



HAL
open science

Dioxyde d'étain : Synthèse, Caractérisation et Etude des Interactions avec Différents Gaz Polluants - Application à la Catalyse DeNOx

Nicolas Sergent

► **To cite this version:**

Nicolas Sergent. Dioxyde d'étain : Synthèse, Caractérisation et Etude des Interactions avec Différents Gaz Polluants - Application à la Catalyse DeNOx. Catalyse. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2003. Français. NNT: . tel-00002302v1

HAL Id: tel-00002302

<https://theses.hal.science/tel-00002302v1>

Submitted on 15 Apr 2003 (v1), last revised 22 Apr 2003 (v2)

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

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

THESE

Présentée par

Nicolas SERGENT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**DIOXYDE D'ETAIN : SYNTHÈSE,
CARACTERISATION ET ETUDE DES INTERACTIONS
AVEC DIFFERENTS GAZ POLLUANTS.
APPLICATION A LA CATALYSE DeNO_x.**

Soutenue à Saint-Etienne le 29 janvier 2003

COMPOSITION du JURY

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Mr IACCONI Philibert | Président |
| Melle MONTANARO Laura Mr ABOUKAIS Antoine | Rapporteurs |
| Mr THOMAS Gérard Mr PERIER-CAMBY Laurent Mr GELIN Patrick | Examineurs |
| Mme PRALIAUD Hélène | Invitée |

A mon frère Thierry,

Ce travail a été réalisé au Département ProcESS (Procédés et Evolution des Systèmes avec Solides) du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, Unité Mixte 5634 du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Je remercie donc toutes les personnes de ces deux laboratoires qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

J'adresse mes très sincères remerciements et ma reconnaissance à Madame Hélène Praliaux qui, bien que retraitée durant ma dernière année de thèse, a continué à suivre mes travaux de près.

Je remercie également très sincèrement Monsieur Gérard Thomas pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité et sa présence tant au point de vue professionnel que personnel.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Laurent Perier-Camby pour sa disponibilité et son aide scientifique et technique.

Je remercie également Monsieur Patrick Gelin pour avoir co-encadré cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à...

Mademoiselle Laura Montanaro pour avoir accepté de juger ce travail, Monsieur Antoine Aboukaïs pour avoir également accepté de juger ce travail et pour nos travaux communs antérieurs et Monsieur Philibert Iacconi pour avoir accepté de présider le jury.

Je tiens par ailleurs à remercier...

Monsieur Jean-Pierre Deloume pour la synthèse des sels fondus, Monsieur Vincent Perrichon pour les Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, Monsieur Olivier Valfort pour la Diffraction des Rayons X, Madame Aline Gudefin pour la Microscopie, Monsieur Jean-Pierre Joly pour la Thermodésorption d'oxygène, Messieurs Michel Primet et Daniel Bianchi pour la spectroscopie Infra-Rouge, Monsieur Bernard Pommier pour les tests catalytiques et la TPO, Madame Anne Giroir-Fendler, Mesdemoiselles Antoinette Boréave et Laurence Retailleau et Messieurs François Gaillard et Philippe Vernoux pour leurs conseils avisés et leur aide,

Merci aussi...

Aux membres du Bureau de l'ATEC (Association des Thésards et Etudiants en Catalyse) avec qui j'ai pu officier en tant que responsable de la communication durant deux années.

Et puis aussi, et surtout, parce que cette année-là, mille mercis à...

Soraya Aïdel, parce que moi vouloir être chat...

Virginie Bellière, parce que made in Normandie...

Mikaël Berthod, parce que celui qui chante...

Abdenmour Bourane, parce que j'ai du succès dans mes affaires...

Xavier Courtois, parce que j'ai peur que tu aies froid...

Patrick Cugniet, parce que radio Nostalgie...

Elodie Devers, parce que mademoiselle chante le blues...

Tamara Docters, parce que c'est tellement plus mignon...

Alina Dulaurent, parce qu'une fille de l'est...

Olivier Dulaurent dit Duduche, parce que à bicyclette...

Damien Hérault, parce que je n'suis pas un héros...

Sylvie Maury, parce que fuir le bonheur de peur qu'il se sauve...

Manu Mazzeri, parce que tant de folie, c'est pas fini...

Laure Meljac, parce que chez Laurette...

Marco Sevignon, parce que viens voir les comédiens...

Laetitia Urfels, parce que L, A, E dans l'A, T, I, T, I, A...

Laurent Villegas, parce que ma tête tourne, ma tête frappe...

Manu Baca, parce que tu es le soleil de ma vie...

Nico Pinto, parce que c'est bon pour le moral...



Table des Matières



Table des Matières



| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction Générale | 1 |
| <hr/> | |
| Chapitre I : Techniques Expérimentales | 5 |
| <hr/> | |
| I.1 - Analyse chimique élémentaire | 5 |
| I.2 - Mesure de surface spécifique et de porosité | 5 |
| <i>Conditions expérimentales</i> | 6 |
| I.3 - Analyse Granulométrique par diffraction-diffusion LASER | 7 |
| I.4 - Diffraction des Rayons X (DRX) | 8 |
| I.5 - Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 9 |
| I.6 - Spectroscopie UV-Visible | 11 |
| I.7 - Mesures de Conductance | 12 |
| I.7.1 - Elaboration des pastilles | 12 |
| I.7.2 - Appareil de mesure de conductance | 13 |
| I.8 - Analyse Thermogravimétrique | 13 |
| I.9 - Spectroscopie IR en Transmission | 15 |
| I.10 - Test Catalytique | 15 |
| I.10.1 - Dispositif expérimental | 15 |
| I.10.2 - Réactions et expression des résultats | 16 |
| I.10.2.1 - Réactions possibles et réactions considérées | 16 |
| I.10.2.2 - Expression des résultats | 18 |
| Bibliographie | 19 |
| <hr/> | |
| Chapitre II : Préparation et caractérisation du dioxyde d'étain (SnO₂) | 69 |
| <hr/> | |
| II.1 - Introduction | 21 |
| II.1.1 - Propriétés de SnO ₂ | 21 |
| II.1.2 - Domaines d'application de SnO ₂ | 21 |
| II.2 - Préparation du dioxyde d'étain | 22 |
| II.2.1 - Introduction | 22 |
| II.2.1.1 - Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base | 23 |
| II.2.1.2 - Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol | 23 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.2.1.3 - Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique | 24 |
| II.2.1.4 - Méthode des sels fondus..... | 24 |
| II.2.2 - Synthèse de SnO ₂ | 26 |
| II.2.2.1 - Traitement des solides synthétisés..... | 26 |
| II.2.2.2 - SnO ₂ -NH ₃ | 26 |
| II.2.2.2.a - Mode opératoire | 26 |
| II.2.2.2.b - Surface spécifique et porosité | 27 |
| II.2.2.3 - SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 28 |
| II.2.2.3.a - Mode opératoire | 28 |
| II.2.2.3.b - Surface spécifique et porosité | 29 |
| II.2.2.4 - SnO ₂ -EG..... | 30 |
| II.2.2.5 - SnO ₂ -HNO ₃ | 30 |
| II.2.2.5.a - Mode opératoire | 30 |
| II.2.2.5.b - Surface spécifique et porosité | 31 |
| II.2.2.6 - SnO ₂ -SF..... | 32 |
| II.2.2.6.a - Synthèse à partir de SnC ₂ O ₄ | 32 |
| II.2.2.6.b - Synthèse à partir de SnCl ₂ , 2 H ₂ O..... | 32 |
| II.2.2.6.c - Discussion | 33 |
| II.2.2.6.d - Porosité du solide SnO ₂ -SF (SnC ₂ O ₄)..... | 33 |
| II.2.2.7 - Caractérisation structurale par DRX des solides synthétisés | 34 |
| II.2.2.8 - Discussion | 35 |
| II.3 - Caractérisations des oxydes obtenus | 37 |
| II.3.1 - Propriétés structurales | 37 |
| II.3.2 - Propriétés texturales | 39 |
| II.3.2.1 - Microscopie Electronique à Balayage..... | 39 |
| II.3.2.2 - Analyse granulométrique par diffraction-diffusion LASER | 40 |
| II.3.2.3 - Evolution de la taille des cristallites et des particules en fonction de la température de calcination..... | 42 |
| II.3.2.4 - Conclusion..... | 43 |
| II.3.3 - Etude des espèces de surface de SnO ₂ | 44 |
| II.3.3.1 - Introduction bibliographique..... | 44 |
| II.3.3.2 - Analyse qualitative..... | 45 |
| II.3.3.2.a - Etude des espèces hydroxyles par spectroscopie IRTF en transmission..... | 45 |
| II.3.3.2.b - Etude des espèces oxygènes par Thermo-Désorption Programmée | 50 |
| II.3.3.3 - Analyse quantitative..... | 51 |
| II.3.4 - Les défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain | 52 |
| II.3.4.1 - Introduction bibliographique..... | 52 |
| II.3.4.2 - Variation de la conductance avec la pression d'oxygène | 54 |
| II.3.5 - Etude spectroscopique du dioxyde d'étain | 55 |
| II.3.5.1 - Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse | 55 |
| II.3.5.1.a - Introduction..... | 55 |
| II.3.5.1.b - Conditions expérimentales | 55 |
| II.3.5.1.c - Solide SnO ₂ -HNO ₃ | 55 |
| II.3.5.1.d - Solide SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 57 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.3.5.1.e - Evolution de la largeur apparente de la bande interdite en fonction de la température et du traitement | 58 |
| II.3.5.2 - Spectroscopie IRTF en transmission | 60 |
| II.3.5.2.a - Introduction..... | 60 |
| II.3.5.2.b - Analyse des variations de la ligne de base..... | 60 |
| II.4 - Conclusion..... | 64 |
| Bibliographie | 65 |
| | |
| Chapitre III : Etude des propriétés de surface de SnO₂-N₂H₄ : Etude de l'adsorption de CO à 120 K | 69 |
| <hr/> | |
| III.1 - Introduction | 69 |
| III.1.1 - Principes de la caractérisation de l'acidité et de la basicité de surface par des molécules sondes | 70 |
| III.1.1.1 - Solides acides | 70 |
| III.1.1.2 - Solides basiques..... | 70 |
| III.1.2 - Sélection des molécules sondes..... | 71 |
| III.1.3 - Exemple d'une surface de silice (SiO ₂) : Adsorption de CO | 72 |
| III.2 - Conditions expérimentales | 73 |
| III.2.1 - Prétraitement des échantillons..... | 73 |
| III.2.2 - Traitement des spectres..... | 74 |
| III.3 - Etude de l'adsorption de CO à 120 K | 75 |
| III.3.1 - Solide activé vide500 | 75 |
| III.3.2 - Solide activé vide25 | 86 |
| III.3.3 - Influence des deux traitements d'activation sur les populations des différents types de sites de surface..... | 90 |
| III.4 - Conclusion..... | 92 |
| Bibliographie | 94 |
| | |
| Chapitre IV : Etude des interactions entre différentes atmosphères gazeuses et la surface de SnO₂-N₂H₄ | 97 |
| <hr/> | |
| IV.1 - Introduction bibliographique..... | 97 |
| IV.1.1 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption réactive des oxydes de carbone sur des surfaces d'oxydes métalliques..... | 97 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.1.1.1 - Ions carbonates..... | 97 |
| IV.1.1.2 - Espèces carboxylates et molécules de CO ₂ fortement perturbées..... | 98 |
| IV.1.1.3 - Ions hydrogénocarbonates..... | 99 |
| IV.1.1.4 - Ions formiates..... | 99 |
| IV.1.2 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption des oxydes d'azote sur des surfaces d'oxydes métalliques | 101 |
| IV.1.2.1 - Espèces provenant de l'adsorption de NO | 101 |
| IV.1.2.2 - Espèces provenant de l'adsorption de NO ₂ | 101 |
| IV.1.2.3 - Fréquences de vibration des différentes espèces NO _x de surface..... | 101 |
| IV.1.2.4 - Stabilité des espèces NO _x de surface | 103 |
| IV.2 - Etude des interactions de SnO₂ avec le dioxyde de carbone..... | 104 |
| IV.2.1 - Nature des espèces adsorbées : adsorption à température ambiante..... | 104 |
| IV.2.2 - Etude de la stabilité des espèces carbonates adsorbées | 109 |
| IV.2.3 - Réactions de surface | 113 |
| IV.3 - Etude des interactions de SnO₂ avec le monoxyde de carbone | 115 |
| IV.3.1 - Etude FTIR <i>in situ</i> | 115 |
| IV.3.1.1 - Adsorption de CO à température ambiante..... | 115 |
| IV.3.1.1.a - Etude des variations de transmission | 115 |
| IV.3.1.1.b - Nature des espèces de surface | 116 |
| IV.3.1.1.c - Réactions de surface à 25°C..... | 118 |
| IV.3.1.2 - Traitement en température sous CO..... | 119 |
| IV.3.1.2.a - Etude des variations de transmission avec la température..... | 119 |
| IV.3.1.2.b - Evolution des espèces de surface avec la température | 120 |
| IV.3.1.2.c - Réactions de surface..... | 123 |
| IV.3.2 - Etude par ATG..... | 124 |
| IV.3.3 - Conclusion | 126 |
| IV.4 - Etude des interactions de SnO₂ avec les oxydes d'azote..... | 127 |
| IV.4.1 - Etude FTIR <i>in situ</i> des interactions avec le dioxyde d'azote | 127 |
| IV.4.1.1 - Nature et stabilité des espèces de surface..... | 127 |
| IV.4.1.2 - Réactions de surface et variations de conductivité..... | 135 |
| IV.4.2 - Etude FTIR <i>in situ</i> des interactions avec le monoxyde d'azote..... | 136 |
| IV.4.2.1 - Adsorption de NO à température ambiante..... | 136 |
| IV.4.2.1.a - Réactions de surface à 25°C | 139 |
| IV.4.2.1.b - Variations de transmission à 25°C | 140 |
| IV.4.2.2 - Traitement en température sous NO..... | 141 |
| IV.4.2.2.a - Variations de transmission - Conductivité | 144 |
| IV.5 - Conclusion | 145 |
| Bibliographie | 146 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre V : Etude de la réactivité de SnO₂ et de catalyseurs Pt/SnO₂ dans la Réduction Catalytique Sélective des NO_x par le propène | 149 |
| V.1 - Introduction bibliographique | 149 |
| V.2 - Etude de la réactivité du dioxyde d'étain dans la réduction catalytique sélective (RCS) des NO_x par le propène | 152 |
| V.2.1 - SnO ₂ commercial | 153 |
| V.2.2 - SnO ₂ -HNO ₃ | 155 |
| V.2.3 - SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 156 |
| V.2.4 - Discussion : comparaison des solides | 158 |
| V.2.4.1 - Origine du décalage entre montée et descente de température | 159 |
| V.2.4.2 - Quantification du coke déposé sur le solide SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 162 |
| V.2.5 - Etude IRTF <i>in situ</i> de la réactivité du solide SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 163 |
| V.2.5.1 - Introduction bibliographique | 163 |
| V.2.5.2 - Conditions expérimentales | 164 |
| V.2.5.3 - Résultats expérimentaux et interprétation | 165 |
| V.2.5.4 - Conclusion | 171 |
| V.3 - Etude de la réactivité en RCS des NO_x par C₃H₆ sur les solides SnO₂ commercial et SnO₂-N₂H₄ en présence d'eau | 171 |
| V.3.1 - Introduction : influence de la présence d'eau | 171 |
| V.3.2 - Résultats expérimentaux et interprétation | 172 |
| V.3.2.1 - Conditions expérimentales | 172 |
| V.3.2.2 - Tests d'activité | 173 |
| V.3.3 - Interprétation | 175 |
| V.4 - Etude de la réactivité de catalyseurs Pt/SnO₂ | 176 |
| V.4.1 - Préparation des catalyseurs Pt/SnO ₂ | 176 |
| V.4.2 - Conditions expérimentales | 176 |
| V.4.3 - Catalyseurs 1% Pt/SnO ₂ | 177 |
| V.4.3.1 - Catalyseur 1% Pt/SnO ₂ commercial | 177 |
| V.4.3.2 - Catalyseur 1% Pt/SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 179 |
| V.4.4 - Catalyseurs 0,1% Pt/SnO ₂ | 180 |
| V.4.4.1 - Catalyseur 0,1% Pt/SnO ₂ commercial | 180 |
| V.4.4.2 - Catalyseur 0,1% Pt/SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 182 |
| V.4.5 - Conclusion | 183 |
| V.5 - Conclusion | 184 |
| Bibliographie | 185 |

| | |
|----------------------------|------------|
| Conclusion Générale | 189 |
|----------------------------|------------|

| | |
|----------------|------------|
| Addenda | 193 |
|----------------|------------|

| | |
|----------------|------------|
| Annexes | 195 |
|----------------|------------|

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Annexe 1 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote pour les mesures de surface spécifique et de porosité..... | 195 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

| | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| Annexe 2 : Fiche toxicologique de l'hydrate d'hydrazine..... | 198 |
|---------------------------------------------------------------------|------------|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Annexe 3 : Compte rendu des essais de synthèse à partir d'hydrazine..... | 200 |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|

| | |
|----------------------------|------------|
| Bibliographie | 201 |
|----------------------------|------------|

Introduction



Introduction Générale



La pollution de l'air est un des problèmes importants de notre société, qui affecte les pays industrialisés aussi bien que les pays en développement. Des quantités croissantes de gaz et de particules potentiellement nuisibles sont émises dans l'atmosphère et entraînent des dommages à la santé humaine et à l'environnement. Elles risquent également de réduire à long terme, les ressources nécessaires au développement durable de la planète.

La limitation des émissions de polluants atmosphériques passe d'une part, par une analyse de la concentration de ces gaz et, d'autre part, par leur réduction.

L'analyse des polluants gazeux s'effectue généralement à l'aide d'analyseurs spectrométriques (IR, UV). Cependant, grâce à leur faible encombrement et leur faible coût, les capteurs à gaz sont aujourd'hui couramment utilisés dans les agglomérations urbaines et, de plus en plus, dans le secteur automobile. En effet, depuis le 1^{er} janvier 2000, un système OBD (On Board Diagnostic) est progressivement mis en place sur chaque nouveau véhicule européen. Ce système a pour fonction de contrôler en continu le bon état de fonctionnement du système antipollution du véhicule (catalyseur, filtre à particule). Ce système concerne la détection des gaz tels que le monoxyde de carbone ou les oxydes d'azote [1].

La technique de catalyse est, à l'heure actuelle, l'unique technologie performante, permettant de réduire les émissions polluantes des véhicules automobiles. Depuis le 31 décembre 1993, tous les véhicules neufs à essence sont équipés d'un système catalytique. Placé entre le moteur et le pot d'échappement, il transforme à 90 % les gaz polluants en azote et dioxyde de carbone. Depuis le 1^{er} janvier 1997, les véhicules Diesel sont obligatoirement équipés de pots à oxydation, chargés, eux aussi, de réduire les émissions polluantes.

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, le dioxyde d'étain est très utilisé en tant que matériau de base des capteurs. Il présente en effet, une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Bien qu'un travail important ait été réalisé dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces capteurs, des investigations supplémentaires sont encore nécessaires pour bien comprendre la réponse des capteurs vis-à-vis de différents gaz et surtout évaluer l'influence de la taille des grains sur la réponse. Selon Yamazoe et Miura [2], la sensibilité des capteurs à base de SnO_2 vis-à-vis de CO et

H₂ augmente avec la diminution de la taille des grains. Li et Kawi [3] ont également montré que la sensibilité vis-à-vis de H₂ augmente linéairement avec la surface spécifique.

SnO₂ connaît également une attention croissante dans le domaine de la catalyse. Des catalyseurs à base de SnO₂ se sont révélés actifs dans des réactions de déshydrogénation [4, 5] et dans l'oxydation catalytique de CO [6]. Plus récemment, ce catalyseur a montré des propriétés intéressantes dans la réduction catalytique sélective (RCS) de NO par les hydrocarbures en dépit de sa faible surface spécifique [7]. Des dépôts de SnO₂ sur des oxydes conventionnels ont été réalisés dans le but d'obtenir de meilleures dispersions, menant ainsi à des catalyseurs présentant des performances prometteuses dans des réactions RCS. Des catalyseurs à base de SnO₂ sur alumine sont par exemple actifs en RCS de NO par le propène [8, 9]. Mais, aucune étude concernant les propriétés catalytiques d'un dioxyde d'étain non supporté de surface spécifique élevée en RCS n'a vraisemblablement été réalisée. Un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée a cependant été récemment utilisé en tant que support de catalyseurs au palladium [10]. Les catalyseurs Pd/SnO₂ se sont révélés hautement actifs dans la réduction de NO en N₂ en présence d'un mélange CO-NO-O₂ stœchiométrique à des températures de l'ordre de 180°C.

Ainsi, il semble que l'obtention d'un solide de grande surface spécifique pourrait peut-être permettre d'améliorer ses propriétés catalytiques et semi-conductrices. En outre, une surface spécifique élevée devrait également permettre d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz à la surface, permettant ainsi une meilleure compréhension des phénomènes liés aux interactions de ces gaz avec la surface.

C'est pourquoi, nous avons entrepris un travail consistant à préparer un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée, et à examiner ses propriétés d'interactions avec des gaz polluants. Ce travail a été structuré en cinq chapitres :

Le *Chapitre I* décrit simplement les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le *Chapitre II* présente différentes méthodes d'obtention permettant d'aboutir à des dioxydes d'étain de surfaces spécifiques plus ou moins élevées. Puisque l'objectif final du travail n'est pas de proposer de nouveaux modes de synthèse, nous utiliserons des protocoles de synthèses décrits dans la littérature. En tenant compte des valeurs de surface spécifique et des teneurs en impuretés de chacun des solides synthétisés, une première sélection de solides sera alors effectuée. Les propriétés structurales, texturales et spectroscopiques des solides sélectionnés seront ensuite abordées. Ceci permettra de

préciser les formes et dimensions des éléments de texture qui les composent, la nature des espèces présentes à la surface des solides ou encore la nature des défauts ponctuels. Le ou les solides dont les caractéristiques nous sembleront les plus intéressantes, seront ensuite étudiés de façon plus approfondie.

Le *Chapitre III* décrit la caractérisation du dioxyde d'étain par spectroscopie IRTF en transmission en utilisant l'adsorption de CO à la température de l'azote liquide. Ceci devra permettre de caractériser les différents sites de surface et notamment de déterminer si le dioxyde d'étain présente ou non une certaine acidité de surface. Ainsi, nous pourrions mettre en évidence la présence de sites acides de Lewis et/ou de Brønsted.

Le *Chapitre IV* aborde l'étude des interactions entre le dioxyde d'étain et différents gaz polluants (CO₂, CO, NO₂ et NO) dans le but de mieux comprendre les phénomènes engendrés à et au delà de 25°C. Nous tenterons de déterminer la nature des différentes espèces de surface formées par l'adsorption de ces gaz, afin de proposer des mécanismes de réactions de surface. Nous essaierons alors d'expliquer pourquoi les capteurs conductimétriques à base de SnO₂ se révèlent plus sensibles à un gaz plutôt qu'à un autre.

Enfin, le *Chapitre V* est principalement consacré à l'étude de l'activité catalytique du dioxyde d'étain dans la réaction de réduction sélective de NO par le propène en présence d'un excès d'oxygène et en présence ou non de vapeur d'eau. Nous tenterons également de préciser les phénomènes de surface liés à cette réaction, notamment en essayant de déterminer la nature des espèces formées à la surface de SnO₂ au cours de la réaction. Des résultats sur des catalyseurs à base de platine déposé sur ce dioxyde d'étain de surface spécifique élevée seront également présentés pour cette même réaction.

L'ensemble de ce travail devrait permettre de dégager des conclusions sur la possibilité d'utiliser des dioxydes d'étain de haute surface spécifique à des fins de dépollution, et aussi de mieux comprendre les mécanismes d'interactions de certains gaz avec ce solide.

Bibliographie

- [1] Système de diagnostic embarqué, <http://www.fia.com/tourisme/enviro-f/odbf.htm>, [consulté le 4 novembre 2002].
- [2] Yamazoe N. and Miura N., Some basic aspects of semiconductor gas sensors, *Chem. Sens. Technol.*, 4 (1992) 19-42.
- [3] Li G.J. and Kawi S., High-surface-area SnO₂: a novel semiconductor-oxide gas sensor, *Mater. Lett.*, 34 (1998) 99-102.
- [4] Shen J., Cortright R.D., Chen Y., and Dumesic J.A., Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of γ -Al₂O₃ modified by tin oxides, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 247-257.
- [5] Tagawa T., Kataoka S., Hattori T., and Murakami Y., Supported tin dioxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Appl. Catal.*, 4 (1982) 1-4.
- [6] Fuller M.J. and Warwick M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Catal.*, 29 (1973) 441-450.
- [7] Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., and Kagawa S., Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst, *Chem. Lett.*, (1993) 773-776.
- [8] Kung M.C., Park P.W., Kim D.W., and Kung H.H., Lean NO_x catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.*, 181 (1999) 1-5.
- [9] Park P.W., Kung H.H., Kim D.W., and Kung M.C., Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x catalysts, *J. Catal.*, 184 (1999) 440-454.
- [10] Amalric-Popescu D. and Bozon-Verduraz F., SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.

Chapitre I



Techniques expérimentales



Table des matières

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I.1 - Analyse chimique élémentaire..... | 5 |
| I.2 - Mesure de surface spécifique et de porosité | 5 |
| <i>Conditions expérimentales.....</i> | 6 |
| I.3 - Analyse Granulométrique par diffraction-diffusion LASER..... | 7 |
| I.4 - Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 8 |
| I.5 - Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 9 |
| I.6 - Spectroscopie UV-Visible..... | 11 |
| I.7 - Mesures de Conductance..... | 12 |
| I.7.1 - Elaboration des pastilles | 12 |
| I.7.2 - Appareil de mesure de conductance..... | 13 |
| I.8 - Analyse Thermogravimétrique | 13 |
| I.9 - Spectroscopie IR en Transmission | 15 |
| I.10 - Test Catalytique | 15 |
| I.10.1 - Dispositif expérimental | 15 |
| I.10.2 - Réactions et expression des résultats | 16 |
| <i>I.10.2.1 - Réactions possibles et réactions considérées</i> | <i>16</i> |
| <i>I.10.2.2 - Expression des résultats.....</i> | <i>18</i> |
| Bibliographie | 19 |

I.1 - Analyse chimique élémentaire

Les analyses chimiques élémentaires des différents solides ont été confiées au Service Central d'Analyse (SCA) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) à Solaize.

L'analyse est effectuée par émission à plasma par couplage inductif (ICP). Les solides sont tout d'abord mis en solution par attaque acide (HCl + HF) avant d'être envoyés dans la flamme.

I.2 - Mesure de surface spécifique et de porosité

L'Annexe 1 présente les différentes isothermes d'adsorption-désorption d'azote que l'on peut rencontrer.

Le modèle BET [1] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} * \frac{P}{P_0}$$

La représentation graphique de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche (V_m) et la constante C caractéristique du système adsorbant-adsorbat étudié et fonction de l'énergie d'adsorption d'une monocouche d'adsorbat et de l'énergie d'adsorption des couches qui suivent la première. On peut ainsi obtenir la surface spécifique S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ dans le cas de l'azote à 77 K [2]).

Dans le cas de solides microporeux, la valeur de l'aire ne correspond plus à une réalité physique précise. En effet, on ne peut plus parler de monocouche, car les pores ont des dimensions voisines de celles des molécules adsorbées et l'adsorption initiale correspond essentiellement au remplissage de ces micropores. Il est préférable d'utiliser, dans ce cas, la notion de « volume microporeux ». Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour sa détermination. Nous avons utilisé la méthode de de Boer dite méthode « t ». Son principe repose sur la comparaison de l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature. Lippens et de Boer [3] ont pu proposer une relation unique entre l'épaisseur t de la couche et la pression relative :

$$t = 0,354 \frac{V}{V_m} = f \left[\frac{P}{P_0} \right]$$

Pour une pression relative donnée, on porte le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t donnée par la relation précédente.

Pour des solides non microporeux, on obtient une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de l'aire spécifique égale à l'aire BET.

Pour des solides microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe (S_t) et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux (V_μ). La différence entre l'aire BET et la surface externe (S_t) permet d'obtenir la surface microporeuse équivalente. Une déviation par rapport à la droite peut être due, soit à la présence de petits micropores (pente décroissante aux faibles pressions), soit à une condensation capillaire dans les mésopores (pente croissante aux pressions relatives élevées).

Pour la détermination de la répartition des tailles des pores, la méthode la plus utilisée est la méthode BJH [4]. Moyennant une hypothèse sur la forme (pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, par exemple), on peut calculer la surface et le volume de chaque catégorie de pores. La sommation de toutes ces valeurs fournit la surface spécifique totale du solide ou surface spécifique cumulée (S_{cum}) et le volume cumulé (V_{cum}). En général, on estime que la répartition des volumes poreux que l'on obtient est valable lorsque les valeurs S_{cum} et V_{cum} sont égales, respectivement à l'aire spécifique BET et au volume adsorbé à saturation ($V_{sat} = V_{ads}$ à $P/P_0 \approx 0,95$). Différentes méthodes ont été proposées pour tenir compte, dans le calcul, des hypothèses faites sur la forme des pores, leur longueur et la courbure du ménisque [4-6]. La méthode de Roberts [7], variante de la méthode BJH, est très utilisée dans la mesure où elle n'implique aucune hypothèse sur la longueur ou la surface des parois des pores. Nous avons appliqué ces méthodes aux isothermes de désorption.

Conditions expérimentales

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été effectuées à 77K après désorption sous vide secondaire ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa) à 200°C pendant 2 heures.

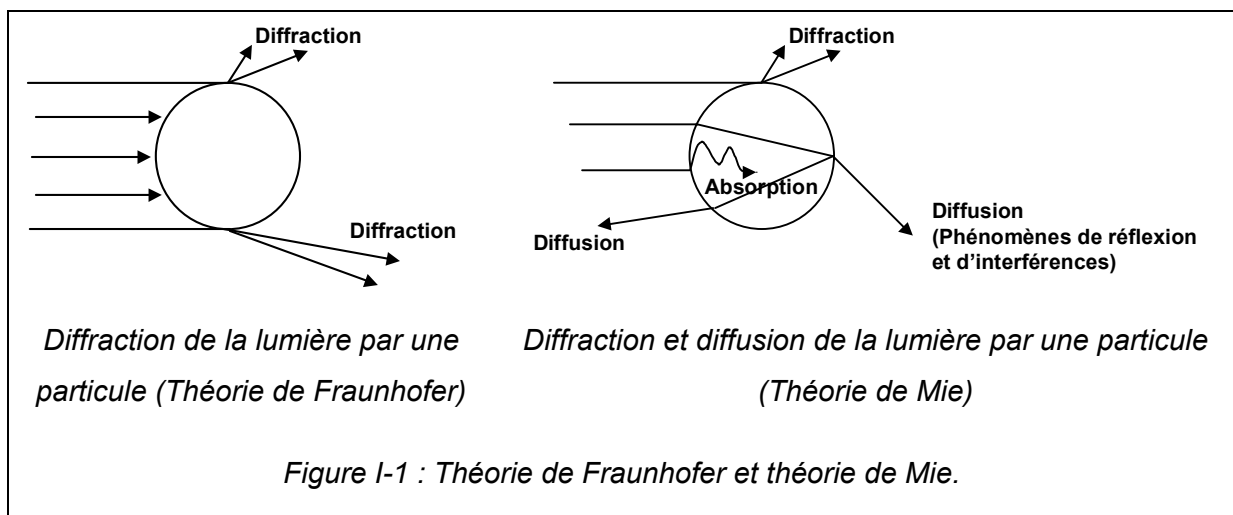
Ces isothermes ont été tracées avec un appareil automatisé conçu au laboratoire et permettant de descendre jusqu'à une pression d'environ 1,3 Pa.

I.3 - Analyse Granulométrique par diffraction-diffusion LASER

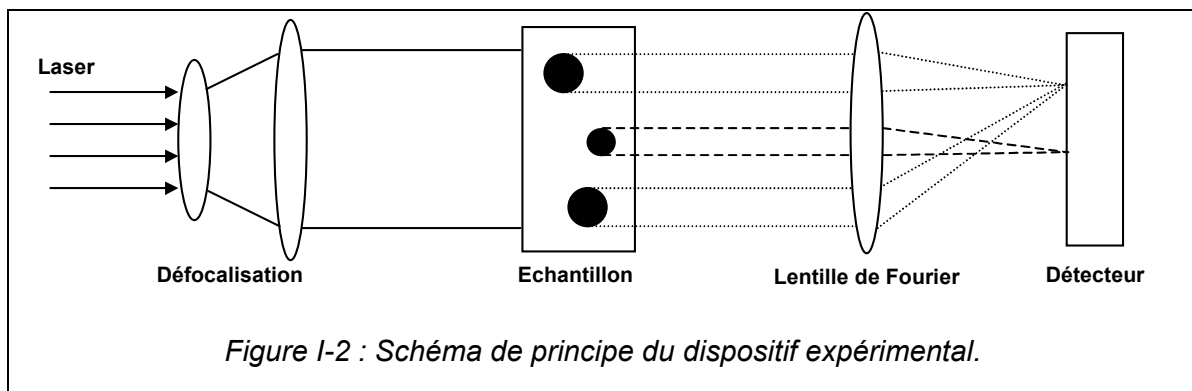
L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser.

Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : Pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particule) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'absorption, en plus du phénomène de diffraction (Figure I-1).

L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.



L'appareil utilisé est le Coulter LS 130. La Figure I-2 présente le schéma de principe du dispositif expérimental.



Le liquide d'essai qui contient l'échantillon est exposé à la lumière du faisceau laser. Un objectif de Fourier envoie les diagrammes de diffraction à un détecteur (photodiode) indépendamment de la position et de la vitesse de la particule dans la chambre optique.

Pour mettre en œuvre cette technique, la poudre est dispersée dans un liquide. On fait l'hypothèse que la distribution granulométrique mesurée serait la même que dans l'air, avant dispersion dans le liquide.

I.4 - Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides.

Les appareils utilisés sont les diffractomètres Brüker D5000 et D8 Advance à goniomètre automatique. Les deux appareils sont équipés, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde, $K\alpha_1$, est de 1,54056 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : U = 40 kV, I = 30 mA pour le D5000 et U = 40 kV, I = 40 mA pour le D8.

L'appareil D8 Advance est équipé d'une chambre haute température HTK 16 d'Anton Paar. Celle-ci permet de suivre, sous atmosphère contrôlée, l'évolution du solide en fonction de la température par l'intermédiaire d'un barreau chauffant en platine sur lequel est déposé l'échantillon.

Ces deux appareils sont pilotés par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données Diffrac+. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 20 et 70° avec un pas de comptage de 0,02° et un temps d'intégration de 2 s.

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer :

$$D_c = \frac{K \lambda}{S \cos \theta}$$

avec D_c = Diamètre des cristallites,

K = Constante de forme ($\approx 0,9$),

λ = Longueur d'onde de la source (Pour le cuivre : $\lambda = 1,54056$ Å),

θ = Angle de diffraction de la raie (angle de Bragg),

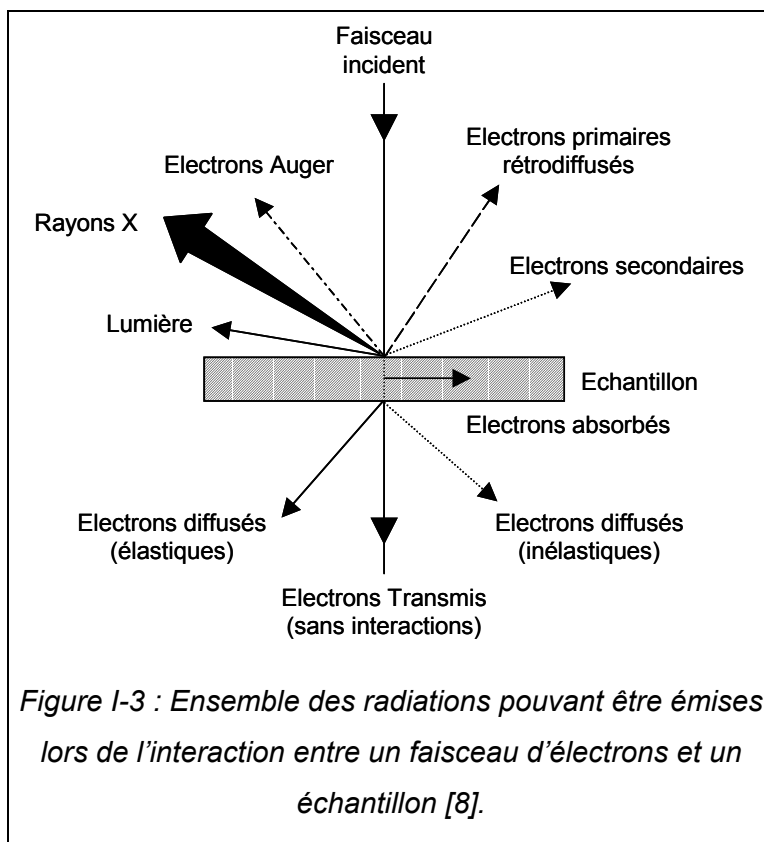
S = Largeur totale corrigée à mi-hauteur (largeur mesurée – largeur instrumentale).

Afin d'évaluer la largeur totale corrigée à mi-hauteur (S), nous avons utilisé le logiciel Topas-P qui permet d'affiner les profils des raies. La fonction utilisée (Split-Pearson VII)

permet de tenir compte de l'asymétrie du profil des pics. Il est à noter que la méthode d'affinement utilisée néglige les effets de micro-déformations du solide. Par conséquent, les valeurs des diamètres des cristallites obtenues sont simplement données à titre indicatif mais, donnent, cependant, une bonne idée de leur ordre de grandeur et de leur évolution.

I.5 - Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.



La Figure I-3 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).

Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [8].

Le microscope utilisé est le modèle Hitachi S800 EG. Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 30 kV par pas de 1 kV. La résolution est de 2 nm à 30 kV pour une distance de travail de 5 mm.

I.6 - Spectroscopie UV-Visible

L'adsorption des molécules dans les régions UV ou visible permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre.

La technique de transmission n'est pas applicable aux poudres opaques non transparentes. On opère par réflexion, ce qui englobe la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux agissent comme un miroir et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace. Par suite de l'absorption, l'intensité diffusée I est plus faible que l'intensité incidente I_0 . Une sphère d'intégration recouverte de BaSO_4 , matériau diffusant et peu absorbant, réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de rayonnement arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'une pastille de BaSO_4 , l'intensité I_0 étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

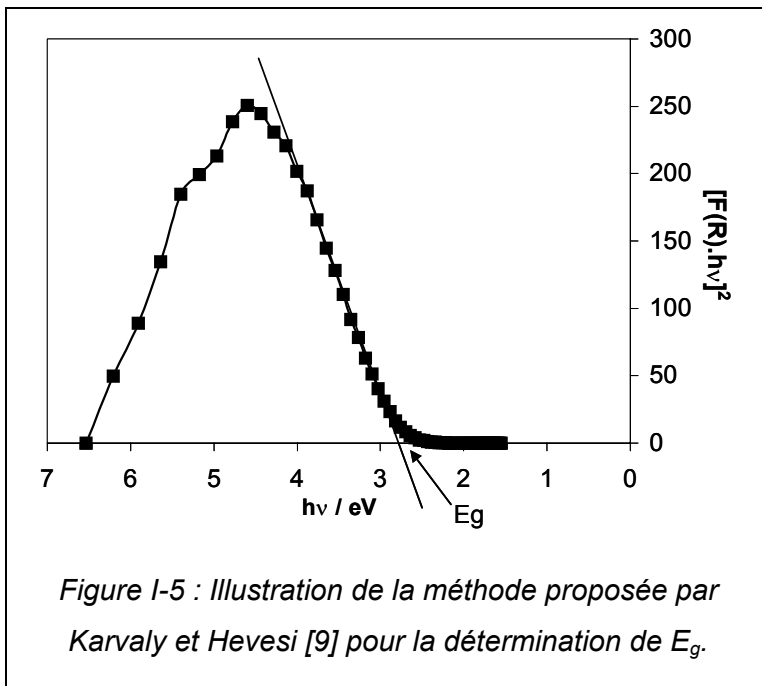
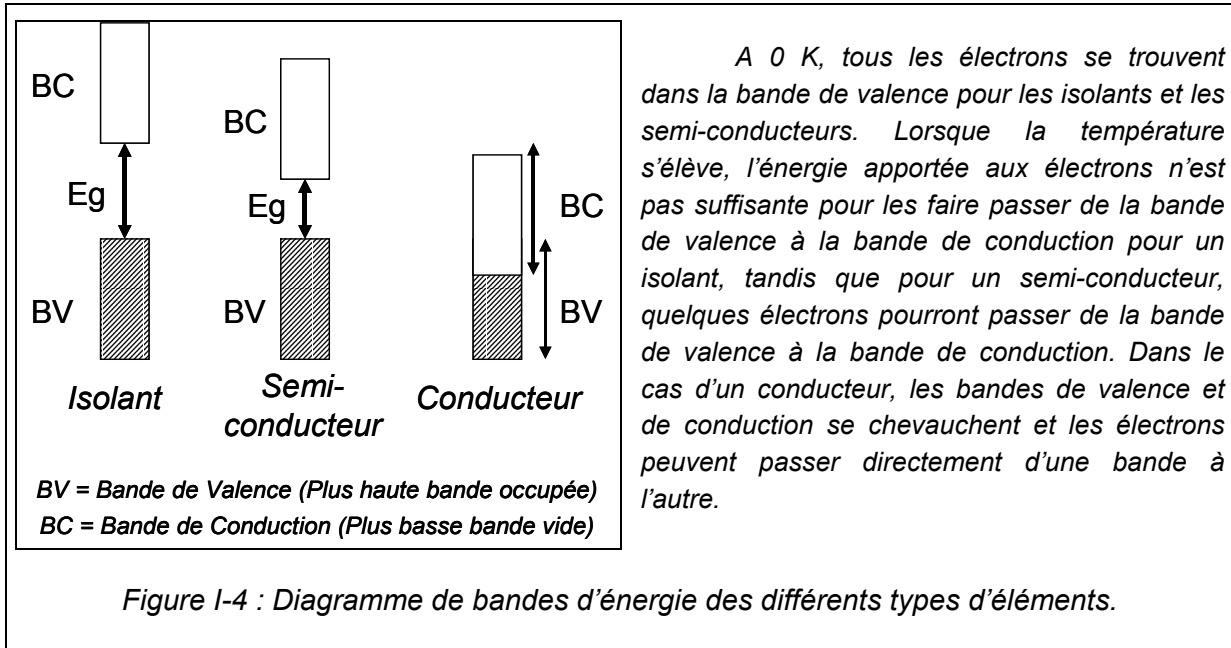
L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais, comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (diamètre des particules, coefficient d'absorption, profondeur de pénétration (au moins 1000 couches), réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de Schuster-Kubelka-Munk :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

L'appareil est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 9 utilisé en mode réflexion diffuse.

L'échantillon sous forme de pastille est placé dans une cellule en quartz permettant des traitements *in situ*, en statique ou sous flux, entre 25 et 600°C, mais les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Une des caractéristiques des matériaux semi-conducteurs est la largeur de la bande interdite, E_g (eV), c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction, comme l'illustre la Figure I-4. Cette transition se traduit dans les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil $\lambda_g = 1240/E_g$.



La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [9], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$ puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à absorption nulle. La Figure I-5 donne un exemple de la méthode.

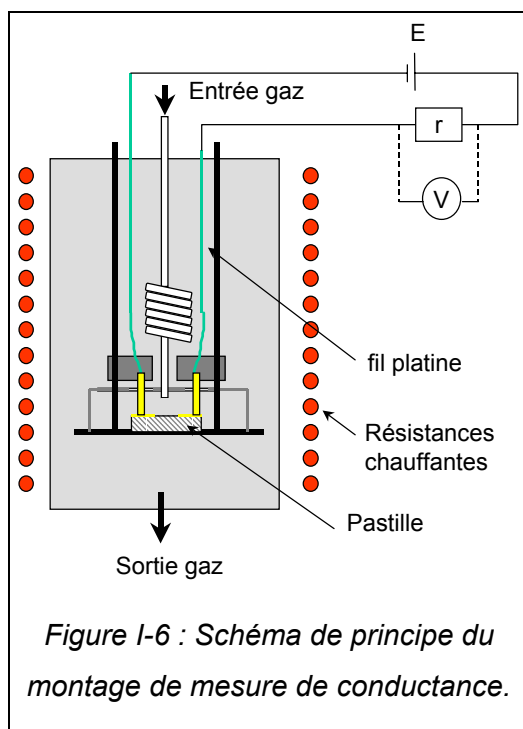
I.7 - Mesures de Conductance

I.7.1 - Elaboration des pastilles

Afin d'obtenir des pastilles de taille standard et relativement solides, environ 800 mg de poudre sont placés entre deux pastilles de mica dans une matrice dont le diamètre du piston vaut 13 mm, puis comprimés pendant 1 minute, sous une pression pouvant varier suivant les échantillons.

Après le pressage, deux électrodes d'or d'une épaisseur de 600 nm et à une distance de 4 mm l'une de l'autre, sont déposées par « sputtering ». Dans une chambre sous vide, on introduit de l'argon jusqu'à une pression de 5 Pa. Ensuite, grâce à une haute tension, entre la platine porte-objets (anode) et la cible de pulvérisation (cathode), les ions d'argon à charge positive bombardent une cible d'or et arrachent ainsi des atomes du métal. Les collisions entre les atomes d'or libérés et les molécules de gaz provoquent une forte dispersion de ces atomes dans la cellule. Ils viennent ensuite se déposer sur l'ensemble de la surface du réacteur, y compris sur la surface de la pastille non protégée par un cache. L'épaisseur du dépôt est réglée par le contrôle de la distance entre la cible d'or et la pastille (L), l'intensité du champ électrique (I), la pression d'argon (P_{Ar}) et le temps d'exposition (t). Dans notre cas, les valeurs sont : $L = 5$ cm, $I = 45$ mA, $P_{Ar} = 5$ Pa et $t = 15$ min.

I.7.2 - Appareil de mesure de conductance



L'appareil de mesure de conductance comprend un four vertical, un circuit électrique de mesure et un circuit de gaz.

Le circuit électrique permet la mesure de la valeur de la conductance. Il est constitué d'une alimentation à tension continue ($E = 2$ V) et d'une résistance, r , montée en série avec l'échantillon. Le contact électrique avec l'élément sensible est assuré par deux masselottes supportant des fils d'or.

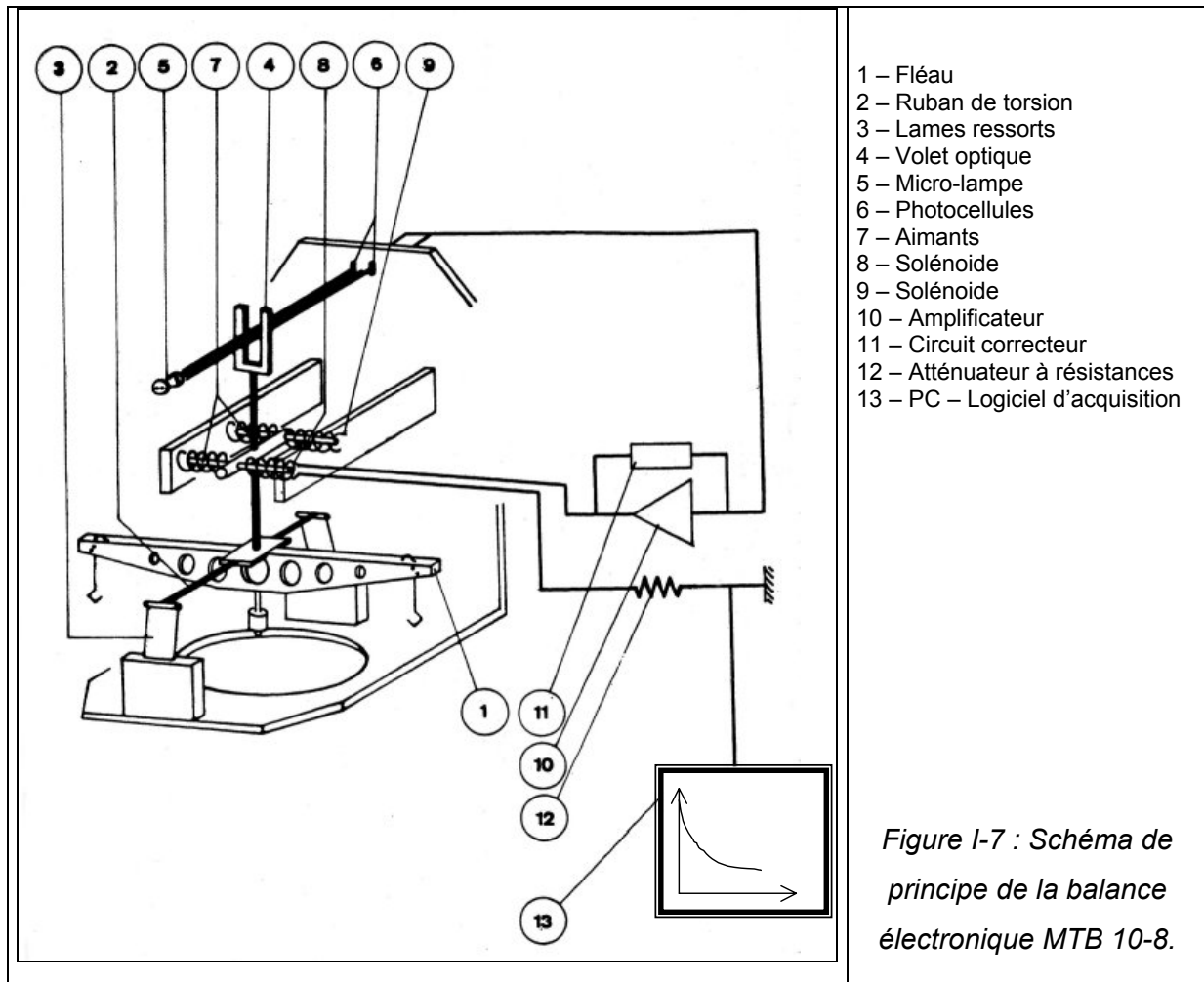
La détermination de la conductance, G , s'effectue alors par l'intermédiaire de la mesure de la tension, V , aux bornes de la résistance r :

$$G = \frac{V}{r(E - V)}$$

Les mesures sont effectuées sous flux gazeux ou en statique.

I.8 - Analyse Thermogravimétrique

L'appareillage utilisé est une microbalance électronique MTB 10-8 (SETARAM) à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu par deux lames ressorts. Le fléau est asservi à position constante (cf. schéma de la Figure I-7).



Un volet optique solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau lumineux d'une micro-lampe qui éclaire deux photocellules fixes.

Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute stabilité qui plongent dans deux paires de solénoïdes fixes.

Un amplificateur à grand gain reçoit le signal des photocellules. Le courant de sortie de cet amplificateur est appliqué à l'une des paires de solénoïdes et l'action de ces derniers sur l'un des aimants maintient le fléau en position lors de la mesure. Un circuit correcteur associé à l'amplificateur assure la stabilité de l'asservissement.

La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses ou des écarts de masse à une mesure de courant.

Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage est prélevée sur un atténuateur à résistances et appliquée à une carte d'acquisition (National Instruments) connectée à un ordinateur. Nous avons réalisé le programme d'acquisition grâce au logiciel Labview™ (version 5.1.1) de National Instruments.

L'appareillage est conçu de façon à pouvoir travailler sous atmosphère contrôlée (sous vide, sous atmosphère gazeuse en statique ou encore sous flux gazeux). Le dispositif de vide est constitué d'une pompe primaire TURBOVAC150 de Leybold-Heraeus (10^{-2} à 10^{-3} mbar) et d'une pompe turbo-moléculaire PT150/4 LEYBOVAC du même fournisseur (10^{-8} à 10^{-9} mbar). La jauge IONIVAC IR 090 (Leybold), dont le principe repose sur une combinaison Bayard Albert-Pirani, permet une mesure de pression de 1000 à 10^{-10} mbar tandis qu'un instrument de control COMBIVAC IT 23 (Leybold) donne une lecture précise.

I.9 - Spectroscopie IR en Transmission

Les solides sont pressés de façon à obtenir des pastilles de 20 à 40 mg, aussi minces que possibles pour qu'elles soient transparentes aux infrarouges.

Les pastilles sont placées dans un porte échantillon et introduites dans une cellule en quartz équipée de fenêtres en CaF_2 et permettant des traitements *in situ* et à température variable, entre 25 et 600°C , la pastille étant chauffée par une résistance. La cellule est conçue de manière à pouvoir recevoir de l'azote liquide pour obtenir des basses températures [10]. L'ensemble du dispositif peut travailler sous atmosphère contrôlée, soit sous vide, soit sous atmosphère gazeuse en statique ou encore sous flux de gaz.

Les spectres sont enregistrés à la température de travail avec un spectromètre à transformée de Fourier (Nicolet 550) avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le domaine de longueurs d'onde balayé est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} mais la fenêtre en CaF_2 ne permet d'exploiter que le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 1100 cm^{-1} .

I.10 - Test Catalytique

I.10.1 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté Figure I-8, comprend trois parties :

1 – Alimentation

L'alimentation en gaz est réalisée par l'intermédiaire de bouteilles contenant 8000 ppm de NO, ou C_3H_6 , ou N_2O dilués dans l'hélium, ainsi que par bouteilles de O_2 ou He purs. Des débitmètres massiques permettent le réglage des débits. Un mélangeur permet la synthèse des mélanges gazeux qui seront précisés dans le chapitre concerné (Chapitre V).

2 – Réacteur

On utilise un réacteur tubulaire en quartz avec un fritté en quartz servant de support au lit catalytique. Ce dernier est fixe et traversé par les réactifs.

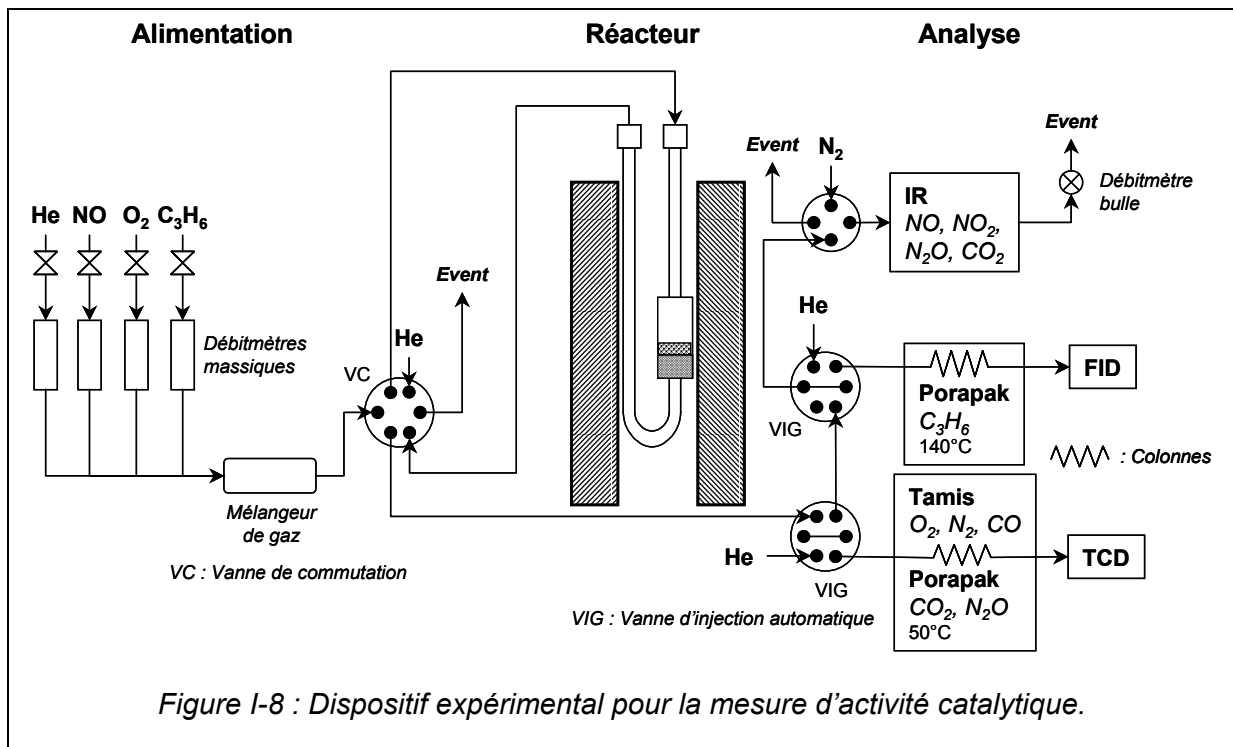
3 – Analyse

La partie analyse permet la mesure des quantités de réactifs non consommés et celles des produits formés.

Des détecteurs infrarouges Rosemount permettent l'analyse en continu de NO, N₂O et CO₂, tandis qu'un détecteur ultraviolet Rosemount assure la mesure en continu de NO₂.

O₂, CO₂, CO, N₂ et N₂O sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ils sont séparés à l'aide de deux colonnes coaxiales (Porapak pour séparer CO et N₂O, tamis moléculaire pour séparer CO, N₂ et O₂). En sortie de colonne, les gaz sont détectés par catharométrie.

L'hydrocarbure (C₃H₆) est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne porapak et d'un détecteur à ionisation de flamme.



I.10.2 - Réactions et expression des résultats

I.10.2.1 - Réactions possibles et réactions considérées

Les réactions possibles en présence d'un mélange NO-C₃H₆-O₂ (dilués dans He) sont les suivantes :

- Réduction totale ou partielle de NO :
 - (a) $9 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9/2 \text{ N}_2 + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 - (b) $6 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 3 \text{ N}_2 + 3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 - (c) $18 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9 \text{ N}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 - (d) $12 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ N}_2\text{O} + 3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$

- Oxydation totale ou partielle de C_3H_6 par O_2 :
 - (e) $\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 - (f) $\text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$

- Oxydation de CO par O_2 :
 - (g) $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$

- Oxydation de NO par O_2 :
 - (h) $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$

- Réactions faisant intervenir la vapeur d'eau formée lors des réactions d'oxydoréduction :
 - (i) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Gaz à l'eau
 - (j) $\text{C}_3\text{H}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}_2$ Vaporéformage
 - (k) $\text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CO} + 6 \text{ H}_2$ Vaporéformage

- Réductions de NO par H_2 formé lors des réactions de gaz à l'eau et de vaporéformage :
 - (l) $2 \text{ NO} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
 - (m) $\text{NO} + 5/2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Cas d'un milieu très réducteur

Les réactions, sauf celles de vaporéformage, sont exothermiques et sont thermodynamiquement favorisées dans le domaine de température considéré (150 à 500°C). Par contre, les réactions de vaporéformage, (j) et (k), ne se produisent qu'à hautes températures ; elles sont négligeables dans nos conditions.

Dans nos conditions, on ne détecte jamais CO et l'oxydation de C_3H_6 est totale à relativement basse température. On peut alors négliger les réactions (b), (d), (f) et (k) ainsi que (g) et (i). Aussi, étant donné l'excès d'oxygène de nos conditions, la production de H_2 est très improbable (oxydation en H_2O) et les réactions (l) et (m) peuvent être rejetées.

En conséquence, les réactions considérées sont les suivantes :

- (1) $9 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9/2 \text{ N}_2 + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Réduction de NO en N_2
 (2) $18 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9 \text{ N}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Réduction de NO en N_2O
 (3) $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$ Oxydation de NO en NO_2
 (4) $\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Oxydation totale de C_3H_6

I.10.2.2 - Expression des résultats

Le taux de conversion global d'un réactif R, noté T(R), est défini comme suit :

$$T(R) = 1 - \frac{[R]}{[R]_0}$$

Où [R] = concentration du réactif R à l'instant t,
 [R]₀ = concentration initiale du réactif R

On définit également le taux de conversion partiel d'un réactif R envers un produit P :

$$T_x(R) = \frac{n_R [P]}{n_P [R]_0}$$

Où x = Numéro de la réaction
 n_R = Quantité (nombre de moles) du réactif R dans la réaction $n_R \text{ R} + \dots \rightarrow n_P \text{ P} + \dots$
 n_P = Nombre de moles du produit P
 [P] = Concentration du produit P à l'instant t
 [R]₀ = Concentration initiale du réactif R.

En considérant les réactions (1) à (4), on peut définir :

- Les taux de conversion globaux de NO, C_3H_6 et O_2 :

$$T(\text{NO}) = 1 - \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}]_0} ; T(\text{C}_3\text{H}_6) = 1 - \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0} ; T(\text{O}_2) = 1 - \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0}$$

- Les taux de conversion partiels :

$$T_1(\text{NO}) = \frac{1 [\text{NO}]}{1 [\text{NO}]_0} ; T_2(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2 [\text{N}_2\text{O}]}{1 [\text{NO}]_0} ; T_3(\text{NO}_2) = \frac{1 [\text{NO}_2]}{1 [\text{NO}]_0}$$


$$T_1(\text{C}_3\text{H}_6) = T_1(\text{NO}) \frac{1 [\text{NO}]_0}{9 [\text{C}_3\text{H}_6]_0} ; T_2(\text{C}_3\text{H}_6) = T_2(\text{NO}) \frac{1 [\text{NO}]_0}{18 [\text{C}_3\text{H}_6]_0}$$

$$T_4(\text{C}_3\text{H}_6) = T(\text{C}_3\text{H}_6) - T_1(\text{C}_3\text{H}_6) - T_2(\text{C}_3\text{H}_6)$$

Bibliographie

- [1] Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [2] McClellan A.L. and Harnsberger H.F., Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 23 (1967) 577-599.
- [3] Lippens B.C. and de Boer J.H., Pore systems in catalysts. V. The t-method, *J. Catal.*, 4 (1965) 319-323.
- [4] Barrett E.P., Joyner L.G., and Halenda P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [5] Cranston R.W. and Inkley F.A., The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms, *Advances in Catalysis*, 9 (1957) 143-154.
- [6] Dollimore D. and Heal G.R., An improved method for the calculation of pore-size distribution from adsorption data, *J. Appl. Chem. (London)*, 14 (1964) 109-114.
- [7] Gregg S.J. and Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed, Academic Press, 303 pp., Londres, 1982.
- [8] Le microscope électronique à balayage Philips XL 30,
<http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>, [consulté le 12 avril 2002].
- [9] Karvaly B. and Hevesi I., Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder, *Z. Naturforsch. A*, 26 (1971) 245-249.
- [10] Echoufi N. and Gelin P., Infrared spectroscopic investigations of carbon monoxide physically adsorbed on decationated Y-type zeolite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 1067-1073.

Chapitre II



Préparation et caractérisation du dioxyde d'étain (SnO₂)




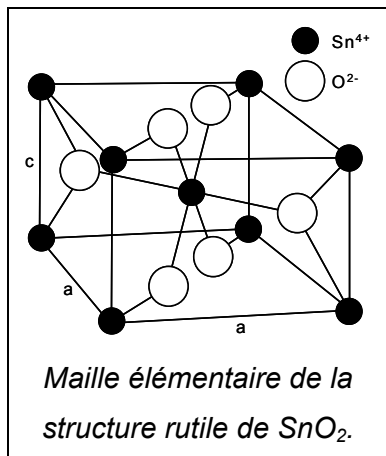
Table des matières

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.1 - Introduction | 21 |
| II.1.1 - Propriétés de SnO ₂ | 21 |
| II.1.2 - Domaines d'application de SnO ₂ | 21 |
| II.2 - Préparation du dioxyde d'étain..... | 22 |
| II.2.1 - Introduction..... | 22 |
| II.2.1.1 - Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base | 23 |
| II.2.1.2 - Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol | 23 |
| II.2.1.3 - Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique | 24 |
| II.2.1.4 - Méthode des sels fondus..... | 24 |
| II.2.2 - Synthèse de SnO ₂ | 26 |
| II.2.2.1 - Traitement des solides synthétisés..... | 26 |
| II.2.2.2 - SnO ₂ -NH ₃ | 26 |
| II.2.2.2.a - Mode opératoire | 26 |
| II.2.2.2.b - Surface spécifique et porosité | 27 |
| II.2.2.3 - SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 28 |
| II.2.2.3.a - Mode opératoire | 28 |
| II.2.2.3.b - Surface spécifique et porosité | 29 |
| II.2.2.4 - SnO ₂ -EG..... | 30 |
| II.2.2.5 - SnO ₂ -HNO ₃ | 30 |
| II.2.2.5.a - Mode opératoire | 30 |
| II.2.2.5.b - Surface spécifique et porosité | 31 |
| II.2.2.6 - SnO ₂ -SF | 32 |
| II.2.2.6.a - Synthèse à partir de SnC ₂ O ₄ | 32 |
| II.2.2.6.b - Synthèse à partir de SnCl ₂ , 2 H ₂ O..... | 32 |
| II.2.2.6.c - Discussion | 33 |
| II.2.2.6.d - Porosité du solide SnO ₂ -SF (SnC ₂ O ₄)..... | 33 |
| II.2.2.7 - Caractérisation structurale par DRX des solides synthétisés | 34 |
| II.2.2.8 - Discussion | 35 |
| II.3 - Caractérisations des oxydes obtenus | 37 |
| II.3.1 - Propriétés structurales | 37 |
| II.3.2 - Propriétés texturales | 39 |
| II.3.2.1 - Microscopie Electronique à Balayage..... | 39 |
| II.3.2.2 - Analyse granulométrique par diffraction-diffusion LASER | 40 |
| II.3.2.3 - Evolution de la taille des cristallites et des particules en fonction de la température de calcination | 42 |
| II.3.2.4 - Conclusion..... | 43 |
| II.3.3 - Etude des espèces de surface de SnO ₂ | 44 |
| II.3.3.1 - Introduction bibliographique..... | 44 |
| II.3.3.2 - Analyse qualitative..... | 45 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.3.3.2.a - Etude des espèces hydroxyles par spectroscopie IRTF en transmission..... | 45 |
| II.3.3.2.b - Etude des espèces oxygènes par Thermo-Désorption Programmée | 50 |
| II.3.3.3 - Analyse quantitative..... | 51 |
| II.3.4 - Les défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain | 52 |
| II.3.4.1 - Introduction bibliographique..... | 52 |
| II.3.4.2 - Variation de la conductance avec la pression d'oxygène | 54 |
| II.3.5 - Etude spectroscopique du dioxyde d'étain | 55 |
| II.3.5.1 - Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse | 55 |
| II.3.5.1.a - Introduction..... | 55 |
| II.3.5.1.b - Conditions expérimentales | 55 |
| II.3.5.1.c - Solide SnO ₂ -HNO ₃ | 55 |
| II.3.5.1.d - Solide SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 57 |
| II.3.5.1.e - Evolution de la largeur apparente de la bande interdite en fonction de la température et du traitement | 58 |
| II.3.5.2 - Spectroscopie IRTF en transmission | 60 |
| II.3.5.2.a - Introduction..... | 60 |
| II.3.5.2.b - Analyse des variations de la ligne de base..... | 60 |
| II.4 - Conclusion..... | 64 |
| Bibliographie | 65 |

II.1 - Introduction

II.1.1 - Propriétés de SnO₂



Le dioxyde d'étain, cassitérite, est le principal minéral d'étain. Il cristallise dans une structure de type rutile. C'est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [1-7]). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau : les auteurs [1, 8-10] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

II.1.2 - Domaines d'application de SnO₂

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose).

Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface. Des films plus épais (1 µm) fournissent des couches électriquement conductrices qui, après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres) [11, 12].

Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [11]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [13]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des

propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (DeNO_x). Teraoka et coll. [14] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO₂ est actif dans des réactions de DeNO_x par CO en présence de O₂ à 180°C [15].

Enfin, grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO₂ est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [16]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [17]. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [18]. L'addition de palladium améliore la détection de CH₄ à 400-450°C [19, 20] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [20, 21]. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrO_x/SnO₂ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [22].

II.2 - Préparation du dioxyde d'étain

II.2.1 - Introduction

Le dioxyde d'étain peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, SnO₂ est obtenu en insufflant de l'air chaud sur le métal fondu ou en oxydant la vapeur d'étain vers 1700°C. L'oxyde obtenu est alors une poudre blanche particulièrement fine. Par voie humide, on l'obtient par action de l'acide nitrique sur l'étain, par précipitation d'une solution de sel stannique par l'ammoniaque ou par hydrolyse à l'ébullition en présence de sulfate de sodium. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par Daubree et Deville [23].

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et faciliter l'étude des interactions entre les gaz et la surface de SnO₂, il est nécessaire d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz sur le dioxyde d'étain. Ceci peut être réalisé par le biais d'une surface spécifique élevée. De plus, les phénomènes relatifs aux propriétés sensorielles et catalytiques sont principalement localisés à la surface des matériaux. Il est donc possible qu'une aire spécifique élevée puisse améliorer l'activité catalytique de SnO₂ et sa sensibilité à la détection de gaz.

Le dioxyde d'étain commercial possède une surface spécifique qui n'excède pas 10 m² g⁻¹. C'est pourquoi, il nous a semblé nécessaire de trouver une méthode de synthèse permettant d'aboutir à un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée après calcination à 600°C, la calcination étant nécessaire à la stabilisation du solide, afin de stabiliser le solide.

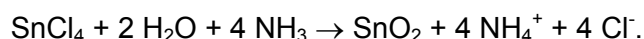
Néanmoins, l'obtention d'une surface spécifique élevée n'est pas le seul critère de sélection du mode de synthèse ; outre la facilité de mise en œuvre de la méthode (rendement, durée, ...), la pureté du produit final se révèle également primordiale. En effet, la présence d'impuretés telles que des ions chlorures pourrait avoir un rôle inhibiteur dans les réactions catalytiques ou encore modifier les propriétés semi-conductrices de SnO₂.

L'objectif final de ce travail n'étant pas de proposer de nouveaux modes de synthèse de SnO₂, nous nous sommes attachés à reproduire et, éventuellement optimiser, des protocoles de synthèse déjà mis au point.

Ainsi, quatre modes de synthèse ont été considérés :

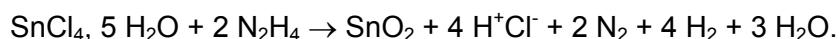
II.2.1.1 - Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base.

- Kobayashi et coll. [24] ont préparé un monolithe transparent de dioxyde d'étain, électriquement conducteur, suivant un procédé sol-gel, à partir d'une solution aqueuse d'ammoniaque (NH₃, H₂O) et de tétrachlorure d'étain (SnCl₄). L'équation globale de la réaction est :



- Popescu-Amalric [25] propose une synthèse à partir d'hydrazine. L'énorme intérêt de ce mode de synthèse résulte de la valeur élevée de l'aire spécifique (230 m² g⁻¹) du solide calciné à 500°C annoncée par l'auteur.

Une solution aqueuse de SnCl₄ est mélangée avec une solution aqueuse d'hydrazine. L'équation globale de la réaction peut s'écrire :



Néanmoins, ces deux méthodes conduisent à l'existence d'ions chlorures dans le produit final.

II.2.1.2 - Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol.

Zhang et coll. [26] ont utilisé un procédé sol-gel à partir de SnCl₄ et d'éthylène glycol pour préparer des poudres de SnO₂ nanostructurées. Leurs résultats suggèrent que les

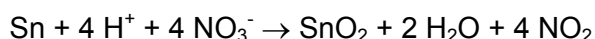
groupements -OHCH₂CH₂OH- empêchent les ions Cl⁻ d'accéder aux ions Sn grâce à leur encombrement stérique. De plus, l'éthylène glycol n'agirait pas seulement en tant qu'agent complexant pour former un réseau polymère mais, également pour modifier la distance entre les ions métalliques, ce qui permettrait d'éviter la formation d'agrégats de particules d'oxyde métallique pendant l'étape d'élimination des composés organiques.

Le mode de synthèse semble simple : une solution à 0,1% molaire de SnCl₄ dans l'éthylène glycol est chauffée à 80°C pour dissoudre le sel d'étain. Elle est ensuite portée à la température de 120°C pour éliminer l'eau et l'acide chlorhydrique formés. Après l'évaporation du solvant, on obtient un gel marron foncé qui est vieilli pendant 20 minutes puis séché à 150°C pendant 24 h. Il semble que, par cette méthode, on puisse à la fois éliminer totalement les ions chlorures et conserver une surface spécifique élevée.

II.2.1.3 - Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique.

Une autre voie de synthèse du dioxyde d'étain réside dans l'action de l'acide nitrique sur de l'étain métallique [25, 27]. L'intérêt de cette méthode repose sur l'absence d'impuretés chlorées dans le produit final.

L'étain sous forme de grenaille, est chauffé à reflux dans de l'acide nitrique. L'attaque nitrique donne naissance à une suspension de couleur jaune qui devient blanche au bout d'une dizaine d'heures. Le changement de couleur du jaune au blanc marque la formation d'un oxyde hydraté. Le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH = 5-6. Le produit est ensuite séché à l'air ambiant jusqu'à masse constante puis à 80°C pendant 24 h et enfin à 120°C pendant 6 h. L'obtention du dioxyde d'étain peut être représentée par l'équation globale suivante :[25]



II.2.1.4 - Méthode des sels fondus.

La méthode des sels fondus consiste en une décomposition à 450-500°C d'un mélange constitué d'un sel métallique et de un ou deux nitrates alcalins [28]. Cette méthode a déjà été appliquée avec succès à la préparation de différents oxydes comme la zircone [29-32], la zircone quadratique stabilisée par l'yttrium [33], TiO₂ [34], CeO₂ [35] et Al₂O₃ [36].

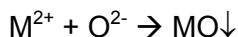
L'intérêt d'utiliser les nitrates alcalins réside dans le fait qu'ils possèdent une basse température de fusion : le nitrate de potassium (KNO₃), par exemple, est le nitrate alcalin qui possède la température de fusion la plus élevée (334°C). Cette température peut être réduite à 225 °C en l'associant au nitrate de sodium (NaNO₃) (T_{éb} = 307°C) ou à 135°C avec le nitrate de lithium (LiNO₃) (T_{éb} = 264°C) ; ces mélanges présentent alors des diagrammes de

phase de type azéotrope. Le mélange KNO₃-NaNO₃ est le plus couramment utilisé car le nitrate de lithium est assez coûteux.

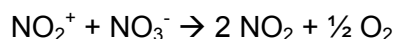
La première étape importante du processus est l'équilibre :



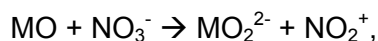
Ensuite vient la réaction de précipitation :



qui engendre le déplacement de l'équilibre précédent et, ainsi, la consommation de NO₃⁻. La réaction :



provoque le dégagement de fumées rousses. Enfin, dans le cas de cations quadrivalents en particulier, il est envisagé la réaction acide-base :



c'est le cas pour l'étain où l'on a une réaction acide-base suivie d'une oxydation de l'étain.

Il existe une relation directe entre la charge cationique du métal et le phénomène. En effet, lorsque la charge des cations augmente, on note une amélioration du processus.

Le lithium présente l'intérêt d'être de petite taille ce qui lui permet de circuler dans l'édifice cristallin et donc d'être éliminé plus facilement. A l'inverse, le potassium étant un plus gros élément, il s'insère difficilement dans l'édifice cristallin. Le problème provient principalement du sodium qui, du fait de sa taille intermédiaire, est le plus difficile à éliminer.

L'anion provenant du sel métallique joue également un rôle. En effet, les chlorures ne sont pas réactifs tandis que les sulfates, les nitrates ou encore les oxalates peuvent engendrer la formation de produits secondaires.

Il est également important d'avoir un grand excès de nitrates alcalins pour avoir un bon milieu liquide (rapport $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{M}}$ élevé). En effet, la quantité de liquide influe sur la taille des particules. S'il y a moins de liquide, la formation de petites particules est favorisée (grande aire spécifique) mais, ceci risque d'aboutir à un mélange non homogène.

Enfin, si les sels précurseurs ne contiennent pas d'eau, l'oxyde final sera quasiment exempt de groupements OH⁻.

Deux voies de synthèse ont été considérées : la première à partir d'oxalate d'étain et des nitrates de sodium et potassium, la seconde, à partir de dichlorure d'étain et de nitrate de potassium.

II.2.2 - Synthèse de SnO₂

II.2.2.1 - Traitement des solides synthétisés

Après un séchage à l'étuve (100-120°C pendant une douzaine d'heures), les solides ont été calcinés à 600°C sous flux d'oxygène pur (5 L h⁻¹) avec une montée en température de 1°C min⁻¹ et un palier de 10 h à la température de calcination suivi d'un refroidissement à température ambiante à 2°C min⁻¹, toujours sous flux de O₂.

II.2.2.2 - SnO₂-NH₃

II.2.2.2.a - Mode opératoire

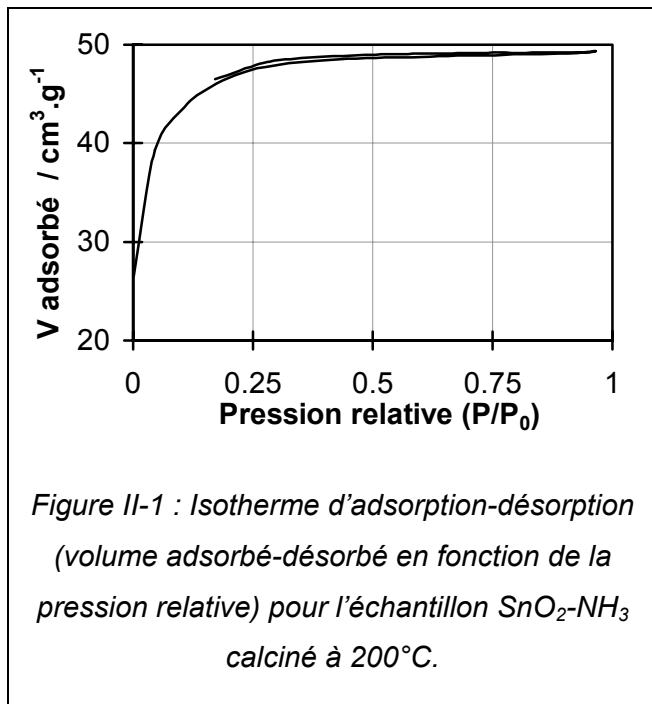
Dans le but d'obtenir 15 g de SnO₂, une solution aqueuse d'ammoniaque (6M) est versée goutte à goutte dans 500 mL d'une solution aqueuse de tétrachlorure d'étain (IV) pentahydraté SnCl₄ · 5 H₂O (0,2M) sous agitation, entraînant la formation d'un précipité blanc. Lorsque le pH atteint une valeur de 7,0, le mélange est mis à mûrir, à l'air, pendant 3 jours sous atmosphère ambiante, sans agitation. Le précipité est ensuite lavé à l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures (Cl⁻), et centrifugé jusqu'à ce que la conductivité des eaux de lavage atteigne celle de l'eau distillée. Les inconvénients majeurs de cette étape sont la difficulté et la durée des lavages (plusieurs jours) ainsi que les pertes importantes de produit qui en résultent.

Une faible quantité de la solution aqueuse d'ammoniaque (6M) est ensuite versée goutte à goutte sur le précipité jusqu'à pH = 10,0. Après une douzaine d'heures sans agitation, le mélange ammoniaque-précipité devient clair. Un lent séchage sous atmosphère ambiante (2 semaines) entraîne la formation d'un gel monolithe transparent très dur qui, après broyage, fournit une poudre blanche.

Cette poudre a ensuite été calcinée 600°C selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II.2.2.1 - . Après cette calcination à 600°C, l'analyse chimique a révélé la présence d'une quantité non négligeable d'ions Cl⁻ (0,20% en masse). Le rendement de la synthèse est d'environ 75%.

II.2.2.2.b - Surface spécifique et porosité

Après le séchage à l'air ambiant, une partie du solide a été calciné à 200°C pendant 10 h sous oxygène pur.



Après calcination à 200°C, le solide est blanc et présente une aire spécifique conventionnelle BET de 147 m² g⁻¹; cette valeur est donnée à titre de comparaison. Le solide est microporeux : l'isotherme d'adsorption est de type Ib (Figure II-1). Le volume microporeux correspondant est de 0,073 mL g⁻¹ (47 cm³ NTP g⁻¹)

Après traitement à 600°C, le solide devient jaune et l'aire spécifique BET n'est plus que de 32 m² g⁻¹. Le solide est maintenant mésoporeux : l'isotherme d'adsorption est de type IVb

(Figure II-2), suggérant la présence de pores de différentes formes possédant un goulot d'étranglement. Les diamètres de pores varient de 5,6 à 6,8 nm avec un maximum de distribution à 6,4 nm (Figure II-3).

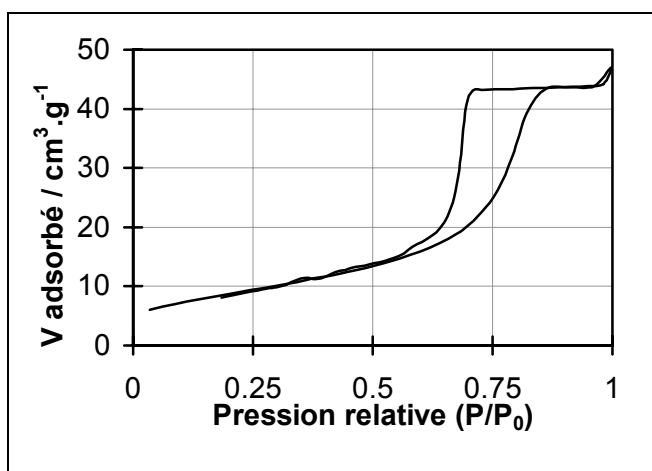
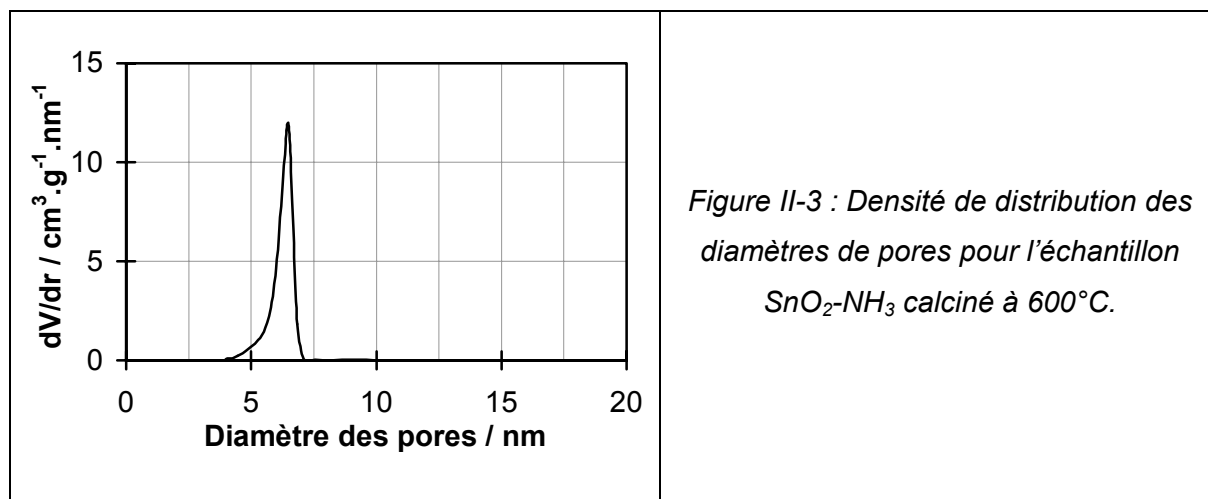


Figure II-2 : Isotherme d'adsorption-désorption pour l'échantillon SnO₂-NH₃ calciné à 600°C.



II.2.2.3 - SnO₂-N₂H₄¹

II.2.2.3.a - Mode opératoire

La description de la préparation [25] étant très succincte, nous avons réalisé plusieurs essais préliminaires. Le compte rendu de ces essais est proposé en Annexe 3. Nous décrivons ici le protocole adopté à la suite de ces essais.

Une solution aqueuse de SnCl₄, 5H₂O (0,6M ; 300 mL) est versée goutte à goutte dans une solution d'hydrazine monohydratée N₂H₄, H₂O (26% en volume ; 180 mL) sous agitation. Le mélange est chauffé à reflux à 100°C pendant 10 jours puis séparé par centrifugation. On procède ensuite à une série de lavages à l'eau distillée avec suivi de la conductivité des eaux de lavages. Il est à noter que cette étape entraîne une perte de produit. On termine par un lavage à l'éthanol. Le solide est enfin séché à l'étuve à 100°C puis calciné à 600°C. Le rendement est de 75%.

¹ L'Annexe 2 propose la fiche toxicologique de l'hydrate d'hydrazine.

II.2.2.3.b - Surface spécifique et porosité

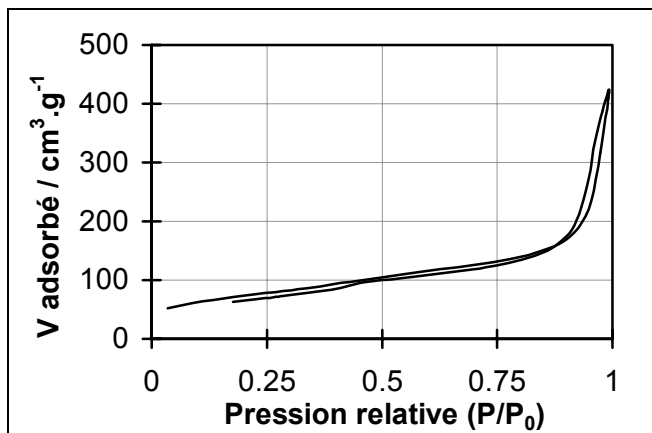


Figure II-4 : Isotherme d'adsorption-désorption pour l'échantillon SnO₂-N₂H₄ séché à 100°C.

Le solide séché à 100°C est blanc et présente une isotherme d'adsorption de type IIb (Figure II-4). L'obtention d'un volume microporeux de 0,0136 mL g⁻¹ (soit 8,8 cm³ NTP g⁻¹) et d'une aire spécifique BET égale à 258 m² g⁻¹, suggère la présence de macropores et de quelques micropores.

Calciné à 600°C, le solide est jaune et présente une aire spécifique BET de 101 m² g⁻¹. Cette valeur de surface légèrement inférieure à celle

obtenue lors du quatrième essai (cf. Annexe 3) pourrait être liée à l'augmentation de la quantité de réactifs. Bien que l'isotherme d'adsorption soit de type IIb (Figure II-5), on observe la présence de mésopores : des pores de faible dimension situés dans un domaine étroit de taille (diamètre compris entre 4,0 et 10,0 nm, avec un maximum de distribution centré à 6,2 nm) et des pores de diamètre plus important variant de 10,0 à 38,0 nm.

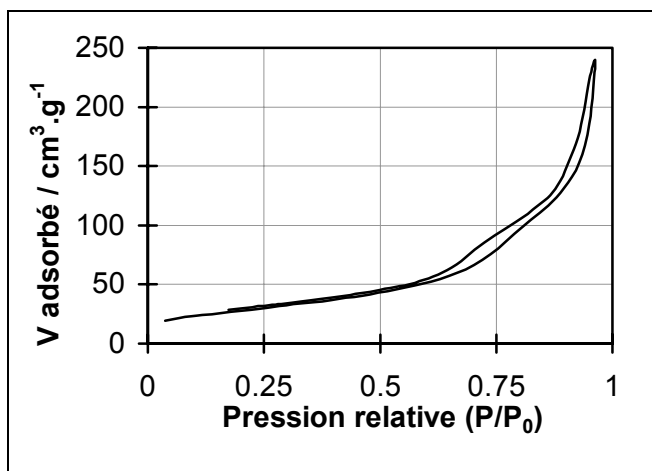
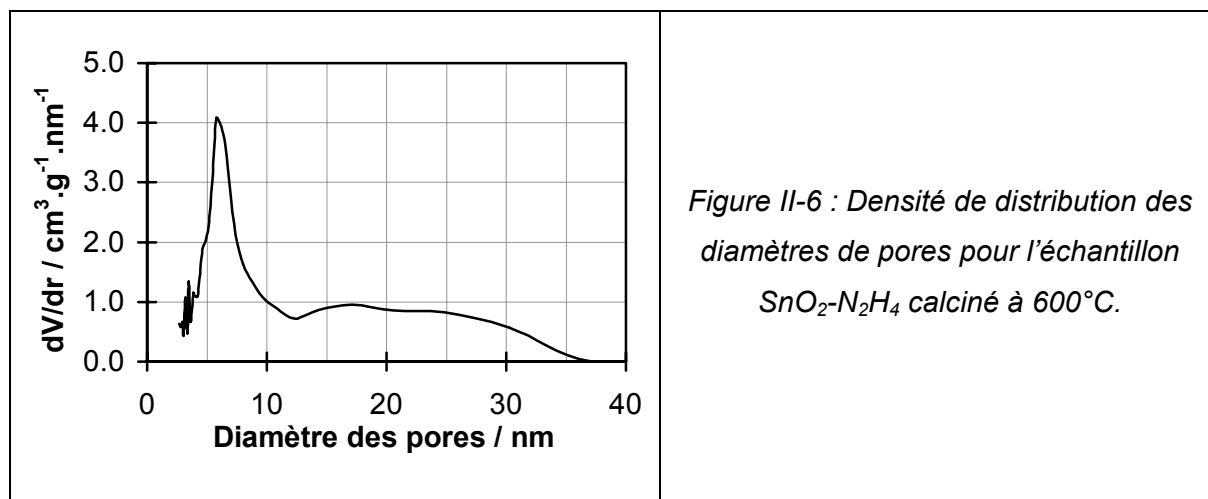


Figure II-5 : Isotherme d'adsorption-désorption pour l'échantillon SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C.



II.2.2.4 - $\text{SnO}_2\text{-EG}$

Une solution à 0,1% molaire de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est préparée en dissolvant la quantité nécessaire du sel d'étain dans 4,5 L d'éthylène glycol à la température de 80°C , ceci afin d'obtenir environ 12 g de SnO_2 . La solution est chauffée à 120°C , pour éliminer l'eau et l'acide chlorhydrique formés, et se colore en jaune transparent. La mise en place d'un montage à distillation a été nécessaire pour tenter d'éliminer le solvant ($T_{\text{éb}}(\text{EG}) \approx 198^\circ\text{C}$). La solution devient de plus en plus épaisse et prend une coloration marron foncé, tandis que se forme un précipité de couleur plus claire. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée. Le gel marron obtenu est enfin séché à 120°C pendant 2 jours.

Contrairement à la description faite dans la bibliographie [26], cette synthèse s'est révélée longue et difficile. Après calcination à 600°C , le solide est de couleur beige laissant supposer la présence résiduelle de composés carbonés ; l'analyse chimique a d'ailleurs révélé la présence de 755 ppm de carbone. De plus, ce solide comporte encore des atomes de chlore (250 ppm). Enfin, son aire spécifique BET est seulement de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'ensemble de ces inconvénients nous a conduit à abandonner ce mode de synthèse.

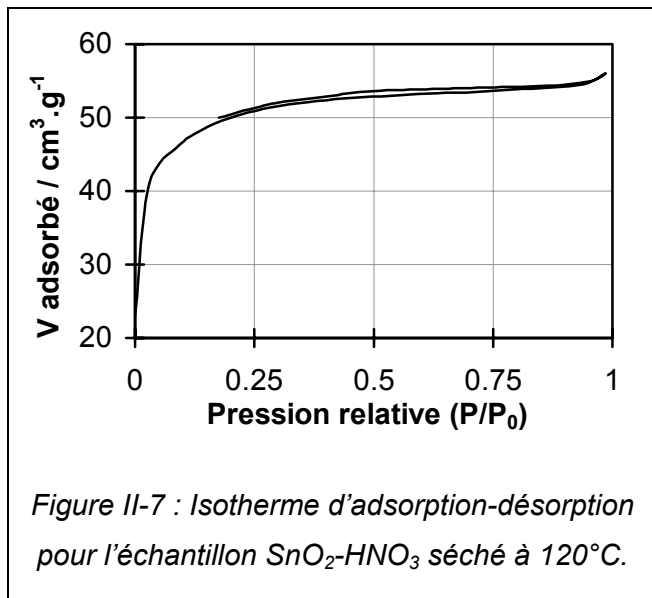
II.2.2.5 - $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$

II.2.2.5.a - Mode opératoire

Une solution aqueuse d'acide nitrique (400 mL, 34% en volume) est versée sur 30 g d'étain métallique (Riedel De Haën) sous forme de poudre fine permettant de diminuer la durée de l'attaque acide. La réaction est rapide et l'attaque nitrique provoque le dégagement de fumées rousses caractéristiques de vapeurs de NO_2 ainsi que l'apparition d'un précipité blanc. Après une dizaine d'heures de chauffage à reflux sous agitation, le dégagement des vapeurs de NO_2 a cessé. Le précipité est alors centrifugé et lavé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH de 6. Le produit obtenu est ensuite séché à l'air ambiant jusqu'à masse

constante, à 80°C pendant 24 h et à 120°C pendant 6 heures. La poudre blanche ainsi obtenue est enfin calcinée à 600°C.

II.2.2.5.b - Surface spécifique et porosité



Le solide séché à 120°C est microporeux (isotherme d'adsorption de type Ib, Figure II-7) et présente un volume microporeux de 0,079 mL g⁻¹ (soit 51 cm³ NTP g⁻¹). L'aire spécifique BET est égale à 159 m² g⁻¹.

Après traitement à 600°C, le solide obtenu, de couleur jaune, est mésoporeux (isotherme d'adsorption de type IVa, Figure II-8) avec une aire spécifique BET de 24 m² g⁻¹. Les diamètres de pores se situent entre 8,0 et 16,0 nm avec un maximum de distribution à 12,8 nm (Figure II-9). Malgré une surface relativement faible, le produit final présente l'avantage d'être totalement exempt d'ions Cl⁻.

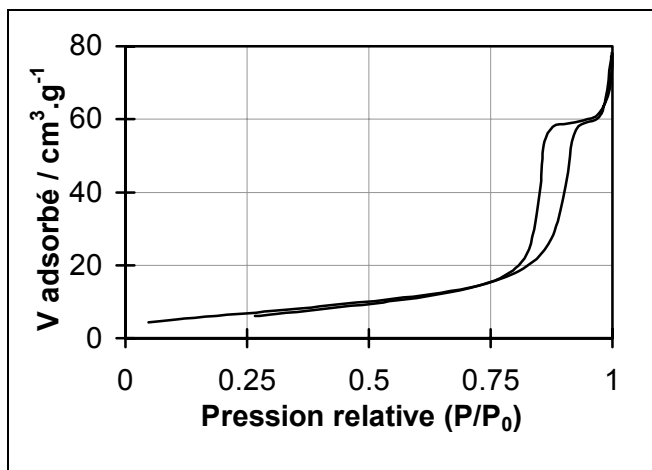
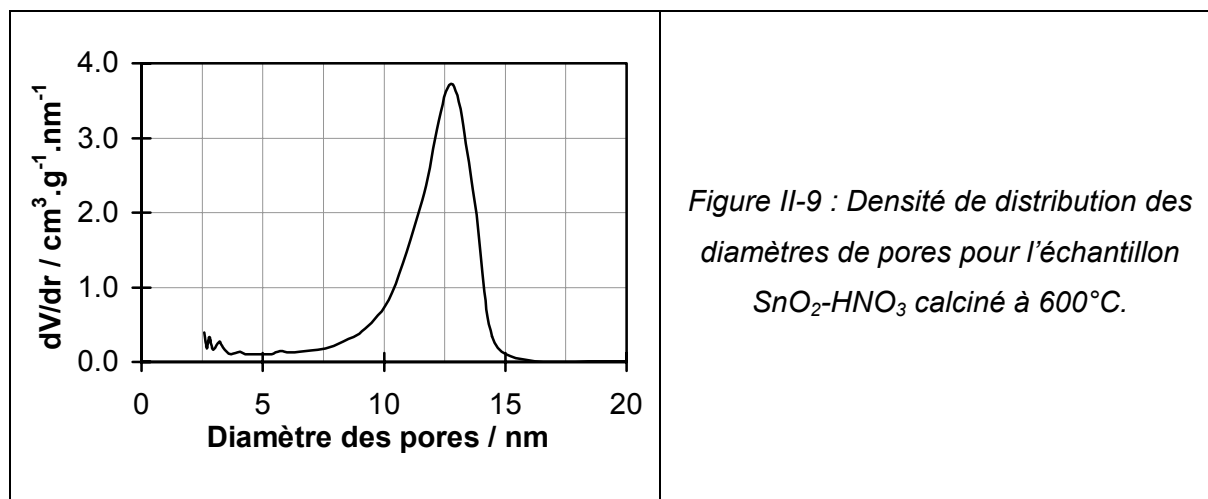


Figure II-8 : Isotherme d'adsorption-désorption pour l'échantillon SnO₂-HNO₃ calciné à 600°C.



II.2.2.6 - SnO₂-SF

Deux précurseurs d'étain différents ont été utilisés pour cette synthèse : l'oxalate d'étain (SnC₂O₄) et le dichlorure d'étain dihydraté (SnCl₂, 2 H₂O).

II.2.2.6.a - Synthèse à partir de SnC₂O₄

La décomposition s'effectue à 450°C, sous flux d'oxygène, à partir d'oxalate d'étain (1,3 g) et d'un mélange équimolaire de nitrates de sodium et de potassium ($\frac{\text{NO}_3^-}{\text{Sn}} = 8$). Le mélange sel d'étain-nitrates est introduit dans un tube à essai et subit le traitement suivant : montée en température de 20 à 120°C en 1 h avec un palier de 1 h à 120°C puis montée de 120 à 450°C en 3 h avec un palier de 2 h à 450°C. Après refroidissement, le solide est récupéré et lavé avec 2 fois 100 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,15 M) puis avec 7 fois 100 mL d'eau distillée chaude pour éliminer les ions NO₃⁻, Na⁺ et K⁺. Il est enfin séché à l'étuve à 100°C. Le produit résultant est une poudre grisâtre du fait de la présence de composés carbonés provenant des oxalates : l'analyse chimique a révélé une teneur en carbone de l'ordre de 0,30% en masse. Après traitement à 600°C, le solide devient jaune mais, il subsiste encore des composés carbonés (moins de 0,10% en masse). Notons également des teneurs (% massique) relativement importantes en sodium (0,47%) et potassium (0,33%).

