qui modifie beaucoup la porosité. Quand la concentration en CTAB atteint ou dépasse la CMC, il se forme des micelles dont la taille va croître avec la concentration en tensioactif. Ces micelles vont être enrobées par les nano-cristallites d'oxyde. Lors du séchage, cette couche de nanoparticules va former des feuillets dont l'épaisseur va diminuer quand la taille des micelles augmente. Ainsi pour des teneurs élevées en CTAB il se produira un effondrement de la structure lors du séchage car l'épaisseur des feuillets est trop faible pour supporter les

contraintes dues aux forces capillaires. Ceci explique pourquoi les meilleures propriétés texturales sont obtenues au voisinage de la CMC.

Enfin, en ajoutant de l'eau oxygénée soit avant soit après précipitation, nous avons réussi à obtenir des matériaux présentant une très grande surface spécifique ($240 \text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité record ($1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ces composés sont cependant amorphes.

CHAPITRE IV

Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

CHAPITRE IV - REACTIVITE DE SURFACE ET PROPRIETES CATALYTIQUES POUR LES REACTIONS D'OXYDATION A BASSE TEMPERATURE

Au cours des chapitres précédents, nous avons synthétisé et caractérisé via plusieurs techniques d'analyse, de nombreux matériaux appartenant à deux familles différentes en vue de la détermination de leurs propriétés catalytiques respectives vis-à-vis de divers polluants telles que l'ozone, le CO et le C₃H₈. Nous rappelons que nous avons réussi à obtenir des différences entre les caractéristiques microstructurales de ces oxydes en modifiant la morphologie des particules, en utilisant deux méthodes de synthèse différentes et en changeant la composition des oxydes mixtes de métaux de transition.

Outre l'objectif essentiel qui est de trouver les catalyseurs les plus performants, nous tenterons de relier la réactivité de surface de chaque famille de matériaux avec les différences de caractéristiques microstructurales et d'expliquer les différences de réactivité observées.

Ce chapitre sera décliné en deux parties, la première concernera l'activité catalytique des alumines gamma ultra-poreuses pour la destruction de l'ozone à basse température.

La seconde partie aura trait à l'activité catalytique des oxydes mixtes de métaux de transition pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane à basse température.

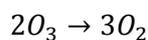
I. Conversion de l'ozone sur les catalyseurs à base d'alumines ultra-poreuses

I.1. Objectifs

Compte tenu de la très grande surface et porosité de ces catalyseurs à base d'alumines mésoporeuses, nous avons voulu vérifier leur activité pour la décomposition de l'ozone en fonction des conditions de synthèse (*avec ou sans tensioactif, type de métal de transition ajouté*). Nous pourrions ainsi déterminer l'influence de chaque constituant et dresser une classification des matériaux les plus performants. Le CIRIMAT n'étant pas équipé d'un banc d'essais pour déterminer la conversion de l'ozone, les tests catalytiques ont tous été réalisés à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Le protocole ainsi que les conditions de ces différents tests sont donnés dans la partie relative aux techniques expérimentales.

1.2. Décomposition thermique de l'ozone

Dans un premier temps, une évaluation de la conversion de l'ozone en fonction de la température a été conduite en l'absence de catalyseur. Les résultats sont indiqués sur la Figure 130. Ces résultats montrent que l'ozone se décompose à partir de 130°C avec une énergie d'activation de : $E_a = 31 \text{ kJ/mol}$ et selon la réaction suivante :



Équation 85

A partir de 400°C, la décomposition de l'ozone est totale et très rapide. En se basant sur ces résultats préliminaires, les tests catalytiques seront donc effectués dans l'intervalle de température 40-100°C, afin que ces analyses ne soient pas perturbées par une éventuelle décomposition thermique spontanée de l'ozone.

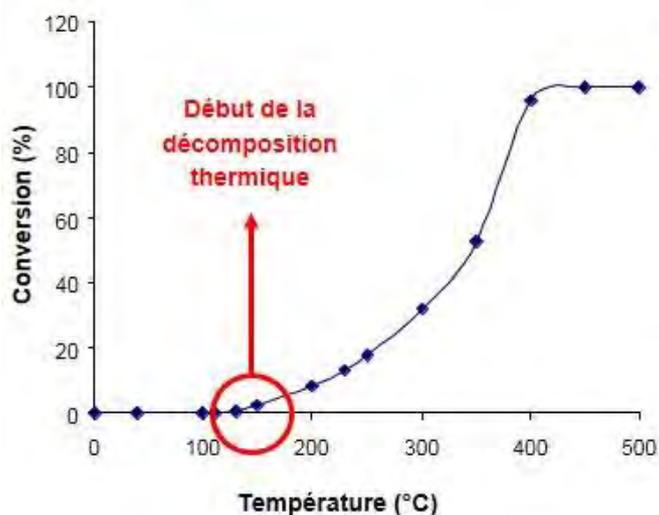


Figure 130 - Suivi de la décomposition de l'ozone en fonction de la température.

1.3. Activité catalytique de l'alumine seule

Les performances, sur la conversion de l'ozone, de diverses alumines ne contenant aucun élément actif (*Mn, Cu, Pd*) ont ensuite été évaluées. Les conditions opératoires utilisées pour les tests sont les suivantes :

- $T = 40^\circ\text{C}$
- Pression atmosphérique
- Catalyseur (*sous forme de poudre*) = 5 mg
- Temps de séjour $\approx 0,6 \text{ ms}$
- Débit d'entrée = 1 L/min
- Concentration initiale d'ozone = 13 ppm

Les résultats sont indiqués dans la Figure 131. Nous pouvons remarquer l'amélioration du taux de conversion quand les alumines sont préparées avec du copolymère (F127) par rapport aux alumines synthétisées également à partir de la boehmite mais sans additif.

Ces meilleures performances ne peuvent pas s'expliquer seulement par le fait que ces alumines ont une grande surface spécifique. En effet une alumine sans additif calcinée sous vide ayant une surface équivalente à celle de l'alumine Yoldas ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) n'a pas montré une meilleure activité. Il semble donc que ce soit plutôt lié à leur très grande porosité. Une autre hypothèse serait la présence de groupements hydroxyles (-OH) actifs à la surface de l'alumine et qui auraient un rôle dans l'élimination de l'ozone.

L'alumine préparée par la voie Yoldas a la même activité que le copolymère soit le F127 ou le P123. Par contre, avec la Disperal on observe une différence significative entre les deux copolymères.

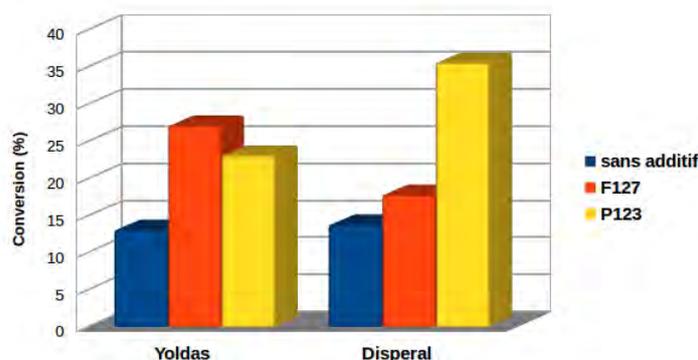


Figure 131 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone des alumines préparées, à partir de la méthode Yoldas (en bleu) et de la Disperal P2 (en orange), avec ou sans agent structurant (catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min).

1.4. Activité catalytique des alumines contenant des éléments actifs

1.4.1. Influence de la nature de la phase active

Des échantillons d'alumines synthétisés selon le procédé Yoldas ou à partir de la Disperal P2 et contenant du copolymère et des éléments actifs ont été testés pour la conversion d'ozone dans les mêmes conditions que précédemment.

Les éléments actifs sont Mn, Cu, Pd. La notation est identique à celle employée au chapitre II (§ 1.4), par exemple 5Mn-1Cu signifie que le matériau contient 5% de Mn et 1% de Cu, le taux de chaque élément actif étant exprimé en pourcentage massique par rapport à Al_2O_3 .

Les taux de conversion, mesurés après 2h de réaction, sont reportés sur la Figure 132 pour les alumines issues du procédé Yoldas et sur la Figure 133 pour les alumines préparées à partir de la Disperal P2.

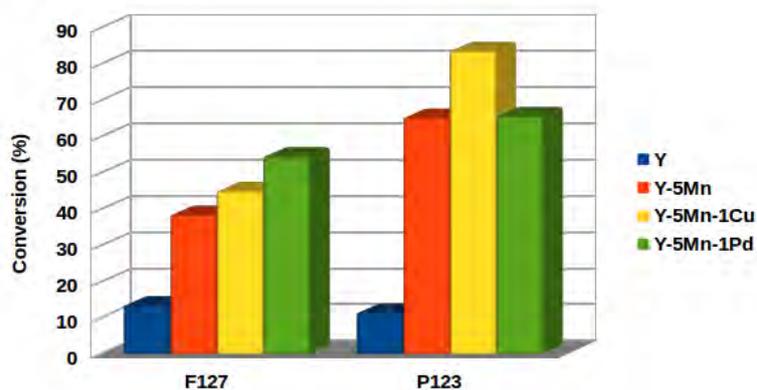


Figure 132 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes aluminas préparées à partir du procédé Yoldas (*catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min*).

Quelle que soit la voie d'élaboration, l'activité catalytique des aluminas vis-à-vis de la destruction de l'ozone augmente considérablement avec l'ajout d'un élément actif.

Pour l'alumine Yoldas, préparée avec du F127, l'activité augmente dans l'ordre 5Mn < 5Mn-1Cu < 5Mn-1Pd. Pour l'alumine Yoldas préparée avec du P123, les activités sont supérieures aux précédentes; la meilleure conversion est obtenue avec 5Mn-1Cu.

Pour l'alumine synthétisée à partir de la Disperal les activités sont équivalentes quel que soit le copolymère et l'élément actif.

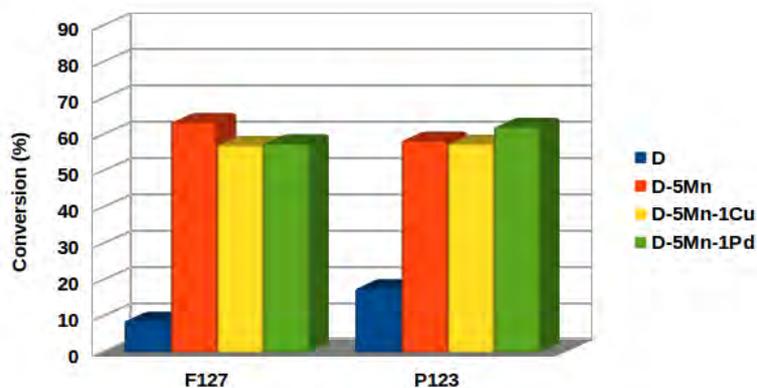


Figure 133 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes aluminas préparées à partir de la Disperal P2 (*catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min*).

1.4.2. Influence de la température

Nous avons suivi l'évolution des performances catalytiques pour la réaction de décomposition de l'ozone en fonction de la température entre 25 et 150°C (Figure 134). Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment.

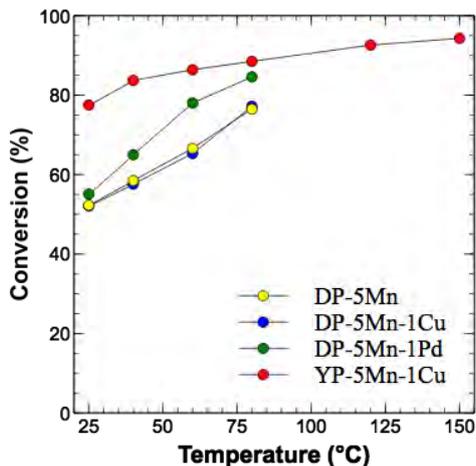


Figure 134 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes alumines en fonction de la température de la réaction catalytique.

Nous constatons que l'activité augmente dans tous les cas. Cependant l'augmentation ne suit pas une loi d'Arrhenius car la conversion initiale à 25°C est trop proche de 100%, en particulier pour le catalyseur YP-5Mn-1Cu.

1.4.3. Influence de la concentration d'ozone

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la quantité d'ozone introduite dans le système sur les performances catalytiques du composé le plus actif YP-5Mn-1Cu. Les conditions opératoires sont toujours les mêmes, le taux d'ozone variant entre 3 et 13 ppm. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 135.

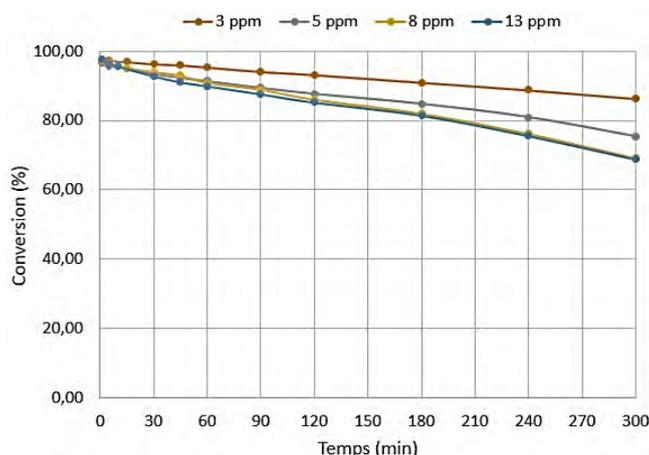


Figure 135 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone à 40°C de Al₂O₃ (Yoldas)-P123-5Mn-1Cu en fonction de la concentration en ozone.

Ce graphique met en évidence qu'il y a dans tous les cas une baisse de l'activité en fonction du temps. Pour la concentration la plus faible en ozone (3 ppm) l'activité décroît de façon sensiblement linéaire. Par contre pour des teneurs plus fortes il semble y avoir une accélération de la désactivation après 120 min.

1.4.4. Désactivation des catalyseurs

Nous avons suivi la perte d'activité du catalyseur YP-5Mn-1Cu sur une durée de 10h et pour deux masses différentes, 5 et 10 mg. Les résultats obtenus sont indiqués Figure 136. Pour le test avec 5 mg on peut distinguer trois régimes. Jusqu'à 4 h la décroissance de l'activité est sensiblement linéaire. Entre 4 et 7 h il y a une accélération de la désactivation. Enfin au-delà de 7h on observe un ralentissement, la courbe semble atteindre un palier.

Pour le test avec 10 mg la désactivation est observée à partir de 5h. Si nous comparons ces résultats entre eux, l'activité finale (après 10 h de réaction) est bien deux fois plus élevée quand la masse de catalyseur est doublée (5 mg : 40% et 10 mg : 85%) ce qui montre qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles.

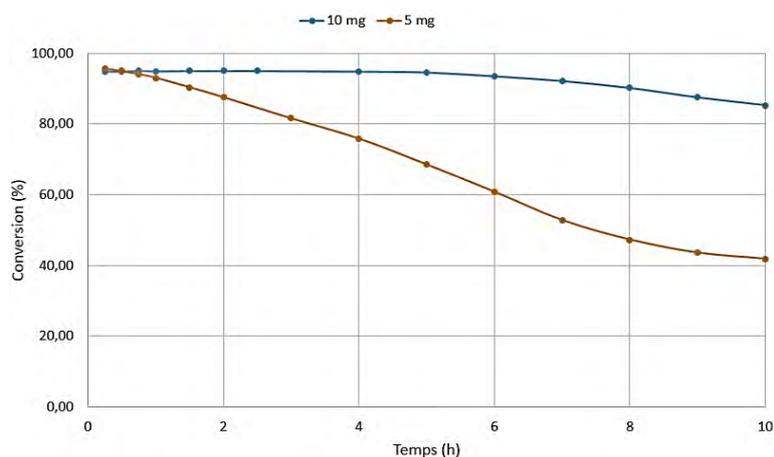


Figure 136 - Evolution de la stabilité d'Al₂O₃ (Yoldas)-P123-5Mn-1Cu via la mesure de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone à 40°C en fonction du temps d'analyse et de la masse de catalyseur introduite.

Sur la Figure 137 nous avons comparé la désactivation de trois catalyseurs sur une durée de 10h. Dans tous les cas la masse de catalyseur était de 5 mg. On observe que la désactivation est d'autant plus marquée que l'activité initiale est importante. Pour tous les catalyseurs, au-delà de 7h on observe un ralentissement suivi d'une stabilisation vers 10h. En somme, après 10h, tous les échantillons ont pratiquement la même activité.

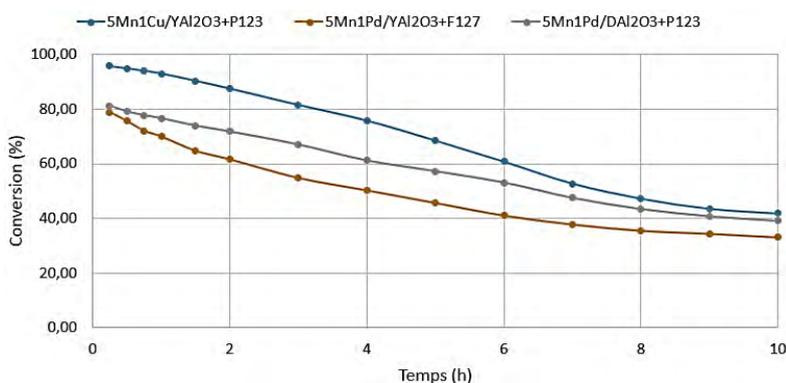


Figure 137 - Comparaison de la stabilité des meilleurs catalyseurs à base d'alumine vis-à-vis de la destruction de l'ozone en fonction du temps de la réaction catalytique.

1.4.5. Régénération des catalyseurs

Les catalyseurs ont été soumis à un traitement thermique sous flux d'air pour tenter de restaurer leur activité initiale. Trois cycles successifs ont été effectués avec le catalyseur YP-5Mn-1Cu, comprenant un test sous ozone pendant 10h suivi d'un traitement sous flux d'air à 350°C pendant 3 h. Les résultats sont représentés Figure 138. On observe que, suite au traitement thermique, le catalyseur retrouve son activité initiale. Il se désactive ensuite plus rapidement que lors du premier test. Cependant, il se stabilise ensuite, les activités mesurées lors des tests n°2 et 3 étant équivalentes.

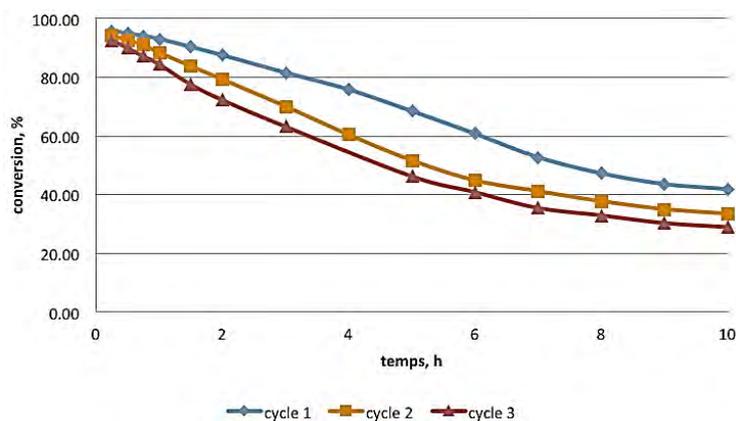


Figure 138 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour YP-5Mn-1Cu après différents traitements thermiques de régénération (5 mg de catalyseur).

Dans un second temps, l'effet de la température du traitement de régénération a été étudié. La Figure 139 montre les courbes obtenues après des traitements thermiques à température croissante, 250 (cycle 2), 300 (cycle 3) et 320°C (cycle 4). On observe que suite au traitement à 300°C, on retrouve une activité supérieure à celle mesurée suite au traitement à 250°C. Par contre un traitement à 320°C ne produit pas un catalyseur plus actif qu'un traitement à 300°C.

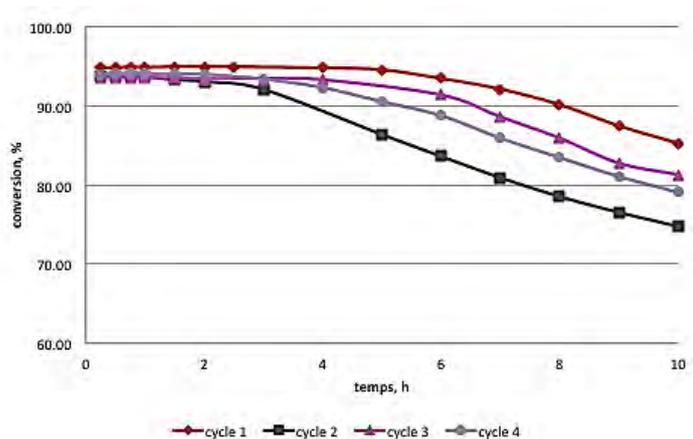


Figure 139 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour YP-5Mn-1Cu après différents traitements thermiques de régénération (10 mg de catalyseur).

La régénération des catalyseurs peut donc facilement s'opérer par un simple traitement thermique sous air. L'augmentation de la température appliquée produit une meilleure régénération mais à condition de ne pas dépasser 320°C.

1.4.6. Comparaison avec le catalyseur commercial

Nous avons comparé sur la Figure 140, sur une durée de 3h à 40°C, les performances de nos catalyseurs avec celles d'un échantillon de poudre récupéré dans un convertisseur d'ozone

neuf utilisé actuellement sur les avions pour traiter l'air provenant de extérieur. On peut constater que les conversions obtenues sont comparables à celle de l'alumine ne contenant pas d'éléments actifs.

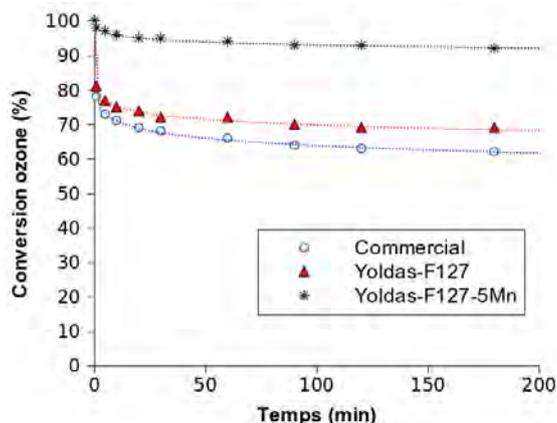


Figure 140 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour le catalyseur commercial, l'alumine préparée avec F127 (YF) et l'alumine préparée avec F127 contenant 25 de Mn (YF-5Mn) (10 mg de catalyseur).

1.5. Discussion

Ces tests de conversion de l'ozone à 40°C ont montré que l'ajout combiné de copolymère (type F127 ou P123) et de manganèse (5% massique) permettait un gain considérable des performances catalytiques pour la destruction de l'ozone (plus de 94% de conversion), quelle que soit la méthode d'élaboration (alumine Yoldas ou Disperal P2). L'ajout d'éléments actifs tels que le cuivre ou le palladium n'apporte que peu d'amélioration des performances.

Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par les caractéristiques des catalyseurs mises en évidence par XPS et diffraction des RX. La caractérisation par XPS (décrite dans le chapitre II) a montré que les teneurs de surface en manganèse, cuivre et palladium sont inférieures à celles que nous avons déterminées par ICP pour la composition globale. Ceci semble donc indiquer que le Mn, le Cu et le Pd ont tendance à migrer vers le cœur du matériau.

La caractérisation par diffraction des RX montre que l'ajout de Mn ou de Cu produit une augmentation quasi-linéaire du paramètre de maille de l'alumine indiquant l'incorporation des ions Mn^{2+} et/ou Cu^{2+} dans la structure spinelle pour donner un oxyde mixte. Pour les catalyseurs contenant du Pd, celui-ci est uniquement présent sous forme PdO ayant une taille de cristallite de l'ordre de 15 nm. Cette taille varie très peu quand la teneur en Pd augmente ce qui nous a conduit à supposer que celui-ci se place dans les pores de l'alumine.

Il semble donc que la majeure partie des éléments actifs Cu ou Pd, présents en quantité cinq fois moins importante que le manganèse ne soit que très peu accessible aux réactifs ce qui expliquerait que ces éléments n'apportent que peu d'amélioration des performances.

Pourquoi l'activité initiale du catalyseur après traitement thermique revient à sa valeur d'origine mais décroît rapidement avec l'augmentation de la température appliquée au cours de cette calcination sous air ?

La surface de ces alumines aux propriétés texturales remarquables est recouverte d'espèces hydroxyles (-OH) ayant un rôle majeure dans la conversion de l'ozone à basse température. L'augmentation de la température du traitement thermique employé pour la régénération du catalyseur a pour effet direct de progressivement déshydrater l'alumine et donc diminuer la quantité de sites actifs disponibles pour la réaction de décomposition de l'ozone. N'oublions pas également que la température accroît le phénomène de diffusion des espèces au cœur du matériau, les quelques éléments actifs présents à la surface de l'alumine peuvent alors grossir et/ou migrer plus facilement vers le cœur de l'alumine. La combinaison de ces différents facteurs contribue donc à une diminution progressive de l'activité de l'alumine à mesure que celle-ci est régénérée, ce phénomène étant d'autant plus marqué avec l'augmentation du temps et de la température du traitement thermique.

Les taux de conversion obtenus pour la meilleure composition, Al₂O₃ (Yoldas)-P123-5Mn-1Cu, reste néanmoins très satisfaisant avec près de 75% de l'ozone converti à 40°C après trois traitements de régénération.

II. Etude de l'oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane sur les oxydes-mixtes

Cette partie a pour but de déterminer l'activité catalytique des différents oxydes de métaux de transition que nous avons synthétisés vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et du propane (C₃H₈).