II.2.2.6.b - Synthèse à partir de SnCl₂, 2 H₂O

La décomposition s'effectue à 450°C à partir de dichlorure d'étain dihydraté (1,5 g) et de nitrate de potassium ($\frac{\text{NO}_3^-}{\text{Sn}} = 16$). Le traitement subi par le mélange est le même que dans le cas de l'oxalate d'étain avec un palier de 8 h à 450°C. Après refroidissement, le mélange solide obtenu est mis en solution dans de l'eau distillée puis filtré et lavé à l'eau

distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes d'ions Cl⁻ (test au nitrate d'argent). Le produit est ensuite séché à 100°C. La poudre obtenue est de couleur blanche. Son analyse chimique (% massique) a révélé la présence de chlore (0,35%), de potassium (0,5%) et de sodium (0,20%), bien que les précurseurs en soient, à priori, dépourvus. L'échantillon a enfin été calciné à 600°C, température à laquelle il est de couleur jaune.

II.2.2.6.c - Discussion

Outre une aire spécifique peu élevée (35 m² g⁻¹), le dioxyde d'étain préparé à partir de SnCl₂ et calciné à 600°C présente l'inconvénient de comporter plusieurs impuretés (Cl⁻, K⁺ et Na⁺) qui risquent de modifier les propriétés catalytiques et semi-conductrices du solide. C'est pourquoi l'étude du solide obtenu par cette voie de synthèse ne sera pas poursuivie.

Par contre, malgré la présence des éléments sodium et potassium, le dioxyde d'étain synthétisé à partir de SnC₂O₄ présente une aire spécifique relativement intéressante (64 m² g⁻¹). Par la suite, on peut envisager son utilisation pour étudier l'influence des deux éléments cités précédemment sur l'activité catalytique de SnO₂. Il semble cependant nécessaire d'éliminer totalement le carbone résiduel.

II.2.2.6.d - Porosité du solide SnO₂-SF (SnC₂O₄)

Après calcination à 600°C, le solide présente une isotherme d'adsorption de type IVb et est donc mésoporeux (Figure II-10). L'aire spécifique BET est de 64 m² g⁻¹. Les diamètres de pores sont compris entre 4,2 et 6,0 nm avec un maximum de distribution à 5,4 nm (Figure II-11).

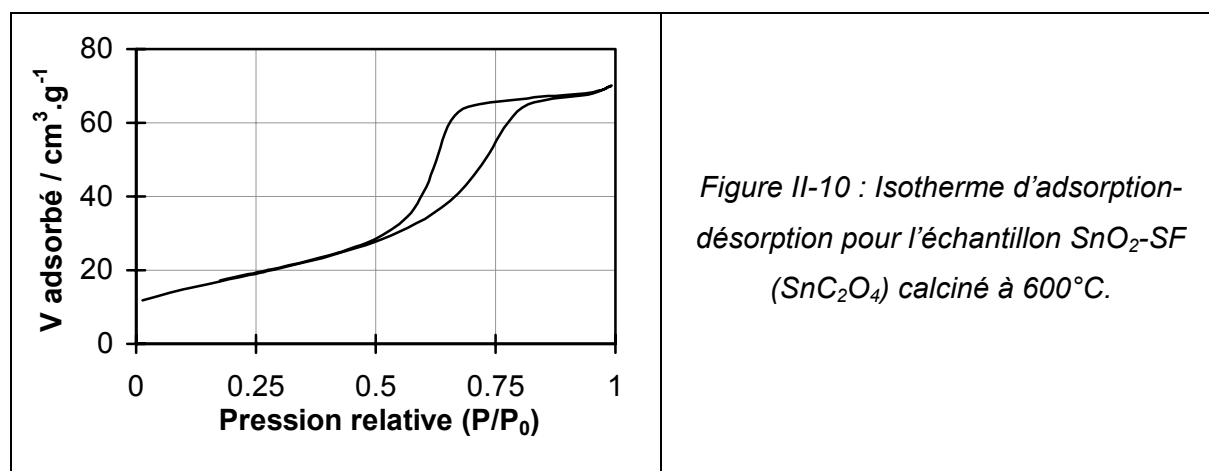


Figure II-10 : Isotherme d'adsorption-désorption pour l'échantillon SnO₂-SF (SnC₂O₄) calciné à 600°C.

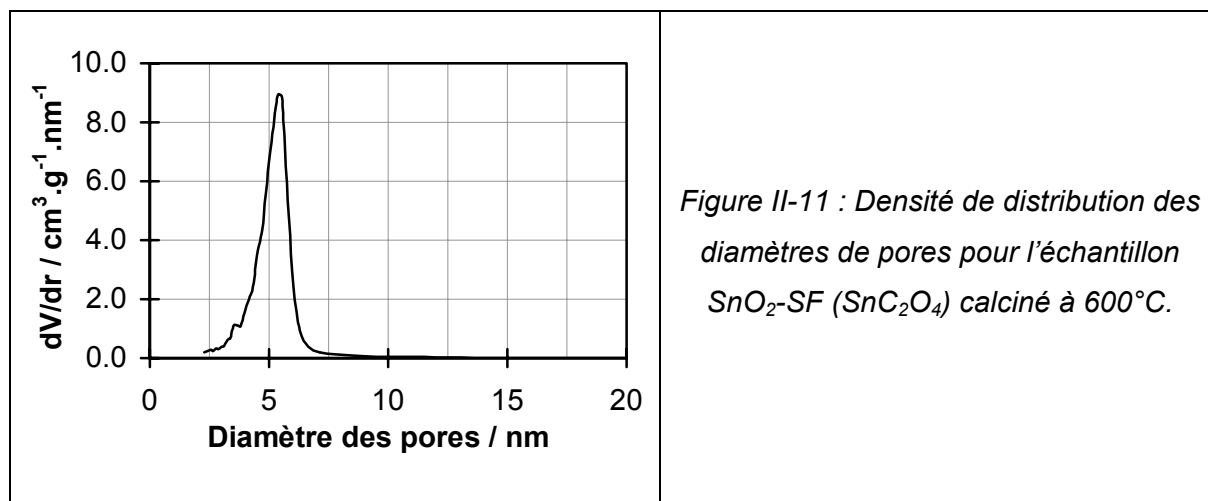


Figure II-11 : Densité de distribution des diamètres de pores pour l'échantillon SnO₂-SF (SnC₂O₄) calciné à 600°C.

II.2.2.7 - Caractérisation structurale par DRX des solides synthétisés

La Figure II-12 présente les diffractogrammes des solides SnO₂-HNO₃, SnO₂-NH₃, SnO₂-SF (SnC₂O₄), SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C. Celui de SnO₂ commercial (Prolabo) est reporté pour comparaison.

Quel que soit le solide, l'étude par DRX montre que toutes les raies observées peuvent être attribuées à la cassitérite, dioxyde d'étain quadratique de paramètres de maille $a = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS N° 41-445) avec deux groupements SnO₂ par maille. Ceci permet d'exclure la présence d'autres phases cristallisées.

Il est à noter que le dioxyde d'étain commercial est très bien cristallisé : les raies sont très fines (Figure II-12 – a). Le solide SnO₂-HNO₃ calciné à 600°C est moins bien cristallisé puisque l'on observe des raies plus larges (Figure II-12– b). Néanmoins, toutes sont observées. Par contre, en ce qui concerne le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C, les raies sont larges et ne sont pas toutes visibles (Figure II-12 – e).

On peut effectuer un classement des différents solides suivant leur degré de cristallisation : SnO₂ commercial > SnO₂-HNO₃ > SnO₂-NH₃ > SnO₂-SF (SnC₂O₄) > SnO₂-N₂H₄.

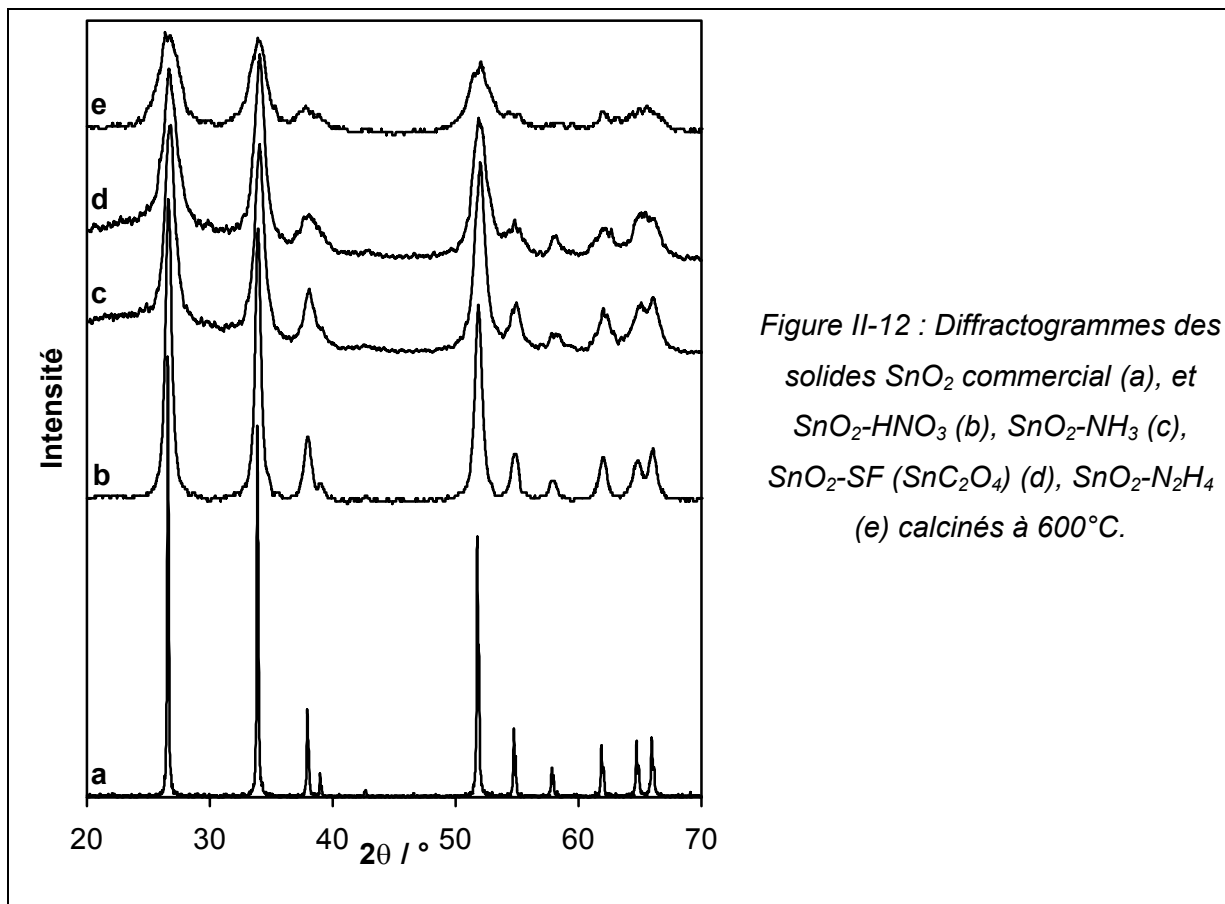


Figure II-12 : Diffractogrammes des solides SnO_2 commercial (a), et $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ (b), $\text{SnO}_2\text{-NH}_3$ (c), $\text{SnO}_2\text{-SF}$ (SnC_2O_4) (d), $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ (e) calcinés à 600°C .

II.2.2.8 - Discussion

Le Tableau II-1 résume les principales caractéristiques des six solides synthétisés et calcinés à 600°C .

Pour des raisons de difficulté de synthèse et de présence d'impuretés (ions chlorures et surtout composés carbonés), la synthèse à partir d'éthylène glycol ($\text{SnO}_2\text{-EG}$) a été d'emblée abandonnée. De même, la synthèse par la méthode des sels fondus à partir de SnCl_2 ($\text{SnO}_2\text{-SF}$ (SnCl_2)) a été écartée du fait de la présence d'une grande quantité d'impuretés et de la faible valeur de l'aire spécifique.

Ce travail sur la préparation de dioxyde d'étain nous a permis d'effectuer une sélection des modes de synthèse les mieux adaptés aux études envisagées par la suite.

La synthèse à partir d'ammoniaque ($\text{SnO}_2\text{-NH}_3$) n'a pas été retenue. En effet, celle-ci entraîne d'importantes pertes de produit lors des lavages et la présence de quantités non négligeables de chlore. De plus, la surface spécifique BET du solide calciné à 600°C ($32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est certes plus intéressante que celle du dioxyde d'étain commercial Prolabo ($6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mais, est loin d'atteindre la haute surface du solide obtenu par la synthèse à partir d'hydrazine ($\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$; $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle cette dernière synthèse a été retenue.

A l'inverse, la valeur de la surface obtenue pour le SnO₂ préparé à partir d'acide nitrique (SnO₂-HNO₃) et calciné à 600°C, est faible mais reste néanmoins supérieure à celle de SnO₂ commercial. Cependant, cette synthèse permet d'obtenir un dioxyde d'étain de haute pureté. C'est pourquoi elle a également été retenue.

Enfin, en ce qui concerne le dioxyde d'étain synthétisé par la méthode des sels fondus à partir d'oxalate d'étain (SnO₂-SF (SnC₂O₄)), la valeur de surface mesurée est relativement intéressante (64 m² g⁻¹). Néanmoins, la présence de nombreuses impuretés limite l'intérêt de cette méthode.

Dans la suite du travail, les différentes caractérisations et études seront menées sur le solide synthétisé à partir d'acide nitrique (SnO₂-HNO₃) et, principalement sur le solide préparé à partir d'hydrazine (SnO₂-N₂H₄).

| | S_{BET} (m² g⁻¹) | Forme des pores | Diamètre des pores (nm) | Impuretés <i>(ppm = μ .g⁻¹ ; % = % en masse)</i> | | | |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------|--------|--------|
| | | | | Cl | C | Na | K |
| SnO₂-NH₃ | 32 | Goulot d'étranglement | 5,6 à 6,8 ; 6,4 maj. | 0,20 % | - | - | - |
| SnO₂-N₂H₄ | 101 | En fente | 4,0 à 38,0 ; 6,2 maj. | 400 ppm | - | - | - |
| SnO₂-HNO₃ | 24 | Goulot d'étranglement | 8,0 à 16,0 ; 12,8 maj. | - | - | - | - |
| SnO₂-SF (SnC₂O₄) | 64 | Goulot d'étranglement | 4,2 à 6,0 ; 5,4 maj. | - | < 0,10 % | 0,47 % | 0,33 % |

Tableau II-1 : Caractéristiques texturales et pureté des solides synthétisés et calcinés à 600°C.

II.3 - Caractérisations des oxydes obtenus

Une partie des résultats présentés ici a fait l'objet d'une publication :

Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties,

Sergent N., Gelin P., Perier-Camby L., Pralraud H., and Thomas G.,

Sensors and Actuators, B: Chemical, 84 (2002) 176-188.

II.3.1 - Propriétés structurales

Afin de suivre l'évolution de la cristallisation des dioxydes d'étain sélectionnés (SnO₂-N₂H₄ et SnO₂-HNO₃) au cours de la calcination, une étude par DRX en chambre chauffante a été réalisée sous flux d'oxygène pur (5 L h⁻¹) avec une vitesse de montée en température de 0,6°C min⁻¹ sur les solides séchés à 100-120°C. Des paliers de deux heures sont effectués à 100, 200, 300, 400, 500 et 600°C. Un diffractogramme est enregistré à la température de travail, après chaque palier.

La Figure II-13 présente les diffractogrammes obtenus pour les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄. Les diffractogrammes enregistrés à 50°C concernent les solides traités thermiquement *in situ* à 600°C, puis refroidis.

Il est à noter que les poudres sont déposées en très fine couche sur un barreau en platine, ce qui explique la présence de raies de diffraction caractéristiques de ce métal.

Le diffractogramme du solide SnO₂-HNO₃ séché (spectre enregistré à 25°C, Figure II-13) présente uniquement les raies de diffraction les plus intenses à 2θ = 26,61, 33,89 et 51,78°, qui correspondent respectivement aux plans (110), (101) et (211) de la structure de la cassitérite. Entre 25 et 200°C, les diffractogrammes ne semblent pas évoluer de façon significative. A partir de 300°C, les raies s'affinent de plus en plus au fur et à mesure de l'augmentation de la température de traitement et les raies les moins intenses peuvent maintenant être clairement observées. La cristallisation du dioxyde d'étain synthétisé à partir d'acide nitrique, et donc son frittage, débute donc, réellement, entre 200 et 300°C.

En ce qui concerne le diffractogramme du solide SnO₂-N₂H₄ séché, comme pour SnO₂-HNO₃, seules les 3 raies les plus intenses sont observées. Celles-ci sont relativement larges, laissant supposer la présence de petits cristallites de SnO₂. En revanche, les diffractogrammes évoluent très peu avec la température. La structure de ce solide semble rester stable lors de la calcination à 600°C : la taille des cristallites devrait donc subir de très faibles variations.

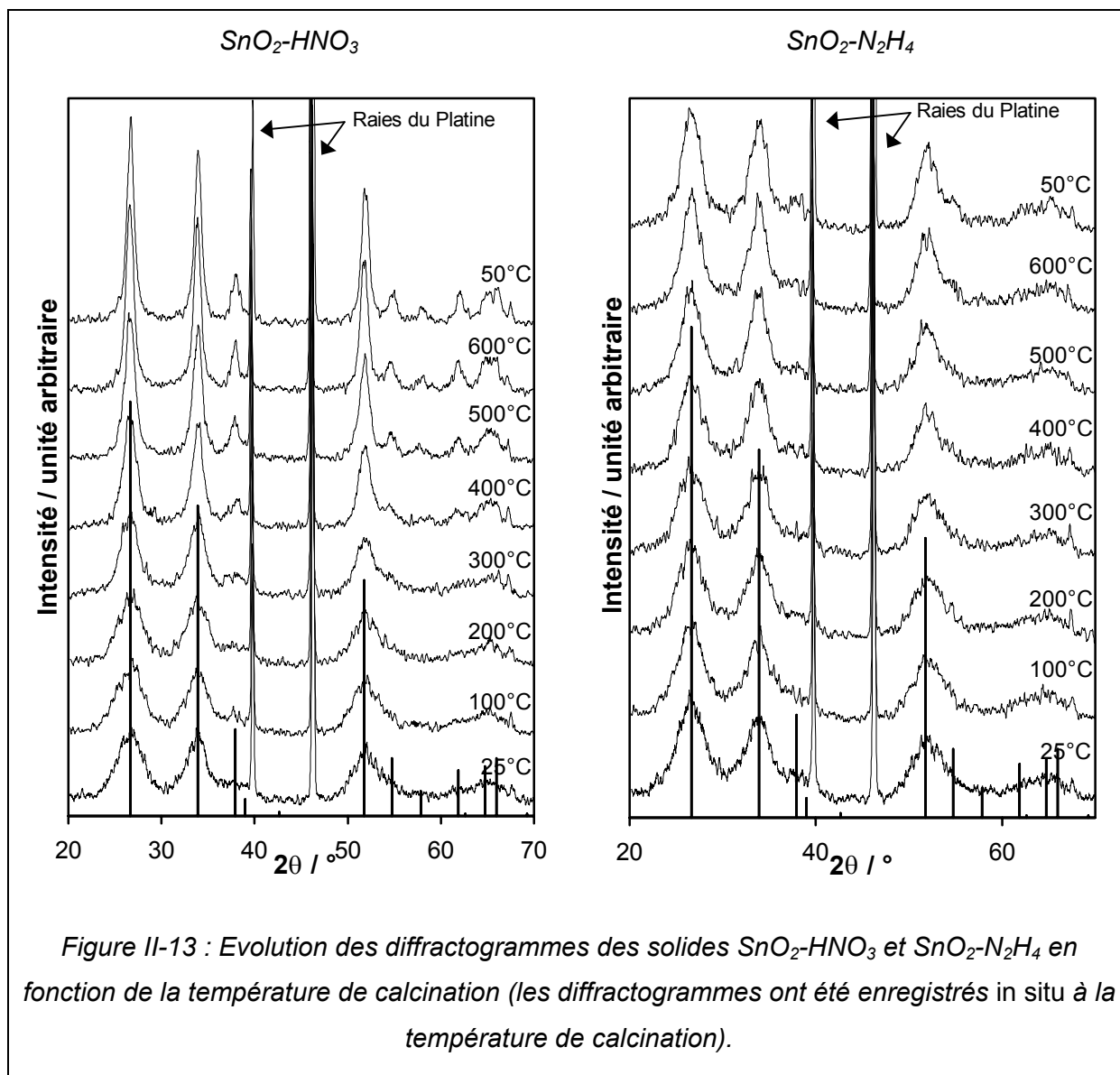


Figure II-13 : Evolution des diffractogrammes des solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ en fonction de la température de calcination (les diffractogrammes ont été enregistrés in situ à la température de calcination).

| | Cassitérite* | SnO ₂ -N ₂ H ₄ | SnO ₂ -HNO ₃ |
|--------------|--------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| a (Å) | 4,7382 | 4,7227 | 4,7267 |
| c (Å) | 3,1871 | 3,1826 | 3,1827 |

(*) : D'après la fiche JCPDS N° 41-1445

Tableau II-2 : Paramètres de maille de la cassitérite et des solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄.

Le Tableau II-2 ci-contre donne les paramètres de mailles obtenus en utilisant les raies de diffraction à $d = 3,3470$ et $2,6427$ Å pour les deux solides calcinés à 600°C. Ces paramètres sont en bon accord avec ceux de la cassitérite.

Nous avons donc préparé des dioxydes d'étain purs, d'un point de vue phase cristalline, de type cassitérite. Ces deux SnO₂ présentent des comportements différents au frittage sous O₂ et en température : le solide SnO₂-N₂H₄ se révèle être moins sensible au frittage que SnO₂-HNO₃.

II.3.2 - Propriétés texturales

II.3.2.1 - Microscopie Electronique à Balayage

La Figure II-14 présente les clichés MEB des solides $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ et $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calcinés à 600°C .

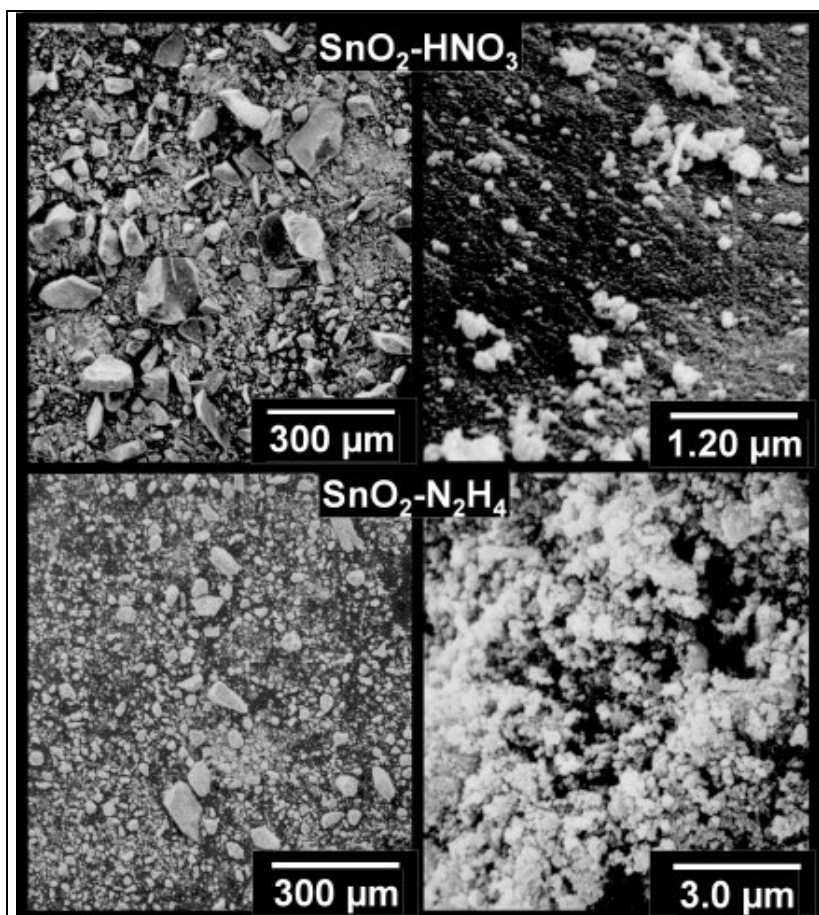


Figure II-14 : Clichés MEB des solides $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ et $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ calcinés à 600°C .

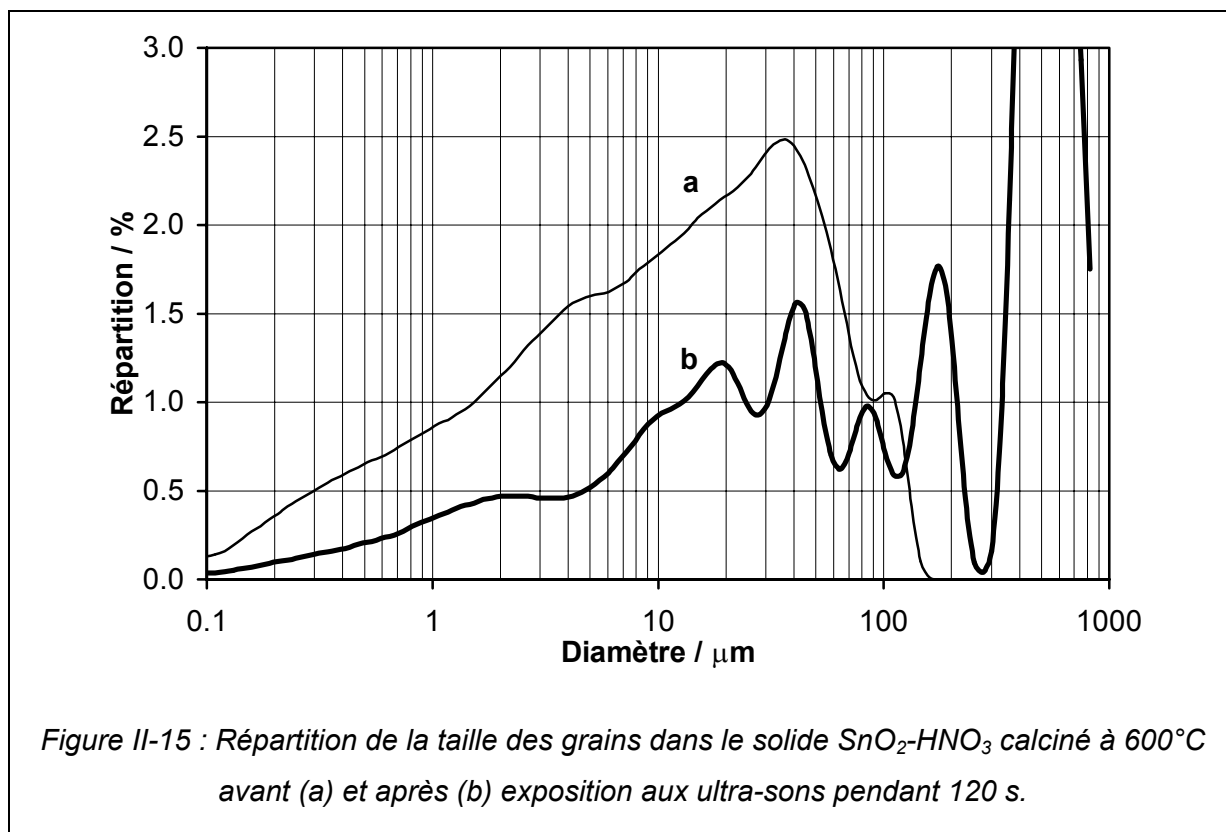
Le solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ est caractérisé par des agrégats de différentes tailles et de formes irrégulières qui sont le résultat du broyage manuel. L'examen de la surface des agrégats indique qu'ils sont composés de petites particules fortement compactées de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cette observation est en accord avec la distribution étroite des diamètres de pores, obtenue pour ce solide par adsorption de N_2 ($\approx 13 \pm 3$ nm de diamètre, cf. § II.2.2.5.b -).

De même, le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C est composé d'agrégats de différentes tailles. Leur texture est cependant très différente de celle de $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$. Ces

agrégats sont formés de plus petites particules plus ou moins sphériques, de diamètre compris entre 0,05 et 0,30 μm . Ces particules sont également beaucoup moins compactées. L'espace vide ainsi créé à l'intérieur des gros agrégats est en accord avec l'existence de mésopores de taille relativement importante (diamètre compris entre 10,0 et 38,0 nm).

II.3.2.2 - Analyse granulométrique par diffraction-diffusion LASER

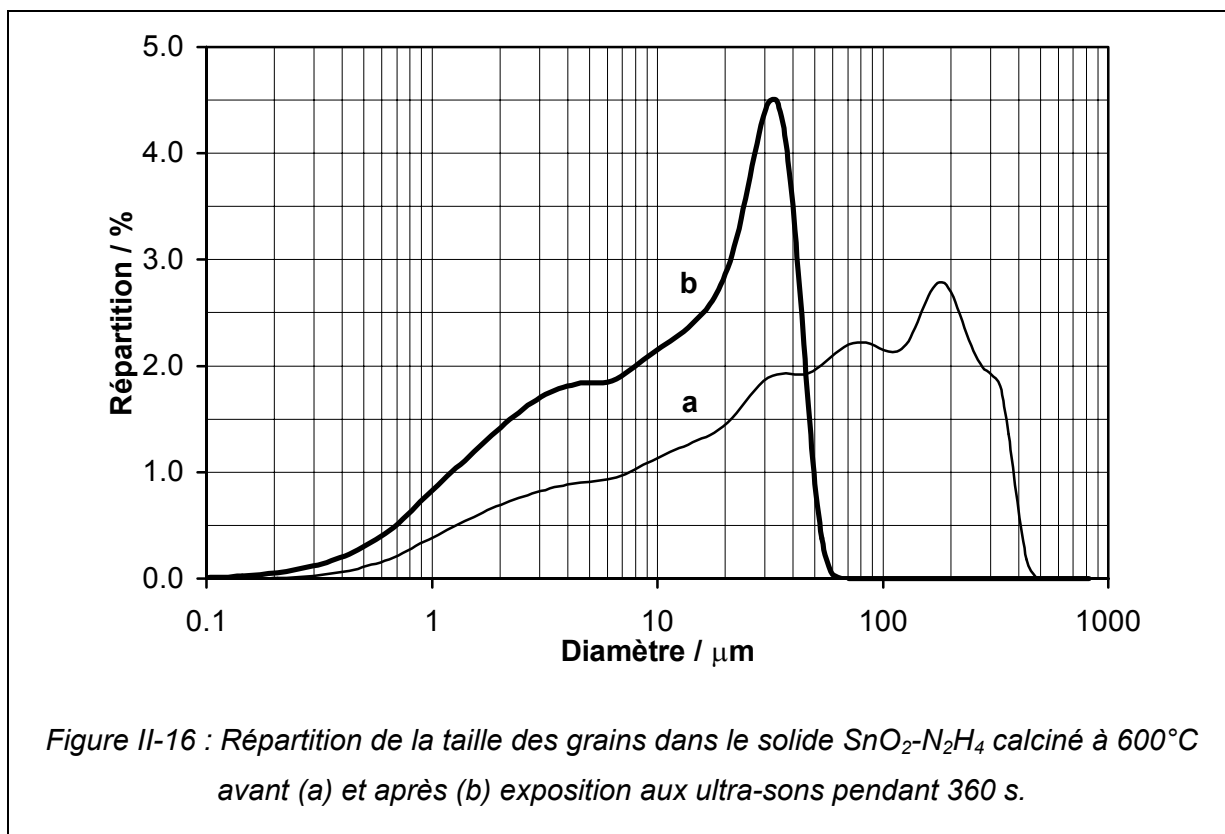
La Figure II-15 présente la répartition granulométrique du solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ calciné à 600°C obtenue avant et après exposition aux ultra-sons.



Avant la mise sous ultra-sons (Figure II-15, courbe a), la taille des grains (probablement des agrégats de particules) varie de 0,1 à 160 μm avec un maximum à 37 μm . Après 120 secondes sous ultra-sons, la distribution de la taille des grains est modifiée. En effet, celle-ci varie maintenant de 0,1 à plus de 1000 μm (Figure II-15, courbe b). Or, nous avons vu par MEB (cf. § II.3.2.1 -) que les particules formaient des agrégats de différentes tailles. Un traitement par ultra-sons provoque donc une agglomération supplémentaire. La distribution obtenue dans ce cas, ne représente donc pas la répartition réelle de la taille des grains dans ce solide. Dans ces conditions, la distribution obtenue sans exposition aux ultra-sons n'est certes pas la réalité, mais est celle qui s'en approche le plus.