Toutes les conditions de préparation des échantillons ainsi que le protocole utilisé pour ces différents tests catalytiques sont détaillés dans le chapitre V relatif aux techniques expérimentales. Sauf indication contraire, tous les catalyseurs ont été prétraités à 200°C durant 15 min sous air avant les tests d'oxydation du CO afin de stabiliser la surface du catalyseur et d'éliminer les espèces adsorbées à la surface.

Enfin, le nombre important d'échantillons préparés nous impose de ne présenter ici que les matériaux les plus performants.

II.1. Oxydation du monoxyde de carbone (CO)

L'oxydation du CO est fortement exothermique :



Le catalyseur est placé dans un réacteur tubulaire en Pyrex. Les conditions opératoires utilisées pour les tests sont les suivantes :

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

- Pression atmosphérique
- Flux gazeux = 0,8% CO + 20% O₂ dans l'argon
- Catalyseur = 50 mg
- Débit d'entrée = 100 mL/min
- Temps de séjour ≈ 30 ms

A titre d'exemple la Figure 141 montre l'évolution du taux de conversion du CO avec la température pour le composé Cu_{1,2}Mn_{1,8}O₄.

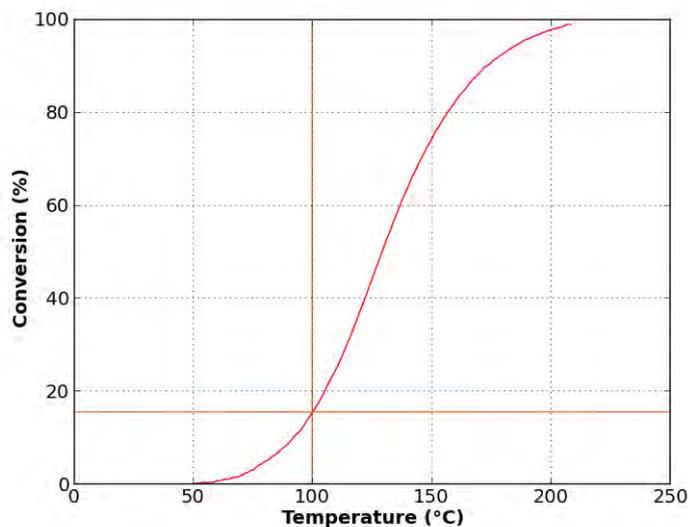
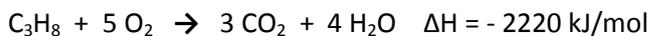


Figure 141 - Conversion du CO en fonction de la température pour Cu_{1,2}Mn_{1,8}O₄.

On observe que la conversion commence à 50°C et atteint 100% un peu au-dessous de 200°C. En pratique nous n'avons à nous préoccuper que du début de la courbe puisque nous nous intéressons essentiellement à l'activité à basse température. Comme il n'est pas toujours facile de déterminer la température de début de conversion, pour comparer l'ensemble des catalyseurs nous avons choisi d'utiliser le taux de conversion à 100°C (*correspondant à l'intersection des lignes marron sur le graphique*). Les catalyseurs, qui à 100°C ne convertissent pas le CO, ne sont pas pris en compte dans les comparaisons.

II.2. Oxydation du propane (C₃H₈)

L'oxydation du propane est très fortement exothermique :



Équation 87

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

Le catalyseur est placé dans un réacteur tubulaire en Pyrex. Mis à part la composition du flux gazeux, les conditions opératoires utilisées pour les tests sont les mêmes que pour l'oxydation du CO. La composition est 0,38% C₃H₈ + 20% O₂ dans l'argon.

A titre d'exemple le graphique de gauche de la Figure 142 montre l'évolution du taux de conversion du C₃H₈ avec la température pour le composé Cu_{0,9}Co_{2,1}O₄. On observe que le propane est plus difficile à oxyder que le CO puisque la conversion commence à 75°C et n'atteint 100% qu'à 300°C. Par conséquent pour comparer l'ensemble des catalyseurs nous avons choisi d'utiliser le taux de conversion à 200°C (correspondant à l'intersection des lignes marron sur le graphique).

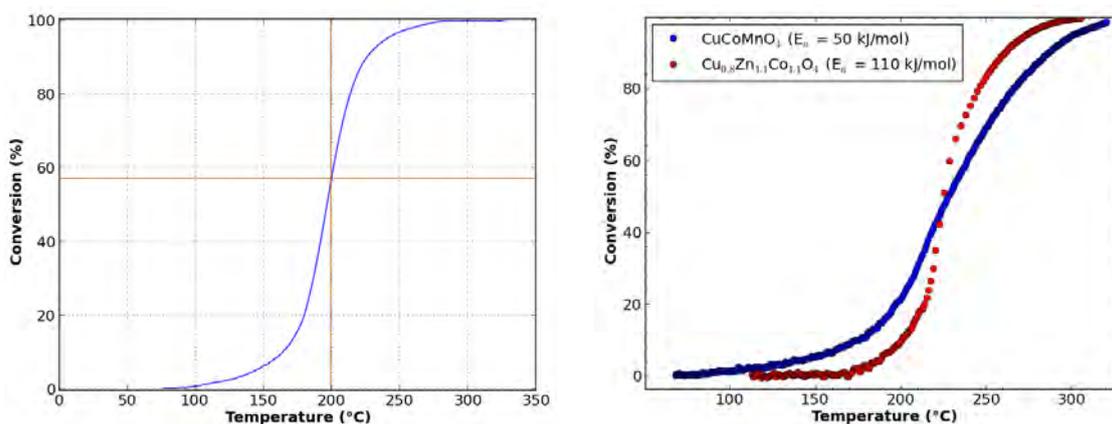


Figure 142 - Conversion du C₃H₈ en fonction de la température pour Cu_{0,9}Co_{2,1}O₄.

Pour le propane nous avons également calculé l'énergie d'activation qui nous permet d'avoir une information supplémentaire importante pour notre objectif. En effet ce qui nous intéresse particulièrement est la conversion à basse température et pour cela il ne faut pas que l'énergie d'activation soit trop élevée. Ceci est illustré sur le graphique de droite de la Figure 142 où sont comparées les conversions en fonction de la température pour CuCoMnO₄-DO, qui a une énergie d'activation de 50 kJ/mol, avec Cu_{0,8}Zn_{1,1}Co_{1,1}O₄-CH qui a une énergie d'activation de 110 kJ/mol. Bien qu'au-dessus de 220°C l'oxyde CH a une activité supérieure à celle de l'oxyde DO, la conversion pour CuCoMnO₄-DO commence dès 80°C au lieu de 170°C pour Cu_{0,8}Zn_{1,1}Co_{1,1}O₄-CH.

Si le taux de conversion est suffisamment faible, l'énergie d'activation E_a en kJ/mol peut-être déterminée à partir la pente de la droite $\ln(TC) = f(1000/T)$ qui est égale à $-E_a/R$, TC étant le taux de conversion, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. L'énergie d'activation que nous mesurons est l'énergie d'activation apparente car elle correspond à l'ensemble du processus réactionnel y compris les limites diffusionelles si elles existent. Il n'est cependant pas toujours possible de déterminer E_a correctement car, pour certains catalyseurs, l'intervalle de température correspondant à la partie linéaire de la courbe est trop restreint pour fournir une valeur fiable. Ces données ne sont donc que des valeurs indicatives.

Dans le cas de la réaction d'oxydation du CO, les taux de conversion des meilleurs catalyseurs sont déjà beaucoup trop élevés à la température ambiante, nous n'avons donc pas calculé les énergies d'activation.

II.3. Influence de la texture des catalyseurs

Nous avons montré dans le Chapitre III qu'il était possible, en jouant sur les conditions opératoires de la méthode CH, de modifier la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde de manganèse dans une large gamme. Ainsi nous avons fait varier la surface spécifique entre 20 et 240 m²/g et le volume poreux entre 0,14 et 1,70 cm³/g.

Ces matériaux vont donc maintenant nous permettre de déterminer l'influence des propriétés texturales sur l'activité pour l'oxydation catalytique du CO et du propane en conservant un catalyseur ayant la même composition chimique.

II.3.1. Influence de la surface spécifique

Les taux de conversion du CO à 100°C et du propane à 200°C, obtenus avec des oxydes ne contenant que du manganèse, sont tracés en fonction de la surface spécifique sur la Figure 143.

On observe qu'il y a une augmentation sensiblement linéaire du taux de conversion du CO avec la surface spécifique jusqu'à environ 200 m²/g. Par contre curieusement pour le propane l'activité ne paraît pas dépendre de la surface spécifique.

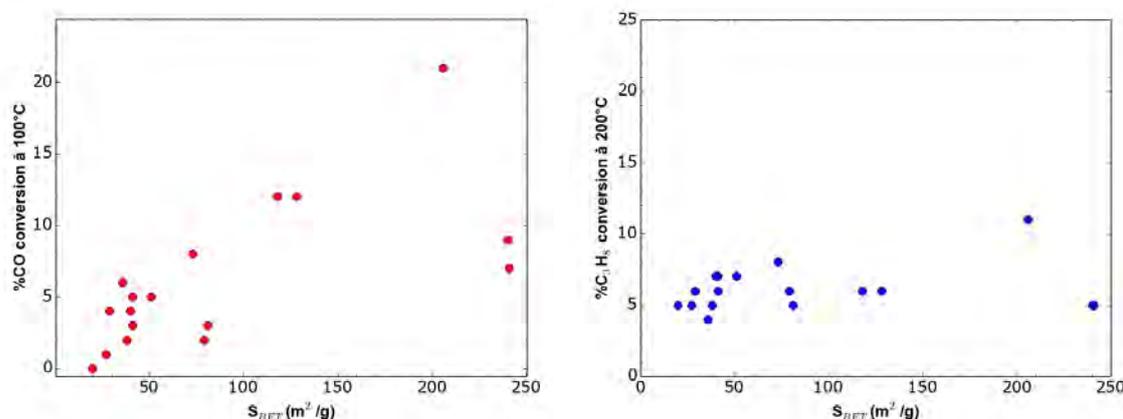


Figure 143 - Conversion du CO et du C₃H₈ en fonction de la surface spécifique des oxydes de manganèse.

Le composé le plus actif pour le CO a une surface spécifique de 206 m²/g. Son activité est plus de 20 fois supérieure à celle du catalyseur ayant la surface la plus faible (20 m²/g). Il a été préparé avec addition d'un mélange de deux tensioactifs, le SDS et le F127.

Les deux matériaux ayant la plus grande surface spécifique (240 m²/g) mais dont l'activité est nettement inférieure au composé précédent ont été préparés avec ajout de CTAB et d'eau oxygénée. Leurs diagrammes de diffraction de RX correspondent également à des matériaux amorphes cependant, pour l'un des deux, la position des pics très larges pourrait correspondre aux raies principales de MnO₂ cubique. Il est donc possible que l'ajout de H₂O₂ produise un composé ne contenant pratiquement que des ions Mn⁴⁺ et très peu de paires Mn³⁺/Mn⁴⁺ probablement responsables de l'activité catalytique.

II.3.2. Influence du volume poreux

La Figure 144 montre la relation entre le volume poreux et les taux de conversion du CO à 100°C et du propane à 200°C pour des oxydes ne contenant que du manganèse. Pour le CO, la relation entre le volume poreux et l'activité est moins nette qu'avec la surface spécifique mais elle est cependant indubitable. Par contre, comme pour la surface spécifique, aucune corrélation n'est observée entre l'activité et le volume poreux. Il est probable que ceci est dû au fait que l'oxyde de manganèse n'est pas un bon catalyseur pour l'oxydation du propane à basse température. La vitesse de la réaction d'oxydation est inférieure à la vitesse de diffusion des réactifs vers la surface même pour les catalyseurs ayant la porosité la plus faible. Ce type d'étude devra être reproduit avec un catalyseur nettement plus actif pour pouvoir conclure.

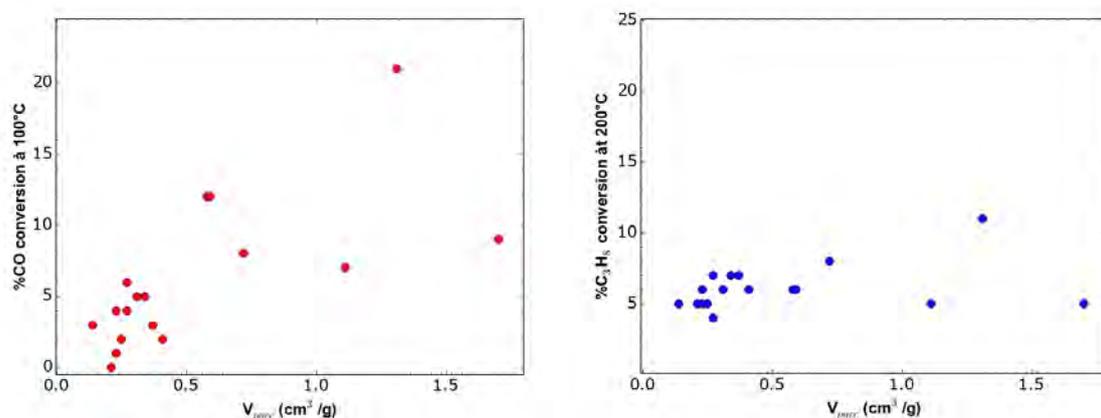


Figure 144 - Conversion du CO et du C₃H₈ en fonction du volume poreux des oxydes de manganèse.

II.3.3. Influence de la méthode de synthèse

Nous avons vu précédemment que les matériaux préparés par les méthodes CH et DO pouvaient avoir des caractéristiques très différentes tant du point de vue textural que structural. Dans le Tableau 36 nous avons regroupé les matériaux préparés selon les deux voies dont les compositions visées étaient identiques. Bien que les compositions élémentaires mesurées soient parfois très différentes, ce qui fausse la comparaison, il est clair que les composés obtenus par la méthode DO ont le plus souvent une activité supérieure et ceci pour les deux réactions étudiées. Le cas le plus frappant est celui de Mn₃O₄ pour lequel l'activité de l'oxyde DO est 38 fois supérieure pour l'oxydation du CO et 3 fois supérieure pour l'oxydation du propane.

Comme les composés préparés par la voie DO ont généralement une surface spécifique nettement plus élevée, on pourrait croire que cela explique leur meilleure activité, mais ce n'est pas toujours le cas. En effet l'activité pour la conversion du CO de Zn_{1,2}Mn_{1,8}O₄ (CH) est bien inférieure à celle de Zn_{1,1}Mn_{1,9}O₄ (DO) alors que sa surface spécifique est double.

Une autre explication serait que les composés préparés par la voie DO sont généralement moins bien cristallisés que leurs homologues CH. Les très petits cristallites contiennent plus de défauts ce qui peut augmenter la mobilité de l'oxygène dans le réseau et donc favoriser son transfert vers les sites actifs. Ceci permettrait d'interpréter la meilleure activité pour

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

l'oxydation du propane de Co_3O_4 préparé par la méthode CH ; en effet dans ce cas c'est l'oxyde CH qui est le moins bien cristallisé avec une taille de cristallite de 6 nm contre 11 nm pour Co_3O_4 DO.

Par ailleurs on remarque que les composés DO ont généralement une énergie d'activation inférieure mais il y a des exceptions comme Mn_3O_4 ou surtout $\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2$ -DO qui a une énergie double de son homologue CH.

Tableau 36 - Influence de la méthode de synthèse (CH ou DO) sur la conversion du CO et du C_3H_8 .

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes synthèse	S_{BET} (m^2/g)	%CO conv. 100°C	% C_3H_8 conv. 200°C	E_a kJ/mol
Mn_3O_4		CH	34	1	7	60
Mn_3O_4		DO	92	38	19	80
Co_3O_4		CH	120	96	45	70
Co_3O_4		DO	60	93	30	70
ZnMn_2O_4	$\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{2,25}$	CH	231	7	8	60
ZnMn_2O_4	$\text{Zn}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}$	DO	176	53	10	60
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{1,45}$	CH	53	25	5	50
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Mn}_2$	DO	227	53	20	100
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_2$	CH	40	30	4	80
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{1,5}$	DO	143	15	9	60
ZnCuMnO_4	$\text{Cu}_{1,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}$	CH	154	59	4	40
ZnCuMnO_4	$\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}$	DO	231	80	5	70
ZnCoMnO_4	$\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$	CH	152	98	12	90
ZnCoMnO_4	$\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$	DO	250	90	17	60
CuCoMnO_4	$\text{Cu}_{1,1}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{1,0}$	CH	242	43	6	60
CuCoMnO_4	$\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}$	DO	300	84	21	50

II.3.4. Relation entre la composition chimique et l'activité

II.3.4.1. Substitution du Mn par le Zn

Si on compare dans le Tableau 37 l'activité de Mn_3O_4 avec celle des composés ZnMn_2O_4 on constate qu'elle est supérieure dans le cas du CO et identique ou inférieure selon la méthode pour le propane.

Dans le cas de la méthode CH, le composé formé est un oxyde mixte à structure spinelle quadratique. Comme Zn^{2+} a une forte préférence tétraédrique il ne devrait substituer que les ions Mn^{2+} et ne pas modifier l'activité catalytique, essentiellement liée aux cations situés en sites octaédriques. Cependant la substitution entraîne une très forte augmentation de la surface spécifique ce qui explique l'augmentation significative d'activité observée pour le CO. Pour le propane, nous avons vu précédemment que l'influence de la surface ne semble pas produire d'effet marqué sur l'activité à 200°C.

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

Les oxydes préparés par la méthode DO étant tous les deux amorphes l'interprétation précédente n'est plus pertinente cependant l'effet positif de la surface spécifique sur l'activité pour le CO reste valable.

Tableau 37 - Influence de la substitution du Mn par le Zn sur la conversion du CO et du C₃H₈.

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S _{BET} (m ² /g)	%CO conv. 100°C	%C ₃ H ₈ conv. 200°C	E _a kJ/mol
Mn ₃ O ₄		CH	34	1	7	60
ZnMn ₂ O ₄	Zn _{0,75} Mn _{2,25}	CH	231	7	8	60
Mn ₃ O ₄		DO	92	38	19	80
ZnMn ₂ O ₄	Zn _{1,1} Mn _{1,9}	DO	176	53	10	60

II.3.4.2. Substitution du Mn par le Cu

Quand on substitue dans Mn₃O₄ une partie du Mn par le Cu, on constate que l'activité catalytique augmente considérablement dans le cas du CO et qu'elle diminue légèrement pour le propane (Tableau 38). Cette substitution n'entraîne pas de changement important de la surface spécifique et du volume poreux, l'effet sur l'activité devrait donc être lié à des modifications structurales. Pour le taux de substitution le plus faible (Cu_{0,5}Mn_{2,5}O₄) l'oxyde formé est monophasé, par contre pour le composé Cu_{1,2}Mn_{1,8} il se forme un mélange entre une spinelle quadratique contenant probablement un taux de Cu supérieur à 0,5 et une phase CuO (cf. Chapitre III, § III.4.3). Le fait qu'il se forme l'oxyde CuO indique que le cuivre est au degré d'oxydation II et, par conséquent, qu'il se situe majoritairement en sites octaédriques dans la spinelle. Rappelons dans la structure spinelle, les sites cristallographiques les plus exposés en surface sont les sites octaédriques, par conséquent les ions Cu²⁺ étant connus pour leur bonne activité catalytique dans l'oxydation du CO²³⁹ ceci explique l'importante amélioration du taux de conversion pour le CO avec le taux de substitution. La légère baisse de l'activité observée pour le propane serait due au fait que les ions Cu²⁺ n'ont pas une meilleure activité pour l'oxydation du propane que les ions Mn.

Tableau 38 - Influence de la substitution du Mn par le Cu sur la conversion du CO et du C₃H₈.

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S _{BET} (m ² /g)	%CO conv. 100°C	%C ₃ H ₈ conv. 200°C	E _a kJ/mol
Mn ₃ O ₄		CH	34	1	7	60
Cu _{0,5} Mn _{2,5} O ₄	Cu _{0,55} Mn _{2,45}	CH	105	27	5	60
CuMn ₂ O ₄	Cu _{1,2} Mn _{1,8}	CH	37	64	3	50

II.3.4.3. Substitution du Mn par le Co

Quand on compare les activités catalytiques, aussi bien pour le CO que pour le propane, de Mn₃O₄ avec celle de Co₃O₄, il est clair que l'oxyde de cobalt est un bien meilleur catalyseur

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

(Tableau 39). Cependant, ce jugement global doit ensuite être nuancé car les différences d'activité ne sont pas les mêmes selon la réaction et selon la méthode de synthèse des catalyseurs. Les écarts les plus marqués sont observés pour l'oxydation du CO et pour la méthode CH ; en effet le taux de conversion passe de 1 à 96% ! Pour le propane la différence n'est plus que de 1 à 6. Pour les composés préparés par la méthode DO, Co_3O_4 est 2,5 fois plus actif pour le CO et 1,6 fois plus actif pour le propane.

Tableau 39 - Influence de la substitution du Mn par le Co sur la conversion du CO et du C_3H_8 .

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S_{BET} (m^2/g)	%CO conv. 100°C	% C_3H_8 conv. 200°C	E_a kJ/mol
Mn_3O_4		CH	34	1	7	60
CoMn_2O_4	$\text{Co}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}$	CH	34	5	1	70
$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}$	CH	23	16	6	90
Co_2MnO_4	$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}$	CH	24	98	6	80
$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}$	CH	39	98	10	130
Co_3O_4		CH	119	96	45	70
Mn_3O_4		DO	88	38	19	80
$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{2,4}$	DO	95	72	29	56
$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}$	DO	271	100	41	130
Co_2MnO_4	$\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}$	DO	175	100	13	80
$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}$	DO	215	100	84	40
Co_3O_4		DO	60	93	30	70

L'évolution de la conversion du propane à 200°C, quand le Mn est substitué par le Co, n'est pas monotone. Dans le cas des oxydes préparés par la méthode CH on observe une diminution de la conversion pour les faibles taux de Co, puis elle augmente pour devenir maximale pour Co_3O_4 . L'évolution est différente pour les matériaux préparés par la méthode DO, il y a une augmentation dès les faibles taux, mais pour des taux de Co supérieurs à 2,3 la conversion diminue rapidement si bien que l'oxyde $\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$, a une activité pour l'oxydation du propane à 200°C presque trois fois supérieure à celle de Co_3O_4 alors que la conversion obtenue pour Co_3O_4 est comparable à celle de $\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{2,4}\text{O}_4$. On remarque que l'énergie d'activation pour cet oxyde est très faible (40 kJ/mol) ce qui lui permet de convertir le propane en dessous de 100°C. Curieusement son homologue CH a une énergie d'activation particulièrement élevée. Avec cet oxyde la conversion ne commence qu'au-dessus de 160°C.

L'activité de l'oxyde de cobalt est généralement attribuée à la présence de paires $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ en sites octaédriques²³⁹. La distribution cationique des oxydes mixtes spinelles $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ stœchiométriques a été étudiée par H. Bordeneuve et al.³⁰⁷. Ces travaux montrent effectivement que le nombre de paires $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ est maximal pour $2 < x < 2,5$.

II.3.4.4. Substitution du Co par le Cu

Le Tableau 40 montre qu'il est également possible d'accroître l'activité de l'oxyde de cobalt pour l'oxydation du propane quand on substitue une partie du Co par le Cu. Curieusement, bien que l'oxyde de cuivre, on l'a vu précédemment, soit un bon catalyseur pour l'oxydation du CO, cette substitution ne semble pas avoir d'influence notable sur l'activité pour le CO. On remarque que la substitution par le cuivre diminue légèrement l'énergie d'activation pour l'oxydation du propane.

Même le composé riche en cuivre, $\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ conserve encore une bonne activité bien qu'elle soit inférieure à celle de Co_3O_4 . Nous avons vu au chapitre III (§ III.7) que ce composé est un mélange entre un spinelle cubique et du CuO .

Tableau 40 - Influence de la substitution du Co par le Cu sur la conversion du CO et du C_3H_8 .

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S_{BET} (m^2/g)	%CO conv. 100°C	% C_3H_8 conv. 200°C	E_a kJ/mol
Co_3O_4		CH	119	96	45	70
$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{2,3}$	CH	95	95	68	60
$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}$	CH	77	99	58	60
$\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{1,5}$	CH	83	96	28	60

II.3.4.5. Substitution du Co par le Zn dans CoMn

Nous avons substitué, dans le système binaire $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, une partie du cobalt par du zinc. Comme Zn^{2+} a une préférence pour les sites tétraédriques, il devrait remplacer le Co^{2+} ; L'objectif est de conserver le même nombre de paires $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ en sites octaédriques c'est à dire la même activité catalytique, tout en diminuant le taux de cobalt dans le matériau. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 41.

Dans le cas de la voie CH, l'objectif est atteint et même dépassé car l'oxyde ternaire est deux fois plus actif pour l'oxydation du propane. Par contre, pour l'oxyde ternaire préparé par la méthode DO, l'activité pour le CO a légèrement diminuée.

On remarque pour les oxydes DO que la substitution du Co par le Zn diminue l'énergie d'activation pour l'oxydation du propane. Ainsi la température de début de conversion qui était de 150°C avec $\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}$ est abaissée à 120°C avec $\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}$ alors que la teneur en Co est presque deux fois plus faible.

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

Tableau 41 - Influence de la substitution du Co par le Zn sur la conversion du CO et du C₃H₈.

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S _{BET} (m ² /g)	%CO conv. 100°C	%C ₃ H ₈ conv. 200°C	E _a kJ/mol
Co ₂ MnO ₄	Co _{2,1} Mn _{0,9}	CH	24	98	6	80
ZnCoMnO ₄	Zn _{1,0} Co _{0,95} Mn _{1,05}	CH	152	98	12	90
Co ₂ MnO ₄	Co _{1,8} Mn _{1,2}	DO	175	100	13	80
ZnCoMnO ₄	Zn _{1,0} Co _{0,95} Mn _{1,05}	DO	240	90	17	60

II.3.4.6. Substitution du Co par le Zn dans CuCo

Nous avons remplacé, dans le système binaire Cu_xCo_{3-x}O₄, une partie du cobalt par du zinc avec le même objectif que précédemment, c'est à dire de diminuer le taux de cobalt dans le matériau en conservant la même activité catalytique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 42.

Bien que les écarts entre les compositions visées et celles obtenues ne facilitent pas l'interprétation, il semble qu'il soit possible d'introduire au moins 0,5 Zn sans que l'activité, aussi bien pour le CO que pour le propane ne soit pénalisée. Pour des quantités plus importantes de Zn on observe une forte diminution de l'activité. Le diagramme de RX de Zn_{1,1}Cu_{0,4}Co_{1,5}O₄ montre que ce composé est un mélange entre une phase amorphe et la phase cubique spinelle. Il est possible qu'une partie du zinc ait formé une phase amorphe si bien qu'une fraction du cobalt serait sous forme de Co²⁺ en sites tétraédriques. L'augmentation du taux de cuivre (Zn_{1,1}Cu_{0,8}Co_{1,1}) donne un composé amorphe dont l'activité est encore plus faible.

Tableau 42 - Influence de la substitution du Co par le Zn dans le système binaire Cu_xCo_{3-x}O₄.

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S _{BET} (m ² /g)	%CO conv. 100°C	%C ₃ H ₈ conv. 200°C	E _a kJ/mol
Cu _{0,5} Co _{2,5} O ₄	Cu _{0,9} Co _{2,1}	CH	77	99	58	60
Zn _{0,5} Cu _{0,5} Co ₂ O ₄	Zn _{0,5} Cu _{0,6} Co _{1,9}	CH	73	99	59	60
ZnCu _{0,25} Co _{1.75} O ₄	Zn _{1,1} Cu _{0,4} Co _{1,5}	CH	64	44	14	60
ZnCu _{0,5} Co _{1.5} O ₄	Zn _{1,1} Cu _{0,8} Co _{1,1}	CH	71	41	10	110

II.4. Bilan, quels sont les meilleurs catalyseurs ?

Le Tableau 43 regroupe les cinq meilleurs catalyseurs classés par ordre d'activité décroissante pour l'oxydation du propane. On observe que, mis à part une inversion entre Cu_{0,35}Co_{2,65}O₄ et Zn_{0,5}Cu_{0,6}Co_{1,9}O₄, l'ordre d'activité est le même pour les deux réactions. Par ailleurs, mis à part le meilleur (Co_{2,3}Mn_{0,7}O₄) qui est issu de la voie DO, tous les autres sont obtenus par la voie CH. Ceci est simplement dû au fait que nous avons synthétisé beaucoup plus de composés par la voie CH, plus aisée à mettre en œuvre. Comme le plus souvent les oxydes DO sont plus actifs, il

Chapitre IV – Réactivité de surface et propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation à basse température

est fortement probable que ces résultats pourront être améliorés avec les homologues préparés par la voie DO.

Tous ces catalyseurs contiennent une proportion importante de cobalt (*au minimum 63%*) ce qui confirme l'exceptionnelle activité de cet élément pour l'oxydation totale.

Tableau 43 - Sélection des meilleurs catalyseurs.

Compositions visées	Compositions mesurées	Méthodes	S _{BET} (m ² /g)	%CO conv. 100°C	%C ₃ H ₈ conv. 200°C	E _a kJ/mol
Co _{2,5} Mn _{0,5} O ₄	Co _{2,3} Mn _{0,7}	DO	215	100	84	40
Cu _{0,5} Co _{2,5} O ₄	Cu _{0,7} Co _{2,3}	CH	95	95	68	60
Zn _{0,5} Cu _{0,5} Co ₂ O ₄	Zn _{0,5} Cu _{0,6} Co _{1,9}	CH	73	99	59	60
Cu _{0,5} Co _{2,5} O ₄	Cu _{0,9} Co _{2,1}	CH	77	99	58	60
Co ₃ O ₄		CH	119	96	45	70

De nombreux travaux ont montré qu'il y avait une désactivation progressive des catalyseurs à base d'oxyde de cobalt quand ils étaient utilisés pour l'oxydation du CO ²⁴¹. Bien que des études par spectrométrie IR montrent que la surface est recouverte par des espèces carbonates, il ne semble pas qu'elles soient responsables de la désactivation. Jansson et al. ²⁴⁵ proposent qu'elle serait due à une reconstruction de surface induisant la transformation des sites actifs octaédriques Co³⁺ en espèces Co³⁺ tétraédriques inactives. Par ailleurs, il est connu que l'activité des oxydes pour l'oxydation du CO est extrêmement sensible à la présence de vapeur d'eau ^{238,242,250}. Etant donné que ces catalyseurs doivent fonctionner en présence d'humidité atmosphérique nous avons testé le meilleur (Co_{2,3}Mn_{0,7}O₄) sans effectuer de prétraitement préalable. Nous avons observé qu'il était capable de convertir, à 30°C, le CO en CO₂ cependant nous avons observé une amélioration progressive de la conversion lorsque le catalyseur était maintenu dans le flux. Ceci peut être probablement attribué à une déshydratation progressive de la surface dans le flux de gaz sec. Il faudrait donc ajouter de la vapeur d'eau dans le flux gazeux pour pouvoir conclure.

II.5. Influence de la température de décomposition de l'oxalate sur l'activité catalytique

Le catalyseur le plus actif, Co_{2,3}Mn_{0,7}O₄, est obtenu par décomposition thermique de l'oxalate mixte Mn-Co correspondant. Comme tous les oxydes préparés selon cette méthode il a été chauffé à 300°C. Cependant le suivi de la décomposition par diffraction des RX (Figure 145) montre que la décomposition se produit dès 210°C, donnant directement le spinelle cubique, sans passage par une phase amorphe comme dans le cas des oxydes riches en manganèse.

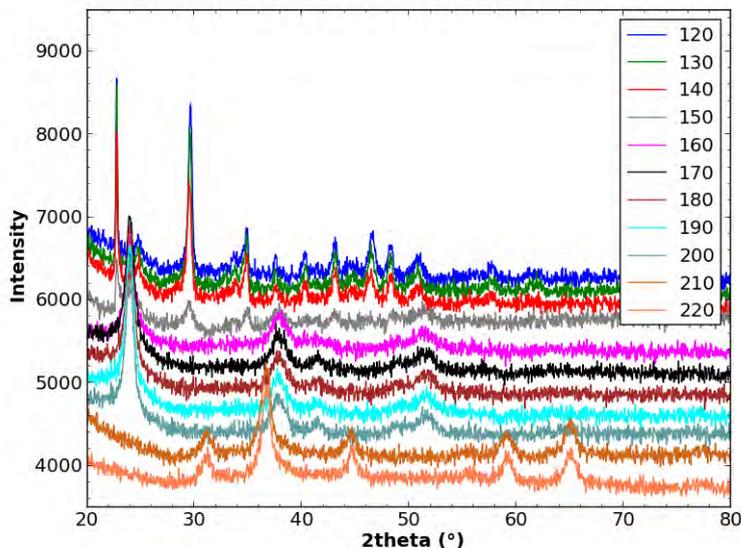


Figure 145 - Suivi de la décomposition thermique de l'oxalate précurseur de $\text{Co}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_4$.

Puisque la phase spinelle est obtenue dès 210°C, nous avons voulu savoir comment évoluait l'activité catalytique pour l'oxydation du propane en fonction de la température du traitement thermique. Nous avons choisi le propane car, dans nos conditions de test, le taux de conversion du CO avec ce catalyseur est trop proche de 100%, même à 30°C, pour mettre en évidence de faibles variations d'activité.

Les courbes de début de conversion, obtenues pour un traitement thermique de 30 min à 220, 240, 280 et 300°C, sont reproduites Figure 146. On constate que dans tous les cas la conversion démarre vers 80°C ; l'influence de la température de traitement thermique est négligeable, bien qu'il semble que le catalyseur traité à 280°C soit légèrement plus actif.

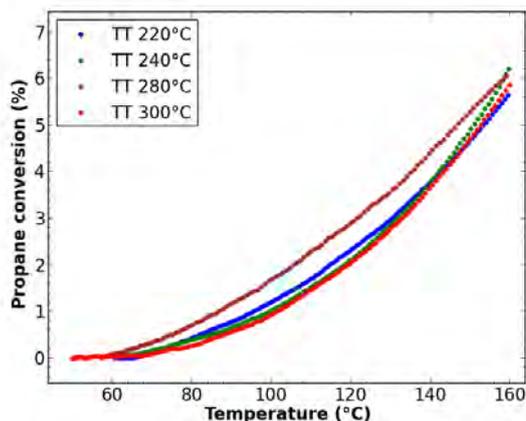


Figure 146 - Influence de la température du traitement thermique de $\text{Co}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_4$ sur son activité catalytique pour l'oxydation du propane.

II.6. Comparaison avec les travaux antérieurs

Comme les conditions (*masse de catalyseur, débit*) des tests catalytiques indiquées dans les publications sont très variables, pour comparer les performances de nos matériaux avec les travaux antérieurs nous avons calculé l'activité spécifique définie comme le nombre de μmoles de réactif converties par seconde et par gramme de catalyseur. Etant donné que l'activité du CO est fortement dépendante de la quantité d'eau contenue dans les réactifs, même à l'état de traces, nous n'avons fait la comparaison qu'avec l'activité du propane.

Les résultats, indiqués dans le Tableau 44, démontrent que les activités de nos oxydes pour l'oxydation du propane sont très nettement supérieures à celles des meilleurs catalyseurs que l'on trouve dans les publications les plus récentes y compris ceux pour lesquels des métaux précieux ont été ajoutés pour renforcer l'activité.

Tableau 44 - Comparaison de l'activité de $\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$ avec les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du propane.

Références	Catalyseurs	Masse catalyseur (g)	Débit (cm^3/min)	Concentration initiale propane (%)	% C_3H_8 conv. 200°C	Activité à 200°C ($\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
Garcia et al. ³²⁸	Co_3O_4	0,25	50	0,80	52	0,6
Solsona et al. ³²⁹	4%Au/ Co_3O_4	0,25	50	0,80	79	0,9
Solsona et al. ³³⁰	3%Au/ CuMnO_x	0,07	50	0,50	26	0,6
Nos travaux	Co_3O_4 (CH)	0,05	98	0,37	45	2,5
Nos travaux	$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$ (DO)	0,05	98	0,37	84	4,7

III. Conclusion sur les propriétés catalytiques

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les propriétés catalytiques des alumines à grande porosité vis-à-vis de la conversion de l'ozone ainsi que des oxydes de métaux de transition vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et du propane.

Dans le cas des alumines, l'ajout de copolymère type P123 ou F127 permet d'augmenter l'activité des catalyseurs quelle que soit leur méthode préparation (*Disperal P2 ou procédé Yoldas*). Mais c'est l'ajout combiné de copolymère et de manganèse (5% massique) qui permet un gain considérable des performances catalytiques (*plus de 90% de conversion à 40°C pour un temps de contact de 0,6 ms*). L'ajout de cuivre ou de palladium ne semble pas produire d'amélioration notable de l'activité catalytique. Les caractérisations par diffraction des RX et par XPS laissent supposer que la cause en serait que les concentrations en éléments actifs à la surface sont nettement inférieures à celles introduites. Les catalyseurs subissent une désactivation progressive durant laquelle ils perdent près de 60% de leur activité avant que celle-ci ne se stabilise. Un simple traitement thermique suffit cependant à restaurer l'activité initiale du catalyseur.

En ce qui concerne les oxydes mixtes de métaux de transition, à composition chimique équivalente, les meilleurs résultats à la fois pour l'oxydation du CO et du propane, ont été le plus souvent obtenus avec les composés préparés par la décomposition des oxalates. Bien que les oxydes préparés par cette voie aient des surfaces spécifiques très élevées ce n'est pas la seule explication. Il semble que ce soit aussi lié au fait que ces matériaux sont moins bien cristallisés ce qui faciliterait le transfert de l'oxygène du réseau vers la surface.

Les meilleurs catalyseurs contiennent des taux importants de cobalt, confirmant les travaux antérieurs montrant la supériorité de l'oxyde cobalt à structure spinelle pour l'oxydation des composés organiques à basse température. Nos meilleurs catalyseurs ont cependant une activité pour la conversion du propane largement supérieure à ceux l'on trouve dans les publications les plus récentes y compris ceux contenant des métaux précieux. La conversion débute vers 80°C, ce qui en fait des très bons candidats pour la conversion des hydrocarbures à basse température.

Faute de temps il n'a pas été possible d'aller au terme du programme prévu et ce travail peut apparaître incomplet. Cependant les nombreuses potentialités laissent fortement présager que l'activité exceptionnelle de ces matériaux pourra encore être améliorée.

CHAPITRE V

Techniques expérimentales

CHAPITRE V – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour objet de présenter les principales techniques expérimentales utilisées durant ces travaux de thèse, il est divisé en trois parties principales :

- Méthodes d'élaboration.
- Les techniques de caractérisation en voie sèche.
- Les techniques de caractérisation en voie liquide.

I. Méthodes d'élaboration

I.1. Synthèse et décomposition de précurseurs oxaliques (*méthode DO*)

I.1.1. Elaboration des précurseurs oxaliques

Les oxalates simples et mixtes ont été élaborés par coprécipitation en solution aqueuse de nitrates de métaux de transition (*Mn, Co, Cu, Zn*) grâce à un agent précipitant, l'oxalate d'ammonium (*Figure 147*).

La coprécipitation se déroule sous agitation à 25°C. Les sels métalliques et l'agent précipitant sont préalablement dissous dans de l'eau distillée, leur concentration est respectivement de 0,2 M et 0,22 M. Puis les sels sont introduits de manière instantanée dans la solution d'oxalate et le temps de mûrissement est fixé à 30 minutes. Le précipité formé est séparé par centrifugation. Des lavages successifs à l'eau permettent d'éliminer les nitrates restant en solution. Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 90°C pendant une nuit.

I.1.2. Décomposition des précurseurs oxaliques

La décomposition des précurseurs oxaliques a été réalisée dans un réacteur cylindrique vertical placé dans un four tubulaire. Le gaz (*mélange O₂/Ar à 4% d'O₂*) est admis à la base du réacteur et traverse la poudre d'oxalate (*environ 0,5 g*) retenue par un verre fritté. La température du solide réactif est mesurée grâce à un thermocouple plongeant directement dans l'échantillon. L'analyse des gaz en sortie de réacteur est effectuée par un spectromètre de masse. Ce dispositif permet de contrôler précisément à la fois la température du matériau réagissant et la composition de l'atmosphère. La température est augmentée à 2,5°C/min jusqu'à détecter une production de CO₂; elle est alors maintenue constante jusqu'à la fin de la décomposition. Lorsque l'émission de CO₂ est terminée, pour s'assurer d'une décomposition totale, même au cœur des particules, la pression partielle d'oxygène est augmentée par palier jusqu'à 20%, puis la température, progressivement, jusqu'à 300°C, avec un palier d'1 h.

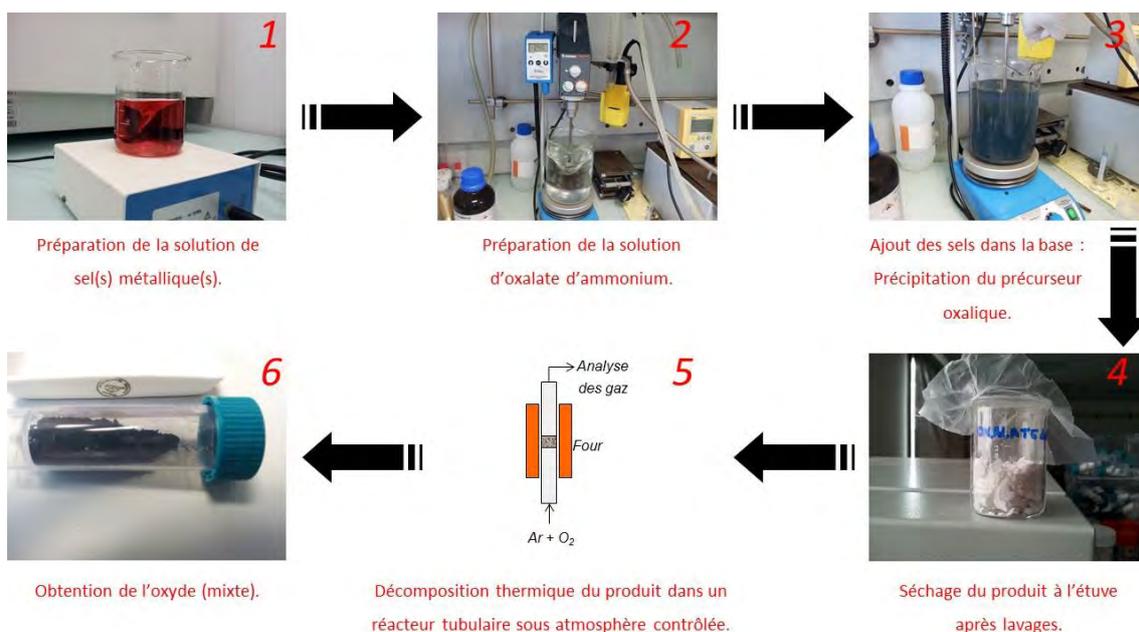


Figure 147 - Principe de la synthèse et décomposition de précurseurs oxaliques – Cas d'un oxalate mixte cobalt-manganèse.

I.2. Coprécipitation d'hydroxydes en milieu dilué (*méthode CH*)

Pour préparer des nanoparticules d'oxydes simples ou mixtes, nous avons utilisé les nitrates comme précurseurs. Ils sont dissout dans un volume de 100 cm³ d'eau pour atteindre une concentration de 0,3 M. La solution est fortement agitée pendant 5 minutes pour être certain qu'il ne reste aucune particule solide pouvant servir de germe de cristallisation.

La deuxième solution, d'un volume de 1400 cm³, est préparée en dissolvant l'hydroxyde de lithium dans l'eau pour atteindre une concentration de 0,07 M. Le pH de cette solution est égal à 12. Comme pour la solution précédente, la solution est fortement agitée pendant 5 minutes.

La solution de nitrate est ensuite versée instantanément dans la solution d'hydroxyde de lithium maintenue sous très forte agitation. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes (*Figure 148*). Le précipité est séparé par centrifugation, puis lavé au moins trois fois à l'eau osmosée selon la synthèse considérée (*synthèse d'oxydes mixtes en présence de tensioactifs*).

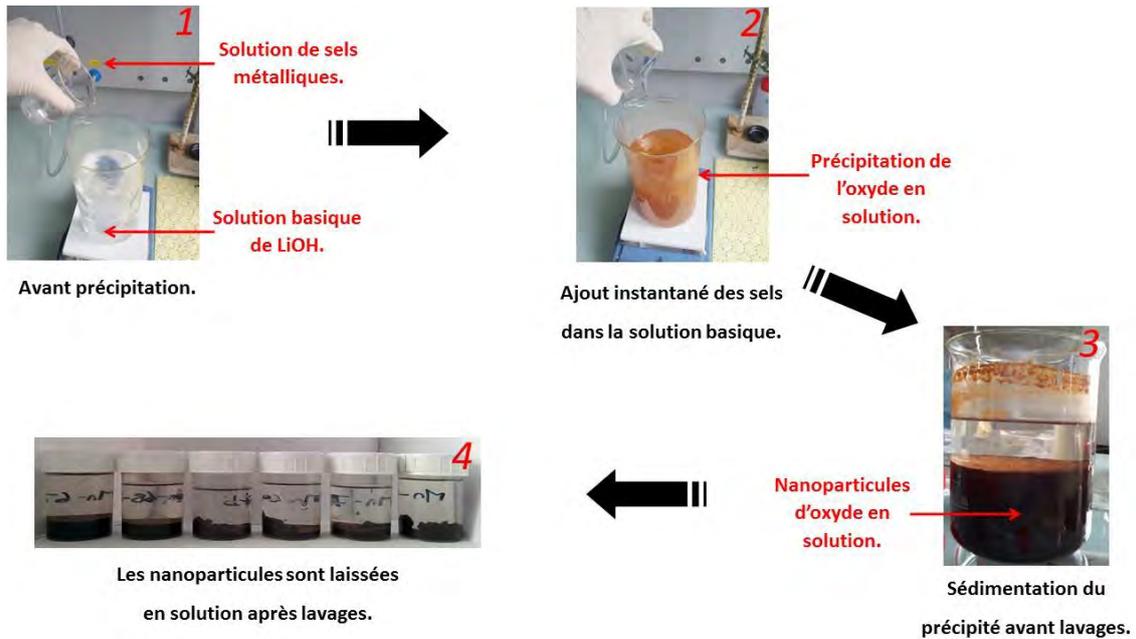


Figure 148 - Principe de la méthode de coprécipitation des hydroxydes en milieu dilué – Cas de l'oxyde de manganèse Mn_3O_4 .

II. Techniques de caractérisation en voie sèche

II.1. Calcul de la concentration en Aluminium dans les sols de boehmite

Un volume précis (2 mL dans notre cas) du sol à analyser, V_{sol} , est introduit dans une nacelle préalablement pesée. Après une calcination de 2h à 1000°C, afin de transformer la boehmite en alumine anhydre (Équation 88), la nacelle est pesée de nouveau après retour à la température ambiante. On peut donc calculer la concentration en aluminium dans le sol grâce à la formule suivante :

$$[Al] = 2 \frac{m_{residu}}{V_{sol} * M_{Al_2O_3}} \quad \text{Équation 88}$$

Où m_{residu} est la masse d'alumine résiduelle et $M_{Al_2O_3} = 102$ g/mol.

II.2. Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X

La composition élémentaire a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X à partir des poudres de chaque échantillon broyé.

Cette technique d'analyse qualitative et quantitative est très répandue et permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, parfois à l'état de traces, dans des

échantillons très divers : liquide, alliages, poudres, céramiques. Elle repose sur l'émission d'un rayonnement caractéristique de chacun des atomes sondés, après ionisation (Figure 149).

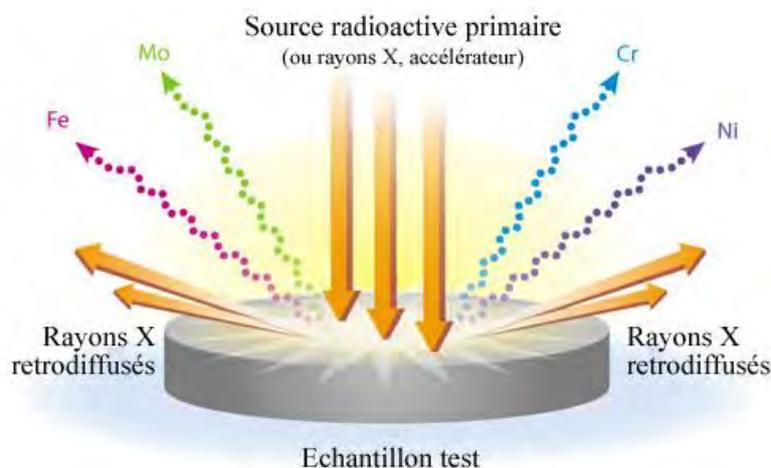


Figure 149 - Schéma de principe de la spectrométrie de fluorescence X pour un échantillon contenant différents types d'éléments chimiques.

Lorsqu'un électron d'une couche interne (E_0) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement incident (*photons X ou γ , électrons, ions, protons*), un électron d'une couche d'énergie supérieure E vient immédiatement (10^{-16} s) prendre sa place en émettant un photon d'énergie $E_0 - E_1$ (Figure 150). C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X. Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques des atomes, l'énergie du photon émis le sera tout autant. En analysant le spectre d'émission d'un échantillon après ionisation, on est capable d'identifier les éléments qu'il contient et, en prenant les précautions nécessaires, de déterminer leurs concentrations.

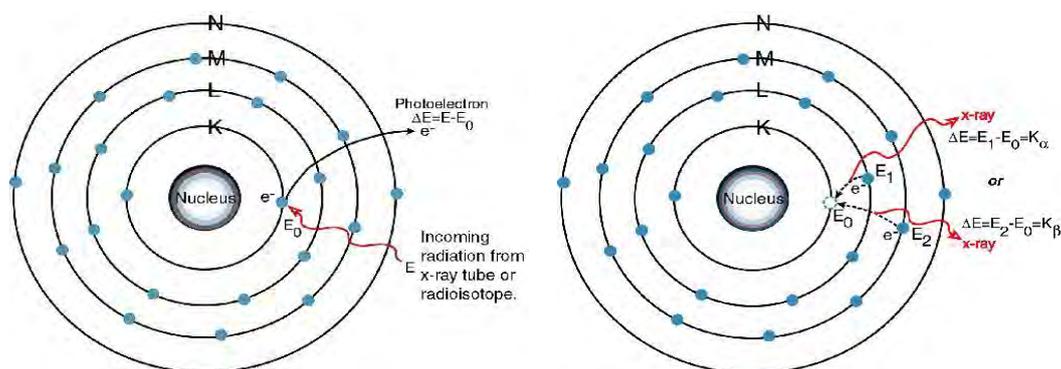


Figure 150 - Principe de la fluorescence X. (Figure gauche) Ionisation de l'atome par un rayonnement électromagnétique (X ou γ) avec éjection d'un électron K, c'est l'effet photoélectrique. (Figure droite) La « place » libérée est instantanément occupée par un électron d'une couche supérieure, il y a émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial.