Ainsi, à partir de cette répartition (sans exposition aux ultra-sons), nous avons pu évaluer le diamètre moyen des grains de ce dioxyde d'étain. On trouve une valeur de 22,6 μm et, compte tenu du passage aux ultra-sons, cette valeur doit représenter un diamètre moyen maximum puisque les ultra-sons provoquent une agglomération des grains.

La Figure II-16 présente la répartition granulométrique du solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C obtenue avant et après exposition aux ultra-sons.



Avant la mise sous ultra-sons, la taille des grains varie de 0,2 à 470 μm (Figure II-16, courbe a). Après un passage aux ultra-sons, la distribution de la taille des grains est également modifiée et se stabilise après un temps d'exposition de 360 s. Mais, à l'inverse du solide précédent, les particules se désagglomèrent. La taille des grains varie alors de 0,1 à 64 μm avec deux maxima à 5 et 34 μm (Figure II-16, courbe a). De ce fait, on peut considérer la distribution obtenue après mise sous ultra-sons comme étant la plus proche de la réalité, d'autant plus que, d'après le MEB, nous sommes en présence d'agrégats de différentes tailles. Auquel cas, le diamètre moyen des grains de ce solide serait de 15,8 μm maximum.

II.3.2.3 - Evolution de la taille des cristallites et des particules en fonction de la température de calcination

A partir des diagrammes de diffraction X, il est possible d'évaluer le diamètre moyen des cristallites (D_C) grâce à l'équation de Scherrer (cf. Chapitre I - § I.4 -) appliquée à la raie de diffraction (110) de la cassitérite à $2\theta = 26,6^\circ$. D'autre part, pour des particules supposées sphériques, le diamètre moyen des particules (D_P) peut être exprimé en fonction de l'aire spécifique (S) selon la relation : $D_P = 6 / \rho S$, où ρ est la masse volumique ($\rho = 6,95 \text{ g cm}^{-3}$ pour le SnO₂).

La Figure II-17 présente l'évolution des diamètres moyens des cristallites (calculés à partir des diffractogrammes de la Figure II-13) et des particules (calculés à partir des mesures d'aire spécifique BET) en fonction de la température de calcination.

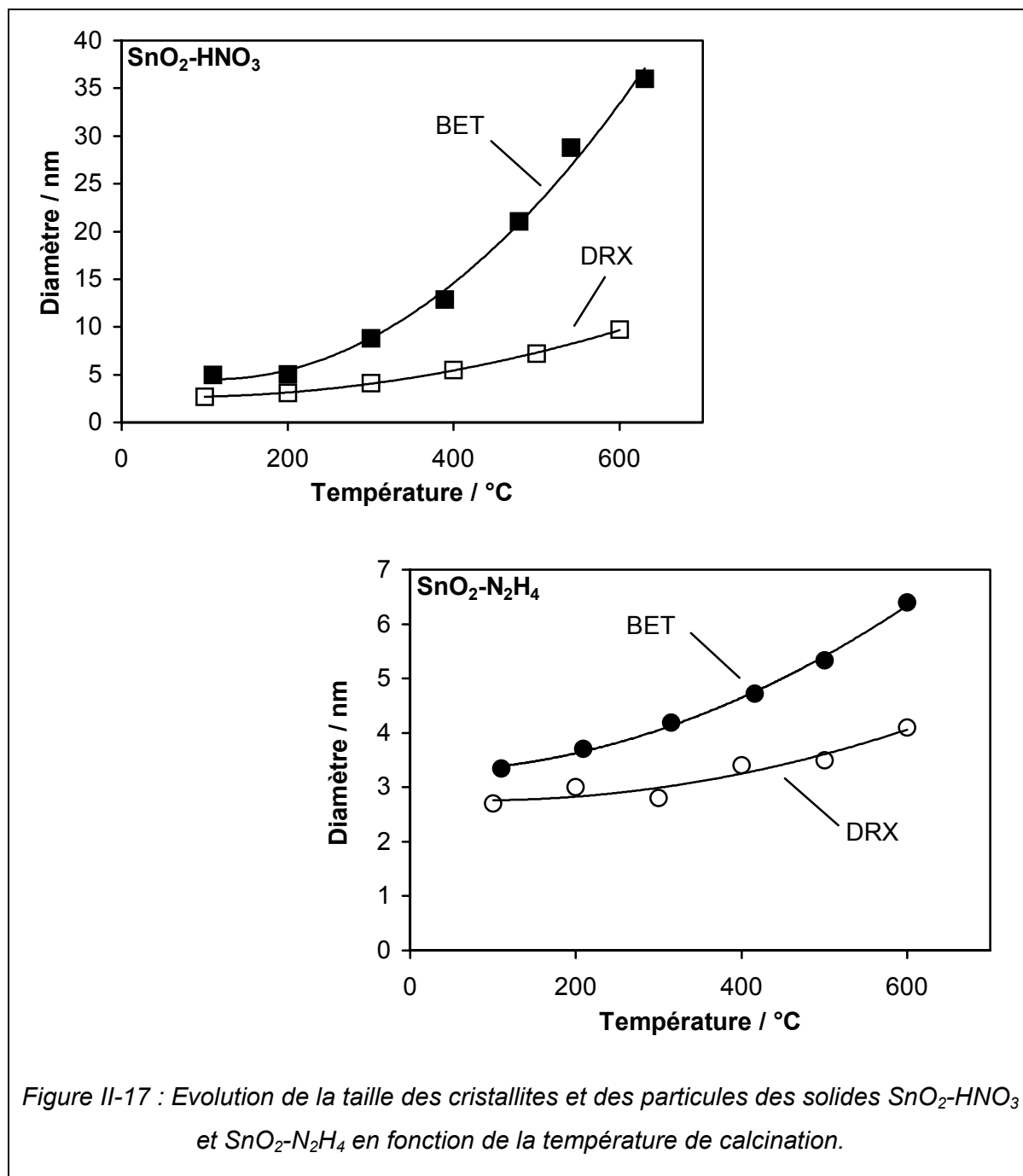
Comme il a déjà été suggéré dans le § II.3.1 - , la variation du diamètre moyen des cristallites avec la température est beaucoup plus importante pour SnO₂-HNO₃ que SnO₂-N₂H₄. Le diamètre moyen des cristallites de SnO₂-N₂H₄ varie de 2,7 nm pour le produit séché, à 4,1 nm après calcination à 600°C, tandis que pour SnO₂-HNO₃, D_C passe de 2,7 à 9,7 nm.

Une évolution similaire est observée pour le diamètre moyen des particules. Pour SnO₂-N₂H₄, D_P varie de 3,4 à 6,3 nm après calcination à 600°C, tandis que pour SnO₂-HNO₃, il passe de 4,5 à 33,4 nm.

Quelle que soit la température de calcination et l'échantillon étudié, le diamètre moyen des particules est toujours supérieur à celui des cristallites. On peut donc supposer que, dans tous les cas, chaque particule serait composée de plusieurs cristallites.

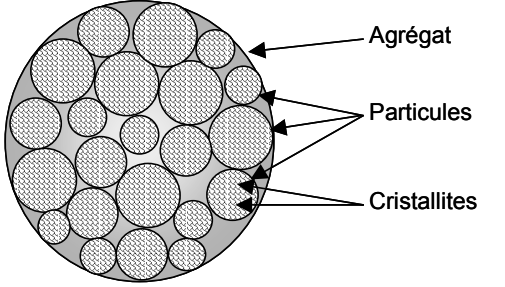
Bien que SnO₂-N₂H₄ soit moins sensible au frittage que SnO₂-HNO₃, nous avons observé que son aire spécifique, après calcination sous O₂, était très dépendante des conditions expérimentales utilisées pour la calcination. En effet, une aire spécifique de 130 m² g⁻¹ est obtenue après calcination à 600°C pour les mesures effectuées *in situ* (0,6°C min⁻¹, sous flux de O₂, palier de température de 2 h) et correspondant aux résultats reportés Figure II-17. En revanche, on trouve une valeur de 101 m².g⁻¹ après calcination d'environ 20 g d'échantillon dans les conditions décrites au § II.2.2.1 - (1°C min⁻¹, sous flux de O₂, palier de 10 h à 600°C). Une valeur beaucoup plus élevée est également mentionnée dans la littérature (230 m² g⁻¹ après traitement sous O₂ jusque 500°C) [25], mais les conditions exactes de traitement ne sont pas précisées. Une explication possible serait la sensibilité de SnO₂ au frittage en présence de traces de vapeur d'eau résiduelles. Celles-ci proviendraient de la déshydratation et/ou la déshydroxylation du solide au cours du traitement. Des paramètres tels que le débit, la vitesse de montée en température, etc. peuvent faire varier

les concentrations en vapeur d'eau dans le lit de SnO_2 , influençant ainsi le frittage du matériau.



II.3.2.4 - Conclusion

Le Tableau II-3 regroupe les résultats concernant les diamètres des cristallites, des particules et des grains (ou agrégats), obtenus, respectivement, par DRX, MEB et analyse granulométrique pour les solides $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ et $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calcinés à 600°C .



| Techniques | SnO ₂ -HNO ₃ (Tc = 600°C) | SnO ₂ -N ₂ H ₄ (Tc = 600°C) |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| | D | D |
| Granulométrie (Grains ou agrégats) | 22,6 µm | 15,8 µm |
| MEB (Particules) | 100 à 500 nm | 50 à 300 nm |
| BET | 36,0 nm | 8,5 nm |
| DRX (Cristallites) | 10,6 nm | 4,0 nm |

Représentation schématique de la texture d'un agrégat.

Tableau II-3 : Diamètres des grains, particules et cristallites obtenus par analyse granulométrique, MEB, BET et DRX pour les solides calcinés à 600°C.

Le solide SnO₂-HNO₃ est formé d'agrégats ($D_{\text{moy. Max.}} = 22,6 \mu\text{m}$, Granulométrie) de particules sphériques nanométriques ($100 < D_p < 500 \text{ nm}$, MEB). Celles-ci seraient composées de plusieurs cristallites agrégés de 10,6 nm de diamètre (DRX).

Le solide SnO₂-N₂H₄ est formé d'agrégats ($D_{\text{moy. Max.}} = 15,8 \mu\text{m}$) de particules sphériques nanométriques ($50 < D_p < 300 \text{ nm}$), celles-ci étant composées de plusieurs cristallites agrégés de 4 nm.

II.3.3 - Etude des espèces de surface de SnO₂

II.3.3.1 - Introduction bibliographique

Le dioxyde d'étain présente 2 types d'espèces labiles (désorbables thermiquement) : les espèces hydroxyles [37-42] et les espèces oxygènes [42, 43].

La nature des espèces hydroxyles de surface a été étudiée par de nombreux auteurs par spectroscopie IR [37-41] sur des dioxydes d'étain préparés à partir de SnCl₄ et d'ammoniaque. Tous les auteurs s'accordent sur l'observation d'une bande (ou série de bandes) large et intense entre 3000 et 3500 cm⁻¹ attribuée à des espèces OH de surface associées par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène. En revanche, en ce qui concerne les espèces OH de surface isolées. Harrison et coll. [37, 39] observent une bande à 3640 cm⁻¹, Hiratsuka et coll. [41] mentionnent la présence de deux bandes à 3830 et 3740 cm⁻¹, tandis que Orel et coll. [38] et Presectan et coll. [40] n'observent aucune bande, confirmant l'importance des conditions opératoires de synthèse de SnO₂.

Yamazoe et coll. [42] ont montré l'existence de 4 types d'espèces oxygènes sur le dioxyde d'étain pat DTP. Joly et coll. [43] ont étudié l'oxygène labile par DTP sous vide à partir d'échantillons de SnO₂ de différentes origines ou préparations. Ils ont ainsi montré que,

selon l'échantillon étudié, jusqu'à 5 types différents d'espèces oxygènes pouvaient être observés, confirmant et complétant les travaux de Yamazoe et coll. [42]. Le Tableau II-4 présente les différentes espèces oxygènes et la température du maximum du pic de désorption (T_M) correspondante.

| Espèces | Notation | T_M | |
|-----------------------------|------------|-----------|-----------|
| | | Réf. [42] | Réf. [43] |
| O ₂ | α_1 | 80°C | 93°C |
| O ₂ ⁻ | α_2 | 150°C | 150-180°C |
| O ⁻ | β_1 | 560°C | 400-490°C |
| O ²⁻ | β_2 | | 500-670°C |
| O ²⁻ réseau | γ | > 600°C | 800-825°C |

Tableau II-4 : Espèces oxygènes présentes à la surface de SnO₂ et températures T_M correspondantes, d'après Yamazoe et coll. [42] et Joly et coll. [43].

II.3.3.2 - Analyse qualitative

II.3.3.2.a - Etude des espèces hydroxyles par spectroscopie IRTF en transmission

La Figure II-18 présente les spectres IR du solide SnO₂-HNO₃ séché enregistrés en fonction de la température ($v = 2,5^\circ\text{C min}^{-1}$) sous flux d'oxygène pur (5 L h⁻¹) de 25 à 500°C. La Figure II-19 concerne la même étude pour le solide SnO₂-N₂H₄. La Figure II-20 ainsi que la Figure II-21 fournissent une meilleure appréciation des variations observées dans le domaine caractéristiques des OH pour les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄, respectivement.

Pour les deux solides, de fortes variations de transmission sont observées entre 4000 et 1600 cm⁻¹ pour une température donnée, de même que des variations en fonction de la température pour un nombre d'onde donné (Figure II-18 et Figure II-19). De telles variations peuvent être dues à plusieurs facteurs : Des températures élevées peuvent provoquer une émission par l'échantillon, entraînant une diminution de la transmission. La croissance des particules induit une augmentation de l'intensité lumineuse diffusée, proportionnellement au produit d^3v^4 , (où d est le diamètre des particules et v la fréquence), diminuant ainsi la transmission. De plus, des effets électroniques liés à la co-formation de lacunes d'oxygène ionisées et d'électrons libres doivent être pris en compte. En effet, selon la théorie de Drude-Zener, il peut être montré qu'il existe une relation directe entre le coefficient d'absorption d'un échantillon et la conductivité, et donc de la concentration en porteurs de charges libres [44, 45].

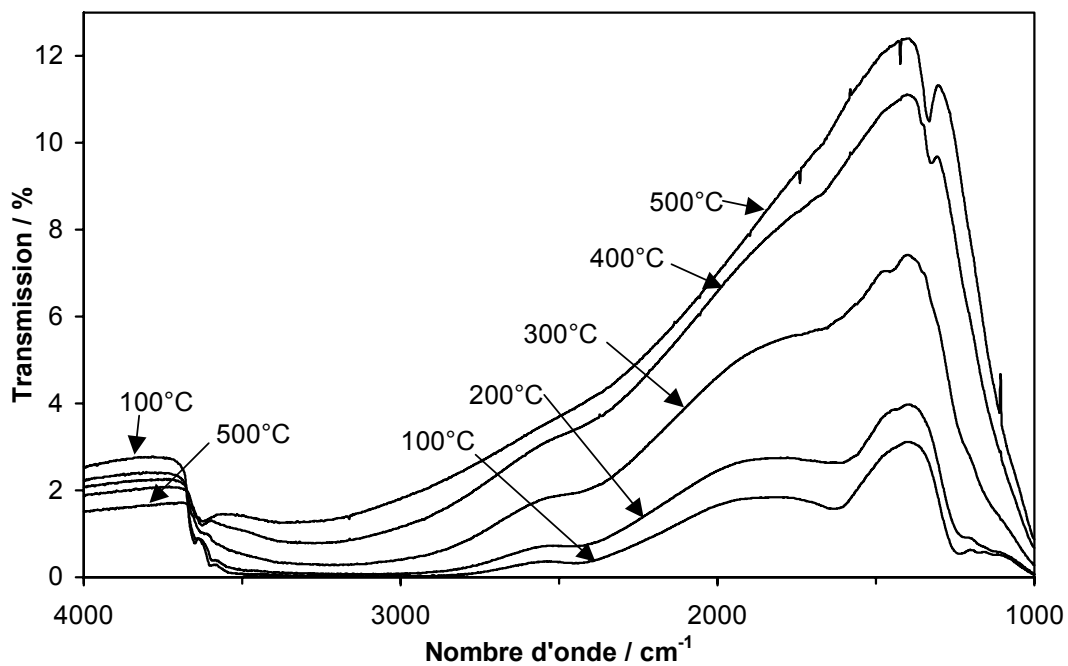


Figure II-18 : Spectres FTIR du solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ séché, à différentes étapes de la calcination sous oxygène (spectres enregistrés in situ à la température de calcination).

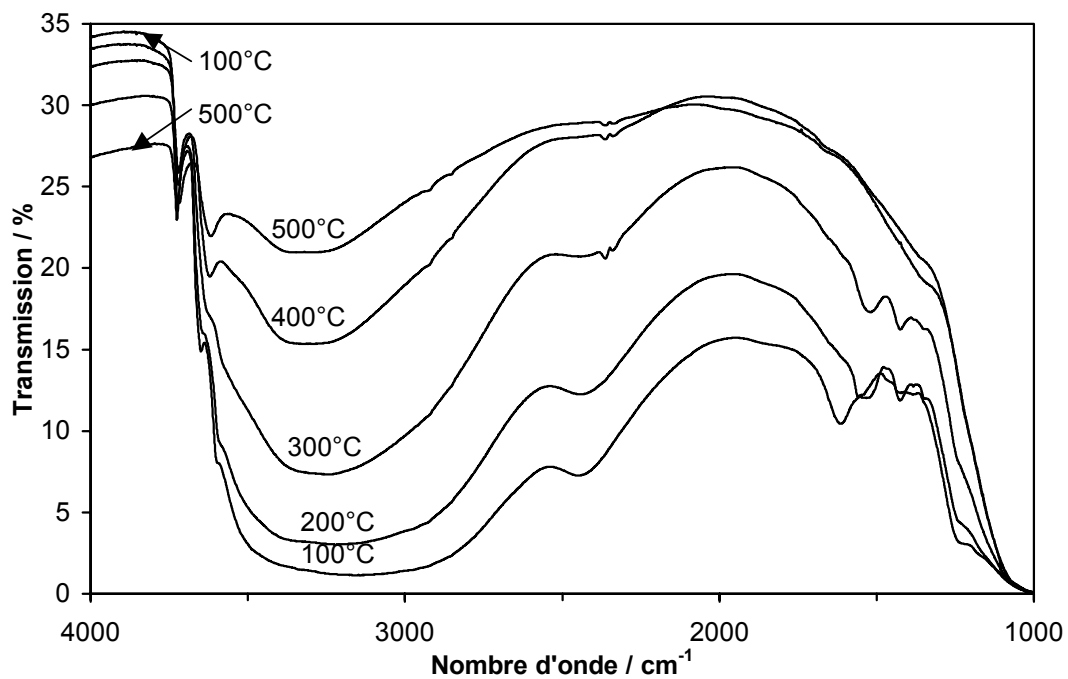


Figure II-19 : Spectres FTIR du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ séché, à différentes étapes de la calcination sous oxygène (spectres enregistrés in situ à la température de calcination).

Dans cette partie, nous allons nous intéresser exclusivement à la nature des groupements hydroxyles (OH) présents à la surface de nos échantillons. Les variations de la ligne de base seront exposées dans le paragraphe II.3.5.2.b - , page 60.

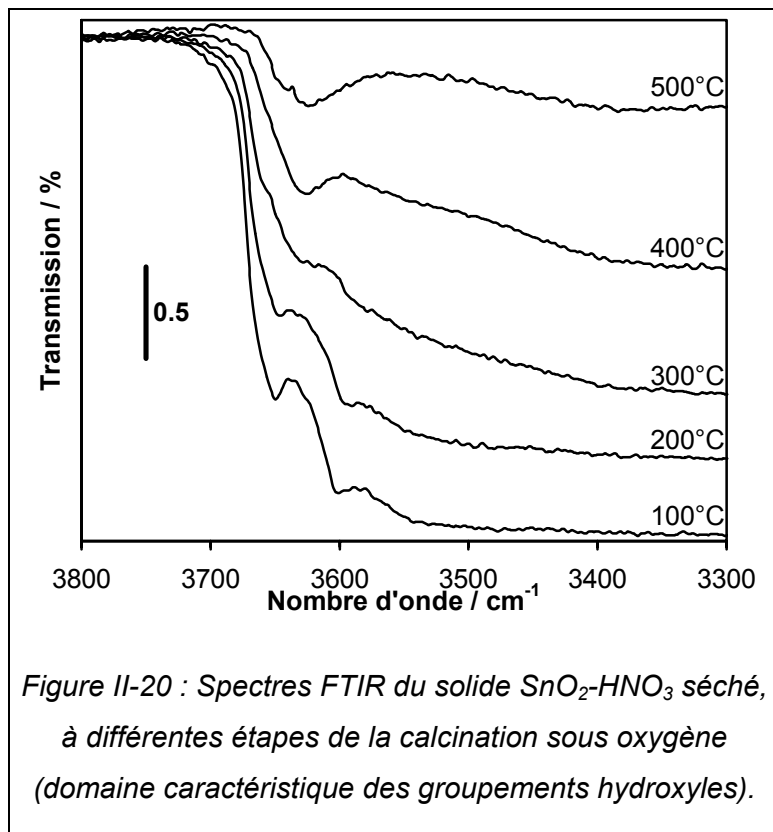


Figure II-20 : Spectres FTIR du solide SnO₂-HNO₃ séché, à différentes étapes de la calcination sous oxygène (domaine caractéristique des groupements hydroxyles).

Le spectre de SnO₂-HNO₃ calciné sous flux de O₂ à 100°C présente une bande d'absorption large et intense entre 3700 et 2000 cm⁻¹, qui peut être attribuée à des vibrations ν_{OH} de groupements OH associés et/ou à de l'eau physisorbée (une bande à 1640 cm⁻¹ caractéristique de molécules d'eau physisorbée est d'ailleurs observée). Deux bandes étroites à 3650 et 3600 cm⁻¹ sont également observées et attribuées à des groupements OH de surface isolés.

D'autre part, on note la présence d'un maximum à 2450 cm⁻¹. En fait, celui-ci n'est probablement pas dû à une bande d'absorption précise. En effet, selon Zecchina et coll. [46], si les fréquences des modes ν_{OH} et $2\delta_{OH}$ des groupements OH associés se situent dans le même domaine de fréquence, il est possible d'obtenir une forte résonance de type Fermi avec apparition d'une fenêtre d'Ewans, c'est-à-dire la présence d'un minimum apparent qui sera observée à une fréquence égale à $2\delta_{OH}$. Dans notre cas, ce minimum est observé à 2540 cm⁻¹ ce qui correspond approximativement à deux fois 1245 cm⁻¹. En conséquence, la bande observée à 1245 cm⁻¹ peut-être attribuée à des groupements OH de surface associés.

Au delà de 100°C, l'eau physisorbée est totalement éliminée, comme le montre la disparition de la bande à 1640 cm⁻¹. De même, l'intensité des bandes dues aux groupements OH associés diminue, indiquant la progressive déshydroxylation de SnO₂. Parallèlement à cette disparition, une nouvelle bande apparaît à environ 1345 cm⁻¹. Celle-ci pourrait être due à un mode d'élongation Sn-O-Sn, comme l'ont déjà suggéré Harrison et Guest [37].

Enfin, à partir de 400°C, une bande à 3630 cm⁻¹ peut être observée. Celle-ci pourrait être attribuée à des groupements OH isolés.

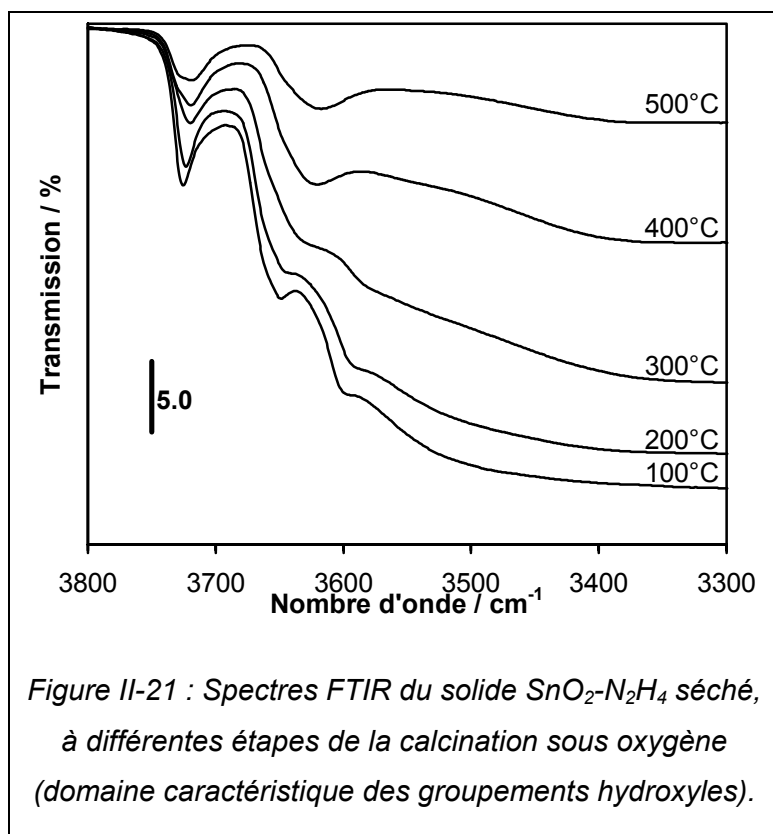
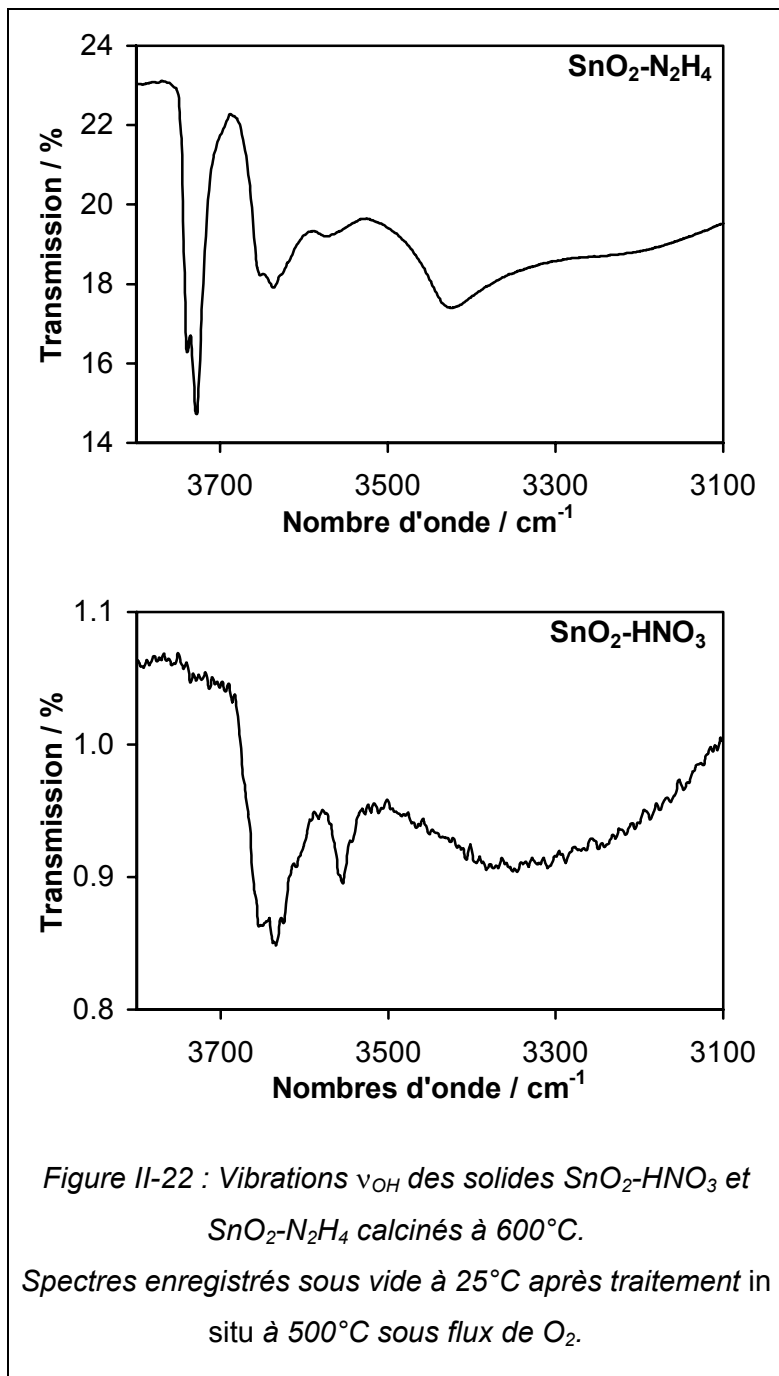


Figure II-21 : Spectres FTIR du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ séché, à différentes étapes de la calcination sous oxygène (domaine caractéristique des groupements hydroxyles).

Le spectre IR du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ chauffé à 100°C présente, en plus des caractéristiques observées pour $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$, une bande étroite à 3740 cm^{-1} , pouvant être attribuée à des vibrations de groupements OH. A partir de 150°C, des bandes apparaissent à 1550-1510, 1430 et 1380 cm^{-1} . Leur intensité est maximale à 250°C et elles disparaissent totalement à 350°C. D'après la littérature [39, 47], elles peuvent être attribuées à différentes espèces carbonates

adsorbées. La présence de ces espèces carbonates est confirmée par l'apparition à 250°C de dioxyde de carbone en phase gaz (bande à 2350 cm^{-1}). Comme pour $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$, la large bande caractéristique de groupements OH associés disparaît progressivement, indiquant également la déshydroxylation de $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$. Finalement, à 500°C, le spectre IR de $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ se caractérise par deux bandes à 3740 et 3630 cm^{-1} dues à des groupements OH isolés, et par une large bande de faible intensité, caractéristique de groupements OH associés.

Les spectres IR des deux solides calcinés *ex situ* à 600°C ont également été enregistrés sous vide à 25°C après un traitement *in situ* sous O_2 à 500°C suivi d'un refroidissement sous O_2 jusqu'à 25°C. La Figure II-22 présente les spectres obtenus dans la région caractéristique des groupements hydroxyles (3800-3100 cm^{-1}).



Seules deux bandes à 3640 et 3555 cm^{-1} sont observées pour le solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$. Elles peuvent être attribuées à des vibrations ν_{OH} d'espèces Sn-OH isolées. La bande caractéristique des groupements OH associés, centrée à 3300 cm^{-1} , n'est presque plus observable pour cet échantillon.

Le spectre IR du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ est plus complexe. Deux bandes larges à 3400 et 3200 cm^{-1} sont encore clairement observables, en dépit du traitement thermique. Harrison et Guest [37] les ont attribuées à des vibrations ν_{OH} d'espèces Sn-OH associées. Une autre explication possible serait que les groupements OH possèdent des liaisons multiples avec des sites Sn adjacents. En effet, d'après la littérature [22, 38, 40, 41, 48, 49], les espèces pontées peuvent donner lieu à des modes d'élongation entre

2900 et 3400 cm^{-1} . La grande stabilité thermique de ces espèces suggère leur emprisonnement à l'intérieur de l'oxyde comme il a déjà été proposé [39]. Le chapitre III concernant l'étude de l'adsorption de CO à basse température nous permettra de le confirmer.

D'autre part, on observe une bande à 3640 cm^{-1} , analogue à celle observée pour le solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ et donc probablement due à des espèces Sn-OH isolées. Cependant, sa structure est complexe, suggérant différentes structures de sites (probablement avec

différents environnements, comme par exemple, la présence ou non de lacunes anioniques à proximité).

Enfin, un doublet à 3737-3726 cm⁻¹, non observé pour SnO₂-HNO₃, est attribué à des vibrations ν_{OH} d'espèces Sn-OH isolées spécifiques à cette préparation.

En conclusion, le solide SnO₂-N₂H₄ se caractérise par la présence d'un plus grand nombre de types d'espèces OH de surface, ces espèces étant fortement liées aux atomes d'étain et partiellement emprisonnées dans l'oxyde.

II.3.3.2.b - Etude des espèces oxygènes par Thermo-Désorption Programmée

Une étude par thermodésorption programmée d'oxygène a été menée sur les solides SnO₂-HNO₃, SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C et, à titre de comparaison, sur un dioxyde d'étain commercial. La désorption des espèces oxygènes a été suivie par spectrométrie de masse en suivant l'évolution de la masse 32 caractéristique de l'oxygène moléculaire (O₂).

Préalablement, les solides sont traités sous flux d'oxygène pur jusqu'à 500°C pendant 1 h, puis refroidis jusqu'à température ambiante, toujours sous flux de O₂. Les thermogrammes sont enregistrés jusque 1000°C, sous vide dynamique, avec une vitesse de montée en température de 20°C min⁻¹. La Figure II-23 présente les thermogrammes obtenus pour les 3 solides.

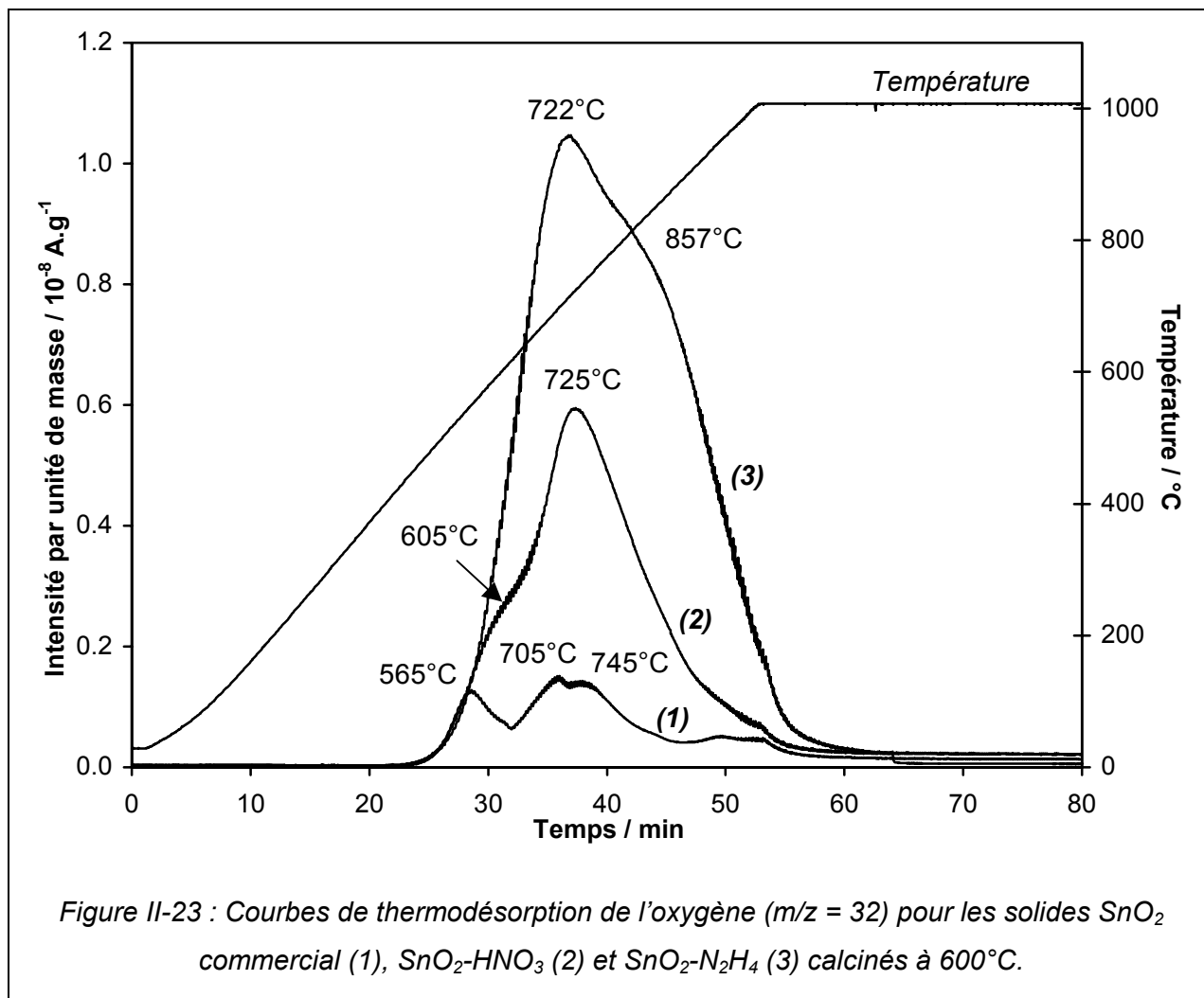
Le dioxyde d'étain commercial présente deux pics de désorption d'oxygène à 565, et 722°C. D'après la littérature [42, 43], le pic à 565°C serait dû à la désorption d'espèces O²⁻ (espèces notées β_2). Le second pic à 705°C est attribué à des oxygènes du réseau (espèces γ) [42, 43].

Le solide SnO₂-HNO₃ présente, quant à lui, un pic à 725°C avec un épaulement à environ 605°C. Ces deux pics peuvent être attribués respectivement, aux oxygènes du réseau (γ) et aux espèces O²⁻ (β).

Enfin, le solide SnO₂-N₂H₄ présente un pic principal à 722°C et un épaulement à 857°C. Le premier pic (722°C) est attribué aux espèces γ (oxygènes du réseau). Le second pic peut également être attribué à des oxygènes du réseau (espèces que nous noterons γ').

Il est à noter que la présence d'espèces γ' dans les solides SnO₂ commercial et SnO₂-HNO₃ n'est pas exclue. En effet, des irrégularités sont observées dans les thermogrammes dans un domaine de température voisin de la température du maximum du pic de cette espèce (860°C). Néanmoins, pour ces solides, cette espèce se trouve en très faible quantité.

De même, la présence d'espèces β_2 dans le solide SnO₂-N₂H₄ peut être envisagée. Le pic de thermodésorption correspondant serait en fait masqué par la présence du pic à 722°C dont l'intensité est très élevée.



En conséquence, 3 types d'espèces oxygènes labiles sont présents dans nos échantillons. La présence des 2 espèces oxygènes du réseau (γ et γ') peut s'expliquer par une mobilité plus ou moins importante de ces espèces dans le dioxyde d'étain suivant les échantillons et suivant l'environnement dans lequel elles se trouvent.

II.3.3.3 - Analyse quantitative

Afin de quantifier les différentes espèces désorbées durant le traitement sous vide jusque 500°C, nous avons effectué une DTP sous vide dynamique avec une vitesse de montée en température de 20°C.min⁻¹ et un palier de 1 h à 500°C. Les solides ont été préalablement traités sous oxygène à 500°C pendant 1 h.

L'analyse par spectrométrie de masse a permis de constater que seuls l'oxygène moléculaire et l'eau apparaissaient pendant la désorption. Néanmoins, compte tenu de la difficulté du dosage de l'eau, seul l'oxygène a pu être quantifié par cette méthode. En conséquence, afin de pouvoir quantifier l'eau désorbée par déshydroxylation, une étude similaire par ATG a été réalisée et a permis d'obtenir la quantité globale d'espèces désorbées.

Le Tableau II-5 ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

| | AS _{BET} m ² .g ⁻¹ | Perte de masse en % | n(O ₂) μmol.g ⁻¹ | n(O ₂) μmol.m ⁻² | n(H ₂ O) μmol.g ⁻¹ | n(H ₂ O) μmol.m ⁻² |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| SnO ₂ commercial | 6,8 | 0,24 | 2,9 | 0,43 | 128,5 | 18,9 |
| SnO ₂ -HNO ₃ | 24 | 0,49 | 3,6 | 0,15 | 266,4 | 11,1 |
| SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 101 | 0,87 | 4,0 | 0,04 | 474,7 | 4,7 |

Tableau II-5 : Quantités d'oxygène et d'eau désorbés pour les solides SnO₂ commercial, SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C.

On remarque que, plus la surface spécifique est élevée, plus la quantité d'espèces désorbées (oxygènes O²⁻ (β₂) et hydroxyles) par unité de surface est faible. On peut donc s'attendre à ce que la quantité de lacunes d'oxygène par unité de surface créées en surface par un traitement sous vide à 500°C, soit plus faible pour SnO₂-N₂H₄ que pour SnO₂-HNO₃. Les espèces de surface du solide SnO₂-N₂H₄ sont donc plus stables (ou moins labiles) que celles du solide SnO₂-HNO₃. En outre, les quantités d'espèces oxygènes et hydroxyles de surface désorbées par unité de masse augmentent avec la surface spécifique. En conséquence, pour une masse de solide donnée, la quantité de lacunes d'oxygène de surface sera globalement plus élevée pour SnO₂-N₂H₄ que pour SnO₂-HNO₃.

II.3.4 - Les défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain

II.3.4.1 - Introduction bibliographique

Plusieurs auteurs ont montré que les défauts prédominants dans SnO₂ sont les lacunes d'oxygène et que c'est par la présence de ces défauts que l'on explique sa conductivité électrique [1, 8-10]. Le dioxyde d'étain étant un semi-conducteur de type n, la conductivité électrique est due à la présence d'électrons libres. La conductance σ de ce matériau peut alors s'exprimer de la façon suivante [50] :

$$\sigma = [e'] q_e \mu_e$$

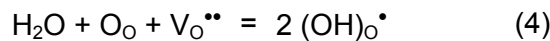
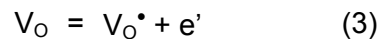
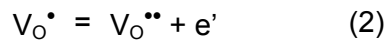
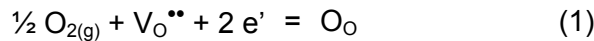
où, q_e = charge électronique

[e'] = concentration en électrons libres

μ_e = mobilité des électrons

De plus, certains auteurs [51-53] considèrent également les groupements hydroxyles en tant que défauts. Ils ont en effet montré que leur présence pouvait influencer sur les variations de conductance électrique de SnO₂.

La détermination des types de défauts peut être réalisée en suivant l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductance. En effet, en termes d'équilibre des défauts, l'interaction entre SnO₂ et la phase gaz peut être formalisée selon la notation de Kröger-Vink [54, 55] par les équations suivantes :



où, V_O , V_O^{\bullet} , $V_O^{\bullet\bullet}$ sont les lacunes d'oxygène respectivement neutres, simplement et doublement ionisées,
 O_O est un ion O^{2-} en position normale,
 $(OH)_O^{\bullet}$ est une espèce hydroxyle localisée sur un site oxygène,
 e' sont les électrons.

L'électroneutralité des espèces chargées peut alors s'écrire :

$$[e'] = 2 [V_O^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet}] + [(OH)_O^{\bullet}]$$

Les constantes d'équilibre quasi-chimique pour chacune des réactions sont :

$$K_1 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2} ; K_2 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [e']}{[V_O^{\bullet}]} ; K_3 = \frac{[V_O^{\bullet}] [e']}{[V_O]} \text{ et } K_4 = \frac{[(OH)_O^{\bullet}]^2}{P_{H_2O} [V_O^{\bullet\bullet}]}$$

En utilisant l'approximation de Brouwer, c'est-à-dire en considérant un défaut comme prédominant, on obtient :

$$\text{Cas i) } [e'] = 2 [V_O^{\bullet\bullet}] = 2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$\text{Cas ii) } [e'] = [V_O^{\bullet}] = (K_1 K_2)^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$\text{Cas iii) } [e'] = [(OH)_O^{\bullet}] = K_1^{-1} K_3^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$$

Comme $\sigma = f([e'])$, on en déduit une variation linéaire de Log (σ) en fonction de Log (P_{O₂}), qui s'écrit, suivant les cas :

- i) V_O^{••} prédominant : $\text{Log } \sigma \propto -1/6 \text{ Log } (P_{O_2})$
- ii) V_O[•] prédominant : $\text{Log } \sigma \propto -1/4 \text{ Log } (P_{O_2})$
- iii) (OH)_O[•] prédominant : $\text{Log } \sigma \propto -1/8 \text{ Log } (P_{O_2})$

Le tracé de l'isotherme $\text{Log } (\sigma) = f(\text{Log } (P_{O_2}))$ fournit une droite dont la pente nous renseigne sur le type de défaut prédominant présent dans le dioxyde d'étain.

II.3.4.2 - Variation de la conductance avec la pression d'oxygène

Cette étude a été menée à 550°C sur le dioxyde d'étain commercial et les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C. Les solides ont été préalablement traités sous flux d'oxygène pur à 550°C pendant 1 h. La pression d'oxygène a ensuite été progressivement diminuée de 400 à 1 Torr.

La pente de la droite $\text{Log } (\sigma) = f(\text{Log } (P_{O_2}))$ du dioxyde d'étain commercial est de -1/5,6, ce qui correspond au cas de Brouwer i), où les lacunes doublement ionisées (V_O^{••}) sont majoritaires. Ceci avait déjà été observé dans des conditions similaires par différents auteurs [8, 52].

En revanche, les valeurs des pentes pour les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ sont respectivement de -1/4 et -1/4,2. On est alors en présence du cas de Brouwer ii), où les lacunes simplement ionisées (V_O[•]) sont majoritaires.

Dutraive et coll. [52] avaient déjà obtenu les deux valeurs de pente -1/4 et -1/6 pour une même température de mesure. Deux traitements préalables de leurs échantillons avaient été réalisés, permettant d'obtenir une surface hydroxylée ou non. Les solides dont la surface restait hydroxylée étaient caractérisés par une pente de -1/4 (lacunes V_O[•]). Selon ces auteurs, la concentration en espèces hydroxyles restant élevée, les lacunes doublement ionisées sont consommées, d'après l'équilibre (4) ; les lacunes simplement ionisées deviennent alors prédominantes. Ceci est en accord avec nos résultats et l'état d'hydroxylation de la surface de nos solides. En effet, l'étude FTIR des groupements hydroxyles de surface des solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C (§ II.3.3.2.a - , page 45) a pu montrer que les espèces hydroxyles de ces solides restaient stables même après un traitement sous O₂ à 500°C. De plus, une étude DRIFT, menée par Leblanc et coll. [56] sur le même SnO₂ commercial que celui utilisé ici, a montré la disparition quasi-totale des bandes de vibration des espèces OH entre 500 et 600°C, au cours d'un traitement sous air sec.

II.3.5 - Etude spectroscopique du dioxyde d'étain

II.3.5.1 - Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

II.3.5.1.a - Introduction

A partir des spectres UV, il est possible de déterminer la valeur de la largeur apparente de la bande interdite (E_g, « Gap » en anglais).

La largeur de la bande interdite a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [57], en utilisant la fonction de rémission de Schuster-Kubelka-Munk, F(R). La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$ puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à absorption nulle.

II.3.5.1.b - Conditions expérimentales

Les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ séchés ont subi les traitements suivants :

- (1) Traitement sous flux d'oxygène pur de 25 à 600°C,
- (2) Traitement sous vide dynamique de 25 à 600°C après (1),
- (3) Traitement sous flux d'oxygène pur de 25 à 600°C après (2).

Les spectres sont enregistrés à température ambiante après un palier de 30 min à 100, 200, 300, 400, 500 et 600°C pour les trois traitements.

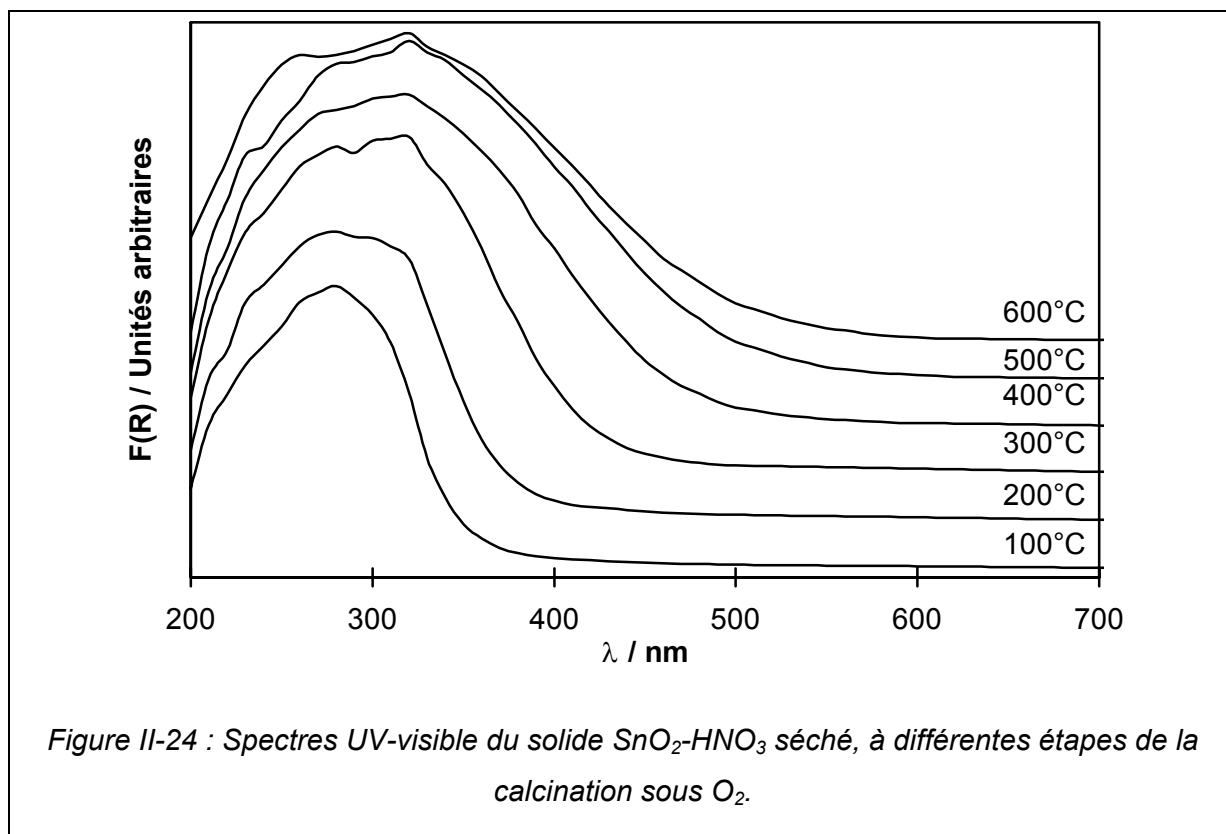
II.3.5.1.c - Solide SnO₂-HNO₃

La Figure II-24 présente l'évolution des spectres UV-visible pour le solide SnO₂-HNO₃ séché en fonction de la température de traitement sous flux de O₂.

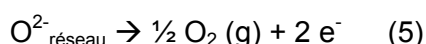
L'ensemble des spectres se caractérise par un seuil d'absorption large caractéristique d'une transition directe de la bande de valence vers la bande de conduction.

Après traitement à 100°C sous O₂, trois bandes d'absorption peuvent être distinguées à 210, 230 et 280 nm. Les bandes d'absorption à 210-230 nm correspondraient à des espèces Sn(IV) [58]. La bande à 280 nm serait due, soit à des transitions d'intervalence Sn⁴⁺/Sn²⁺ [59], soit à des transitions s → p caractéristiques d'ions Sn²⁺ [58, 60].

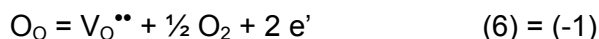
Après un traitement à plus haute température (200-300°C), le seuil d'absorption UV devient plus complexe. De nouvelles bandes apparaissent dans la région 250-320 nm. Celles-ci peuvent également être attribuées à des transitions d'intervalence Sn⁴⁺/Sn²⁺ ou à des transitions s → p caractéristiques d'ions Sn²⁺. Simultanément, le seuil d'absorption est déplacé vers les valeurs plus élevées de longueur d'onde.



Après traitement à 400, 500 et 600°C, les spectres UV présentent une nette absorption dans le domaine du visible proche de la transition « bande de valence-bande de conduction ». Ce pied de bande peut être attribué à des niveaux donneurs d'électrons à l'intérieur de la bande interdite. Simultanément, le solide passe du blanc au jaune de façon irréversible après traitement sous O₂ à 600°C. Ceci est probablement lié à la perte d'atomes d'oxygène de la structure de SnO₂. On modifie alors la stœchiométrie de SnO₂ noté SnO_{2-x}. La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Les électrons libérés peuvent être piégés par les lacunes d'oxygène et, selon la notation de Kröger-Vink, les équilibres suivants (déjà écrits sous une autre forme dans le § II.3.4.1 - , page 52) peuvent être envisagés :



D'après des études menées sur des monocristaux de SnO₂, les lacunes d'oxygène sont majoritairement mono-ionisées à température ambiante et doublement ionisées à plus haute température [50, 61]. Ces lacunes d'oxygène sont associées avec des niveaux donneurs proches de la bande de conduction, la plus profonde étant associée à des lacunes

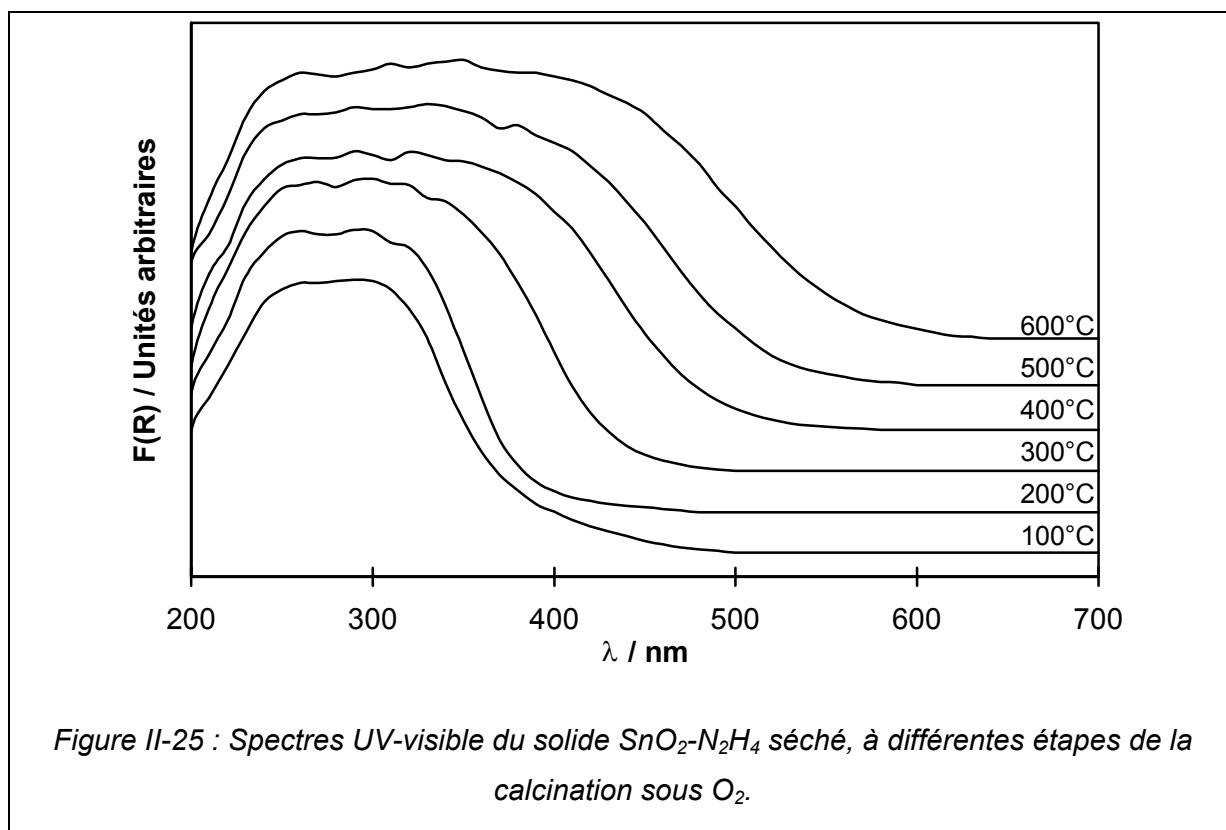
doublement ionisées [50, 61]. Par analogie avec les résultats sur les monocristaux, le pied de bande observé entre 350 et 550 nm dans les spectres UV enregistrés à température ambiante de nos solides, est principalement lié à des lacunes d'oxygène mono-ionisées, en accord avec la réaction (6).

Il est important de souligner que la spectroscopie UV caractérise l'ensemble du matériau, c'est-à-dire à la fois la surface et le volume. Cependant, on peut supposer que les données UV nous renseignent plutôt sur les espèces présentes dans le volume, puisque ces espèces sont plus nombreuses que celles de surface, même dans les échantillons sous forme de poudre avec une surface spécifique élevée. Le développement du pied de bande avec l'augmentation de la température de traitement serait ainsi dû à l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène présentes dans le volume des cristallites de SnO_2 , ce qui ne peut pas être le cas à la surface des cristallites.

En ce qui concerne les traitements (2) (sous vide jusque 600°C après (1)) et (3) (sous O_2 jusque 600°C après (2)), les seules différences observées entre les spectres UV concernent l'évolution du pied de bande, et donc, l'évolution du nombre de lacunes d'oxygène mono-ionisées.

II.3.5.1.d - Solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$

La Figure II-25 présente l'évolution des spectres UV-visible pour le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ séché en fonction de la température de traitement sous flux de O_2 .



Les spectres obtenus pour ce solide sont assez similaires à ceux obtenus pour le solide précédent. La même conclusion peut être tirée, à savoir la formation de SnO_{2-x} après calcination sous O₂ à 600°C.

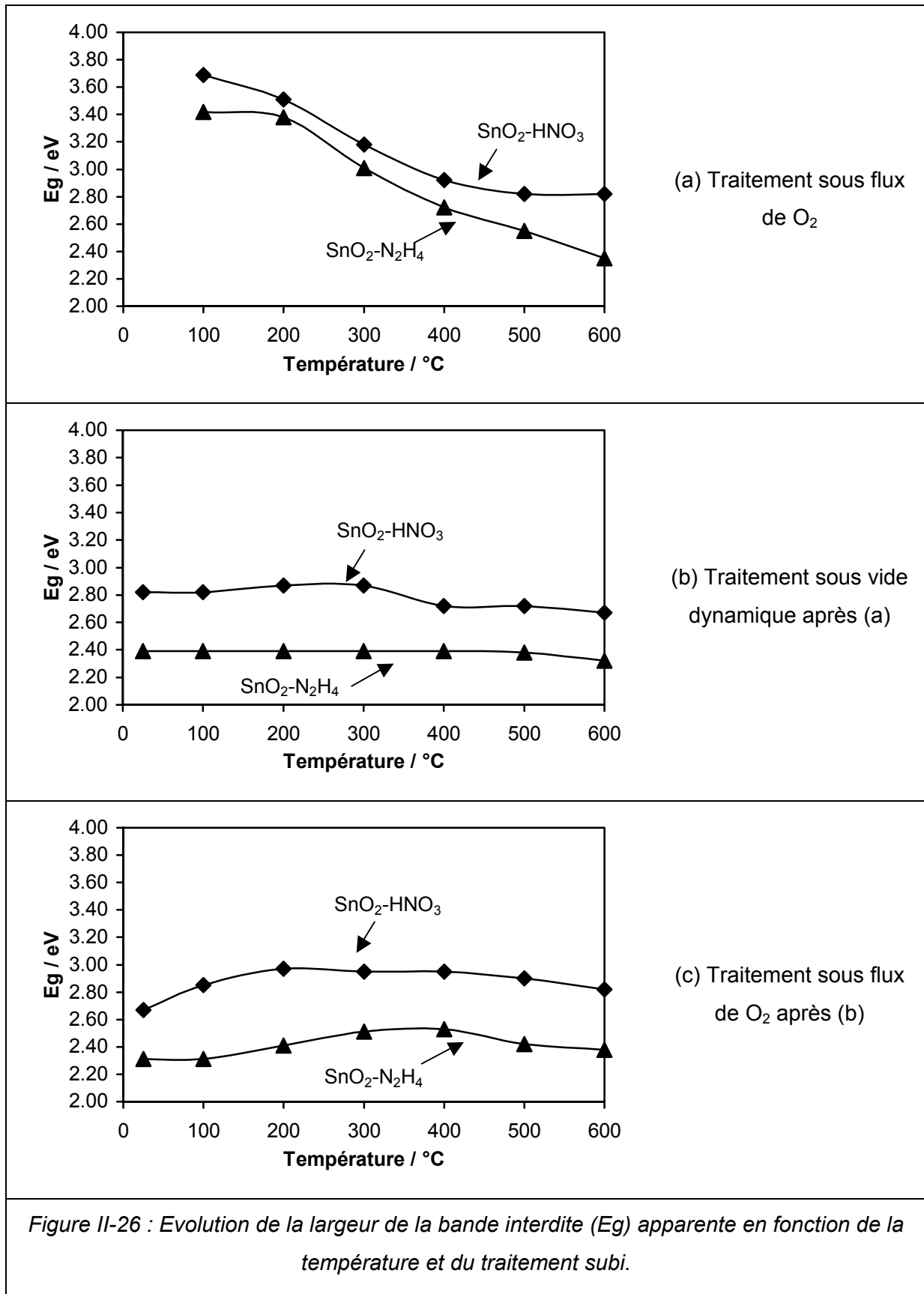
II.3.5.1.e - Evolution de la largeur apparente de la bande interdite en fonction de la température et du traitement

La Figure II-26 donne l'évolution de la largeur apparente de la bande interdite en fonction de la température et du traitement subi.

Les valeurs de E_g pour les solides séchés sont de 3,69 eV pour SnO₂-HNO₃ et de 3,56 eV pour SnO₂-N₂H₄. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées pour un dioxyde d'étain stœchiométrique (entre 3,5 et 4,1 eV selon les auteurs [1-7]), que ce soit dans les monocristaux, les films minces ou les échantillons sous forme de poudre.

Quel que soit le solide, le traitement (1) sous O₂ provoque une diminution importante du E_g apparent (cf. Figure II-26-(a)). Ceci est compatible avec l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygènes. La formation de SnO après traitement sous O₂ peut être exclue puisque les valeurs de E_g apparent pour les deux solides sont beaucoup plus élevées (2,82 eV pour SnO₂-HNO₃ et 2,35 eV pour SnO₂-N₂H₄) que la valeur de 0,7 eV obtenue pour SnO par Amalric-Popescu et coll. [15].

La diminution de la valeur de E_g apparent après traitement sous O₂ à 600°C est plus élevée pour SnO₂-N₂H₄ (1,21 eV) que pour SnO₂-HNO₃ (0,87 eV). Cependant, il ne peut être totalement exclu que l'augmentation de la taille des particules au cours du traitement, contribue, au moins partiellement, à la diminution de la valeur de E_g apparent. Dans ces conditions, on devrait s'attendre à ce que la diminution de la valeur de E_g apparent pour SnO₂-HNO₃ soit plus importante puisqu'une plus grande augmentation de la taille est observée par rapport à SnO₂-N₂H₄ (cf. § II.3.2.3 - , Figure II-17, page 42). L'inverse est observé, ce qui suggère que la formation de lacunes d'oxygène est le phénomène prépondérant. En conséquence, on peut conclure que le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C contient une plus grande quantité de lacunes d'oxygène de volume que le solide SnO₂-HNO₃ calciné à 600°C.



Au cours du traitement thermique sous vide, la largeur apparente de la bande interdite du solide SnO₂-HNO₃ déjà traité sous O₂ jusque 600°C passe de 2,82 eV à 25°C à 2,67 eV à 600°C, la diminution de E_g ayant lieu principalement entre 300 et 400°C. Cette légère variation pourrait être due à la création de lacunes d'oxygène supplémentaires.

En revanche, la largeur apparente de la bande interdite du solide SnO₂-N₂H₄ traité sous vide ne subit quasiment aucune variation. On passe de 2,39 eV à 25°C, à 2,32 eV à 600°C, la diminution ayant lieu à partir de 400°C. Le traitement sous vide n'aurait donc que peu d'influence sur la formation de lacunes supplémentaires dans le solide SnO₂-N₂H₄.

En traitant à nouveau le solide SnO₂-HNO₃ sous O₂, la largeur apparente E_g varie de 2,67 eV à 25°C, à 2,82 eV à 600°C, en passant par un maximum vers 200°C (2,97 eV).

De même, la largeur E_g pour le solide SnO₂-N₂H₄ passe également par un maximum à 400°C (2,53 eV) et varie de 2,31 à 2,38 eV entre 25 et 600°C.

Pour les deux solides, les valeurs de E_g à 600°C obtenues après ce traitement sous O₂ sont identiques à celles obtenues à 600°C lors du premier traitement sous O₂. En conséquence, les lacunes créées lors du traitement sous vide sont entièrement comblées par un nouveau traitement sous O₂. Le phénomène est donc totalement réversible.