Compte tenu du fait que le rayonnement d'excitation est suffisamment énergétique pour arracher des électrons de cœur, les photons émis lors du processus de fluorescence ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Ceci correspond au domaine des rayons X d'où le nom de fluorescence X.

Le spectre de fluorescence X présente l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de l'énergie émise par l'échantillon. Il est constitué de pics caractéristiques qui correspondent chacun à une transition électronique d'un atome constituant l'échantillon et d'un fond continu. Les différents éléments sont identifiés à partir de la position des pics. L'analyse quantitative est également possible à partir de l'intensité intégrée ou de la hauteur des différents pics et permet, après calcul, d'obtenir le pourcentage atomique de chaque élément présent dans l'échantillon.

Les spectromètres de fluorescence X commerciaux utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon (Figure 151) qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle solide uniquement limité par l'absorption. L'appareil utilisé pour cette étude est le Bruker S2 Ranger travaillant avec une tension maximale de 50 kV et un courant de 2 mA.

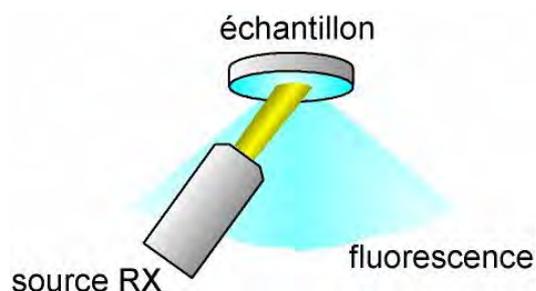


Figure 151 - Montage de fluorescence en optique qui permet de garder la surface analysée au niveau de référence
(Schéma Panalytical®).

II.3. Analyses chimiques par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES

La composition élémentaire a été également déterminée à partir des poudres par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (*Induced Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry*). Pour la méthode ICP-AES, les sources de plasma couplées par induction (*sources ICP*) sont associées à un spectromètre d'émission atomique (AES)³³¹.

Le principe de la méthode repose sur la mesure des radiations émises (*photons*) par des atomes excités ou ionisés. Les photons émis lors de la désexcitation des atomes sont analysés par un spectromètre perpendiculairement au plasma. La longueur d'onde émise est spécifique à un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration.

L'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma à argon. L'application d'un champ électrique issu d'un générateur radio-fréquence est nécessaire à la création du plasma. L'intérêt de la méthode réside essentiellement dans la température d'utilisation du plasma ($> 7000\text{ K}$), qui permet une parfaite dissociation des molécules en atomes excités et/ou en ions libres. L'ICP-AES présente une très grande sensibilité, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, pour plusieurs éléments avec des intensités de bruit de fond faibles. Avant

introduction dans le canal central du courant d'argon, les poudres à analyser sont mises en solution dans de l'acide chlorhydrique chaud.

Toutes les analyses ont été effectuées au Service Central d'Analyses (S.C.A.) du C.N.R.S. à Solaize (France).

II.4. Analyses structurales

II.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.4.1.1. Principe de la technique

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode de base de caractérisation des produits cristallisés. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure cristalline. Le rayonnement X, de nature électromagnétique, présente des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que la distance interatomique des atomes d'un cristal ce qui lui permet d'être diffracté. A partir de l'analyse des données de diffraction, il est alors possible de remonter à la structure cristalline des composés.

Des analyses par diffraction des Rayons X, sur poudres et couches minces, ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence dans les différents oxydes synthétisés.

II.4.1.2. Réalisation des diagrammes de DRX sur poudre à température ambiante

Les études de diffraction des Rayons X ont été réalisées sur les poudres placées sur des porte-échantillons de forme circulaire en polymétacrylate de méthyle (PMMA).

Le diffractomètre utilisé, est un diffractomètre Bruker D4 Endeavour, en configuration Bragg Brentano (Figure 152). La source de Rayons X est une anticathode au cuivre alimentée par un générateur HT (40 kV, 40 mA). Un monochromateur en graphite permet d'éliminer les raies K_{β} .

Les longueurs d'onde des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre sont respectivement 0,15406 et 0,15444 nm. Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire 10-100° en 2θ avec un pas de 0,016° (2θ), des temps d'acquisition par pas de 21,7 s et un angle d'ouverture des fentes fixes égal à 1°.

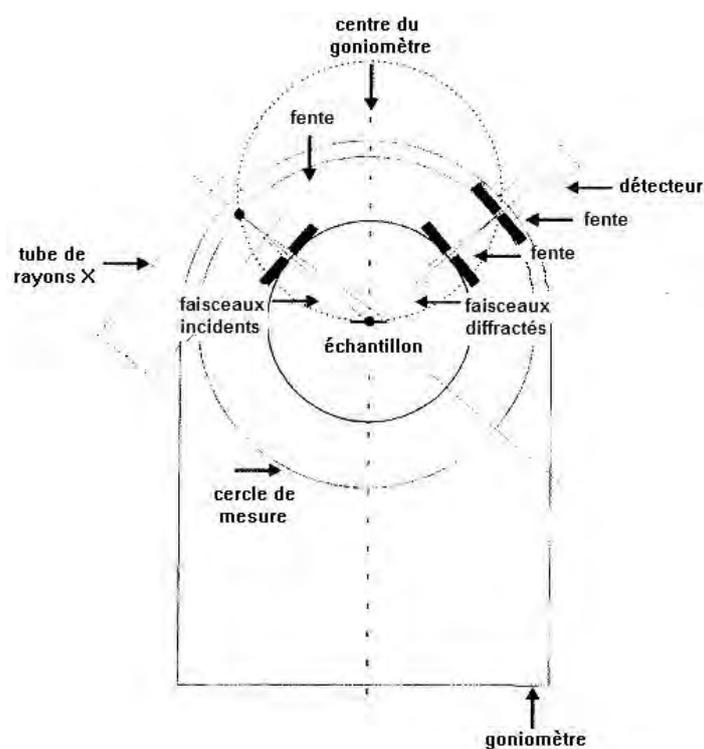


Figure 152 - Diffractomètre Bruker D4 en configuration Bragg-Brentano.

II.4.1.3. Réalisation des diagrammes de DRX sur poudre en température

Pour certains échantillons nous avons suivi l'évolution du diagramme de RX en fonction de la température grâce à un diffractomètre Bruker D8, dans une configuration Bragg-Brentano, équipé d'une chambre en température Anton Paar HTK1200N. La source de RX est une anticathode au cuivre. Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire 15-90° en 2θ avec un pas de comptage de 0,016° (2θ), des temps d'acquisition par pas de 22,9 s et un angle d'ouverture des fentes fixes égal à 1°. La température est augmentée par paliers ; chaque diffractogramme est enregistré à température constante.

II.4.1.4. Traitement des données

Les diffractogrammes obtenus ont été d'abord exploités à l'aide du logiciel EVA contenant une base de données cristallographiques JCPDS permettant l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Pour la majorité des matériaux élaborés, une analyse plus détaillée des données a ensuite été effectuée à l'aide du logiciel FULLPROF³³². Ce traitement consiste à extraire des diffractogrammes les paramètres de maille des phases en présence ainsi que la largeur des pics de diffraction en utilisant la méthode de l'ajustement du profil total par contrainte de la maille (*Pattern-Matching*). Le principe consiste à calculer le diagramme théorique et à modifier les paramètres du calcul pour l'ajuster le plus exactement possible au diagramme expérimental. Les intensités sont déduites du profil expérimental, les paramètres qui sont ajustés sont les paramètres de maille et la valeur du zéro (*qui gouvernent la position*

des pics) ainsi que largeur des pics et le facteur de Lorentz (*qui gouvernent la forme des pics*). Les pics sont en effet modélisés par une pseudo-fonction de Voigt. La contribution instrumentale à l'élargissement des raies est fournie par l'intermédiaire d'un fichier généré à partir du diagramme de diffraction d'une alumine α de référence enregistrée sur le diffractomètre.

II.4.1.5. Détermination de la taille des cristallites

A partir des diffractogrammes de rayons X, il est possible d'estimer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer :

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Équation 89

Où $D_{(hkl)}$ est le diamètre moyen des cristallites dans une direction normale à la famille des plans (hkl), k est le facteur de forme (*il vaut 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes*), λ est la longueur d'onde de la source des rayons X, $\theta(hkl)$ est l'angle de diffraction de la raie (hkl), β est la largeur à mi-hauteur intrinsèque égale à la largeur observée corrigée de l'élargissement instrumental.

II.5. Analyses microstructurales

Les méthodes de caractérisation par microscopie électronique sont basées sur les propriétés des interactions électron-matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons accéléré est projeté sur un échantillon, l'émission d'un certain nombre de particules (*électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, photons X et photons U.V*) permet la formation d'images ou l'obtention de spectres énergétiques caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon analysé.

Deux techniques de microscopie électronique ont été employées: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET).

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique nous a permis d'observer la morphologie des particules et leur arrangement. Les échantillons étudiés sont des poudres dispersées dans l'éthanol dont quelques gouttes sont déposées sur le porte échantillon métallique et séchées avant analyse. Ces échantillons ont été métallisés préalablement par évaporation de platine avec une épaisseur de 5 nm afin de faciliter l'écoulement des charges lors de l'analyse.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un FEI Quanta 250 FEG. Le bombardement électronique est effectué grâce à une tension d'accélération pouvant varier dans la gamme

0,2-30 kV, les images ont été réalisées entre 5 et 30 kV. Le microscope offre la possibilité d'observation en images résultant des électrons secondaires (*contraste topographique*) ou des électrons rétrodiffusés (*contraste chimique*).

II.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'accéder à la topographie, à la structure des phases étudiées et à la composition chimique lorsque qu'il est couplé à un système d'analyse élémentaire. Le pouvoir de résolution est supérieur à celui du microscope électronique à balayage (*de l'ordre du nanomètre*). Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés sur un échantillon ultra-mince (*quelques centaines de nanomètres*) et d'analyser le faisceau transmis. La structure cristalline des composés peut être identifiée grâce aux propriétés de diffraction des électrons.

Le type de microscope électronique en transmission utilisé est un Jeol 2100F qui est un microscope électronique haute résolution utilisant un canon à effet de champ avec une tension d'accélération pouvant atteindre 200 kV.

Les échantillons ont été préparés en posant une goutte d'une suspension diluée de poudre d'échantillon sur une grille de cuivre recouverte de carbone.

II.6. Analyses thermiques

Afin de déterminer quelles étaient les conditions optimales de calcination des xérogels de boehmite nous avons effectué des analyses thermiques avec un appareil TGA-DSC-1 fabriqué par la société Mettler-Toledo.

Cet appareil permet de suivre à la fois la variation de masse et la quantité de chaleur produite/absorbée durant le programme de température appliquée et sous différents types d'atmosphères.

II.7. Analyses de porosité et de surface spécifique

L'adsorption d'un gaz inerte (*physisorption*) à la surface d'un matériau permet d'obtenir des informations sur sa texture. Dans les phénomènes d'adsorption, on distingue l'adsorbat (*espèce susceptible de s'adsorber*) et l'adsorbant (*solide sur lequel s'effectue l'adsorption*). L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'adsorption sont possibles: la chimisorption, où l'adsorbat et l'adsorbant sont fortement liés (*phénomène rarement réversible*) et la physisorption où l'adsorbat et l'adsorbant sont liés par des interactions de faible intensité (*type Van der Waals*)³³³. C'est sur ce dernier type d'adsorption physique, totalement réversible, qu'est basée la caractérisation de la texture d'un solide.

Le principe de la méthode consiste à déterminer, pour une température donnée, une isotherme d'adsorption qui correspond à la quantité de gaz adsorbée à la surface d'un

matériau en fonction de la pression. Un certain nombre de méthodes de calcul permettent de déterminer à partir de cette isotherme, la surface spécifique et la distribution en taille des pores du matériau. Le gaz le plus couramment utilisé comme adsorbant est l'azote, l'isotherme étant déterminée à la température d'ébullition de l'azote liquide (77.4K). Ces mesures d'adsorption ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Tristar II 3020.

Selon la texture poreuse d'un solide, il existe différents types d'isotherme d'adsorption définis par l'IUPAC (Figure 153) :

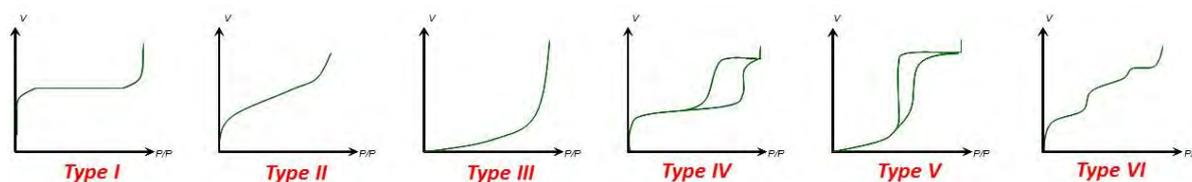


Figure 153 - Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption ²⁶⁸.

- L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur diamètre est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (*inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K*) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (*parfois réduit à un point d'inflexion*) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. On observe généralement une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, indique que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, par exemple dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée plus récemment dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Dans le cas de matériaux complexes présentant différents types de pores on peut observer des isothermes qui sont mélanges de plusieurs types d'isotherme d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'I.U.P.A.C. de la même manière que les isothermes d'adsorption (Figure 154).

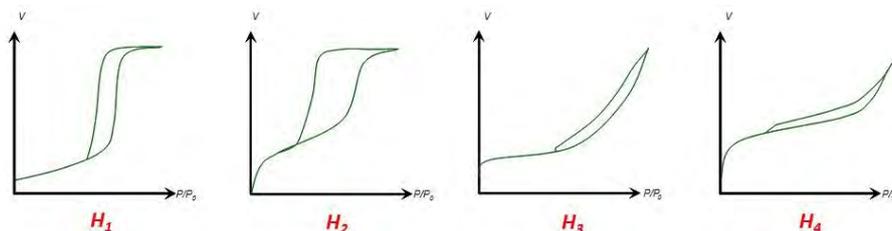


Figure 154 - Classification des différentes boucles d'hystérésis selon l'I.U.P.A.C.²⁶⁸.

Les deux boucles d'hystérésis, notées H_1 et H_2 , apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

- La boucle d'hystérésis H_1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis H_2 , caractérisée par un palier de saturation, est représentative des adsorbants mésoporeux dont la distribution en taille et la forme des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseau (*blocage des pores*) jouent un rôle important (*exemple d'agrégats dont les particules sont peu liées entre elles*).
- La boucle d'hystérésis H_3 , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- La boucle d'hystérésis H_4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

On notera que les boucles H_3 et H_4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

II.7.1. Détermination du volume poreux

Le volume poreux V_a a été calculé à partir du volume adsorbé à une pression relative de 0,995 en utilisant l'Équation 90 :

$$P_v = V_a \frac{\text{densité du gaz } N_2}{\text{densité du liquide } N_2} = 0.00155 V \quad \text{Équation 90}$$

II.7.2. Détermination de la surface spécifique par BET

La surface spécifique est calculée en utilisant l'équation de Brunauer- Emmett -Teller (BET)³³⁴ :

$$\frac{P}{a_{ads}(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation 91}$$

Où P est la pression, P₀ est la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption, V_m est le volume de l'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire, C est une constante liée à l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

C et V_m sont déterminés en traçant la transformée BET $\frac{P}{V_{ads}(P-P_0)}$ en fonction de P/P₀.

La surface spécifique S est déduite de V_m par :

$$S = \frac{V_m N}{M m} \quad \text{Équation 92}$$

Où N est le nombre d'Avogadro, M le volume molaire, m la masse de l'échantillon, a est la surface occupée par une molécule adsorbée (0,162 nm² pour l'azote à 77,4 K).

II.7.3. Calcul de la distribution en taille des pores

Pour calculer la distribution en taille des pores (PSD) à partir des isothermes d'adsorption-désorption, il existe de nombreuses méthodes dont la plus commune est celle de BJH (*Barret, Joyner et Halenda*³³⁵). Ces méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin en tenant compte de l'épaisseur statistique du film adsorbé sur les parois des pores. Cependant, il a été montré³³⁶ que l'épaisseur du film adsorbé augmente avec la courbure de l'interface ce qui conduit à une sous-estimation de la taille des petits mésopores. En outre les méthodes basées sur l'équation de Kelvin ne sont plus utilisables dans le domaine des micropores car elles ne prennent pas en compte la forte augmentation de l'énergie d'interaction dans ces pores.

Dans ce travail nous avons donc utilisé la méthode NLDFT (*NonLocal Density Functional Theory*)³³⁷ via le logiciel Autosorb Quantachrome.

Tous les échantillons ont préalablement été dégazés avant analyse à l'aide d'un appareil VacPrep 061 de la société Micromeritics selon les conditions suivantes :

- les échantillons d'alumine ont été dégazés à 90°C-1h puis 150°C-1h et enfin 350°C-20h.
- les échantillons d'oxydes mixtes ont été dégazés à 90°C-3h.

II.7.4. Conversion de l'ozone à basse température

Le CIRIMAT n'étant pas équipé d'un banc d'essais pour déterminer la conversion de l'ozone, les tests catalytiques ont tous été réalisés à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Le schéma du montage utilisé est reproduit Figure 155. Le catalyseur est placé dans un réacteur tubulaire à lit fixe en Pyrex, de diamètre 8 mm, permettant de tester des catalyseurs sous forme de poudre. La température du réacteur est maintenue à 40°C grâce à un four. L'ozone est produit dans un petit réacteur plasma de type « *décharge à barrière diélectrique (DBD)* », de symétrie coaxiale et parcouru par un flux d'air sec. En sortie de ce réacteur, le flux d'air ozoné est dilué par de l'air sec pour obtenir la concentration en ozone souhaitée.

L'analyse de l'ozone initial et résiduel (*après le passage sur le catalyseur*) est effectuée par un analyseur d'ozone en ligne (Environnement SA). La teneur en ozone initial peut être réglée soit par l'ajustement des paramètres électriques du réacteur plasma (*tension et/ou fréquence*), soit par les valeurs respectives du flux d'air traversant le réacteur plasma et du flux de dilution. Préalablement à la mesure de l'activité, tous les catalyseurs sont traités sous air (*débit 100 mL/min*) à 150°C pendant 2 h.

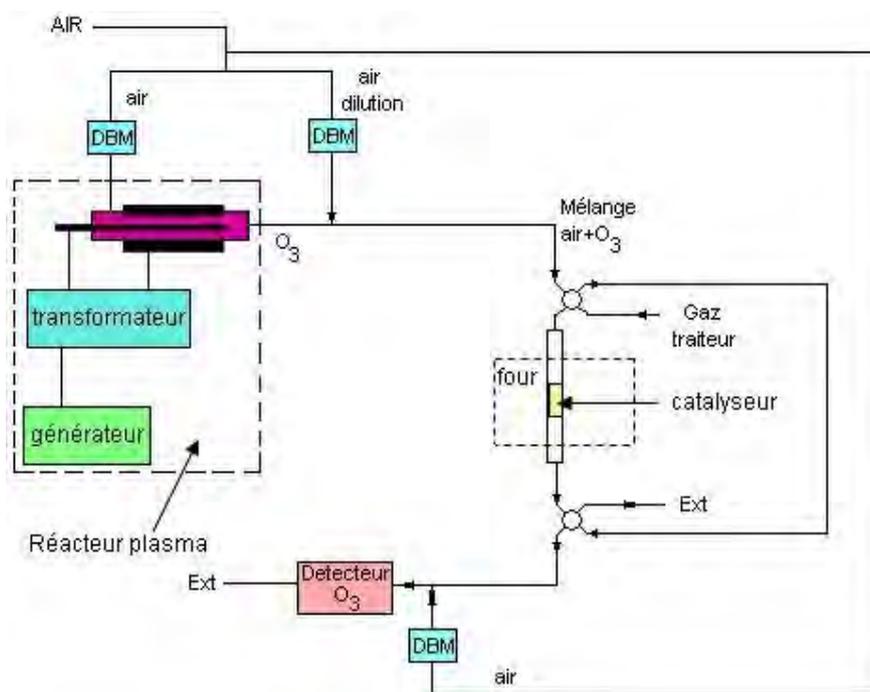


Figure 155 - Schéma de l'appareillage utilisé par l'IC2MP pour l'étude des réactions catalytiques en présence d'ozone.

II.7.5. Détermination de l'activité catalytique

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur tubulaire, à pression atmosphérique, avec un temps de contact ($\text{volume catalyseur/débit gazeux}$) $\approx 0,03$ s ($\text{masse catalyseur} = 0,050$ g, $\text{débit volumétrique} = 1,63$ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La composition du mélange gazeux est contrôlée grâce à des débitmètres massiques (*Brooks 5850*). La température du catalyseur est mesurée par un thermocouple de type K positionné à l'intérieur du lit de catalyseur. La composition du mélange gazeux en sortie du réacteur est mesurée avec un spectromètre de masse (*HPR20-QIC fabriqué par Hiden Analytical*). La calibration du signal est effectuée par analyse de mélanges gazeux étalons.

- Pour l'oxydation du CO la composition du gaz d'admission est de 0,8% CO + 20% O₂ dans l'argon. Le test est réalisé entre 40 et 200°C.
- Pour l'oxydation du propane, la composition du gaz d'admission est de 0,4% C₃H₈ + 20% O₂ dans l'argon. Le test est réalisé entre 40 et 300°C.

Avant les tests, les catalyseurs ont d'abord été prétraités à 200°C dans un mélange 20% O₂ dans l'argon pendant 1 h.

III. Techniques de caractérisation en voie liquide

III.1. Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons

III.1.1. Définition

La diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) est une technique de caractérisation spectroscopique avec interaction rayonnement-matière. Lorsqu'un faisceau lumineux incident éclaire une dispersion, une partie du faisceau va être diffusée, l'autre absorbée et, dans le cas d'une dispersion diluée, une partie peut être transmise.

Quand le faisceau présente une longueur d'onde plus faible que la taille des particules on observe une diffusion dans toutes les directions (*diffusion Rayleigh*). Pour un laser qui présente une longueur d'onde monochromatique cohérente, l'intensité diffusée varie dans le temps. Cette variation temporelle de l'intensité diffusée est liée à des fluctuations de concentrations locales induites par le mouvement brownien des particules en solution. Suivant l'angle d'analyse de la lumière diffusée, les variations de l'intensité diffusée (*interférences constructives ou destructives*) permettent de déterminer le coefficient de diffusion des particules à partir de l'analyse de la corrélation temporelle de la lumière diffusée. Le coefficient de diffusion des particules conduit au diamètre hydrodynamique des particules (*supposées sphériques*)³³⁸.

III.1.2. Description de la méthode

L'appareil utilisé est un Zetasizer Nano (*Malvern Instrument*). Il est muni d'un laser He-Ne produisant une lumière monochromatique de longueur d'onde 633 nm. Une cuve rectangulaire en polystyrène contenant 4 mL de dispersion diluée par de l'eau distillée est utilisée, avec des fractions volumiques de particules inférieures à 0,01 pour ne pas dépasser le seuil de saturation de détection du signal.

L'étude de la fluctuation de l'intensité due à la position temporelle des particules est réalisée par l'utilisation d'un photomultiplicateur. Après traitement des données de fluctuations par un corrélateur numérique, on obtient une fonction du signal, appelée fonction d'auto-corrélation qui exprime la probabilité de présence d'une particule au même point à un instant $t+dt$ par rapport à l'instant t où elle se trouvait initialement. La valeur de cette probabilité dépend entre autre de la taille de la particule : plus une particule est petite, plus cette probabilité est faible.

Le traitement mathématique de la fonction d'autocorrélation par différents modèles permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion brownien des particules.

On détermine le diamètre hydrodynamique $d(H)$ des particules à partir du coefficient de diffusion D grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Équation 93}$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité de la phase continue.

Le diamètre hydrodynamique tient compte du diamètre de la particule et de sa couche de solvation. Ce diamètre est fortement dépendant des propriétés physico-chimiques du solvant à savoir la viscosité et la force ionique. Lorsque cette dernière est élevée, des modifications de l'épaisseur de la couche diffuse sont observées.

La fonction d'autocorrélation (G) est une exponentielle décroissante du temps dans le cas d'une distribution monomodale de particules. Sa forme devient plus complexe, dans le cas d'une distribution de particules de tailles différentes. Dans notre cas, nous avons adopté le mode d'analyse monomodal qui consiste à décrire la décroissance de la fonction d'autocorrélation comme s'il n'existait qu'un seul type de particule sphérique. Cette méthode appelée méthode des cumulants³³⁹, donne une approximation de la répartition granulométrique en intensité de l'échantillon en 24 classes (Équation 94).

$$\log G = a + b\tau + c\tau^2 + \dots \quad \text{Équation 94}$$

Où b représente la taille moyenne des particules, τ le temps de relaxation, a le rayon de la particule et c est déterminé à partir de la variance de la distribution ou polydispersité : $2c/b^2$.

La méthode des cumulants³³⁹ conduit à de bons résultats pour une distribution monomodale étroite, définie par le diamètre moyen des particules et leur polydispersité.