II.3.5.2 - Spectroscopie IRTF en transmission

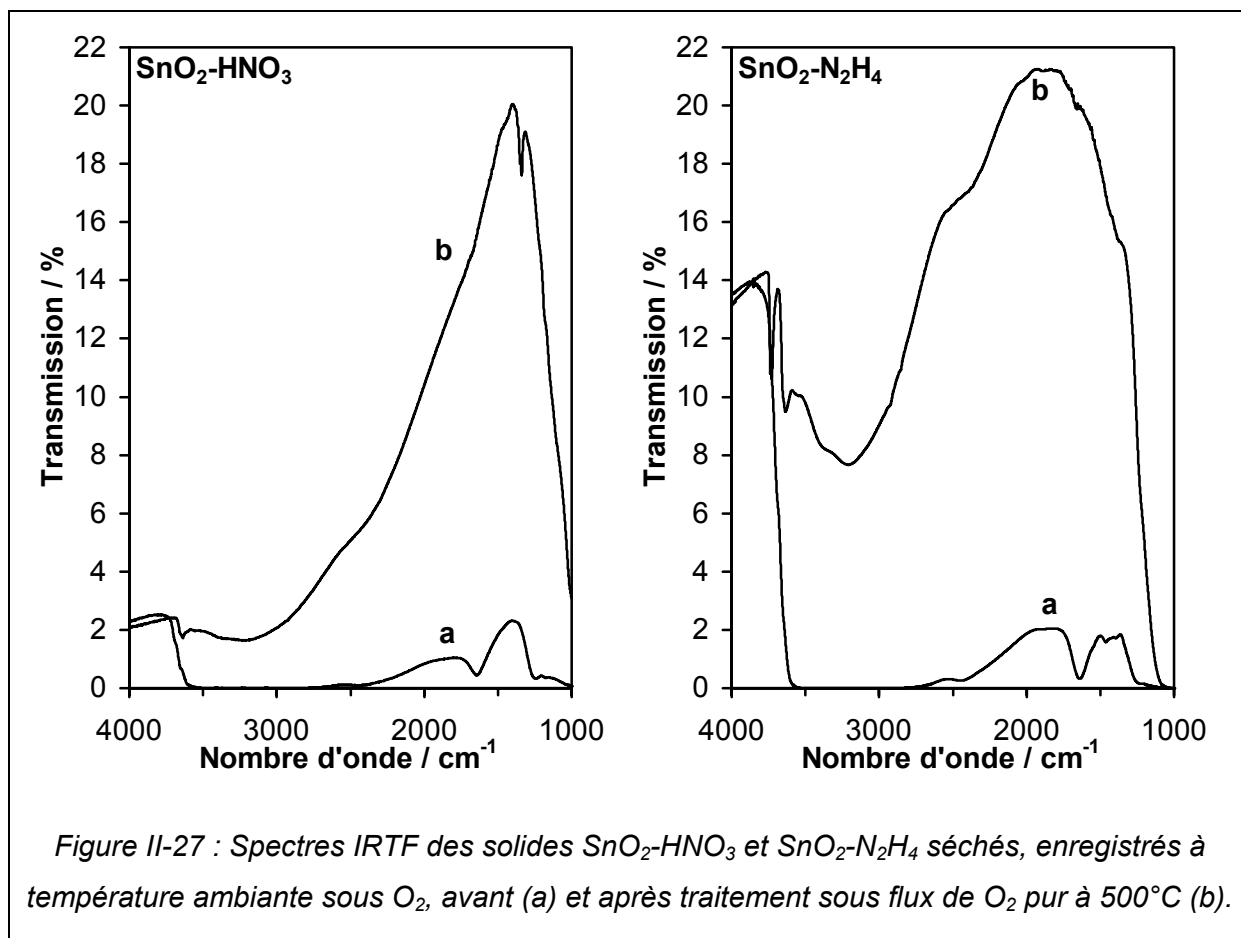
II.3.5.2.a - Introduction

A l'inverse de la spectroscopie UV, la spectroscopie IR en transmission est une technique de caractérisation de la surface des matériaux et non du volume. Outre l'analyse des bandes spécifiquement dues aux vibrations des différentes espèces présentes en surface (OH, Sn-O,...), des informations supplémentaires peuvent être obtenues des variations de la ligne de base, notamment en faisant varier les conditions de traitement du solide ou l'atmosphère dans laquelle il est placé. Il est donc intéressant de vérifier si la surface de nos dioxydes d'étain présente les mêmes défauts que ceux du volume.

II.3.5.2.b - Analyse des variations de la ligne de base

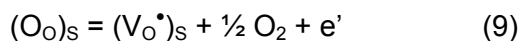
La Figure II-27 présente les spectres IR enregistrés à température ambiante des solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ séchés, avant et après calcination *in situ* sous O₂ à 500°C.

Avant calcination, une forte absorption, provenant de la présence de groupements hydroxyles de surface ou de molécules d'eau adsorbées, apparaît en dessous de 3800 cm⁻¹, ce qui ne permet pas d'évaluer la ligne de base dans cette région. Une comparaison des lignes de base avant et après calcination peut être réalisée si l'on se restreint au domaine 4000-3800 cm⁻¹.



La caractéristique principale est que, pour les deux solides, aucune variation significative de la transmission n'est observée à 4000 cm^{-1} entre les échantillons non traités et calcinés à 500°C . Les lacunes d'oxygène mono-ionisées sont principalement formées durant la calcination sous O_2 , comme l'ont montré les résultats de spectroscopie UV. Le nombre de défauts à la surface ou proche de la surface, devrait être le même que le nombre de défauts présents dans le volume, si l'équilibre est atteint, et si l'on suppose négligeables les effets de surface qui modifient toujours l'environnement des oxygènes de surface et leur état énergétique. En d'autres termes, pour des raisons cinétiques, la densité de sites déficients en oxygène dans les zones proches de la surface est vraisemblablement beaucoup plus élevée que dans le volume, au moins dans les premiers instants de leur formation. Les lacunes d'oxygène devraient ensuite progressivement diffuser vers l'intérieur, jusqu'à atteinte d'un équilibre, donnant alors une distribution quasi-homogène de défauts d'oxygène dans tout le solide. On s'attend, alors, à une forte diminution de transmission induite par les électrons libérés. Pourtant, aucun changement n'est observé. Ceci laisse supposer l'absence de lacunes d'oxygène à la surface du dioxyde d'étain calciné, alors

qu'elles se formeraient dans les couches proches de la surface et dans le volume. Ceci peut s'expliquer en considérant l'équilibre suivant à la surface en présence d'oxygène :



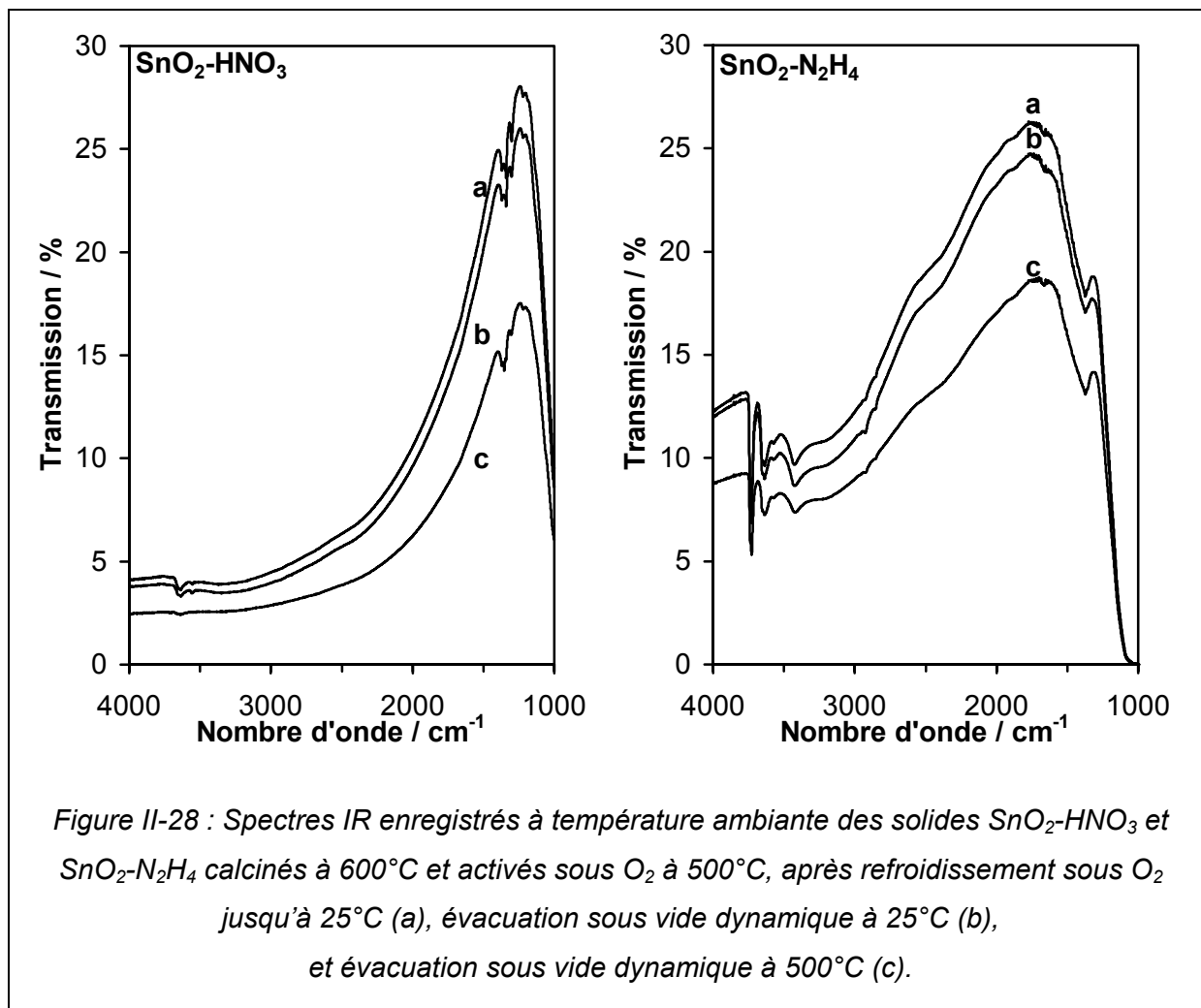
où $(O_o)_s$ représente des atomes d'oxygène de surface et $(V_o^\bullet)_s$ des lacunes d'oxygène de surface.

L'augmentation de la température doit déplacer l'équilibre vers la droite, permettant la diffusion des lacunes de la surface vers l'intérieur du volume et menant à un dioxyde d'étain sous-stœchiométrique. En refroidissant rapidement sous O₂ jusqu'à l'ambiante, l'équilibre devrait être déplacé vers la gauche, permettant ainsi de combler les lacunes de surface par des atomes d'oxygène. Pour des raisons thermodynamiques, la diffusion de ces atomes d'oxygène vers l'intérieur du solide ne peut se faire. L'adsorption associative d'oxygène piégeant des électrons libres à la surface du solide (espèces O₂⁻) est proposé dans la littérature [9], mais, nous considérons ce phénomène, s'il existe, comme étant négligeable.

La stabilité des oxygènes de surface (espèces O²⁻ de surface) a ensuite été étudiée en observant les variations de la ligne de base (variations de transmission) suivant le traitement subi. Les spectres IR enregistrés à température ambiante des deux solides calcinés à 600°C et réactivés sous O₂ à 500°C ont été comparés après refroidissement sous O₂ jusqu'à 25°C, évacuation à 25°C et évacuation sous vide à 500°C (Figure II-28).

Quel que soit l'échantillon, l'évacuation à 25°C n'a presque aucun effet sur la transmission, et ce, dans l'ensemble du domaine 4000-1000 cm⁻¹. A partir des données UV, la libération d'oxygène de nos dioxydes d'étain stœchiométriques apparaît à des températures comprises entre 300 et 400°C. Par conséquent, les espèces O²⁻ de surface sont susceptibles d'être stables jusque 300°C sous vide. Ceci a d'ailleurs été montré par thermodésorption d'oxygène sous vide, puisque les premières espèces oxygènes ne désorbent qu'à partir de 400-450°C (cf. § II.3.3.2.b - , page 50). De plus, après le traitement à 25°C sous vide, la ligne de base ne subit aucune variation, ce qui est en parfait accord avec la stabilité des espèces oxygènes jusque 300°C sous vide. A l'inverse, le traitement des solides sous vide à 500°C diminue significativement la transmission. Ceci peut être lié à la forte désorption des espèces oxygènes de surface avec formation de lacunes d'oxygène mono-ionisées et libération d'électrons libres dans la bande de conduction. La concentration en lacunes d'oxygène de surface devrait être plus élevée que lors du traitement sous O₂ (équilibre (9) déplacé vers la droite), ce qui favoriserait alors l'extraction supplémentaire d'oxygène. Par conséquent, une faible diminution des valeurs de E_g apparent devrait être observée, ce qui est le cas (2,67 eV pour SnO₂-HNO₃ et 2,32 eV pour SnO₂-N₂H₄). Il est à noter qu'un nouveau traitement sous O₂ jusque 500°C restaure complètement la transmission, confirmant la réincorporation d'atomes d'oxygènes dans les lacunes de

surface. De plus, les valeurs de E_g apparent après ce traitement sont identiques à celle obtenues après la calcination sous O_2 à 600°C . Ceci indique que les lacunes d'oxygène du volume sont également partiellement comblées, atteignant les valeurs d'équilibre obtenues après calcination.



On peut conclure que la formation de dioxyde d'étain non stœchiométrique n'est pas accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène de surface quand le solide est maintenu sous O_2 pendant l'étape de refroidissement. Des traitements spécifiques, comme l'évacuation sous vide dynamique à des températures supérieures à $300\text{-}400^\circ\text{C}$, sont nécessaires pour arracher des atomes d'oxygène de surface, menant ainsi à la formation de lacunes d'oxygène de surface.

On peut noter également que la variation de transmission donnée en unités d'absorbance, avant et après traitement sous vide à 500°C des deux solides calcinés, correspond à une translation de 0,18 unités d'absorbance quel que soit le solide. En supposant que la variation de transmission rende compte du nombre de lacunes d'oxygène

formées à la surface du solide, il peut être conclu que ce nombre est approximativement le même pour les deux solides, en dépit d'une surface spécifique très différente. Ceci implique que la concentration en lacunes d'oxygène, formées sous vide à la surface de SnO₂-N₂H₄ calciné et exprimée par unité de surface spécifique, est beaucoup plus faible que pour SnO₂-HNO₃, comme il a été montré par l'étude de thermodésorption à 500°C sous vide (cf. Tableau II-5, page 52).

II.4 - Conclusion

Deux dioxydes d'étain de surface spécifique élevée après calcination sous flux de O₂ à 600°C ont été synthétisés : SnO₂-HNO₃ (24 m².g⁻¹) obtenu par attaque d'étain métallique par l'acide nitrique et SnO₂-N₂H₄ (101 m².g⁻¹) préparé à partir de solutions aqueuses de SnCl₄ et d'hydrazine. Nous avons pu constater que le solide SnO₂-N₂H₄ est plus résistant au frittage que SnO₂-HNO₃.

Calcinés à 600°C, ils sont tous deux formés d'une agglomération de particules sphériques nanométriques composées de plusieurs cristallites agrégés, mais les éléments de texture de SnO₂-N₂H₄ sont de plus petite taille que ceux de SnO₂-HNO₃.

Le solide SnO₂-N₂H₄ se caractérise également par un plus grand nombre de types d'espèces hydroxyles de surface que SnO₂-HNO₃. Ces espèces sont, par ailleurs, stables, même après calcination à 600°C sous oxygène, et probablement partiellement emprisonnées dans l'oxyde.

En plus du frittage et de la déshydroxylation, le traitement thermique sous O₂ entraîne la formation de lacunes d'oxygène pour les deux solides, menant à des dioxydes d'étain sous stœchiométriques. Des lacunes d'oxygène simplement ionisées ont été trouvées comme étant les défauts prédominants de nos solides, du fait de la présence de groupements hydroxyles.

Nous avons pu mettre en évidence qu'un refroidissement jusqu'à température ambiante conduit à une surface exempte de lacunes d'oxygène. Un traitement spécifique comme l'évacuation sous vide dynamique à des températures supérieures à 300-400°C, est nécessaire pour arracher des atomes d'oxygène de surface, menant ainsi à la formation de lacunes d'oxygène de surface.

Dans la suite de ce travail, le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C sera largement étudié, notamment en raison de sa surface spécifique élevée. En outre, il semble intéressant de connaître le comportement et les propriétés de surface de ce solide lorsque des lacunes existent ou non en surface. C'est pourquoi, une grande partie des études fondamentales ont été réalisées sur le solide activé ou non sous vide jusqu'à 500°C.

Bibliographie

- [1] Kohnke E.E., Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 1557-1562.
- [2] Heiland G., Homogeneous semiconducting gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 2 (1982) 343-361.
- [3] Cox D.F., Fryberger T.B., and Semancik S., Surface reconstructions of oxygen deficient tin dioxide(110), *Surf. Sci.*, 224 (1989) 121-142.
- [4] Demichelis F., Minetti-Mezzetti E., Tagliaferro A., and Tresso E., Determination of optical properties of tin dioxide films, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D*, 4D (1984) 68-78.
- [5] Shanthi E., Dutta V., Banerjee A., and Chopra K.L., Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 6243-6251.
- [6] Casey V. and Stephenson M.I., A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23 (1990) 1212-1215.
- [7] Reimann K. and Steube M., Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂, *Solid State Commun.*, 105 (1998) 649-652.
- [8] Maier J. and Goepel W., Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin(IV) oxide, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 293-302.
- [9] Goepel W., Schierbaum K., Wiemhoefer H.D., and Maier J., Defect chemistry of tin(IV)-oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32-33 (1989) 440-443.
- [10] Nagasawa M., Shionoya S., and Makishima S., Vapor reaction growth of SnO₂ single crystals and their properties, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4 (1965) 195-202.
- [11] Greenwood N.N. and Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997.
- [12] Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, <http://www.sfc.fr/donnees/metaux/sn/texsn.htm>, [consulté le 02 avril 2002].
- [13] Fuller M.J. and Warwick M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Catal.*, 29 (1973) 441-450.
- [14] Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., and Kagawa S., Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst, *Chem. Lett.*, (1993) 773-776.
- [15] Amalric-Popescu D. and Bozon-Verduraz F., SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.
- [16] Tagushi N., Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [17] Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., and Fabry P., Materials for chemical sensors, *Actualite Chimique*, (Mars 2002) 157-172.
- [18] Morimitsu M., Ozaki Y., Suzuki S., and Matsunaga M., Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 67 (2000) 184-188.

- [19] Chiorino A., Ghiotti G., Prinetto F., Carotta M.C., Martinelli G., and Merli M., Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples, *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) 474-482.
- [20] Tournier G., Pijolat C., Lalauze R., and Patissier B., Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium, *Sensors and Actuators B*, 26 (1995) 24-28.
- [21] Cirera A., Cabot A., Cornet A., and Morante J.R., CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter, *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 151-160.
- [22] Ghiotti G., Chiorino A., Pan W., and Marchese L., A comparative study of tin dioxide and chromium oxide/tin dioxide powders: their microstructures and their different response to carbon monoxide, nitrogen monoxide, hydrogen and methane atmospheres, *Sens. Actuators, B*, B7 (1992) 691-699.
- [23] *Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VIII. Germanium, Etain, Plomb. Pt. 3. Publié sous la direction de Paul Pascal*, 816 pp., 1963.
- [24] Kobayashi Y., Okamoto M., and Tomita A., Preparation of tin oxide monolith by the sol-gel method from inorganic salt, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 6125-6127.
- [25] Popescu-Amalric D., *Oxydes d'étain et catalyseurs Pd/SnO₂: Préparation, Caractérisation et Activité catalytique en DeNO_x*, Thèse, Université Paris VI, 1999.
- [26] Zhang G. and Liu M., Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 3213-3219.
- [27] Donaldson J.D. and Fuller M.J., Ion exchange properties of tin(IV) materials. I. Hydrous tin(IV) oxide and its cation exchange properties, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 1083-1092.
- [28] Benamira A., Deloume J.-P., and Durand B., Molten salt synthesis and characterization of non-doped hafnia, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2659-2662.
- [29] Jebrouni M., Durand B., and Roubin M., Preparation of pure zirconia by reaction in molten nitrates, and characterization, *Ann. Chim. (Paris)*, 16 (1991) 569-579.
- [30] Al Raihani H., Durand B., Chassagneux F., Kerridge D.H., and Inman D., Zirconia formation by reaction of zirconium sulfate in molten alkali-metal nitrates or nitrites, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1331-1336.
- [31] Du Y. and Inman D., Reactions of Zr(SO₄)₂ in molten nitrite and nitrate systems, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1927-1930.
- [32] Du Y. and Inman D., Preparation of zirconia powders from molten nitrites and nitrates, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 5505-5511.
- [33] Jebrouni M., Durand B., and Roubin M., Preparation of yttrium stabilized zirconia by reaction in molten nitrates and characterization, *Ann. Chim. (Paris)*, 17 (1992) 143-154.
- [34] Harle V., Deloume J.P., Mosoni L., Durand B., Vrinat M., and Breyse M., Elaboration by reaction in molten nitrates and characterization of pure titanium oxide with large surface area, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 197-210.
- [35] Kulikova E., Deloume J.P., Mosoni L., Durand B., and Vrinat M., Preparation of cerium(IV) oxide by the method of molten salts, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 487-500.

- [36] Du Y. and Inman D., Precipitation of finely divided Al₂O₃ powders by a molten salt method, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1239-1240.
- [37] Harrison P.G. and Guest A., Tin oxide surfaces. Part 17. An infrared and thermogravimetric analysis of the thermal dehydration of tin(IV) oxide gel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 3383-3397.
- [38] Orel B., Lavrencic-Stangar U., Crnjak-Orel Z., Bukovec P., and Kosec M., Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂:Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route, *J. Non-Cryst. Solids*, 167 (1994) 272-288.
- [39] Thornton E.W. and Harrison P.G., Tin oxide surfaces. I. Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 461-472.
- [40] Presectan R.T., Pulcinelli S.H., and Santilli C.V., Drying of tin(IV) oxide hydrogels : effect of the electrolyte, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148 (1992) 340-345.
- [41] Hiratsuka R.S., Santilli C.V., Silva D.V., and Pulcinelli S.H., Effect of electrolyte on the gelation and aggregation of tin(IV) oxide colloidal suspensions, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148 (1992) 67-73.
- [42] Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., and Seiyama T., Interactions of tin oxide surface with oxygen, water, and hydrogen, *Surf. Sci.*, 86 (1979) 335-344.
- [43] Joly J.P., Gonzalez-Cruz L., and Arnaud Y., Temperature programmed desorption of labile oxygen from stannic oxide, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 11-17.
- [44] Gibson A.F., Infrared and microwave modulation using free carriers in semiconductors, *J. Sci. Instr.*, 35 (1958) 273-278.
- [45] Baraton M.I. and Merhari L., Determination of the gas sensing potentiality of nanosized powders by FTIR spectrometry, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1643-1648.
- [46] Zecchina A., Buzzoni R., Bordiga S., Geobaldo F., Scarano D., Ricchiardi G., and Spoto G., in: L. Bonnevot and S. Kaliaguine (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 97, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995, p. 213-222.
- [47] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Ed, Wiley and Sons, 448 pp., New-York, 1978.
- [48] Chiorino A., Boccuzzi F., and Ghiotti G., Surface chemistry and electronic effects of oxygen, nitrogen monoxide and NO/O₂ on tin dioxide, *Sensors and Actuators B*, 5 (1991) 189-192.
- [49] Brehat F., Wyncke B., Leonard J.M., and Dusausoy Y., Infrared reflectivity spectra of single-crystal cassiterites, *Phys. Chem. Miner.*, 17 (1990) 191-196.
- [50] Jarzebski Z.M. and Marton J.P., Physical properties of tin(IV) oxide materials. II. Electrical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 299C-310C.
- [51] McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., and Williams D.E., Tin dioxide gas sensors. Part 1. Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 1323-1346.
- [52] Dutraive M.S., Lalauze R., and Pijolat C., Sintering, catalytic effects and defect chemistry in polycrystalline tin dioxide, *Sens. Actuators, B*, B26 (1995) 38-44.

- [53] Pijolat C. and Lalauze R., Influence of adsorbed hydroxyl species on the electrical conductance of tin dioxide, *Sens. Actuators*, 14 (1988) 27-33.
- [54] Kröger F.A. and Vink H.J., The incorporation of foreign atoms in crystalline solids, *Semiconductors and Phosphors*, Proc. Intern. Colloq., Garmisch-Partenkirchen, (1958) 17-34.
- [55] Kröger F.A., *Chemistry of Imperfect Crystals*. Interscience Publishers ed, 1039 pp., New York, 1964.
- [56] Leblanc E., Perier-Camby L., Thomas G., Gibert R., Primet M., and Gelin P., NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO₂-based sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, B62 (2000) 67-72.
- [57] Karvaly B. and Hevesi I., Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder, *Z. Naturforsch. A*, 26 (1971) 245-249.
- [58] Baronetti G.T., De Miguel S.R., Scelza O.R., Fritzier M.A., and Castro A.A., Platinum-tin/alumina catalysts : studies of the impregnation step, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 77-85.
- [59] Shen J., Cortright R.D., Chen Y., and Dumesic J.A., Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of γ -Al₂O₃ modified by tin oxides, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 247-257.
- [60] Teegarden K., Halide lattices, *Lumin. Inorg. Solids*. 1966, (1966) 53-118.
- [61] Jarzebski Z.M. and Marton J.P., Physical properties of stannic oxide materials. III. Optical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 333C-346C.
- [62] Beebe T.P., Gelin P., and Yates J.T., Jr., Infrared spectroscopic observations of surface bonding in physical adsorption: the physical adsorption of carbon monoxide on silicon dioxide surfaces, *Surf. Sci.*, 148 (1984) 526-550.
- [63] Daniell W., Schubert U., Glockler R., Meyer A., Noweck K., and Knozinger H., Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas : a low-temperature FTIR study, *Appl. Catal., A*, 196 (2000) 247-260.
- [64] Hadjiivanov K., Reddy B.M., and Knozinger H., FTIR study of low-temperature adsorption and co-adsorption of ¹²C¹⁸O and ¹³C¹⁸O on a TiO₂-SiO₂ mixed oxide, *Appl. Catal., A*, 188 (1999) 355-360.

Chapitre III

Etude des propriétés de surface de SnO₂-N₂H₄ :
Etude de l'adsorption de CO à 120 K

Table des matières

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.1 - Introduction | 69 |
| III.1.1 - Principes de la caractérisation de l'acidité et de la basicité de surface par des molécules sondes | 70 |
| III.1.1.1 - Solides acides | 70 |
| III.1.1.2 - Solides basiques..... | 70 |
| III.1.2 - Sélection des molécules sondes..... | 71 |
| III.1.3 - Exemple d'une surface de silice (SiO ₂) : Adsorption de CO | 72 |
| III.2 - Conditions expérimentales | 73 |
| III.2.1 - Prétraitement des échantillons..... | 73 |
| III.2.2 - Traitement des spectres..... | 74 |
| III.3 - Etude de l'adsorption de CO à 120 K | 75 |
| III.3.1 - Solide activé vide500 | 75 |
| III.3.2 - Solide activé vide25 | 86 |
| III.3.3 - Influence des deux traitements d'activation sur les populations des différents types de sites de surface | 90 |
| III.4 - Conclusion..... | 92 |
| Bibliographie | 94 |

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication parue dans le Journal PCCP (Physical Chemistry and Chemical Physics) :

FTIR study of low-temperature CO adsorption on high surface area tin(IV) oxide : Probing Lewis and Brønsted acidity, Sergent N., Gélín P., Périer-Camby L., Praliaud H., and Thomas G., Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 4802-4808.

III.1 - Introduction

Les propriétés catalytiques et/ou détectrices d'un solide sont étroitement liées à ses propriétés de surface. Dans le but de mieux les appréhender, il est nécessaire d'effectuer une caractérisation plus complète des sites de surface.

Les sites de surface et leurs propriétés sont souvent analysés de façon efficace par l'utilisation de molécules sondes convenablement sélectionnées, en faisant appel à la spectroscopie IR. Il est reconnu que la spectroscopie IR possède un très grand potentiel pour la détermination des interactions intermoléculaires, telles que la formation de liaisons hydrogène ou les interactions acide-base de Lewis. Il a également été prouvé que cette méthode était la plus puissante pour l'étude des interactions acide-base à la surface de solides, et plus particulièrement à la surface d'oxydes métalliques [1]. Les effets induits par les interactions acide-base sur les caractéristiques spectrales des groupements de surface tels que les groupements hydroxyles, et/ou de la molécule sonde adsorbée, permettent de faire la distinction entre les divers types de sites de surface. La spectroscopie IR peut également être utilisée pour la détermination de la densité de sites de surface, à condition que les intensités des modes de vibration caractéristiques soient mesurés et que les coefficients d'extinction molaires soient connus. De plus, il est possible de mesurer des quantités, telles que les déplacements en fréquence, qui sont reliées à l'énergie d'interaction existant entre un centre acide ou basique et la molécule sonde. Ces énergies d'interaction, et donc les quantités correspondantes déterminées spectroscopiquement, sont fréquemment considérées comme une mesure de l'acidité ou de la basicité d'un site particulier considéré [1]. La spectroscopie IR de molécules sondes adsorbées fournit ainsi un moyen de rassembler des informations sur les propriétés intensive et extensive de solides acides ou basiques à condition que des molécules sondes appropriées soient utilisées.

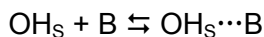
La caractérisation de sites acides par la spectroscopie IR de molécules basiques doit être considérée comme une méthode relativement évoluée, pour laquelle un grand nombre de molécules sondes sont disponibles. En revanche, la caractérisation de solides basiques par le biais de molécules sondes acides n'en est encore qu'à ses débuts [1].

III.1.1 - Principes de la caractérisation de l'acidité et de la basicité de surface par des molécules sondes

III.1.1.1 - Solides acides

Une surface catalytique acide peut présenter des sites protoniques (sites acides de Brønsted) ou aprotioniques (sites acides de Lewis). Les premiers sont généralement des groupements hydroxyles structuraux ou de surface, tandis que les seconds sont des cations métalliques de surface coordinativement insaturés (M^{n+} c.u.s., coordinatively unsaturated sites).

Une molécule sonde basique (« H accepteur ») va interagir avec des groupements hydroxyles par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène :

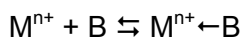


Les conséquences de la formation de cette liaison hydrogène sur le spectre de vibration sont :

- un déplacement de la fréquence de vibration de la liaison O-H ($\Delta\nu_{OH}$) vers des valeurs plus faibles,
- un élargissement significatif de la bande, et
- une augmentation de l'absorbance de la bande.

Ces trois quantités mesurables sont étroitement liées à l'énergie de la liaison hydrogène, et augmentent avec l'accroissement de la force de la liaison hydrogène [1].

Dans le cas de sites aprotioniques M^{n+} , la base B va former un complexe acide-base de Lewis :

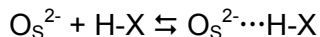


Dans ces conditions, la spectroscopie IR peut seulement fournir une information sur la perturbation de la base B, ce qui peut mener à des modifications des énergies de liaison et donc, des constantes de force et des fréquences, même s'il n'y a pas de baisse de la symétrie. Cependant, suivant la structure moléculaire de la molécule sonde basique, la formation de complexes (y compris les liaisons « hydrogène ») peut également entraîner des baisses de symétrie. Les vibrations de la molécule libre inactives en IR peuvent devenir actives et la dégénérescence peut être levée. L'analyse de la symétrie va alors fournir une information sur la nature et la structure de l'adsorbat [1].

III.1.1.2 - Solides basiques

Les sites basiques sur les surface d'oxydes peuvent être constitués d'anions OH_S^- ou O_S^{2-} . Les méthodes de caractérisation des sites basiques de surface sont beaucoup moins évoluées que celles des sites acides et seuls quelques travaux de pointe ont été publiés [2-

4]. En principe, la méthode par liaison hydrogène devrait être applicable quand des acides faibles contenant des fonctions X-H sont utilisés comme sondes (« H donneur »). On s'attend à ce que ceux-ci subissent des interactions par liaison hydrogène avec les sites basiques de surface :



Pour de faibles interactions, les caractéristiques des liaisons « hydrogène » vont être les mêmes que dans le cas de molécules sondes basiques interagissant avec les sites acides de Brønsted. Ainsi, il faut s'attendre à des déplacements en fréquence du mode de vibration de la liaison X-H dans le complexe, par rapport à la molécule libre, de même qu'à un élargissement de la bande et à une augmentation de l'intensité. Ces effets peuvent alors être considérés comme une mesure de la force de la liaison « H accepteur » du site de surface et donc, de la basicité de ce site [1].

III.1.2 - Sélection des molécules sondes

L'utilisation de petites molécules entraînant de faibles interactions est recommandée pour déterminer les propriétés de surface de solides acides ou basiques. La plupart des molécules en question ne sont généralement pas réactives dans les conditions typiques des études, même en présence de surfaces catalytiques réactives. Leurs spectres de vibration sont simples et les déplacements en fréquence induits par l'adsorption peuvent généralement être interprétés sans grande difficulté. Des molécules présentant une symétrie élevée, telles que les molécules homonucléaires ou, par exemple, le méthane, subissent des baisses de symétrie par adsorption, ce qui fournit des informations sur la structure et la symétrie de la molécule lorsqu'elle est adsorbée. Les effets provoqués sur les modes de vibration des groupements de surface (groupements OH, par exemple), peuvent être aussi facilement obtenus.