La distribution en nombre est calculée par la théorie de Mie³⁴⁰ à partir de la distribution en intensité. La représentation de la distribution en volume nécessite de connaître les indices de réfraction n du milieu et des particules.

III.2. Le potentiel zêta

III.2.1. Principe

Le potentiel zêta est une mesure de la charge de surface des colloïdes en solution. Il est souvent utilisé pour prédire la stabilité des particules en suspension. Il correspond au potentiel des particules situées au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse (voir chapitre I, § VI.2). Plus le potentiel zêta des particules est élevé (*en valeur absolue*), plus elles vont se repousser et plus la dispersion sera stable.

La mesure du potentiel zêta des particules est basée sur la mesure de la mobilité électrophorétique. Lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes, les particules peuvent se mouvoir d'une électrode à l'autre si la force de déplacement liée à l'application du champ électrique est supérieure à la force de frottement visqueux subie par les particules (*force s'opposant au mouvement*). La vitesse constante à laquelle se déplacent les particules, dépend de l'intensité du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, de sa viscosité et du potentiel zêta de la particule.

On définit la mobilité électrophorétique (U_e) d'une particule par le rapport entre sa vitesse limite (V) et la valeur de l'intensité du champ électrique appliqué (E) :

$$U_e = \frac{V}{E} \quad \text{Équation 95}$$

Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes. La valeur du potentiel zêta (ζ) est calculée à partir de celle de la mobilité électrophorétique (U_e) grâce à la loi de Henry (Équation 96) :

$$U_e = \frac{\epsilon \zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a) \quad \text{Équation 96}$$

Où : ϵ est la constante diélectrique du milieu, η sa viscosité. κ est l'inverse de la longueur de Debye-Hückel et du rayon a de la particule.

L'épaisseur de la couche diffuse dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus l'épaisseur de la couche

diffuse diminue (voir *Solvatation des particules*). Dans le cas de petites particules (*de l'ordre du nm*), la fonction de Henry $f(\kappa a)$, tend vers 1. Dans le cas de particules de plus grande taille, la fonction tend vers 1,5 et l'on parle de l'approximation de Smoluchovski³⁴¹.

III.2.2. Protocole de mesure

La mesure de potentiel zêta a été faite sur nos sols de boehmite avant et après ajout des additifs tels que les copolymères et les nitrates métalliques. Chaque mesure a été réalisée sur deux prélèvements différents afin d'obtenir des valeurs plus fiables. Avec cette méthode, l'écart moyen obtenu entre deux échantillons est de l'ordre de ± 5 mV.

III.3. Rhéologie

III.3.1. Principe

La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'action d'une contrainte³⁴². C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation de dispersions concentrées.

Le comportement mécanique d'un fluide (*terme dans son sens large : liquide, dispersion, etc...*) sous contrainte de cisaillement τ est décrit par des rhéogrammes qui caractérisent l'écoulement du fluide. Ces courbes d'écoulement sont déterminées en fonction de la vitesse de cisaillement par l'utilisation de dispositifs à géométrie simple (*type cône plan, plan-plan, cylindres coaxiaux - type Couette*) constitués d'un mobile qui cisaille le fluide. La grandeur caractéristique de la rhéologie est la viscosité qui caractérise la résistance du fluide lors de son écoulement sous contrainte de cisaillement. Différents types de comportements rhéologiques peuvent être observés (*Figure 156*) :

- a) Le comportement newtonien : le fluide garde un comportement constant.
- b) Le comportement rhéofluidifiant (*encore appelé pseudoplastique*) où le fluide devient moins visqueux et donc plus « fluide » lorsque le cisaillement croît.
- c) Le comportement rhéoépaississant (*encore appelé dilatant*) où le fluide devient plus visqueux et donc plus « épais » lorsque le cisaillement croît.
- d) Le comportement à seuil de contrainte (*encore appelé plastique*) où le fluide ne s'écoule qu'au-delà de cette contrainte critique.

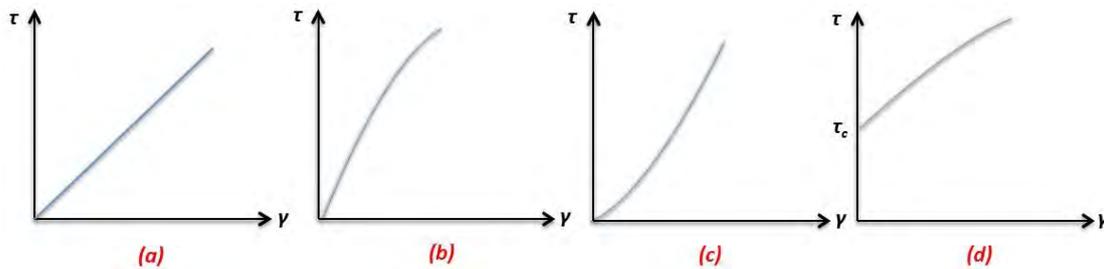


Figure 156 - Rhéogrammes caractérisant un comportement newtonien (a), rhéofluidifiant ou pseudoplastique (b), un comportement rhéoépaississant (c), un comportement à seuil de contrainte ou plastique (d).

III.3.2. Cas des dispersions colloïdales

L'écoulement le plus simple à analyser pour une dispersion colloïdale est celui des fluides newtoniens. Il est caractéristique d'une dispersion stable où les particules ne sont pas agrégées. Dans la plupart des cas, les comportements d'écoulement observés pour les dispersions colloïdales sont non newtoniens et résultent souvent de forces inter-particulaires gouvernant la stabilité de la dispersion.

Les comportements les plus fréquemment rencontrés dans les dispersions colloïdales sont les comportements *rhéofluidifiants* ou *pseudoplastiques* et les comportements *rhéoépaississants*³⁴³. Ils sont souvent accompagnés de phénomènes d'hystérèses liés à des comportements thixotropes qui dépendent du temps.

Dans le cas des comportements rhéofluidifiants, la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente. Plusieurs interprétations peuvent expliquer ce phénomène :

- La dispersion peut être constituée de particules anisotropes plus ou moins enchevêtrées qui vont s'organiser dans le sens de l'écoulement lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ce phénomène induit une diminution de viscosité. Au retour, lorsque la vitesse de cisaillement diminue, les particules vont avoir tendance à reprendre leur organisation initiale. Il apparaît une hystérèse caractéristique d'un comportement thixotrope³⁴⁴.
- La dispersion peut subir une destruction d'agrégats due à des vitesses de cisaillement suffisamment importantes pour rompre les liaisons physiques inter-particulaires (*cas d'oxydes floculés*)^{345,346}. Généralement un comportement thixotrope est observé parallèlement.

Dans le cas des comportements rhéoépaississants, la viscosité augmente lorsque le cisaillement augmente. Ce comportement est moins commun pour les dispersions. Il est souvent rencontré pour des dispersions très concentrées où l'augmentation du cisaillement entraîne un désordre de configuration des particules dans la dispersion ; la viscosité voit sa valeur augmenter.

III.3.3. Protocole de mesure

L'étude rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre Anton Paar MCR300 en utilisant, pour l'ensemble des dispersions, une géométrie de type cône-plan (*de diamètre 50 mm ayant un angle de 1° et un entrefer de 50 μm*). Cette géométrie présente l'avantage de ne nécessiter que de faibles quantités de matière (*typiquement 1 mL de dispersion pour chaque étude*). De plus, le cisaillement est uniforme et constant entre les zones du cône et du plan.

*Conclusion générale
& Perspectives*

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était de développer de nouveaux catalyseurs pour la destruction des polluants atmosphériques à basse température (<100°C). Deux types de catalyseurs ont été étudiés, des aluminés à grande porosité contenant des éléments actifs pour la destruction de l'ozone et des oxydes mixtes de métaux de transition à structure spinelle pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane.

Dans une première partie, consacrée à la synthèse et la caractérisation des aluminés à grande porosité, nous avons montré que l'addition de copolymères blocs tels que le Pluronic F127 ou P123 dans un sol aqueux de boehmite s'avère être une méthode très facile pour obtenir, après séchage et calcination, une alumine γ à grande porosité et surface spécifique dont les propriétés texturales semblent directement influencées par la quantité de polymère et non par la configuration qu'il adopte en solution. L'addition de nitrates métalliques dans des sols de boehmite contenant déjà du P123 a un effet considérable sur le volume poreux, surtout dans le cas de cations trivalents comme Al^{3+} ou La^{3+} . Bien que l'ajout de nitrate de manganèse ne produise qu'une expansion relativement limitée du volume poreux, l'addition d'une petite quantité (1%) de nitrate de cuivre supplémentaire provoque un accroissement spectaculaire du volume poreux ($2,6 \text{ g/cm}^3$) et de la surface spécifique BET ($500 \text{ m}^2/\text{g}$). Les xérogels préparés avec du nitrate d'aluminium ont quant à eux des volumes poreux pouvant dépasser la valeur record de $2,6 \text{ g/cm}^3$. La distribution en taille des pores de ces xérogels est très différente de celle des xérogels préparés avec l'ajout de cations divalents puisqu'ils conduisent à des distributions beaucoup plus larges et contenant une proportion significative de macropores, en particulier dans le cas de Al^{3+} . Les propriétés texturales des aluminés préparés par la méthode Yoldas et celles obtenues à partir de la Disperal diffèrent sensiblement. Nous avons ainsi constaté que cette dernière méthode d'élaboration mène à des surfaces spécifiques plus faibles et des porosités légèrement inférieures. Nous supposons que les particules de Disperal sont moins bien dispersées, par conséquent leur structuration par le polymère est plus limitée que dans le cas de particules élémentaires produite par la méthode Yoldas. En définitive, par couplage de l'ajout de copolymère F127 ou P123 et de nitrates métalliques, nous avons pu synthétiser des aluminés γ à porosité hiérarchisée dont les propriétés texturales sont modulables dans un large domaine, de 0,3 à $2,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le volume poreux, de 5 à 40 nm pour la taille des pores avec des surfaces spécifiques comprises entre 300 à $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci fait de nos matériaux, d'excellents supports potentiels pour la catalyse hétérogène à basse température.

Nous avons également montré que l'addition de P123 et de nitrate de lanthane permet d'accroître la stabilité thermique par rapport à l'alumine contenant du La mais préparée sans copolymère. En effet, pour la teneur optimale en La (1,5%), la surface spécifique est encore de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume poreux de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ après une calcination à 1200°C pendant 4 heures. Nous pensons que cette stabilité provient de la combinaison de deux effets : d'une part, le blocage des sites responsables du frittage par la formation d'espèces thermiquement stables par réaction avec les atomes de La. D'autre part, la diminution du nombre de points de contact entre les cristallites résultant de la formation d'objets monodimensionnels grâce à l'adsorption du polymère sur les particules.

Dans une seconde partie, nous avons réalisé la synthèse de manganites et de cobaltites métastables possédant une grande surface spécifique et des cristallites de petite taille par

deux méthodes différentes : la coprécipitation des hydroxydes en milieu dilué (*voie CH*) et la décomposition thermique d'oxalates (*voie DO*). Les deux méthodes de synthèse donnent des matériaux dont la structure cristalline, la texture et la morphologie sont très différentes. Les matériaux préparés par la voie CH sont généralement constitués de nanoparticules cristallisées ayant des surfaces spécifiques le plus souvent nettement inférieures à celle des composés préparés par la voie DO. Ces derniers, bien que préparés à plus haute température (300°C), sont moins bien cristallisés voire amorphes quand ils sont riches en manganèse. Les composés CH ne sont pas toujours monophasés en particulier dans le cas des manganites. La plus grande surface des composés DO est due à de la mésoporosité intra-particulaire résultant de la perte de masse importante durant la décomposition (>50%). Il pourrait y avoir des limitations diffusionnelles au transfert de masse dans ces petits mésopores. La substitution du manganèse ou du cobalt par le zinc et/ou le cuivre permet de modifier dans les sites octaédriques de surface le nombre et la nature des paires cationiques Mn^{3+}/Mn^{4+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cu^+/Cu^{2+} connues pour leur activité en catalyse d'oxydation. Ces substitutions s'accompagnent le plus souvent d'une diminution de la taille des cristallites et d'une augmentation significative de la surface spécifique en particulier pour la voie CH. Dans le cas des manganites il n'a été possible de préparer des oxydes mixtes que si le taux de substitution ne dépasse pas 1 pour le zinc ou 0,5 pour le cuivre dans le cas des binaires. Dans le cas des oxydes contenant ces deux éléments, la somme Zn+Cu doit rester inférieure à 1.

Afin d'améliorer les propriétés texturales des composés issus de la voie CH, nous avons étudié, uniquement sur l'oxyde simple de manganèse, l'influence de l'ajout de différents tensioactifs, ioniques et non-ioniques. Les meilleures propriétés ont été obtenues avec le CTAB pour lequel nous avons ensuite optimisé les conditions du post-traitement à appliquer pour son élimination ainsi que sa concentration dans le milieu. Les propriétés texturales optimales ont été obtenues en ajoutant le CTAB à la concentration micellaire critique (CMC) et en l'éliminant par des lavages à l'éthanol anhydre. Ces conditions ont permis de doubler la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde de référence préparé sans additif. Cependant, nous avons observé que, même en très faible quantité (CMC/1000), le CTAB inhibe la formation de la phase spinelle au profit de la phase β -MnOOH. Cette phase cristallise en donnant des plaquettes hexagonales ce qui modifie beaucoup la porosité. Quand la concentration en CTAB atteint ou dépasse la CMC, il se forme des micelles dont la taille va croître avec la concentration en tensioactif. Ces micelles vont être enrobées par les nano-cristallites d'oxyde. Lors du séchage, cette couche de nanoparticules va former des feuillets dont l'épaisseur va diminuer quand la taille des micelles augmente. Ainsi, pour des teneurs élevées en CTAB, il se produira un effondrement de la structure lors du séchage, l'épaisseur des feuillets étant trop faible pour supporter les contraintes dues aux forces capillaires. Ceci explique pourquoi les meilleures propriétés texturales sont obtenues au voisinage de la CMC. Finalement nous avons réussi à préparer des matériaux présentant une très grande surface spécifique (240 m²/g) et une porosité record (1,7 cm³/g) pour des oxydes de manganèse en ajoutant de l'eau oxygénée soit avant soit après précipitation. Ces composés sont cependant amorphes.

La dernière partie de ces travaux avait pour objectif d'évaluer les propriétés catalytiques des alumines à grande porosité vis-à-vis de la conversion de l'ozone ainsi que celles des oxydes de métaux de transition vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et du propane. Dans le cas des alumines, quelle que soit la méthode de préparation (*Disperal P2* ou *procédé Yoldas*), l'ajout de copolymère type P123 ou F127 permet d'atteindre une activité proche du catalyseur commercial même en l'absence d'éléments actifs. L'ajout combiné de copolymère et de manganèse (5% massique) permet un gain considérable des performances catalytiques (*plus*

de 90% de conversion à 40°C pour un temps de contact de 0,6 ms). L'ajout supplémentaire de cuivre ou palladium ne semble pourtant pas produire d'amélioration notable de l'activité catalytique. Les caractérisations par diffraction des RX et par XPS laissent supposer qu'une trop faible concentration de ces éléments en surface en serait la cause principale. Ces catalyseurs subissent une désactivation progressive durant laquelle ils perdent près de 60% de leur activité avant que celle-ci ne se stabilise. Un simple traitement thermique suffit cependant à restaurer l'activité initiale du catalyseur.

En ce qui concerne les oxydes mixtes de métaux de transition, à composition chimique équivalente, les meilleurs résultats, à la fois pour l'oxydation du CO et du propane, ont été le plus souvent obtenus avec les composés préparés par la décomposition des oxalates. Bien que ces oxydes présentent des surfaces spécifiques très élevées, il semble qu'une telle activité soit aussi liée au fait que ces matériaux sont moins bien cristallisés ce qui augmenterait la mobilité de l'oxygène du réseau facilitant son transfert vers la surface. Les meilleurs catalyseurs contiennent des taux importants de cobalt et démontrent une activité pour la conversion du monoxyde de carbone et du propane largement supérieure aux catalyseurs que l'on trouve dans les publications les plus récentes y compris pour ceux contenant des métaux précieux. La conversion du propane débute vers 80°C, ce qui en fait des très bons candidats pour la destruction des hydrocarbures à basse température.

Ces matériaux présentent de nombreuses potentialités qu'il n'a malheureusement pas été possible d'explorer faute de temps et on peut prévoir sans grand risque que leur exceptionnelle activité pourra encore être améliorée, soit en jouant sur les conditions de synthèse (*optimisation de la composition chimique, diminution de la taille des particules d'oxalate, meilleur contrôle de l'agrégation des particules*) soit en dispersant à leur surface des nanoparticules de métaux précieux (*Pd, Au*).

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. CITEPA. *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France*. (2012).
2. Le Cloirec, P. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. *Technique et documentation Lavoisier* (1998).
3. Kiehl, J. T. & Trenberth, K. E. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **78**, 197–208 (1997).
4. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
5. Temkin, M. I. & Pyzhev, V. *Acta Physochem* **12**, 217 (1940).
6. Clayton, W. Capillary and colloid chemistry. By Prof. H. Freundlich. Translated by H. Stafford Hatfield, B.Sc., Ph.D. pp. xv+883. London: Methuen and Co., Ltd., 1926. *J. Soc. Chem. Ind.* **45**, 797–798 (1926).
7. Mars, P. & van Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **3**, Supplement 1, 41–59 (1954).
8. Le Page, J. F. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. (Editions TECHNIP, 1978).
9. Wheeler, A. in *Advances in Catalysis* (ed. W.G. Frankenburg, V. I. K. E. K. Rideal, P. H. Emmett and H. S. Taylor) **Volume 3**, 249–327 (Academic Press, 1951).
10. Thiele, E. W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Ind. Eng. Chem.* **31**, 916–920 (1939).
11. Weisz, P. B. & Hicks, J. S. The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. *Chem. Eng. Sci.* **17**, 265–275 (1962).

12. Prater, C. D. The temperature produced by heat of reaction in the interior of porous particles. *Chem. Eng. Sci.* **8**, 284–286 (1958).
13. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. & Iijima, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* **115**, 301–309 (1989).
14. Yao, Y.-F. Y. Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 293–298 (1980).
15. Papaefthimiou, P., Ioannides, T. & Verykios, X. E. Catalytic incineration of volatile organic compounds Present in industrial waste streams. *Appl. Therm. Eng.* **18**, 1005–1012 (1998).
16. Gélin, P. & Primet, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl. Catal. B Environ.* **39**, 1–37 (2002).
17. Marécot, P. *et al.* Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water. *Appl. Catal. B Environ.* **3**, 283–294 (1994).
18. Santos, V. P. *et al.* Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 198–205 (2010).
19. Peng, J. & Wang, S. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures. *Appl. Catal. B Environ.* **73**, 282–291 (2007).
20. Hoflund, G. B. *et al.* Catalytic Methane Oxidation Over Pd Supported on Nanocrystalline and Polycrystalline TiO₂ Mn₃O₄, CeO₂ and ZrO₂. *React. Kinet. Catal. Lett.* **70**, 97–103 (2000).

21. Takeguchi, T., Aoyama, S., Ueda, J., Kikuchi, R. & Eguchi, K. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Supported Precious Metal Catalysts. *Top. Catal.* **23**, 159–162 (2003).
22. Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH* **6**, 102–115 (2002).
23. Ousmane, M. *et al.* Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: Support effect. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 629–637 (2011).
24. Liu, S. Y. & Yang, S. M. Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides. *Appl. Catal. Gen.* **334**, 92–99 (2008).
25. Kim, H. S., Kim, T. W., Koh, H. L., Lee, S. H. & Min, B. R. Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity. *Appl. Catal. Gen.* **280**, 125–131 (2005).
26. Paulis, M., Peyrard, H. & Montes, M. Influence of Chlorine on the Activity and Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in the Complete Oxidation of Toluene. *J. Catal.* **199**, 30–40 (2001).
27. Zhang, M., Zhou, B. & Chuang, K. T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures. *Appl. Catal. B Environ.* **13**, 123–130 (1997).
28. Spivey, J. J. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 2165–2180 (1987).
29. Lahousse, C. *et al.* Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst. *J. Catal.* **178**, 214–225 (1998).

30. Morales, M. R., Barbero, B. P. & Cadús, L. E. Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content. *Fuel* **87**, 1177–1186 (2008).
31. García, T., Solsona, B. & Taylor, S. H. Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **66**, 92–99 (2006).
32. Gutiérrez-Ortiz, J. I., de Rivas, B., López-Fonseca, R. & González-Velasco, J. R. Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **65**, 191–200 (2006).
33. Balducci, G. *et al.* Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO₂–ZrO₂ Solid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1750–1753 (1997).
34. Cutrufello, M. G., Ferino, I., Monaci, R., Rombi, E. & Solinas, V. Acid-Base Properties of Zirconium, Cerium and Lanthanum Oxides by Calorimetric and Catalytic Investigation. *Top. Catal.* **19**, 225–240 (2002).
35. Trovarelli, A. *et al.* Nanophase Fluorite-Structured CeO₂–ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling. *J. Catal.* **169**, 490–502 (1997).
36. Di Monte, R. & Kaspar, J. Nanostructured CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. *J Mater Chem* 633–648 (2005).
37. Wang, H.-F. & Gong, X.-Q. A Model to Understand the Oxygen Vacancy Formation in Zr-Doped CeO₂: Electrostatic Interaction and Structural Relaxation. *J Phys Chem C* **113**, 10229–10232 (2009).
38. Liotta, L. F. *et al.* Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄–CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. *Catal. Lett.* **127**, 270–276 (2009).

39. Chintawar, P. S. & Greene, H. L. Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **14**, 37–47 (1997).
40. Li, Z. & Hoflund, G. B. Catalytic oxidation of methane over Pd/Co₃O₄. *React. Kinet. Catal. Lett.* **66**, 367–374 (1999).
41. LU, H., ZHOU, Y., HUANG, H., ZHANG, B. & CHEN, Y. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion. *J. Rare Earths* **29**, 855–860 (2011).
42. Cellier, C., Ruaux, V., Lahousse, C., Grange, P. & Gaigneaux, E. M. Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature. *Catal. Today* **117**, 350–355 (2006).
43. Cellier, C. *et al.* Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane. *Appl. Catal. B Environ.* **70**, 406–416 (2007).
44. Liotta, L. F. *et al.* Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄–CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity. *Appl. Catal. Gen.* **347**, 81–88 (2008).
45. Patterson, M. J., Angove, D. E. & Cant, N. W. The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C₆ to C₈ hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium. *Appl. Catal. B Environ.* **26**, 47–57 (2000).
46. Ye, Q. *et al.* Nanosized Ag/ α -MnO₂ catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene. *Catal. Today* **175**, 603–609 (2011).
47. Ma, C. *et al.* Catalytic oxidation of benzene over nanostructured porous Co₃O₄-CeO₂ composite catalysts. *J. Environ. Sci.* **23**, 2078–2086 (2011).
48. Parus, W. & Paterkowski, W. Catalytic oxidation of organic pollutants. *Pol. J. Chem. Technol.* **11**, 30–37 (2010).

49. Delimaris, D. & Ioannides, T. VOC oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Appl. Catal. B Environ.* **89**, 295–302 (2009).
50. Delimaris, D. & Ioannides, T. VOC oxidation over MnO_x–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 303–312 (2008).
51. Papaefthimiou, P., Ioannides, T. & Verykios, X. E. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **13**, 175–184 (1997).
52. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. (Gulf Professional Publishing, 1990).
53. Ebelmen. Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **57**, 319–355 (1846).
54. Ebelmen, J. J. C. R. *Acad. Sci.* 854 (1847).
55. GEFFCKEN, W. & BERGER, E. Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser.
56. Iler, R. K. *The chemistry of Silica* (1979).
57. Livage, J. *Le Monde* (1977).
58. Yoldas, B. E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. *J. Mater. Sci.* **10**, 1856–1860 (1975).
59. Livage, J. *Chem. Scr.* 9 (1988).
60. Rouxel, J. *Chem. Scr.* 33 (1988).
61. Klein, L. C. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. (NOYES Publications, 1998).

62. Schmidt, H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **40**, 115–130 (2006).
63. Livage, J. De l'art du feu à la chimie douce. (2001).
64. Sanchez, C. & Ribot, F. *New J. Chem.* 1007 (1994).
65. Livage, J. Sol-gel processing of metal oxides. *Chem. Scr.* **28**, 9–13 (1987).
66. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
67. Uhlmann, D. R. & Engineering, U. of A. C. of E. and M. D. of M. S. and. *Ultrastructure processing of advanced materials*. (Wiley, 1992).
68. A. Vioux, D. L. Non-Aqueous Routes to Sol–Gel. *Heterog. Chem. Rev.* **3**, 65–73 (1996).
69. Hench, L. L. & West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
70. Sanchez, C. & Livage, J. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New J. Chem.* 513–521 (1990).
71. Poncelet, O. (Université de Nice, 1988).
72. Sakka, S., Kozuka, H. & Kim, S.-H. Various factors affecting the conversion of silicon alkoxide solutions to gels. in 159–171 (J. D. Mackenzie, 1987).
73. Colomban, P. Méthodes chimiques et procédés sol-gel : ou la mise en oeuvre de poudres ultrafines. **792**, 186–196 (1985).
74. Caumont-Potdevin, A. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. (Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand II, 2007).

75. Smith, D. M., Scherer, G. W. & Anderson, J. M. Shrinkage during drying of silica gel. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 191–206 (1995).
76. Pierre, A. C. & Pajonk, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.* **102**, 4243–4266 (2002).
77. Kistler, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies : Abstract : Nature. (1931). Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v127/n3211/abs/127741a0.html>. (Accessed: 20th June 2014)
78. Aérogel. *Wikipédia* (2014).
79. Chaput, F., Dunn, B., Fuqua, P. & Salloux, K. Synthesis and characterization of vanadium oxide aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 11–18 (1995).
80. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
81. Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
82. Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
83. Jolivet, J.-P., Livage, J. & Henry, M. *De la solution à l'oxyde*. (InterEditions, 1994).
84. Rao, C. N. R. & Cheetham, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **11**, 2887–2894 (2001).
85. Coontz, R. & Szuromi, P. Taking the Initiative. *Science* **290**, 1523–1523 (2000).

86. Koenig, A. *et al.* Magnetic Force Probe for Nanoscale Biomolecules. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 128301 (2005).
87. Buron, M. P. (Thèse - Université Paul Sabatier, 1996).
88. Nielsen, A. E. Precipitation. *Croat. Chem. Acta* **42**, 319–333 (1970).
89. Furedi-Milhofer, H. Spontaneous precipitation from electrolytic solutions. *Pure Appl. Chem.* **53**, (1981).
90. Marcilly, C. La préparation des catalyseurs, première partie. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **39**, 189–208 (1984).
91. La Mer, V. Nucleation in phase transitions. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1–7 (1952).
92. Tailhades, P. (Université Paul Sabatier, 1988).
93. Zettlemoyer, A. C. Nucleation. (1969).
94. Walton, A. G. The formation and properties of precipitates. *Interscience Publishers* (1967).
95. Nielsen, A. E. Kinetics of precipitation. *Pergamon Press* (1964).
96. Penners, N. H. G. *Colloids Surf.* 337 (1986).
97. Walton, A. G. Principles of precipitation of fine particles. 175–220 (1969).
98. De Boer, G. B. J. Coagulation in turbulent flow : part I. *Chem Eng Res Des* **67**, 301–307 (1989).
99. Yuwono, V. M., Burrows, N. D., Soltis, J. A., Do, T. A. & Penn, R. L. Aggregation of ferrihydrite nanoparticles in aqueous systems. *Faraday Discuss.* **159**, 235–245 (2013).

100. Burrows, N. D., Hale, C. R. H. & Penn, R. L. Effect of pH on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation. *Cryst. Growth Des.* **13**, 3396–3403 (2013).
101. Li, Z., Xu, F., Sun, X. & Zhang, W. Oriented Attachment in Vapor: Formation of ZnO Three-Dimensional Structures by Intergrowth of ZnO Microcrystals. *Cryst. Growth Des.* **8**, 805–807 (2008).
102. Kahlweit, M. Ostwald ripening of precipitates. *Adv. Colloid Interface Sci.* **5**, 1–35 (1975).
103. Wagner, C. *Z Elektrochem.* **65**, 581 (1961).
104. Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35–50 (1961).
105. Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. *Zh Eksp Fiz* **35**, 479 (1958).
106. Charlot, G. & Tremillon, B. Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus. (1963).
107. Mullin, J. W. & Osman, M. M. The nucleation and precipitation of nickel ammonium sulphate crystals from aqueous solution. *Krist. Tech.* **8**, 471–481 (1973).
108. Kirkova, E., Djarova, M. & Kazazian, T. On the Kinetics of Crystallization of Zinc Oxalate IV. Effect of temperature and composition of the system. *Fac Chem* 191–203 (1974).
109. Theodoor, J. & Overbeek, G. Strong and weak points in the interpretation of colloid stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **16**, 17–30 (1982).
110. James, R. O. Characterization of colloids in aqueous systems. *Adv. Ceram.* **21**, 349–410 (1987).
111. Parks, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **65**, 177–198 (1965).

112. Overbeek, J. T. G. *Electrochemistry of the double layer*. **1**, (Elsevier, 1952).
113. Stern, O. Z. *Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **30**, 508–516 (1924).
114. Davis, J. A., James, R. O. & Leckie, J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 480–499 (1978).
115. Stein, H. N. *The Preparation of Dispersions in Liquids*. (CRC Press, 1995).
116. Wefers, K. & Misra, C. *Alcoa Lab.* (1987).
117. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H. & Artacho, E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5155–5162 (2002).
118. Misra, C. Industrial Alumina Chemicals. in 76 (American Chemical Society, 1986).
119. Le Page, J. F. *Applied Heterogeneous Catalysis*. (1987).
120. Martino, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (1997).
121. Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*. (1989).
122. Gates, B. C. & Katzer, J. R. *Chemistry of Catalytic process*. (1979).
123. Storck, W. H. J. *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*. (1997).
124. Nortier, P. & Soustelle, M. In catalysis and automotive pollution control. *Stud Surf Sci Catal* **30**, 275 (1987).
125. Stiles, A. B. *Catalyst supports and supported catalysts, theoretical and applied concept*. (1987).
126. Marcilly, C. in *Application au raffinage et à la pétrochimie* (2003).
127. Tertian, R. *J Chim Phys* **55**, 341 (1958).

128. Hsu, P. . *Minerais in soil environments*. **7**, (Dixon J.B. et Weed S.B).
129. Stumpf, H. C., Russell, A. S., Newsome, J. W. & Tucker, C. M. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid. *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1398–1403 (1950).
130. Weisser, H. B. & Milligan, W. O. *J Phys Chem* **36**, 3010 (1932).
131. Megaw, H. D. *Z Krist.* **87**, 185 (1934).
132. Glemser, O. *Nat. Lond.* **183**, 943 (1959).
133. Elderfield, H. & Hem, J. D. *Miner. Mag* **39**, 89 (1973).
134. Sposito, G. The environmental chemistry of aluminium. *CRC Press* (1989).
135. Saalfeld, H. & Weddle, M. *Z Krist.* **139**, 129 (1974).
136. Zigan, F. *Z Krist.* **148**, 255 (1978).
137. Saalfeld, H. & Jarchow, O. *Neues Jahr Min.* **109**, 185 (1968).
138. Corbato, C. E., Tettenhorst, R. & Christoph, G. G. *Clays Clay Min* **33**, 71 (1985).
139. Hill, R. J. *Phys Chem Min* **5**, 179 (1979).
140. Stegmann, M. C., Vivien, D. & Mazieres, C. *Spectrochim. Acta* **29A**, 1653–1663 (1973).
141. Alwitt, R. *The Aluminum-Water System. Oxides and oxide films. 4 - Chap.3*, (J.W. Diggle and A.K. Vijn ed.).
142. International Primary Aluminum Institute. IPAI Technical Note n01, Aluminum Oxides and Hydroxides. A Note of nomenclature. (1980).
143. Lippens, B. C. Structure and texture of aluminas. (Delft, 1961).
144. Wickersheim, K. A. & Korpi, G. K. *J. Chem. Phys.* **42**, (1965).

145. Rouquerol, J., Fraissard, J. & Mathieu, M. V. Bulletin de la Société Chimique de France. 4233–4237 (1970).
146. Ruan, H. D., Frost, R. L., Kloprogge, J. T. & Duong, L. Far-infrared spectroscopy of alumina phases. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **58**, 265–272 (2002).
147. Pascal, P. *Nouveau traité de Chimie Minérale*. **6**, (1961).
148. Mathieu, M. V. (Thèse - Lyon, 1955).
149. Hoang Van, C. (Thèse - Lyon, 1978).
150. Wilson, S. J. & Mc Connell, J. D. C. A kinetic study of the system γ -AlOOHAl₂O₃. *J. Solid State Chem.* **34**, 315–322 (1980).
151. Nortier, P., Fourre, P., Saad, A. B. M., Saur, O. & Lavalley, J. C. Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Appl. Catal.* **61**, 141–160 (1990).
152. Ionescu, A., Allouche, A., Aycard, J.-P., Rajzmann, M. & Hutschka, F. Study of γ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9359–9366 (2002).
153. Ionescu, A., Allouche, A., Aycard, J.-P., Rajzmann, M. & Le Gall, R. Study of γ -Alumina-Supported Hydrotreating Catalyst: I. Adsorption of Bare MoS₂ Sheets on γ -Alumina Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8490–8497 (2003).
154. Maresca, O. *et al.* Quantum study of the active sites of the γ alumina surface (II): QM/MM (LSCF) approach to water, hydrogen disulfide and carbon monoxide adsorption. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **620**, 119–128 (2003).
155. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study. *J. Catal.* **211**, 1–5 (2002).

156. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces. *J. Catal.* **226**, 54–68 (2004).
157. Santos, P. S., Santos, H. S. & Toledo, S. P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Mater. Res.* **3**, 104–114 (2000).
158. Bronsted, J. E. *Rec Trav Chim* **42**, 718 (1923).
159. Lowry, T. M. *Chem. Ind.* **42**, 43 (1923).
160. Lewis, G. N. & Randall, M. *Thermodynamics 2nd éd.* (1961).
161. Boehm, H. P. & Knözinger, H. Catal. Sci. and Tech Vol. 4. in **4**, (Springer, 1983).
162. Tanabe, K. & Hattori, H. Handbook of Heterogeneous Catalysis. in **1**, (Wiley-VCH, 1997).
163. Ballinger, T. H. & Yates, J. T. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal. *Langmuir* **7**, 3041–3045 (1991).
164. Kung, M. C. & Kung, H. H. IR Studies of NH₃, Pyridine, CO, and NO Adsorbed on Transition Metal Oxides. *Catal. Rev.* **27**, 425–460 (1985).
165. Morterra, C. & Magnacca, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today* **27**, 497–532 (1996).
166. Peri, J. B. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina. *J. Phys. Chem.* **69**, 211–219 (1965).
167. Peri, J. B. A Model for the Surface of γ -Alumina¹. *J. Phys. Chem.* **69**, 220–230 (1965).

168. Peri, J. B. Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry γ -Alumina. *J. Phys. Chem.* **69**, 231–239 (1965).
169. Tsyganenko, A. A. & Filimonov, V. N. Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides. *Spectrosc. Lett.* **5**, 477–487 (1972).
170. Knözinger, H. & Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev.* **17**, 31–70 (1978).
171. Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G. & Willey, R. *Langmuir* **9**, 1492 (1993).
172. Trueba, M. & Trasatti, S. P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403 (2005).
173. Yee Looi, P., Thian Tye, C., Rahman Mohamed, A. & Bhatia, S. Synthesis of Mesoporous Alumina: Effect of Preparation Variables on the Textural Properties. *Recent Pat. Corros. Sci.* **1**, 156–172 (2011).
174. Huo, Q. *et al.* Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **6**, 1176–1191 (1994).
175. Bagshaw, S. A. & Pinnavaia, T. J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1102–1105 (1996).
176. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **396**, 152–155 (1998).
177. Vaudry, F., Khodabandeh, S. & Davis, M. E. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1451–1464 (1996).

178. Zhu, H. Y., Riches, J. D. & Barry, J. C. γ -Alumina Nanofibers Prepared from Aluminum Hydrate with Poly(ethylene oxide) Surfactant. *Chem. Mater.* **14**, 2086–2093 (2002).
179. Liu, Q. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. *Microporous Mesoporous Mater.* **111**, 323–333 (2008).
180. Zhang, Z. & Pinnavaia, T. J. Mesoporous γ -Alumina Formed Through the Surfactant-Mediated Scaffolding of Peptized Pseudoboehmite Nanoparticles. *Langmuir* **26**, 10063–10067 (2010).
181. Fulvio, P. F., Brosey, R. I. & Jaroniec, M. Synthesis of Mesoporous Alumina from Boehmite in the Presence of Triblock Copolymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 588–593 (2010).
182. Bleta, R., Alphonse, P., Pin, L., Gressier, M. & Menu, M.-J. An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ with high porosity: From stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **367**, 120–128 (2012).
183. Soled, S. γ -Al₂O₃ viewed as a defect oxyhydroxide. *J. Catal.* **81**, 252–257 (1983).
184. Boumaza, A. *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **182**, 1171–1176 (2009).
185. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. & Van Reijen, L. L. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports. *Appl. Catal.* **7**, 211–220 (1983).
186. Schaper, H., Doesburg, E. B. M., De Korte, P. H. M. & Van Reijen, L. L. Thermal stabilization of high surface area alumina. *Solid State Ion.* **16**, 261–265 (1985).
187. Arai, H. & Machida, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. *Appl. Catal. Gen.* **138**, 161–176 (1996).

188. Oudet, F., Courtine, P. & Vejux, A. Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO₃ (Ln = La, Pr, Nd). *J. Catal.* **114**, 112–120 (1988).
189. Bettman, M., Chase, R. E., Otto, K. & Weber, W. H. Dispersion studies on the system La₂O₃/γ-Al₂O₃. *J. Catal.* **117**, 447–454 (1989).
190. Burtin, P., Brunelle, J. P., Pijolat, M. & Soustelle, M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. *Appl. Catal.* **34**, 225–238 (1987).
191. Béguin, B., Garbowski, E. & Primet, M. Stabilization of alumina by addition of lanthanum. *Appl. Catal.* **75**, 119–132 (1991).
192. Yeung, K. L., Sebastian, J. M. & Varma, A. Mesoporous alumina membranes: Synthesis, characterization, thermal stability and nonuniform distribution of catalyst. *J. Membr. Sci.* **131**, 9–28 (1997).
193. Vázquez, A. *et al.* X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol–Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium. *J. Solid State Chem.* **128**, 161–168 (1997).
194. Chen, X. *et al.* High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Appl. Catal. Gen.* **205**, 159–172 (2001).
195. Del Angel, G., Guzmán, C., Bonilla, A., Torres, G. & Padilla, J. M. Lanthanum effect on the textural and structural properties of γ-Al₂O₃ obtained from Boehmite. *Mater. Lett.* **59**, 499–502 (2005).
196. Yamamoto, T., Hatsui, T., Matsuyama, T., Tanaka, T. & Funabiki, T. Structures and Acid–Base Properties of La/Al₂O₃ Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of γ-Al₂O₃. *Chem. Mater.* **15**, 4830–4840 (2003).

197. Ishikawa, T. *et al.* Thermally stabilized transitional alumina prepared by fume pyrolysis of boehmite sols. *J. Catal.* **134**, 87–97 (1992).
198. JIANG, L. *et al.* Thermally stable lanthanum-doped mesoporous alumina as a stable support for palladium in catalytic oxidation of C₃H₈. *J. Rare Earths* **31**, 1081–1084 (2013).
199. Dunitz, J. D. & Orgel, L. E. Electronic properties of transition-metal oxides—I: Distortions from cubic symmetry. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 20–29 (1957).
200. Néel, L. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences Paris. **230**, 190–192 (1950).
201. Verwey, E. J. W. & Heilmann, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel. *J. Chem. Phys.* **15**, 174–180 (1947).
202. Verwey, E. J. W., Boer, F. D. & Santen, J. H. V. *J. Chem. Phys.* **16**, 1091–1092 (1948).
203. Navrotsky, A. & Kleppa, O. J. The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2701–2714 (1967).
204. Jarosch, D. Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn₃O₄. *Mineral. Petrol.* **37**, 15–23 (1987).
205. Rosenberg, M., Nicolau, P., Manaila, R. & Pausescu, P. Preparation, electrical conductivity and tetragonal distortion of some manganite-systems. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1419–1434 (1963).
206. Dorris, S. e. & Mason, T. o. Electrical Properties and Cation Valencies in Mn₃O₄. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 379–385 (1988).
207. Boucher, B., Buhl, R. & Perrin, M. Magnetic Structure of Mn₃O₄ by Neutron Diffraction. *J. Appl. Phys.* **42**, 1615–1617 (1971).

208. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr.* **B47**, 192–197 (1991).
209. Sinha, A. P. B., Sanjana, N. R. & Biswas, A. B. On the structure of some anganites. *Acta Crystallogr.* **10**, 439–440 (1957).
210. Satomi, K. 'iti. Oxygen Positional Parameters of Tetragonal Mn₃O₄. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 258–266 (1961).
211. Baffier, N. & Huber, M. Etude par diffraction des rayons X et des neutrons, des relations entre distribution cationique et distorsion cristalline dans les ferro-manganites spinelles: $x\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1 - x)\text{Cu}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$. *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 737–747 (1972).
212. McMurdie, H. F. & Mauer Floyd, S. B. M. A. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 35–41 (1950).
213. Fritsch, S., Sarrias, J., Rousset, A. & Kulkarni, G. U. Low-temperature oxidation of Mn₃O₄ Hausmannite. *Mater. Res. Bull.* **33**, 1185–1194 (1998).
214. Will, G., Masciocni, N., Parrish, W. & Hart, M. *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 394–401 (1987).
215. Gorter, E. W. *Philips Res. Rep.* **9**, 295–365 (1954).
216. Roth, W. L. The magnetic structure of Co₃O₄. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1–10 (1964).
217. Miyatani, K., Kohn, K., Kamimura, H. & Iida, S. Nuclear Magnetic Resonance of Paramagnetic Co₃O₄. I. Experimental Study. *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 464–468 (1966).
218. Cossee, P. (Thèse - University of Leiden, 1956).
219. Cossee, P. in *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **75**, 1089–1096 (1956).
220. O'Neill, H. S. C. *Phys. Chem. Miner.* **12**, 149–154 (1985).
221. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976).

222. Touzelin, B. in *Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires* **15**, 33–41 (1978).
223. Aukrust, E. & Muan, A. *Trans. Metall. Soc. AIME* **230**, 378–382 (1964).
224. Mateos, J. M. J., Morales, J. & Tirado, J. L. Cation-deficient Mn, Co spinel oxides obtained by thermal decomposition of carbonate precursors. *J. Solid State Chem.* **82**, 87–94 (1989).
225. Bordeneuve, H. (Thèse - Université Paul Sabatier, 2010).
226. Borges, F. M. M. *et al.* Magnetic behavior of nanocrystalline MnCo₂O₄ spinels. *J. Magn. Magn. Mater.* **302**, 273–277 (2006).
227. Liu, L. & Yang, Y. Shape-controlled synthesis of MnCo complex oxide nanostructures via a polyol-based precursor route and their catalytic properties. *Superlattices Microstruct.* **54**, 26–38 (2013).
228. Rios, E., Gautier, J.-L., Poillerat, G. & Chartier, P. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the Mn_xCo_{3-x}O₄ system. *Electrochimica Acta* **44**, 1491–1497 (1998).
229. Martin de Vidales, J. L., Vila, E., Rojas, R. M. & Garcia-Martinez, O. Thermal Behavior in Air and Reactivity in Acid Medium of Cobalt Manganese Spinel Oxides Mn_xCo_{3-x}O₄ (1 ≤ x ≤ 3) Synthesized at Low Temperature. *Chem. Mater.* **7**, 1716–1721 (1995).
230. Lavela, P., Tirado, J. L. & Vidal-Abarca, C. Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells. *Electrochimica Acta* **52**, 7986–7995 (2007).
231. Jabry, E., Rousset, A. & Lagrange, A. Preparation and characterization of manganese and cobalt based semiconducting ceramics. *Phase Transit.* **13**, 63–71 (1988).

232. Wickham, D. G. & Croft, W. J. Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent manganese. *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351–360 (1958).
233. Vila, E., Rojas, R. M., Martín de Vidales, J. L. & García-Martínez, O. Structural and Thermal Properties of the Tetragonal Cobalt Manganese Spinels $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($1.4 < x < 2.0$). *Chem. Mater.* **8**, 1078–1083 (1996).
234. Irani, K. S., Sinha, A. P. B. & Biswas, A. B. Effect of temperature on the structure of manganites. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 711–727 (1962).
235. Yao, Y.-F. Y. The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts. *J. Catal.* **87**, 152–162 (1984).
236. Heck, R. M. & Farrauto, R. J. in *Catalytic Air Pollution Control* **Chapter 6**, 69–129 (2002).
237. Saalfrank, J. W. & Maier, W. F. Edelmetallfreie Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur durch gezielte Evolution. *Angew. Chem.* **116**, 2062–2066 (2004).
238. Xie, X., Li, Y., Liu, Z.-Q., Haruta, M. & Shen, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods. *Nature* **458**, 746–749 (2009).
239. Royer, S. & Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem* **3**, 24–65 (2011).
240. Wang, C.-B., Tang, C.-W., Tsai, H.-C. & Chien, S.-H. Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over Supported Cobalt Catalysts. *Catal. Lett.* **107**, 223–230 (2006).
241. Berger, D., Morfin, F., Matei, C. & Volta, J. C. Studies on synthesis and characterization of Co_3O_4 powders for CO oxidation. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 1540–1545 (2007).

242. Grillo, F., Natile, M. M. & Glisenti, A. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface. *Appl. Catal. B Environ.* **48**, 267–274 (2004).
243. Lin, H.-K., Wang, C.-B., Chiu, H.-C. & Chien, S.-H. *Catal Lett* **86**, (2003).
244. Mergler, Y. J., Hoebink, J. & Nieuwenhuys, B. E. CO Oxidation over a Pt/CoOx/SiO₂Catalyst: A Study Using Temporal Analysis of Products. *J. Catal.* **167**, 305–313 (1997).
245. Jansson, J., Skoglundh, M., Fridell, E. & Thormählen, P. A Mechanistic Study of Low Temperature CO Oxidation over Cobalt Oxide. *Top. Catal.* **16-17**, 385–389 (2001).
246. Davies, T. E., García, T., Solsona, B. & Taylor, S. H. Nanocrystalline cobalt oxide: a catalyst for selective alkane oxidation under ambient conditions. *Chem. Commun.* 3417–3419 (2006).
247. McCarthy, J. G., Chang, Y. F., Wong, V. L. & Johansson, M. E. *Prep Am Chem Soc DivPetrol Chem* **42**, 158–164 (1997).
248. Liotta, L. F., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Venezia, A. M. & Deganello, G. Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄–CeO₂ interaction and catalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **66**, 217–227 (2006).
249. Jin, R. *et al.* Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **201**, 71–80 (2000).
250. Yao, Y.-F. Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: III. Co₃O₄. *J. Catal.* **33**, 108–122 (1974).
251. Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 803–809 (1973).

252. Yoldas, B. E. A transparent porous alumina. *Am Ceram Soc Bull* **54**, 286–288 (1975).
253. Yoldas, B. E. Alumina sol preparation from alkoxides. *Am Ceram Soc Bull* **54**, 289–290 (1975).
254. Alexandridis, P., Holzwarth, J. F. & Hatton, T. A. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules* **27**, 2414–2425 (1994).
255. Fukasawa, J.-I. & Tsujii, K. Higher-order structure formation of ultrafine boehmite particles in sols, gels, and dried materials. *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 155–161 (1988).
256. Gieselmann, M. J. & Anderson, M. A. Effect of Ionic Strength on Boehmite Hydrogel Formation. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 980–985 (1989).
257. Song, K. C. & Chung, I. J. The structure formations of aluminum hydroxide gels under HCl and NH₄OH conditions. *J. Non-Cryst. Solids* **108**, 37–44 (1989).
258. Bleta, R., Jaubert, O., Gressier, M. & Menu, M.-J. Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified AlO(OH) colloidal suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **363**, 557–565 (2011).
259. Papee, D., Tertian, R. & Biaï, R. *Bull Soc Chim Fra* 1301–1310 (1958).
260. Baker, B. R. & Pearson, R. M. Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure. *J. Catal.* **33**, 265–278 (1974).
261. Tettenhorst, R. & Fofmann, D. A. *Clays Clay Min.* **28**, 373–380 (1980).
262. Tettenhorst, R. & Corbato, C. E. *Clays Clay Min.* **36**, 181–183 (1988).
263. Bellotto, M., Rebours, B. & Euzen, P. Proceedings of the Fifth European Powder Diffraction Conference 1997. *Material Sci. Forum* 572–577 (1998).

264. Reynolds, R. C. The effect of particle size on apparent lattice spacings. *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 319–320 (1968).
265. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).
266. Shatalova, O. V., Krivandin, A. V., Aksenova, N. A. & Solov'eva, A. B. Structure of pluronic F-127 and its tetraphenylporphyrin complexes: X-ray diffraction study. *Polym. Sci. Ser. A* **50**, 417–421 (2008).
267. Zhou, R. S. & Snyder, R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallogr. B* **47**, 617–630 (1991).
268. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **57**, (1985).
269. Chiche, D. *et al.* Growth of boehmite particles in the presence of xylitol: morphology oriented by the nest effect of hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **11**, 11310–11323 (2009).
270. Mange, F., Fauchadour, D., Barré, L., Normand, L. & Rouleau, L. A microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the sol–gel route. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **155**, 199–210 (1999).
271. Fauchadour, D., Kolenda, F., Rouleau, L., Barré, L. & Normand, L. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (ed. E. Gaigneaux, D. E. D. V. P. Grange, P. A. Jacobs, J. A. Martens, P. Ruiz and G. Poncelet) **Volume 143**, 453–461 (Elsevier, 2000).

272. Evanko, C. R., Delisio, R. F., Dzombak, D. A. & Novak Jr., J. W. Influence of aqueous solution chemistry on the surface charge, viscosity and stability of concentrated alumina dispersions in water. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **125**, 95–107 (1997).
273. Wood, R., Fornasiero, D. & Ralston, J. Electrochemistry of the boehmite–water interface. *Colloids Surf.* **51**, 389–403 (1990).
274. Jain, N. J., Aswal, V. K., Goyal, P. S. & Bahadur, P. Salt induced micellization and micelle structures of PEO/PPO/PEO block copolymers in aqueous solution. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **173**, 85–94 (2000).
275. Wanka, G., Hoffmann, H. & Ulbricht, W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **27**, 4145–4159 (1994).
276. Pijolat, M., Dauzat, M. & Soustelle, M. Influence of water vapour and additives on the surface area stability of γ -Al₂O₃. *Solid State Ion.* **50**, 31–39 (1992).
277. Ropp, R. C. & Carroll, B. Solid-State Kinetics of LaAl₁₁O₁₈. *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 416–419 (1980).
278. MacKenzie, K. J. D., Schmucker, M. & Mayer, L. Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid state MAS NMR: III. Lanthanum hexaluminate, LaAl₁₁O₁₈. *Thermochim. Acta* **335**, 73–78 (1999).
279. Iablokov, V. Manganese and Cobalt oxides as highly active catalysts for CO oxidation. (Thèse - Université Libre de Bruxelles, 2011).
280. Drouet, C. & Alphonse, P. Synthesis of mixed manganites with high surface area by thermal decomposition of oxalates. *J. Mater. Chem.* **12**, 3058–3063 (2002).

281. Salek, G., Guillemet-Fritsch, S., Dufour, P. & Tenailleau, C. A Simple Preparation Process of Pure $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($x = 1, 1.5$ and 2) Desert Rose-Like Nanoparticles and Their Optical Properties. *Int. J. Chem.* **4**, p44 (2012).
282. Jahn, H. A. & Teller, E. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* **161**, 220–235 (1937).
283. Nohman, A. K. H., Ismail, H. M. & Hussein, G. A. M. Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **34**, 265–278 (1995).
284. Brown, M. E., Dollimore, D. & Galwey, A. K. Thermochemistry of decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate. *Thermochim. Acta* **21**, 103–110 (1977).
285. Mohamed, M. A., Galwey, A. K. & Halawy, S. A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres. *Thermochim. Acta* **429**, 57–72 (2005).
286. Mazzi, F. & Garavelli, C. *Period. Mineral.* **26**, 269 (1957).
287. Caric, S. *Bull Soc Franc Min. Crist* **82**, 50 (1959).
288. Lagier, J. P. (Thèse - Paris, 1970).
289. Fichtner-Schmittler, H. Comments on the structure of copper (II) oxalate: Discussion of X-ray powder diffraction and EXAFS results as a basis for the interpretation of magnetic properties. *Cryst. Res. Technol.* **19**, 1225–1230 (1984).
290. Robin, J. *Bull Soc Chim Fra* 1078 (1953).
291. Schuele, W. J. Preparation of Fine Particles from Bi-Metal Oxalates. *J. Phys. Chem.* **63**, 83–86 (1959).

292. Töpfer, J. & Jung, J. Thermal decomposition of mixed crystals $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta* **202**, 281–289 (1992).
293. Laberty, C., Alphonse, P., Demai, J. J., Sarda, C. & Rousset, A. Synthesis and characterization of nonstoichiometric nickel manganite spinels $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4 + \delta$. *Mater. Res. Bull.* **32**, 249–261 (1997).
294. Pezerat, H., Dubernat, J. & Lagier, J. P. *CR Acad Sc Paris* **266**, 1357 (1968).
295. Deyrieux, R., Berro, C. & Pénéloux, A. *Bull Soc Chim Fra* **1**, 25 (1973).
296. Coetzee, A., Eve, D. J. & Brown, M. E. *J Therm. Anal.* **39**, 947 (1993).
297. Villette, C. (1995).
298. Sun, Q. *et al.* A Novel Process for the Preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ Ultrafine Catalyst: Structure, Surface Properties, and Activity for Methanol Synthesis from CO₂+H₂. *J. Catal.* **167**, 92–105 (1997).
299. Coetzee, A., Brown, M. E., Eve, D. J. & Strydom, C. A. *J Therm. Anal.* **41**, 357 (1994).
300. Huizing, A., van Hal, H. A. M., Kwestroo, W., Langereis, C. & van Loosdregt, P. C. Hydrates of manganese (II) oxalate. *Mater. Res. Bull.* **12**, 605–611 (1977).
301. Lagier, J. P., Pezerat, H. & Dubernat, J. *Rev. Chim. Minérale* **6**, 1081 (1969).
302. Jacobs, J. P. *et al.* The Surface of Catalytically Active Spinels. *J. Catal.* **147**, 294–300 (1994).
303. Kharroubi, M. *et al.* An IR spectroscopic investigation of copper manganite $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) spinels and their oxidation products. *J. Common Met.* **175**, 279–287 (1991).

304. Salek, G., Alphonse, P., Dufour, P., Guillemet-Fritsch, S. & Tenailleau, C. Low-temperature carbon monoxide and propane total oxidation by nanocrystalline cobalt oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 1–7 (2014).
305. Kittaka, S., Uchida, N., Miyashita, I. & Wakayama, T. Thermal decomposition and pore formation of cobalt oxide hydroxide (HCoO₂). *Colloids Surf.* **37**, 39–54 (1989).
306. Yang, J., Liu, H., Martens, W. N. & Frost, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *J. Phys. Chem. C* **114**, 111–119 (2010).
307. Bordeneuve, H. *et al.* Structural variations and cation distributions in Mn_{3-x}CoxO₄ (0 ≤ x ≤ 3) dense ceramics using neutron diffraction data. *Solid State Sci.* **12**, 379–386 (2010).
308. Finocchio, E. & Busca, G. Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃. *Catal. Today* **70**, 213–225 (2001).
309. Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y. & Ooi, K. A New Type of Manganese Oxide (MnO₂·0.5H₂O) Derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and Its Lithium Ion-Sieve Properties. *Chem. Mater.* **12**, 3151–3157 (2000).
310. Jiao, F., Harrison, A., Hill, A. H. & Bruce, P. G. Mesoporous Mn₂O₃ and Mn₃O₄ with Crystalline Walls. *Adv. Mater.* **19**, 4063–4066 (2007).
311. Jiang, J. & Kucernak, A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. *Electrochimica Acta* **47**, 2381–2386 (2002).
312. Suresh Raj, A. M. E., Mallika, C., Sreedharan, O. M. & Nagaraja, K. S. Manganese oxide–manganese tungstate composite humidity sensors. *Mater. Lett.* **53**, 316–320 (2002).
313. Laughlin, R. G. *The Aqueous Phase of Surfactants*. (Academic Press, 1996).

314. Taupin, C. *La physico-chimie des surfactants*. (Les éditions de physique, 1995).
315. Porte, G. *Des micelles géantes aux membranes fluides : polymorphisme des solutions diluées de molécules tensioactives*. (Ed. Daoud, Williams, 1995).
316. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. (Academic Press, 1991).
317. Salek, G. (Thèse - Université Paul Sabatier, 2013).
318. Moon, J., Awano, M., Takagi, H. & Fujishiro, Y. Synthesis of nanocrystalline manganese oxide powders: Influence of hydrogen peroxide on particle characteristics. *J. Mater. Res.* **14**, 4594–4601 (1999).
319. Rao, G. R., Sahu, H. R. & Mishra, B. G. Surface and catalytic properties of Cu–Ce–O composite oxides prepared by combustion method. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **220**, 261–269 (2003).
320. Ghozza, A. M. Surface and catalytic properties of CuO/MgO system doped with K₂O and Cr₂O₃. *Mater. Lett.* **57**, 2120–2129 (2003).
321. Selim, M. M., El-Aiashi, M. K., Mazhar, H. S. & Kamal, S. M. Decomposition of H₂O₂ over manganese-chromium oxide catalyst in aqueous and alkaline solutions. *Mater. Lett.* **28**, 417–421 (1996).
322. Zhou, H. *et al.* Studies of Decomposition of H₂O₂ over Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Materials. *J. Catal.* **176**, 321–328 (1998).
323. Hasan, M. A., Zaki, M. I., Pasupulety, L. & Kumari, K. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **181**, 171–179 (1999).

324. Shaheen, W. M. & Selim, M. M. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. *Thermochim. Acta* **322**, 117–128 (1998).
325. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L. & Kumari, K. Bulk and surface characteristics of pure and alkalized Mn₂O₃: TG, IR, XRD, XPS, specific adsorption and redox catalytic studies. *New J. Chem.* **22**, 875–882 (1998).
326. Kappenstein, C. *et al.* Monopropellant decomposition catalysts: V. Thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported MnO_x catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **234**, 145–153 (2002).
327. Parida, K. M., Dash, S. S., Mallik, S. & Das, J. Effect of heat treatment on the physicochemical properties and catalytic activity of manganese nodules leached residue towards decomposition of hydrogen peroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **290**, 431–436 (2005).
328. Garcia, T. *et al.* Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route. *Appl. Catal. Gen.* **386**, 16–27 (2010).
329. Solsona, B. *et al.* Deep oxidation of pollutants using gold deposited on a high surface area cobalt oxide prepared by a nanocasting route. *J. Hazard. Mater.* **187**, 544–552 (2011).
330. Solsona, B., Garcia, T., Agouram, S., Hutchings, G. J. & Taylor, S. H. The effect of gold addition on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for the total oxidation of propane. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 388–396 (2011).
331. Jarvis, K. E., Gray, A. L. & Houk, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry*. (Glasgow and Londres).
332. Rodriguez-Carjaval, J. *program: FULLPROF*. (CEA Saclay, 2001).

333. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. & Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
334. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
335. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
336. Zhu, H. Y., Lu, G. Q. & Zhao, X. S. Thickness and Stability of Adsorbed Film in Cylindrical Mesopores. *J. Phys. Chem. B* **102**, 7371–7376 (1998).
337. Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B. & Quirk, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* **27**, 853–861 (1989).
338. Pecora, R. Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids. *J. Nanoparticle Res.* **2**, 123–131 (2000).
339. Koppel, D. E. Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants. *J. Chem. Phys.* **57**, 4814–4820 (1972).
340. Wriedt, T. in *The Mie Theory* (eds. Hergert, W. & Wriedt, T.) 53–71 (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
341. Ohshima, H. Henry's Function for Electrophoresis of a Cylindrical Colloidal Particle. *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 299–301 (1996).
342. Coussot, P. & Grossiord, J. L. *Comprendre la rhéologie*. (2001).
343. Coussot, P. & Ancey, C. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. (1999).

344. Pignon, F., Magnin, A. & Piau, J.-M. Butterfly light-scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4689–4692 (1997).
345. Prestidge, C. A. & Ametov, I. Cation effects during aggregation and agglomeration of gibbsite particles under synthetic Bayer crystallisation conditions. *J. Cryst. Growth* **209**, 924–933 (2000).
346. Halfon, A. & Kaliaguine, S. Alumina trihydrate crystallization. Part 2. A model of agglomeration. *Can. J. Chem. Eng.* **54**, 168–172 (1976).

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Evolution des émissions de COVNM en France Métropolitaine.	6
Figure 2 - Représentation du cycle de Chapman.	8
Figure 3 - Représentation du cycle de Chapman modifié par la présence de COV.	9
Figure 4 - Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour une réaction non catalysée (<i>courbe noire</i>) et catalysée (<i>courbe bleue</i>).	12
Figure 5 - Une particule de catalyseur poreux de forme sphérique et de rayon R.	22
Figure 6 - Evolution de η en fonction de φ pour les grains sphériques.	24
Figure 7 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ selon le procédé sol-gel.	35
Figure 8 - Représentation schématique du mécanisme d'alcoxolation entre un alcoxyde métallique de type $M(OR)_3(OH)$ et un alcoxyde non hydrolysé de type $M(OR)_4$	36
Figure 9 - Représentation schématique d'une réaction d'oxolation entre deux alcoxydes métalliques de type $M(OR)_3(OH)$	36
Figure 10 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ en conditions acides.	37
Figure 11 - Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type $M(OR)_4$ en conditions basiques.	37
Figure 12 - Schéma représentatif des différentes méthodes de séchage d'un gel inorganique ^{56,76}	39
Figure 13 - (a) Illustration des propriétés de résistances mécaniques d'un aérogel développés pour la « NASA (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>) », (b) Pièce d'aérogel soutenue par les ramifications d'une graminée sans que celles-ci ne ploient ⁷⁸	40
Figure 14 - Représentation schématique des différentes stratégies de mésostructuration ⁸⁰ ...	42
Figure 15 - Schéma de principe de l'assemblage de briques élémentaires autour d'une mésophase lyotrope pré-organisée ⁸²	42
Figure 16 - Présentation des différentes étapes d'une précipitation d'espèces en solution ⁸⁸ ..	44
Figure 17 - Variation de l'enthalpie libre au cours de la formation d'un germe.	46
Figure 18 - Relation entre le PIE de différents composés en fonction de leur pouvoir polarisant (Z/R) ¹¹¹	56
Figure 19 - Modèle de Stern de la double couche. Cas d'une particule chargée négativement.	57
Figure 20 - Evolution du potentiel électrique au sein de la double couche. Cas d'une particule chargée négativement.	58

Figure 21 - Exemple d'adsorption de polymère à la surface d'un colloïde (<i>phénomène de pontage</i>).	60
Figure 22 - Variation de l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance D entre deux particules pour différentes valeurs de longueur de Debye (κ^{-1}).	61
Figure 23 - Séquence de déshydratation des alumines et leurs différentes formes cristallographiques ¹²⁶	63
Figure 24 - Représentations cristallographiques de la gibbsite et de la boehmite. Chaque octaèdre contient un atome d'aluminium.	65
Figure 25 - Obtention de différentes alumines de transition par traitement thermique de la boehmite.	66
Figure 26 - Représentations de la transformation topotactique entre la boehmite et l'alumine γ ¹⁴³	67
Figure 27 - Formation d'un pont oxo entre 2 atomes d'aluminium.	69
Figure 28 - Répartition des sites tétraédriques (<i>Td</i>) et octaédriques (<i>Oh</i>) au sein de la structure spinelle.	72
Figure 29 - Energies préférentielles d'occupation des sites Td et Oh pour quelques cations di et trivalents dans un spinelle 2-3 ²⁰³	75
Figure 30 - Diagramme de phase du système $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ sous pression atmosphérique ²²³ . 77	
Figure 31 - Influence de la concentration en Al sur la viscosité des sols (<i>SD correspond aux sols de Disperal et SY aux sols Yoldas</i>).	90
Figure 32 - Mesure de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des sols de boehmite issus du procédé Yoldas contenant différents additifs. Le graphique de droite montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de nitrate de cuivre dans un sol contenant du P123 (<i>la concentration est toujours de 17%</i>).	91
Figure 33 - Influence de l'ajout de différents éléments sur un sol de base type Disperal P2. Les symboles pleins correspondent aux points enregistrés quand la vitesse de cisaillement augmente.	92
Figure 34 - Diagrammes de diffraction des RX expérimental (<i>Yobs</i>) et calculé (<i>Ycalc</i>) pour un xérogel de boehmite contenant du F127 après calcination à 300°C.	93
Figure 35 - Exemple de morphologie envisagée pour une cristallite de boehmite.	93
Figure 36 - Comparaison entre différents diffractogrammes de xérogels de boehmite contenant différents taux de F127. Le diffractogramme du F127 pur a également été reporté (e).	94
Figure 37 - Thermogramme d'un xérogel de boehmite, type Yoldas.	96
Figure 38 - Thermogramme d'un xérogel de boehmite, type Disperal.	96
Figure 39 - Thermogramme de Y1-F15.	97
Figure 40 - Effet de l'addition du F127 sur la transformation de la boehmite en alumine.	97

Figure 41 - Evolution du diagramme de rayons X en fonction de la température pour un xérogel de boehmite contenant du F127 pré-calciné à 300°C.....	98
Figure 42 - Effet de l'ajout de Mn (Δ) ou de Cu (o) sur le paramètre de maille de l'alumine...	101
Figure 43 - Ajustement du diagramme expérimental (<i>Yobs</i>) du catalyseur contenant 1% de Pd avec le diagramme calculé pour le mélange d'une phase PdO et d'une phase alumine γ (<i>Ycalc</i>).	101
Figure 44 - Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs contenant du Pd. Effet de la teneur en Pd sur les diagrammes des RX des catalyseurs.	101
Figure 45 - Influence du taux de polymère sur la surface et la porosité des xérogels préparés par la méthode Yoldas.	104
Figure 46 - Influence de la concentration en aluminium sur la surface et la porosité des xérogels préparés par la méthode Yoldas.....	104
Figure 47 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la Disperal avec du F127 ($EO/Al = 1,5$).	105
Figure 48 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la méthode Yoldas avec du F127 ($EO/Al = 1,5$).	105
Figure 49 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés à partir de la Disperal avec du P123 ($EO/Al = 1,5$).	106
Figure 50 - Surface BET et volume poreux pour des xérogels, calcinés à 500°C, préparés par la méthode Yoldas avec du P123 ($EO/Al = 1,5$).....	107
Figure 51 - Influence de l'addition du P123 et de nitrates métalliques sur les isothermes d'adsorption-désorption et la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2h à 500°C.....	109
Figure 52 - Influence de la teneur en nitrate aluminium sur la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2h à 500°C.....	110
Figure 53 - Influence de la teneur en nitrate de lanthane sur la distribution poreuse de xérogels d'alumine γ après calcination pendant 2h à 500°C.....	110
Figure 54 - Clichés de microscopie électronique à balayage de différents xérogels préparés sans additifs (<i>a</i>) et contenant du P123, 5% de nitrate de manganèse et 1% de nitrate de cuivre (<i>b</i>).	111
Figure 55 - Isothermes d'adsorption-désorption et distributions poreuses associées pour les xérogels de boehmite préparés avec le même taux de P123 et calcinés à 500, 1000 et 1200°C.	116
Figure 56 - Diffractogrammes de RX des xérogels calcinés à 1000°C. Ces matériaux ont été préparés sans copolymère P123 (<i>graphique de gauche</i>) et avec P123 (<i>graphique de droite</i>) et avec différents taux de lanthane : 0% (<i>a</i>), 0,9% (<i>b</i>), 1,5% (<i>c</i>) et 2,5% (<i>d</i>). Les symboles (\diamond) correspondent aux pics de diffraction caractéristiques de l'alumine θ et (\blacktriangle) à ceux de l'alumine δ	118

Figure 57 - Diffractogrammes de RX des différents xérogels calcinés à 1200°C. Ces matériaux ont été préparés sans copolymère P123 (*graphique de gauche*) et avec P123 (*graphique de droite*) et avec différents taux de lanthane : 0% (a), 1,5% (b), 2,5% (c) et 3,6% (d). Les symboles (O) correspondent aux pics de diffraction caractéristiques de l'alumine α , (\diamond) à ceux de l'alumine θ , (\blacktriangledown) à ceux de la phase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ et (\blacklozenge) à ceux de la phase LaAlO_3 118

Figure 58 - Images de microscopie électronique à transmission réalisées sur les xérogels préparés avec : (a) P123 + 1,5% La après calcination à 500°C, (b) P123 seul après calcination à 1200°C, (c) 1,5% La après calcination à 1200°C, (d) P123 + 1,5% La après calcination à 1200°C. 119

Figure 59 : Thermogramme de la calcination du nitrate de manganèse. 128

Figure 60 - Programme de température appliqué pour la calcination du nitrate de manganèse. 128

Figure 61 : Diagrammes de diffraction des RX expérimental (*Yobs*) et calculé (*Ycalc*) pour le produit de la calcination du nitrate de manganèse. 129

Figure 62 - Image de MEB de l'oxyde de manganèse MnO_2 préparé par décomposition du nitrate. 130

Figure 63 : Thermogramme de la calcination de l'oxalate de manganèse. 130

Figure 64 - Suivi par diffraction des RX de la décomposition de l'oxalate de manganèse sous air. 131

Figure 65 - Diagrammes de diffraction des RX des oxydes de manganèse préparés par la méthode CH (*à gauche*) et DO (*à droite*). 133

Figure 66 - Images de MEB des oxydes de manganèse préparés par la méthode CH (*à gauche*) et DO (*au milieu et à droite*). 134

Figure 67 - Construction d'un ruban oxalique, unité de base des oxalates de la série magnésienne. 135

Figure 68 - Disposition des rubans oxaliques en feuillets (*oxalates de la série magnésienne*). 136

Figure 69 - Représentation d'un ruban oxalique, unité de base de l'oxalate de cuivre. 136

Figure 70 - Représentation tridimensionnelle des rubans oxaliques dans l'oxalate de cuivre. 137

Figure 71 - : Diagrammes de diffraction des RX de ZnMn_2O_4 préparé par la méthode CH (*à gauche*) et DO (*à droite*). 138

Figure 72 - Diagrammes de diffraction des RX pour le produit de la précipitation du mélange 0,5 moles de nitrate de cuivre pour 2,5 moles de nitrate de manganèse. 140

Figure 73 : Image MEB de l'oxyde $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ (*à gauche*) comparée à Mn_3O_4 (*à droite*) 141

Figure 74 : Diagrammes de diffraction des RX pour le produit de la précipitation du mélange 1 mole de nitrate de cuivre pour 2 moles de nitrate de manganèse. 142

Figure 75 - Diagrammes de diffraction des RX des oxydes de cobalt préparés par la méthode CH (*à gauche*) et DO (*à droite*). 143

Figure 76 - Diagramme de diffraction des RX de CoO(OH) calciné à 250°C.....	143
Figure 77 - Images de MEB de CoO(OH) préparé par la méthode CH (<i>gauche</i>) et Co ₃ O ₄ préparé par la méthode DO (<i>droite</i>).....	144
Figure 78 - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions en taille des pores correspondantes pour des oxydes Co ₃ O ₄ synthétisés par la méthode CH et DO.	145
Figure 79 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les manganites ($x \leq 1,5$) synthétisées par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et la méthode DO (<i>à droite</i>).	147
Figure 80 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les cobaltites ($x > 1,5$) synthétisées par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et la méthode DO (<i>à droite</i>).....	149
Figure 81 - Images MEB des compositions issues de la voie CH : Co _{1,1} Mn _{1,9} O ₄ (<i>gauche</i>), Co _{1,7} Mn _{1,3} O ₄ (<i>image inférieure</i>) et Co _{2,1} Mn _{0,9} O ₄ (<i>droite</i>).	150
Figure 82 - Images MEB des compositions issues de la voie DO : Co _{1,4} Mn _{1,6} O ₄ (<i>gauche</i>), Co _{1,8} Mn _{1,2} O ₄ (<i>image inférieure</i>) et Co _{2,3} Mn _{0,7} O ₄ (<i>droite</i>). Même ordre que pour CH -> Co croissant.	151
Figure 83 - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions en taille des pores correspondantes pour des composés Mn _{3-x} Co _x O ₄ synthétisés par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et par la méthode DO (<i>à droite</i>).	152
Figure 84 - Diffractogrammes de RX enregistrés pour les composés issus du système Co _{3-x} Cu _x O ₄ et synthétisés par la méthode CH.	155
Figure 85 - Images MEB de Cu _{0,5} Co _{2,5} O ₄ préparé par la méthode CH.	156
Figure 86 - Images MEB de Cu _{0,7} Co _{2,3} O ₄ préparé par la méthode CH.	156
Figure 87 - Images MEB de Cu _{1,5} Co _{1,5} O ₄ préparé par la méthode CH.	157
Figure 88 - Images MEB de Cu ₂ CoO ₄ préparé par la méthode CH.	157
Figure 89 - Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les compositions issues du système Cu _x Co _{3-x} O ₄ synthétisées par la méthode CH.	158
Figure 90 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système Cu _x Co _{3-x} O ₄	158
Figure 91 : Diagrammes de diffraction des RX de Cu _{0,85} Zn _{0,7} Mn _{1,45} O ₄ préparé par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et Cu _{0,45} Zn _{0,55} Mn ₂ O ₄ préparé par la méthode DO (<i>à droite</i>).	160
Figure 92 - Suivi par diffraction des RX de la décomposition de l'oxalate de CuZnMn sous air.	161
Figure 93 : Images de MEB de Cu _{0,85} Zn _{0,7} Mn _{1,45} O ₄ préparé par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et Cu _{0,45} Zn _{0,55} Mn ₂ O ₄ préparé par la méthode DO (<i>au milieu et à droite</i>).....	162
Figure 94 - Diagrammes de diffraction des RX de Cu _{0,55} Zn _{0,45} Mn ₂ O ₄ préparé par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et Cu _{0,75} Zn _{0,75} Mn _{1,5} O ₄ préparé par la méthode DO (<i>à droite</i>).	163
Figure 95 - Images de MEB de Cu _{0,55} Zn _{0,45} Mn ₂ O ₄ préparé par la méthode CH (<i>à gauche</i>) et Cu _{0,75} Zn _{0,75} Mn _{1,5} O ₄ obtenu par la voie DO (<i>à droite</i>).....	163

Figure 96 - Diagrammes de diffraction des RX de $\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (à droite).	164
Figure 97 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH (à gauche) et $\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{1,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ préparé par la méthode DO (à droite).....	165
Figure 98 - Diagrammes de diffraction des rayons X des composés préparés par la méthode CH issus du système $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$	167
Figure 99 - Images de MEB de $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.	168
Figure 100 - Images de MEB de $\text{Cu}_{0,55}\text{ZnCo}_{1,45}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.....	168
Figure 101 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,05}\text{ZnCo}_{0,95}\text{O}_4$ préparé par la méthode CH.....	169
Figure 102 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$	169
Figure 103 - Diagrammes de diffraction des RX des composés issus du système $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et préparés par les méthodes CH et DO.	171
Figure 104 - Diagrammes de diffraction des RX des composés issus du système $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ et préparés par les méthodes CH et DO.	172
Figure 105 - Images de MEB de $\text{ZnCo}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$ (CH) (à gauche) et $\text{ZnCo}_{0,95}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$ (DO) (à droite).....	172
Figure 106 - Images de MEB de $\text{Cu}_{1,1}\text{Co}_{0,9}\text{MnO}_4$ CH (cliché de gauche) et CuCoMnO_4 DO (cliché de droite).....	173
Figure 107 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$	174
Figure 108 - Distributions de taille des pores pour les compositions issues du système $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$	175
Figure 109 - Evolution de l'organisation d'un tensioactif en fonction de la CMC.	177
Figure 110 - Copolymère tri-bloc hydrophile et non-ionique F127 ($n = 100$, $y = 65$) ou P123 ($n = 19$, $y = 69$).	178
Figure 111 - Représentation du tensioactif non-ionique Triton X-100.	178
Figure 112 - Représentation du tensioactif anionique SDS.....	178
Figure 113 - Représentation du tensioactif cationique CTAB.	178
Figure 114 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé sans tensioactif.	179
Figure 115 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du CTAB à CMC/1,07.	179
Figure 116 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du CTAB à CMC/15.	180
Figure 117 - Diagramme de DRX et cliché de MEB de Mn_3O_4 réalisé avec du F127 à la CMC. ..	181

Figure 118 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du P123 à la CMC.	181
Figure 119 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du Triton X-100 à la CMC.	182
Figure 120 - Diagramme de DRX et cliché de MEB du composé réalisé avec du SDS à la CMC.	182
Figure 121 - Diagrammes de DRX des échantillons préparés avec les différents post-traitements.	185
Figure 122 - Clichés de MEB de l'oxyde de référence Mn_3O_4 préparés sans CTAB et des échantillons préparés avec CTAB ayant subi les différents post-traitements.	187
Figure 123 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec les différents post-traitements.	188
Figure 124 - Diagrammes de DRX des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.	191
Figure 125 - Images obtenues par MEB des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.	193
Figure 126 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec différentes concentrations en CTAB.	194
Figure 127 - Diagrammes de DRX des échantillons élaborés avec ajout de H_2O_2	195
Figure 128 - Images de MEB des échantillons élaborés avec ajout de H_2O_2	195
Figure 129 - Distributions poreuses des échantillons préparés avec ajout de H_2O_2 (« ref » correspond au composé Mn_3O_4 préparé avec le CTAB à la CMC, « Av » correspond au composé Mn_3O_4 préparé avec du CTAB à la CMC et H_2O_2 ajoutée avant précipitation, le composé « Ap » étant préparé dans les mêmes conditions avec ajout de H_2O_2 après précipitation).	196
Figure 130 - Suivi de la décomposition de l'ozone en fonction de la température.	204
Figure 131 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone des alumines préparées, à partir de la méthode Yoldas (<i>en bleu</i>) et de la Disperal P2 (<i>en orange</i>), avec ou sans agent structurant (<i>catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min</i>).	205
Figure 132 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes alumines préparées à partir du procédé Yoldas (<i>catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min</i>).	206
Figure 133 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes alumines préparées à partir de la Disperal P2 (<i>catalyseur : 5 mg, débit : 1L/min</i>).	206
Figure 134 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone de différentes alumines en fonction de la température de la réaction catalytique.	207
Figure 135 - Comparaison de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone à 40°C de Al_2O_3 (Yoldas)-P123-5Mn-1Cu en fonction de la concentration en ozone.	208

Figure 136 - Evolution de la stabilité d'Al ₂ O ₃ (Yoldas)-P123-5Mn-1Cu via la mesure de l'activité catalytique vis-à-vis de la destruction de l'ozone à 40°C en fonction du temps d'analyse et de la masse de catalyseur introduite.....	209
Figure 137 - Comparaison de la stabilité des meilleurs catalyseurs à base d'alumine vis-à-vis de la destruction de l'ozone en fonction du temps de la réaction catalytique.	209
Figure 138 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour YP-5Mn-1Cu après différents traitements thermiques de régénération (5 mg de catalyseur).....	210
Figure 139 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour YP-5Mn-1Cu après différents traitements thermiques de régénération (10 mg de catalyseur).....	210
Figure 140 - Comparaison des performances catalytiques vis-à-vis de la destruction de l'ozone pour le catalyseur commercial, l'alumine préparée avec F127 (YF) et l'alumine préparée avec F127 contenant 25 de Mn (YF-5Mn) (10 mg de catalyseur).	211
Figure 141 - Conversion du CO en fonction de la température pour Cu _{1,2} Mn _{1,8} O ₄	213
Figure 142 - Conversion du C ₃ H ₈ en fonction de la température pour Cu _{0,9} Co _{2,1} O ₄	214
Figure 143 - Conversion du CO et du C ₃ H ₈ en fonction de la surface spécifique des oxydes de manganèse.	215
Figure 144 - Conversion du CO et du C ₃ H ₈ en fonction du volume poreux des oxydes de manganèse.	216
Figure 145 - Suivi de la décomposition thermique de l'oxalate précurseur de Co _{2,3} Mn _{0,7} O ₄ . ..	223
Figure 146 - Influence de la température du traitement thermique de Co _{2,3} Mn _{0,7} O ₄ sur son activité catalytique pour l'oxydation du propane.....	223
Figure 147 - Principe de la synthèse et décomposition de précurseurs oxaliques – Cas d'un oxalate mixte cobalt-manganèse.	230
Figure 148 - Principe de la méthode de coprécipitation des hydroxydes en milieu dilué – Cas de l'oxyde de manganèse Mn ₃ O ₄	231
Figure 149 - Schéma de principe de la spectrométrie de fluorescence X pour un échantillon contenant différents types d'éléments chimiques.	232
Figure 150 - Principe de la fluorescence X. (Figure gauche) Ionisation de l'atome par un rayonnement électromagnétique (X ou γ) avec éjection d'un électron K, c'est l'effet photoélectrique. (Figure droite) La « place » libérée est instantanément occupée par un électron d'une couche supérieure, il y a émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial.	232
Figure 151 - Montage de fluorescence en optique qui permet de garder la surface analysée au niveau de référence (Schéma Panalytical®).....	233
Figure 152 - Diffractomètre Bruker D4 en configuration Bragg-Brentano.	235
Figure 153 - Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption ²⁶⁸	238

Figure 154 - Classification des différentes boucles d'hystérèse selon l'I.U.P.A.C.²⁶⁸ 239

Figure 155 - Schéma de l'appareillage utilisé par L'IC2MP pour l'étude des réactions catalytiques en présence d'ozone..... 241

Figure 156 - Rhéogrammes caractérisant un comportement newtonien (*a*), rhéofluidifiant ou pseudoplastique (*b*), un comportement rhéoépaississant (*c*), un comportement à seuil de contrainte ou plastique (*d*)..... 246

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Quelques exemples de polluants associés à leur VLE (<i>source INRS</i>) et leurs effets suspectés sur la santé (<i>source CITEPA</i>).	8
Tableau 2 - Aperçu des catalyseurs les plus performants pour l'oxydation des COV à basse température.	32
Tableau 3 - Paramètres influençant le processus de polymérisation inorganique par voie sol-gel.	38
Tableau 4 - Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.	64
Tableau 5 - Caractéristiques cristallographiques des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.	64
Tableau 6 - Configurations, état et types de distorsions (<i>effet Jahn-Teller</i>) attendus pour n électrons d en coordinence Td ou Oh.	73
Tableau 7 - Caractéristiques de la Disperal P2® fournies par Sasol GmbH.	86
Tableau 8 - Résultats des analyses élémentaires réalisées sur les xérogels préparés avec du F127.	95
Tableau 9 - Résultats des analyses élémentaires réalisées sur les xérogels préparés avec du P123.	95
Tableau 10 - Effet du procédé de synthèse, de l'ajout de F127 et de la durée de calcination sur le paramètre de maille et la taille des domaines de diffraction de l'alumine- γ . La taille des domaines est donnée en nm.	100
Tableau 11 - Effet de la teneur en Pd sur la taille des cristallites de PdO.	102
Tableau 12 - Influence du type de sol sur la surface et la porosité des xérogels.	103
Tableau 13 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) de xérogels d'alumine γ préparés avec addition de P123 et de nitrates métalliques, après calcination pendant 2h à 500°C. (%P123 correspond à sa concentration massique dans le sol).	108
Tableau 14 - Surface et porosité de différents xérogels préparés avec ajout de P123 et de nitrate de lanthane après calcination à 500, 1000 et 1200°C. La teneur en copolymère est exprimée par sa concentration massique dans le sol. La teneur en lanthane est exprimé par le rapport atomique La/(La+Al). S_{BET} est la surface spécifique BET; V_{sat} est le volume adsorbé à $P/P_0 = 0,995$ et V_{pore} est le volume poreux calculé à partir de $V_{pore} = 0,00155 * V_{sat}$. La surface occupée par le lanthane (<i>dernière colonne</i>) est calculé à partir de S_{BET}	115
Tableau 15 : Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	134
Tableau 16 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	139

Tableau 17 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	144
Tableau 18 - Compositions synthétisées par voies CH et DO pour $Mn_{3-x}Co_xO_4$	146
Tableau 19 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	153
Tableau 20 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par la voie CH.	154
Tableau 21 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	159
Tableau 22 - Compositions obtenues par dosages des échantillons élaborés par voies CH et DO.	160
Tableau 23 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	162
Tableau 24 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	164
Tableau 25 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	165
Tableau 26 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par la voie CH.	166
Tableau 27 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	170
Tableau 28 - Compositions obtenues par dosages ICP-AES des échantillons élaborés par voies CH et DO.	170
Tableau 29 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77,4K.	173
Tableau 30 - Surface spécifique BET (S_{BET}) et volume poreux (V_{pore}) déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77,4 K. Diamètre des cristallites (D) et paramètres de maille (a,c) déterminés à partir des DRX.	183
Tableau 31 - Récapitulatif des conditions de post-traitement des échantillons.	184
Tableau 32 - Récapitulatif des phases et des tailles de cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction des RX pour les échantillons préparés avec les différents post-traitements.	186
Tableau 33 - Propriétés texturales des échantillons élaborés avec différentes concentrations de CTAB.	190
Tableau 34 - Paramètres de maille et taille des cristallites déterminés par diffraction des RX pour les échantillons élaborés avec différentes concentrations de CTAB.	190
Tableau 35 - Propriétés texturales des échantillons élaborés avec ajout de H_2O_2	194

Tableau 36 - Influence de la méthode de synthèse (<i>CH</i> ou <i>DO</i>) sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈	217
Tableau 37 - Influence de la substitution du Mn par le Zn sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈	218
Tableau 38 - Influence de la substitution du Mn par le Cu sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈	218
Tableau 39 - Influence de la substitution du Mn par le Co sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈	219
Tableau 40 - Influence de la substitution du Co par le Cu sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈ .	220
Tableau 41 - Influence de la substitution du Co par le Zn sur la conversion du CO et du C ₃ H ₈ .	221
Tableau 42 - Influence de la substitution du Co par le Zn dans le système binaire Cu _x Co _{3-x} O ₄ .	221
Tableau 43 - Sélection des meilleurs catalyseurs.....	222
Tableau 44 - Comparaison de l'activité de Co _{2,3} Mn _{0,7} O ₄ avec les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du propane.	224

Résumés de la thèse

RESUMES DE LA THESE

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser et d'optimiser de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour la dépollution de l'air. Ces catalyseurs sont des nanomatériaux, issus d'un procédé sol/gel au voisinage de la température ambiante et en solution aqueuse. L'ajustement de certains paramètres de synthèse permet de contrôler la structure cristalline, la morphologie, la taille, la porosité et la dispersion des particules submicroniques en solution. La viscosité des suspensions ainsi obtenues étant facilement ajustable, celles-ci peuvent être déposés sur différents types de substrat pour la mise en forme de matériaux fonctionnels. Cette étude se concentre sur deux grandes familles de matériaux : les alumines mésoporeuses et les oxydes mixtes de métaux de transition.

Nous avons tout d'abord synthétisé des catalyseurs à base d'alumine gamma à porosité modulable, en combinant l'utilisation de tensioactifs non ioniques (copolymères triblocs) avec l'ajout de nitrates métalliques dans un sol de nanoparticules de boehmite (AlOOH). L'élimination du tensioactif, lors du traitement thermique nécessaire à la transformation de la boehmite en alumine gamma, permet de conserver un réseau extrêmement poreux. La distribution poreuse étant intimement liée à la concentration et au type de nitrate métallique employé, il est possible d'ajuster les propriétés texturales des matériaux dans un large domaine de porosité (volume poreux : de 0,3 à 2,6 cm³/g, taille moyenne des pores : de 5 à 40 nm et surface spécifique allant de 300 à 500 m²/g). Les alumines de transition présentent une grande stabilité thermique, cependant au-delà d'une température limite (< 900°C) la structure cristalline de ces alumines de transition évolue vers l'alumine alpha (corindon), qui est la forme thermodynamiquement stable. Cette transformation s'accompagne d'une diminution drastique de la porosité et de la surface spécifique (< 1 m²/g). Nous avons montré que l'ajout de nitrate de lanthane permet de stabiliser fortement l'alumine à haute température qui peut conserver une grande porosité même après calcination à 1200°C ($S_p = 80 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cette stabilisation peut être expliquée par la combinaison de deux effets, l'adsorption du copolymère sur les particules aciculaires de boehmite empêche leur réarrangement pendant le séchage et permet de maintenir un réseau poreux après calcination, et l'inhibition du frittage grâce à la formation d'espèces thermiquement stables entre les sites actifs de surface (site fortement électrophiles) et les atomes de lanthane.

La deuxième partie de cette étude se focalise sur la préparation de catalyseurs à base d'oxydes mixtes à structure spinelle pour l'oxydation à basse température (< 50°C) du monoxyde de carbone (CO) et du propane (C₃H₈). Ces matériaux ont été préparés selon deux voies de synthèse différentes : la précipitation d'hydroxydes métalliques en milieu dilué et la précipitation d'oxalates mixtes. Dans le cas de la précipitation d'hydroxydes, afin de synthétiser des matériaux ayant une large gamme de surface spécifique et de porosité, différents paramètres ont ainsi été étudiés (pH, ajout de tensioactifs, d'oxydant) et ont conduit, pour certains, à des oxydes dont les porosités sont largement supérieures à celles reportées dans la littérature ($S_p = 240 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). La deuxième voie de synthèse utilisée comporte deux étapes, la précipitation d'oxalates mixtes suivies de leur décomposition thermique sous pression partielle d'oxygène réduite (4%). Le contrôle précis de la réaction de décomposition, fortement exothermique, permet d'obtenir des matériaux à grande surface spécifique.

Les systèmes présentant les meilleurs taux de conversion à basse température sont les catalyseurs riches en cobalt dont certaines compositions sont capables d'oxyder le propane dès 80°C. Ces performances exceptionnelles sont nettement supérieures aux meilleurs catalyseurs à base de métaux précieux identifiés dans la littérature.

Mots clefs :

Boehmite, Alumines de transition mésoporeuses, Copolymère tribloc, Porosité hiérarchisée, Volume poreux, Oxyde mixte de métaux de transition, Oxalate, Hydroxyde, Tensioactif, Concentration Micellaire Critique, Cristallinité, Spinnelle, Oxydation Monoxyde de Carbone, Oxydation totale du Propane, Destruction des COVs.



Abstract:

The objective of this thesis is to synthesize and optimize new heterogeneous catalysts for air pollution control. These catalysts are nanomaterials produced from a sol / gel process developed at room temperature and in aqueous solution. By adjusting some key parameters of the synthesis, it is possible to control crystalline structure, morphology, size, porosity, and dispersion of the submicron particles in the solution. Sol viscosity is easily adjustable and these dispersions can be deposited on different types of substrates, which represents a significant advantage for the shaping of materials known as "*functional*". This study focuses on two major families of materials: mesoporous aluminas and mixed transition metal oxides.

Initially, we synthesized gamma alumina based catalysts with tunable porosity, by combining the use of nonionic surfactants (triblock copolymers) with the addition of metal nitrates in a nanoparticle boehmite sol (*AlOOH*). The removal of the surfactant during the heat treatment required for the conversion of the boehmite to gamma alumina, keeps a highly porous network. The pore distribution is strongly dependent on the concentration and type of used metal nitrate, it is possible to tune the volume of the porous material from 0.3 to 2.6 cm³/g and the average pore size from 5 to 40 nm. In addition, all these materials have a very large specific surface area, ranging from 300 to 500 m²/g. Transition aluminas have high thermal stability, however, beyond a limit temperature (< 900°C) the crystal structure of these metastable aluminas progressively evolves to alpha alumina (corundum) which is the thermodynamically stable form. This transformation is accompanied by a drastic decrease of porosity and specific surface area (< 1 m²/g). We have shown that the addition of lanthanum nitrate can greatly stabilize transition alumina at high temperature. Indeed they can maintain a high porosity even after calcination at 1200°C ($S_p = 70 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_p = 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$). This stabilization can be explained by the combination of two effects, the adsorption of the copolymer on the acicular boehmite particles prevents their rearrangement during drying and helps maintain a porous network after calcination, and the inhibition of the sintering through the formation of thermally stable species between surface active sites (*highly electrophilic site*) and the lanthanum atoms.

The second part of this study focuses on the preparation of mixed-oxide spinel catalysts for oxidation at low temperature ($< 50^{\circ}\text{C}$) of carbon monoxide (CO) and propane (C_3H_8). These materials have been prepared by two different synthetic routes: the precipitation of metal hydroxides in dilute medium and precipitation of mixed oxalates. In the case of the precipitation of hydroxides, to synthesize materials having a wide range of specific surface area and porosity, various parameters have been studied (*pH, addition of surfactants, oxidizing agent*) leading to preparation of oxides whose pores are much higher than those reported in the literature ($S_p = 240 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_p = 1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$). The second synthetic route used involves two steps, the precipitation of mixed oxalates followed by thermal decomposition under reduced oxygen partial pressure (4%). The precise control of the decomposition reaction, strongly exothermic, allows for high surface area materials.

Systems giving the best conversion rates at low temperature are compositions rich in cobalt. Among them, some catalysts are capable to oxidize propane from 80°C , this exceptional performance is well above the best catalysts reported in the literature even those containing precious metals.

Keywords:

Boehmite, Mesoporous transition alumina, Surfactant, Lanthanum, Thermal stabilization, Manganese oxides, Crystallization, Porosity, Mixed oxalates, Cobaltite spinels, CO oxidation, Total Propane Oxidation, VOCs removal.

Abstract:

The objective of this thesis is to synthesize and optimize new heterogeneous catalysts for air pollution control. These catalysts are nanomaterials produced from a sol / gel process developed at room temperature and in aqueous solution. By adjusting some key parameters of the synthesis, it is possible to control crystalline structure, morphology, size, porosity, and dispersion of the submicron particles in the solution. Sol viscosity is easily adjustable and these dispersions can be deposited on different types of substrates, which represents a significant advantage for the shaping of materials known as "*functional*". This study focuses on two major families of materials: mesoporous aluminas and mixed transition metal oxides.

Initially, we synthesized gamma alumina based catalysts with tunable porosity, by combining the use of nonionic surfactants (triblock copolymers) with the addition of metal nitrates in a nanoparticle boehmite sol ($Al(OOH)$). The removal of the surfactant during the heat treatment required for the conversion of the boehmite to gamma alumina, keeps a highly porous network. The pore distribution is strongly dependent on the concentration and type of used metal nitrate, it is possible to tune the volume of the porous material from 0.3 to 2.6 cm^3/g and the average pore size from 5 to 40 nm. In addition, all these materials have a very large specific surface area, ranging from 300 to 500 m^2/g . Transition aluminas have high thermal stability, however, beyond a limit temperature ($< 900^\circ C$) the crystal structure of these metastable aluminas progressively evolves to alpha alumina (corundum) which is the thermodynamically stable form. This transformation is accompanied by a drastic decrease of porosity and specific surface area ($< 1 m^2/g$). We have shown that the addition of lanthanum nitrate can greatly stabilize transition alumina at high temperature. Indeed they can maintain a high porosity even after calcination at $1200^\circ C$ ($S_p = 70 m^2/g$ and $V_p = 0.6 cm^3/g$). This stabilization can be explained by the combination of two effects, the adsorption of the copolymer on the acicular boehmite particles prevents their rearrangement during drying and helps maintain a porous network after calcination, and the inhibition of the sintering through the formation of thermally stable species between surface active sites (*highly electrophilic site*) and the lanthanum atoms.

The second part of this study focuses on the preparation of mixed-oxide spinel catalysts for oxidation at low temperature ($< 50^\circ C$) of carbon monoxide (CO) and propane (C_3H_8). These materials have been prepared by two different synthetic routes: the precipitation of metal hydroxides in dilute medium and precipitation of mixed oxalates. In the case of the precipitation of hydroxides, to synthesize materials having a wide range of specific surface area and porosity, various parameters have been studied (*pH, addition of surfactants, oxidizing agent*) leading to preparation of oxides whose pores are much higher than those reported in the literature ($S_p = 240 m^2/g$ and $V_p = 1.7 cm^3/g$). The second synthetic route used involves two steps, the precipitation of mixed oxalates followed by thermal decomposition under reduced oxygen partial pressure (4%). The precise control of the decomposition reaction, strongly exothermic, allows for high surface area materials.

Systems giving the best conversion rates at low temperature are compositions rich in cobalt. Among them, some catalysts are capable to oxidize propane from $80^\circ C$, this exceptional performance is well above the best catalysts reported in the literature even those containing precious metals.

Keywords:

Boehmite, Mesoporous transition alumina, Surfactant, Lanthanum, Thermal stabilization, Manganese oxides, Crystallization, Porosity, Mixed oxalates, Cobaltite spinels, CO oxidation, Total Propane Oxidation, VOCs removal.

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser et d'optimiser de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour la dépollution de l'air. Ces catalyseurs sont des nanomatériaux, issus d'un procédé sol/gel au voisinage de la température ambiante et en solution aqueuse. L'ajustement de certains paramètres de synthèse permet de contrôler la structure cristalline, la morphologie, la taille, la porosité et la dispersion des particules submicroniques en solution. La viscosité des suspensions ainsi obtenues étant facilement ajustable, celles-ci peuvent être déposés sur différents types de substrat pour la mise en forme de matériaux fonctionnels. Cette étude se concentre sur deux grandes familles de matériaux : les alumines mésoporeuses et les oxydes mixtes de métaux de transition.

Nous avons tout d'abord synthétisé des catalyseurs à base d'alumine gamma à porosité modulable, en combinant l'utilisation de tensioactifs non ioniques (copolymères triblocs) avec l'ajout de nitrates métalliques dans un sol de nanoparticules de boehmite (AlOOH). L'élimination du tensioactif, lors du traitement thermique nécessaire à la transformation de la boehmite en alumine gamma, permet de conserver un réseau extrêmement poreux. La distribution poreuse étant intimement liée à la concentration et au type de nitrate métallique employé, il est possible d'ajuster les propriétés texturales des matériaux dans un large domaine de porosité (volume poreux : de 0,3 à 2,6 cm³/g, taille moyenne des pores : de 5 à 40 nm et surface spécifique allant de 300 à 500 m²/g). Les alumines de transition présentent une grande stabilité thermique, cependant au-delà d'une température limite (< 900°C) la structure cristalline de ces alumines de transition évolue vers l'alumine alpha (corindon), qui est la forme thermodynamiquement stable. Cette transformation s'accompagne d'une diminution drastique de la porosité et de la surface spécifique (< 1 m²/g). Nous avons montré que l'ajout de nitrate de lanthane permet de stabiliser fortement l'alumine à haute température qui peut conserver une grande porosité même après calcination à 1200°C ($S_p = 80 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cette stabilisation peut être expliquée par la combinaison de deux effets, l'adsorption du copolymère sur les particules aciculaires de boehmite empêche leur réarrangement pendant le séchage et permet de maintenir un réseau poreux après calcination, et l'inhibition du frittage grâce à la formation d'espèces thermiquement stables entre les sites actifs de surface (site fortement électrophiles) et les atomes de lanthane.

La deuxième partie de cette étude se focalise sur la préparation de catalyseurs à base d'oxydes mixtes à structure spinelle pour l'oxydation à basse température (< 50°C) du monoxyde de carbone (CO) et du propane (C₃H₈). Ces matériaux ont été préparés selon deux voies de synthèse différentes : la précipitation d'hydroxydes métalliques en milieu dilué et la précipitation d'oxalates mixtes. Dans le cas de la précipitation d'hydroxydes, afin de synthétiser des matériaux ayant une large gamme de surface spécifique et de porosité, différents paramètres ont ainsi été étudiés (pH, ajout de tensioactifs, d'oxydant) et ont conduit, pour certains, à des oxydes dont les porosités sont largement supérieures à celles reportées dans la littérature ($S_p = 240 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). La deuxième voie de synthèse utilisée comporte deux étapes, la précipitation d'oxalates mixtes suivies de leur décomposition thermique sous pression partielle d'oxygène réduite (4%). Le contrôle précis de la réaction de décomposition, fortement exothermique, permet d'obtenir des matériaux à grande surface spécifique.

Les systèmes présentant les meilleurs taux de conversion à basse température sont les catalyseurs riches en cobalt dont certaines compositions sont capables d'oxyder le propane dès 80°C. Ces performances exceptionnelles sont nettement supérieures aux meilleurs catalyseurs à base de métaux précieux identifiés dans la littérature.

Mots clefs :

Boehmite, Alumines de transition mésoporeuses, Copolymère tribloc, Porosité hiérarchisée, Volume poreux, Oxyde mixte de métaux de transition, Oxalate, Hydroxyde, Tensioactif, Concentration Micellaire Critique, Cristallinité, Spinelle, Oxydation Monoxyde de Carbone, Oxydation totale du Propane, Destruction des COVs.