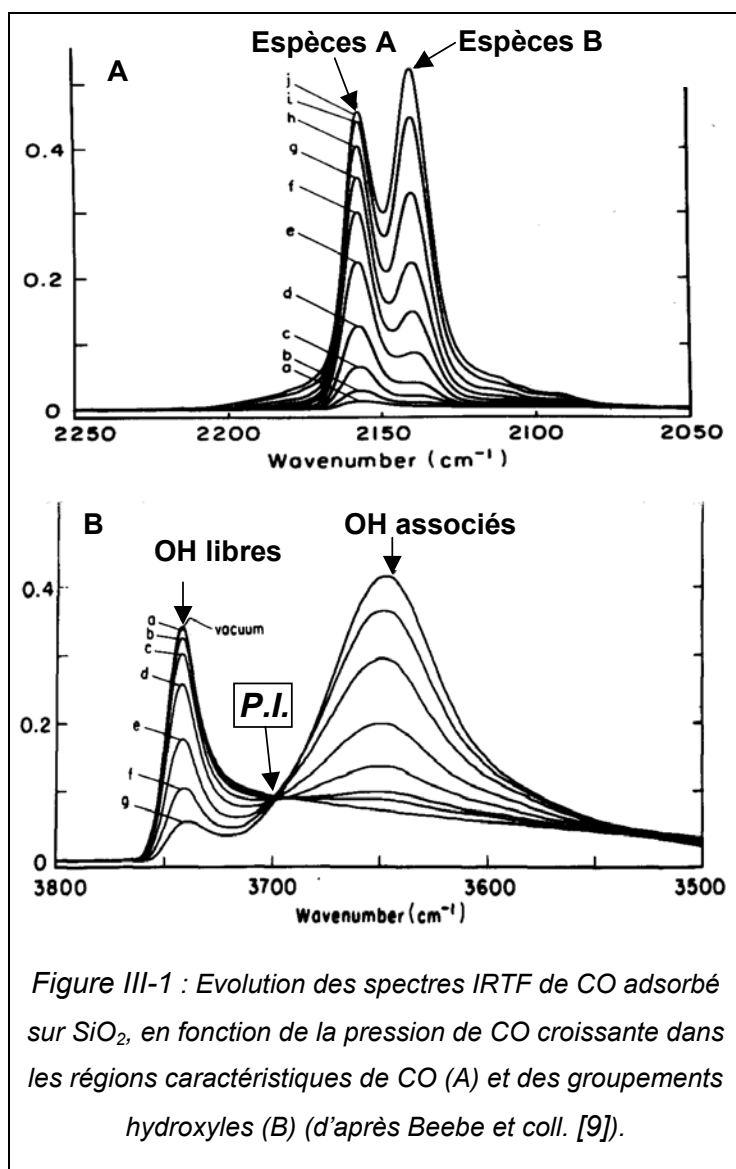
Les molécules sondes à faible interaction sont très utilisées car elles sont incontestablement beaucoup plus spécifiques que des molécules sondes à fort pouvoir adsorbant. En principe, ceci permet la détection de la distribution des forces d'interaction. En conséquence, les bases faibles, comme le monoxyde de carbone, sont plus appréciées que les molécules sondes classiques telles que la pyridine ou l'ammoniac, pour la caractérisation de solides acides. De même, les acides faibles devraient être des molécules sondes de choix pour la caractérisation de solides basiques [1].

Ces types d'études doivent être réalisés à basse température (< -150°C) lorsque les interactions sont très faibles, comme dans le cas de CO ou N₂. De nombreuses études de l'adsorption de CO à basse température ont déjà été réalisées avec succès sur différents types de zéolithes [1, 5-8] ou sur différents oxydes simples ou mixtes tels que SiO₂ [9], TiO₂

[10, 11], $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [12], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [13]. Un autre avantage important de la méthode est que l'adsorption de CO à basse température n'entraîne pas de modifications chimiques de la surface étudiée. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas d'oxydes réductibles comme SnO_2 pour lequel l'adsorption de CO à température ambiante provoque une réduction partielle de sa surface comme l'ont montré Thornton et Harrison [14] ou Emiroglu et coll. [15], et comme nous le verrons dans le chapitre IV.

III.1.3 - Exemple d'une surface de silice (SiO_2) : Adsorption de CO

Ce paragraphe a pour but d'illustrer une partie des propos précédents, notamment en ce qui concerne les groupements hydroxyles, à l'aide d'un cas relativement simple : l'adsorption de CO sur une surface de SiO_2 à la température de l'azote liquide (d'après Beebe et coll. [9]).



La Figure III-1 présente les modifications spectrales de SiO_2 dans les régions caractéristiques de CO (Figure III-1-A) et des groupements OH (Figure III-1-B), en fonction de la pression de CO croissante.

L'adsorption de CO sur SiO_2 conduit à la formation de deux types de CO physisorbé (Figure III-1-A) :

i) les espèces A ($\nu_{\text{CO}} = 2158 \text{ cm}^{-1}$) seraient dues à des molécules de CO en interaction avec des groupements hydroxyles, par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène (OH-CO),

ii) les espèces B ($\nu_{\text{CO}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$) proviendraient de CO physiquement adsorbé.

Dans la région des groupements hydroxyles (Figure III-1-B), la bande de vibration de Si-OH (OH libres) est fortement perturbée par la présence de CO. A mesure que la pression de CO augmente, il se forme une nouvelle bande large avec une intensité intégrée assez élevée, caractéristique de la présence de liaisons « hydrogène » (OH associés). Cette bande est due à la vibration des groupements OH dans les complexes OH-CO. Ainsi, la bande des OH libres se déplace vers les basses fréquences ($\Delta\nu_{OH} = 90 \text{ cm}^{-1}$).

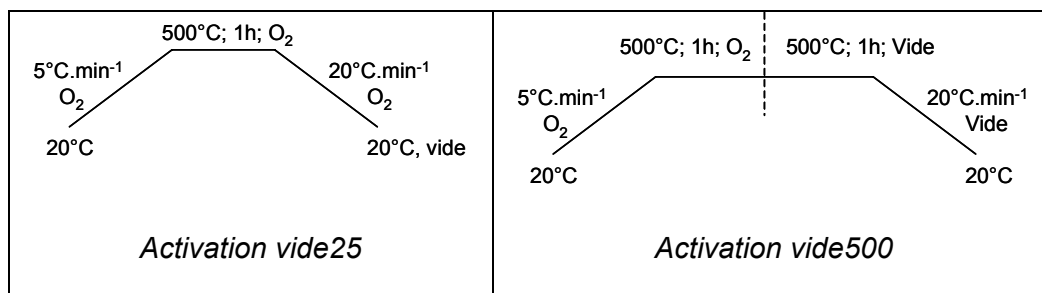
La présence d'un point invariant, appelé point isobestique (P.I. sur la Figure III-1-B), suggère la conversion progressive d'une espèce en une autre. Dans le cas de la silice, les OH libres sont convertis en OH associés avec l'augmentation de la pression de CO (spectres a-g).

III.2 - Conditions expérimentales

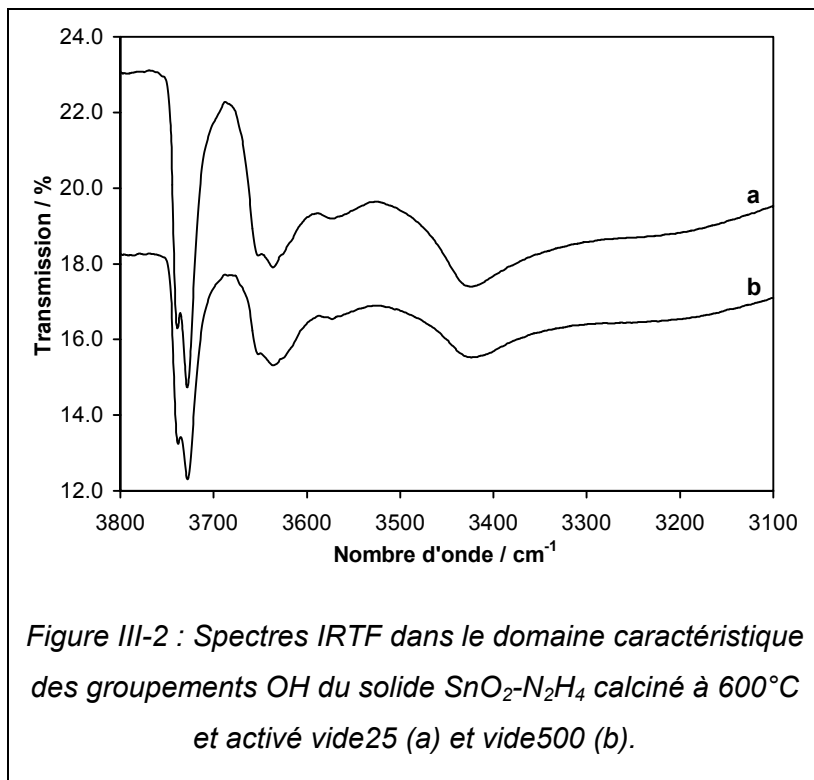
III.2.1 - Prétraitement des échantillons

Avant l'introduction de CO, le solide SnO₂-N₂H₄ a été réactivé *in situ* sous oxygène (5 L h⁻¹) à 500°C pendant 1 heure (5 °C min⁻¹). Deux traitements ont ensuite été réalisés :

- Un traitement sous vide dynamique à 500°C pendant 1 h suivi d'un refroidissement sous vide jusqu'à température ambiante (activation vide500).
- Un refroidissement sous O₂ jusqu'à température ambiante, suivi d'un traitement sous vide dynamique pendant une nuit (activation vide25).



Les échantillons activés ont finalement été refroidis sous vide jusqu'à la température de l'azote liquide et différentes pressions de CO ont été introduites dans la cellule. La température finale mesurée de l'échantillon est de 120 K (-153°C) [5].



Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le traitement vide500 permet la formation de lacunes d'oxygène de surface, contrairement à l'activation vide25. Ces deux traitements permettent également d'obtenir une surface plus ou moins hydroxylée (Figure III-2).

III.2.2 - Traitement des spectres

L'ensemble des spectres présentés dans le domaine caractéristique de CO ont été traités par soustraction du spectre de la phase gaz de CO pur ainsi que du spectre enregistré à basse température de l'échantillon activé.

Il est important de noter que, pour une pression donnée, le même spectre a été obtenu sous pression de CO croissante ou décroissante, indiquant le caractère réversible du processus d'adsorption.

La décomposition des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel Origin™ de Microcal Software. Le but de la procédure de décomposition est de trouver les valeurs des paramètres qui décrivent le mieux les données. La manière standard de définir le meilleur ajustement est de choisir les paramètres de sorte que la somme des carrés des écarts (χ^2) entre les points théoriques et les points expérimentaux soit la plus faible possible. A partir de quelques valeurs initiales de paramètres, l'algorithme utilisé minimise la valeur de χ^2 en effectuant une série d'itérations sur les valeurs des paramètres et en calculant la valeur de χ^2 à chaque itération.

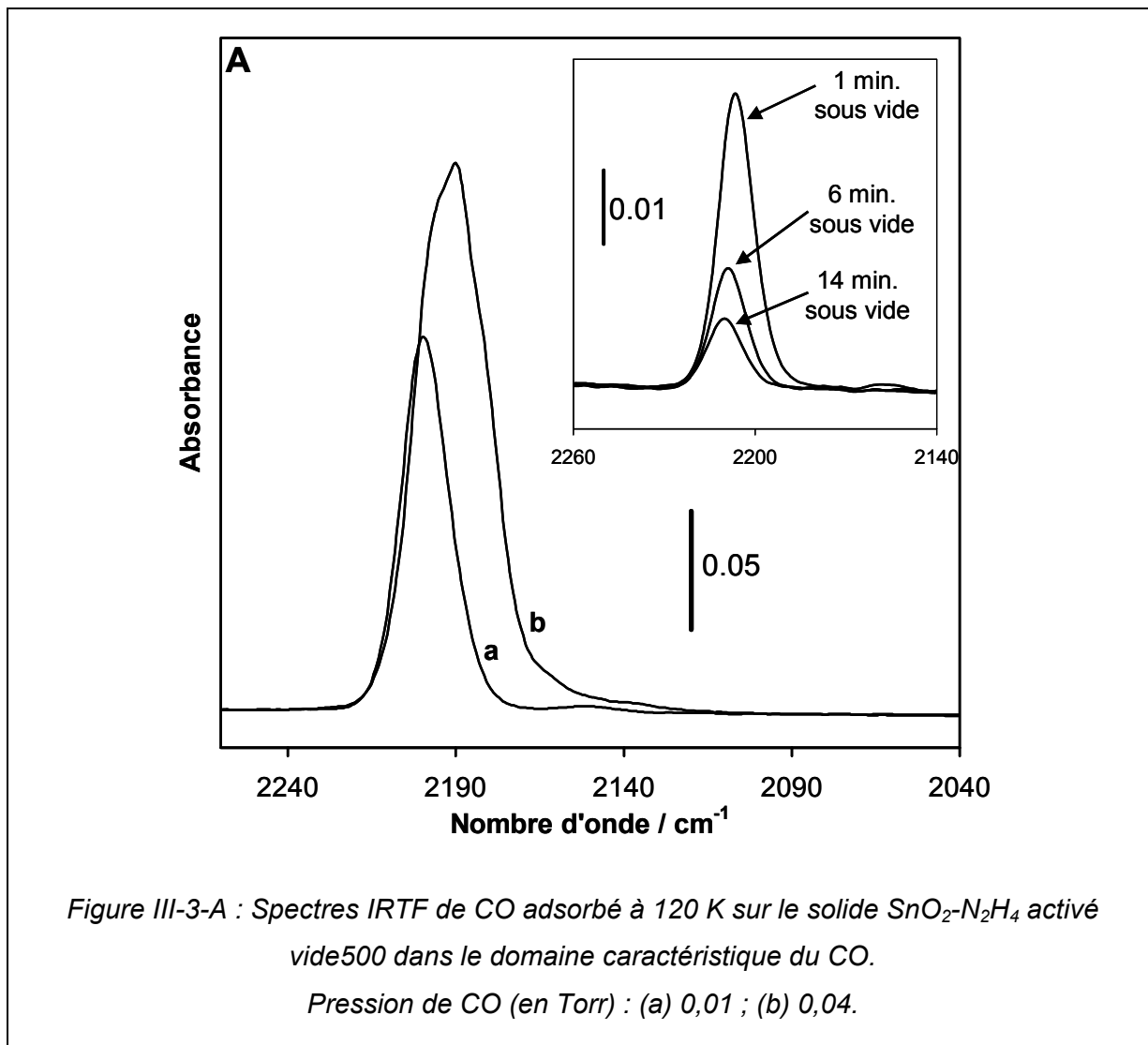
III.3 - Etude de l'adsorption de CO à 120 K

III.3.1 - Solide activé vide500

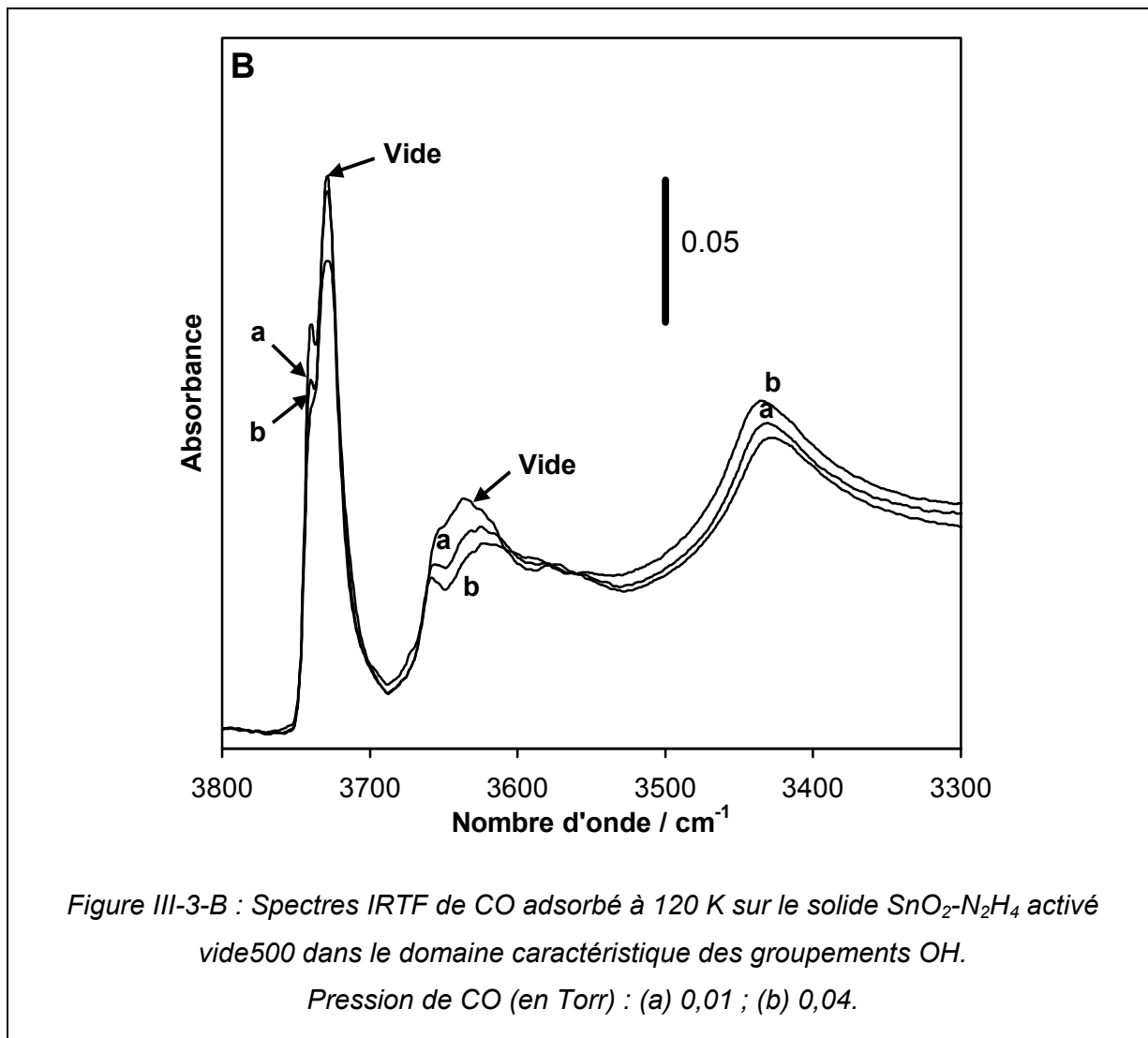
L'évolution des spectres IRTF du solide SnO₂-N₂H₄ activé vide500, enregistrés à 120 K en fonction de la pression de CO introduite, est présentée Figure III-3 (A et B) pour une pression variant du vide à 0.04 Torr (1 Torr = 133,33 Pa) de CO et, Figure III-4 (A et B) pour une pression de CO comprise entre 0,01 et 20 Torr.

L'addition de 0,01 Torr de CO (Figure III-3-A, spectre a) entraîne l'apparition d'une seule bande à 2199 cm⁻¹ dans le domaine de fréquences caractéristiques de CO. L'augmentation de la pression de CO jusqu'à 0,04 Torr conduit à une augmentation de son intensité ainsi qu'à un déplacement de son maximum vers les basses fréquences, atteignant 2191 cm⁻¹. Il est important de remarquer qu'au moins deux épaulements peuvent être observés à 2196 et 2182 cm⁻¹ dans cette bande (Figure III-3-A, spectre b). La bande à 2199-2191 cm⁻¹ peut être attribuée à du CO adsorbé sur des sites acides de Lewis Sn⁴⁺ c.u.s. que nous appellerons sites Sn⁴⁺ de type I (Sn⁴⁺_I). Des valeurs similaires de fréquence ont été observées lors de l'adsorption de CO à basse température sur différents oxydes métalliques (Al³⁺-CO (2200-2180 cm⁻¹), Ti⁴⁺-CO (2182 cm⁻¹), Zr⁴⁺-CO (2195 cm⁻¹)...) [16].

A ce stade, l'échantillon a été évacué sous vide à basse température et des spectres ont été enregistrés après 1, 6 et 14 minutes d'exposition au vide dynamique, ceci dans le but d'évaluer la stabilité des complexes Sn⁴⁺_I-CO (cf. Figure III-3-A). On observe une diminution progressive de l'intensité de la bande ainsi qu'un déplacement de son maximum vers les hautes fréquences, atteignant 2210 cm⁻¹ après 14 minutes sous vide. Ceci suggère que les molécules de CO sont fortement liées aux sites Sn⁴⁺_I. Un phénomène identique a été observé dans le cas de CO lié à des ions Ti⁴⁺ dans des échantillons de TiO₂, après adsorption de CO à basse température [11, 13]. De plus, la forte liaison de CO aux sites Sn⁴⁺_I est confirmée par l'apparition d'une bande à 2200 cm⁻¹ lors de l'adsorption de CO sur SnO₂ à température ambiante, comme l'a montré Amalric-Popescu et coll. [17], et comme nous le verrons dans le chapitre suivant.



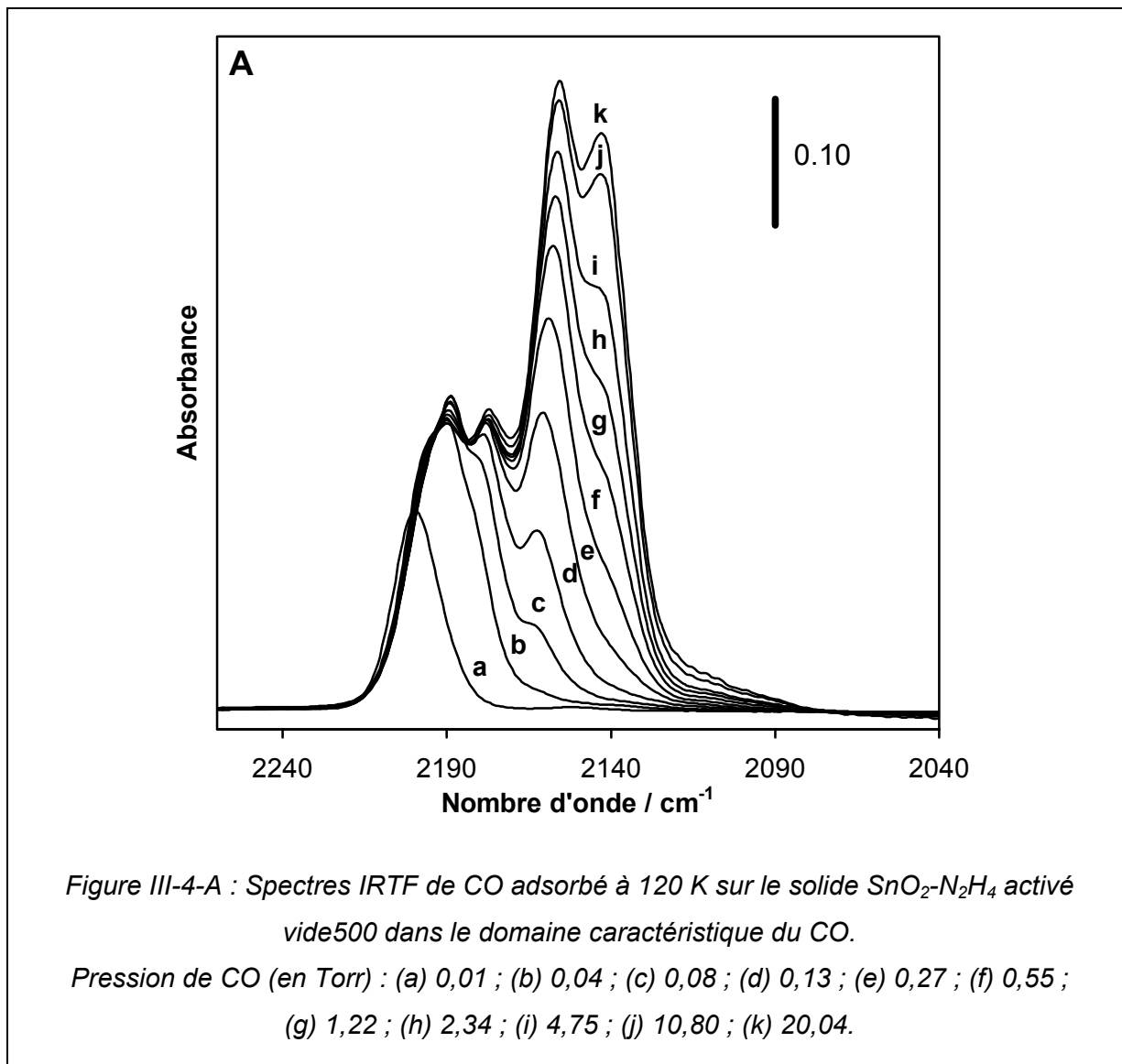
L'apparition de la bande à 2200 cm⁻¹ est accompagnée de très faibles modifications dans la région caractéristique des groupements OH (Figure III-3-B, spectre a). Le doublet à 3740-3725 cm⁻¹ diminue en intensité. La bande à 3640 cm⁻¹ diminue également légèrement, permettant d'observer deux maxima à 3660 et 3625 cm⁻¹. Ceci confirme la nature complexe de cette bande, comme nous l'avions suggéré dans le chapitre II. Une très faible augmentation de la bande attribuée aux groupements hydroxyles associés à 3440 cm⁻¹ est également observée. Cependant, dans le domaine caractéristique du CO, aucune bande caractéristique de CO associé à des groupements OH n'est observée, celles-ci étant généralement attendues à des nombres d'onde inférieurs à 2170 cm⁻¹ [9-13, 18, 19]. On peut donc conclure que les variations des bandes OH sont probablement dues à de faibles variations de populations des différents types de groupements OH de surface, provoquées par l'adsorption de CO sur les ions Sn⁴⁺.



Pour une pression de CO comprise entre 0,04 et 20,04 Torr, (Figure III-4-A, spectres b-k), la bande à 2191 cm⁻¹ subit de légères variations d'intensité ainsi qu'un déplacement de son maximum vers les basses fréquences (2189 cm⁻¹). Ceci sera examiné plus précisément par la suite.

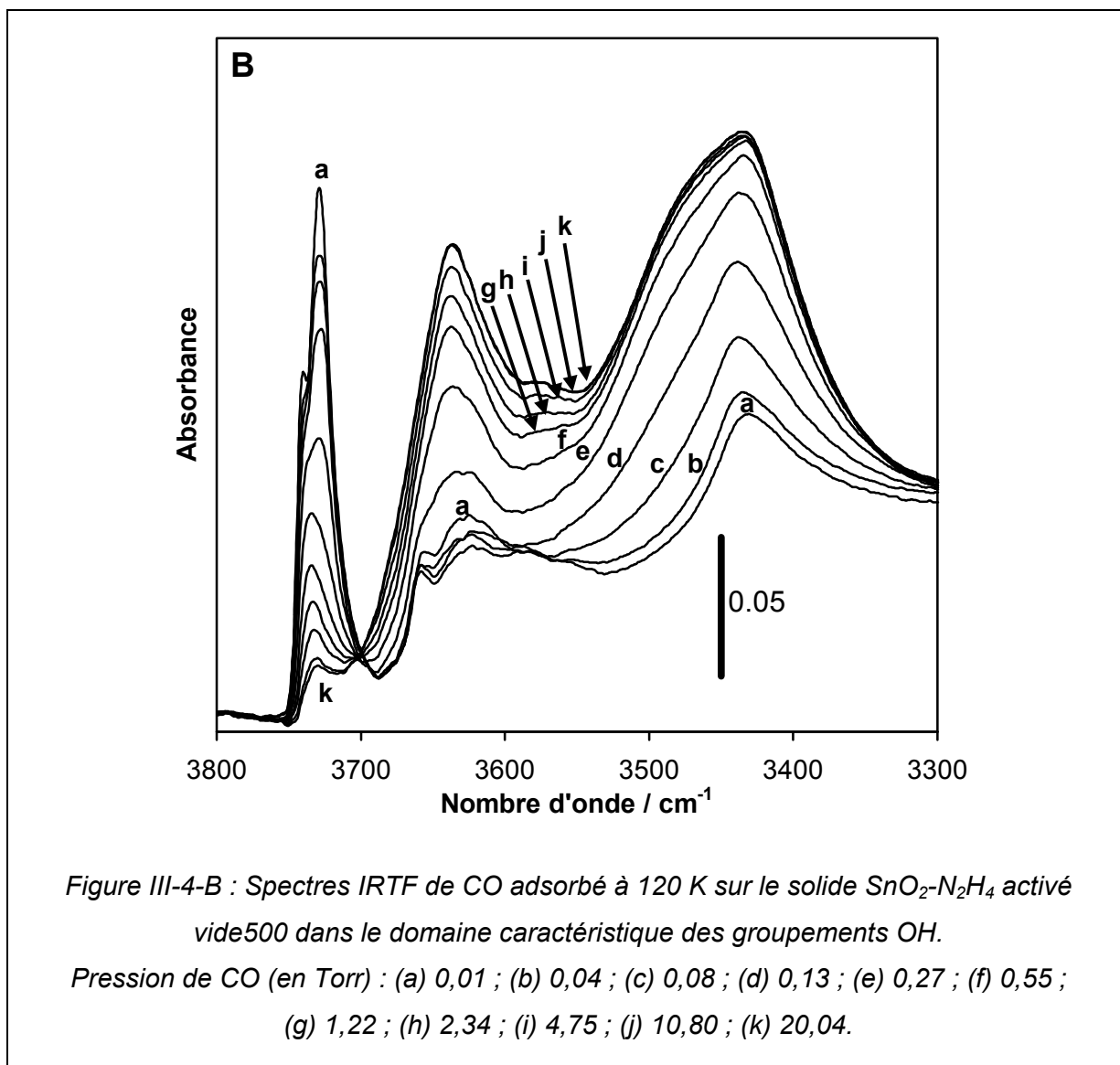
A partir de 0,08 Torr de CO, de nouvelles bandes apparaissent dans le domaine de CO. Sous 0,08 Torr de CO, une bande se forme à 2182 cm⁻¹ (Figure III-4-A, épaulement dans le spectre c). Son maximum est déplacé à 2177 cm⁻¹ sous 0,55 Torr de CO. Aucune modification de cette bande n'est observée pour des pressions de CO supérieures. Notons que cette bande est déjà probablement présente à 0,04 Torr de CO (faible épaulement à 2182 cm⁻¹ dans le spectre b de la Figure III-4-A). Cette bande est également attribuée à des espèces Sn⁴⁺-CO, en accord avec des résultats précédents concernant l'adsorption de CO sur des cations Ti⁴⁺ (2177-2173 cm⁻¹ [12], 2179 et 2169 cm⁻¹ [11, 13]) ou sur des cations Zr⁴⁺ (2170 cm⁻¹ [16]). Les sites Sn⁴⁺ responsables de la bande à 2177 cm⁻¹ sont supposés

différents de ceux responsables de la bande à 2191-2189 cm⁻¹. Ils conduisent à une plus faible interaction avec CO, développant ainsi un plus faible caractère acide de Lewis [1, 16]. Ces sites seront notés Sn⁴⁺ de type II (Sn⁴⁺_{II}).



Pour une pression de CO comprise entre 0,08 et 20,04 Torr (Figure III-4-A, spectres c-k), une autre bande apparaît à 2163 cm⁻¹ (épaulement dans le spectre c). Son intensité augmente avec la pression de CO et son maximum est progressivement déplacé vers les basses fréquences, atteignant 2156 cm⁻¹ à 20,04 Torr de CO (spectre k). Cette bande se développe tandis que de nettes modifications sont observées dans la région des OH (Figure III-4-B). On peut donc envisager que cette bande soit due à des molécules de CO liées à des groupements hydroxyles de surface, formant alors des complexes OH-CO. De plus, la valeur de la fréquence est compatible avec l'existence de telles espèces, d'après les études

réalisées sur CO adsorbé sur des groupements silanols de SiO₂ ($\nu_{CO} = 2160-2150 \text{ cm}^{-1}$) [9] ou sur des groupements OH de surface de TiO₂ ($\nu_{CO} = 2155 \text{ cm}^{-1}$) [11].



Dans le domaine des groupements OH, on observe la disparition progressive du doublet à 3740-3725 cm⁻¹ (Figure III-4-B), tandis que deux bandes larges et intenses se développent à 3640 et 3440 cm⁻¹, suggérant la formation de groupements hydroxyles liés par une liaison hydrogène. On distingue également une très faible excroissance à 3570 cm⁻¹.

La caractéristique principale de la Figure III-4-B est la présence d'un point isobestique à 3700 cm⁻¹. Celui-ci indique la conversion progressive des groupements OH isolés à 3740-3725 cm⁻¹ (doublet) en espèces responsables de la bande à 3640 cm⁻¹, à mesure que la pression de CO augmente. La large bande à 3640 cm⁻¹ est attribuée à la vibration ν_{OH} des groupements OH initialement à 3740-3725 cm⁻¹ liés à CO. Le déplacement

en fréquence du doublet, provoqué par l'adsorption de CO, peut alors être estimé à 90 cm⁻¹. Ceci suggère que les groupements OH correspondants sont de très faibles sites acides de Brønsted similaires à ceux présents à la surface de SiO₂ [9, 12, 18] ou TiO₂ [10, 11, 13]. Il est à noter que les espèces OH-CO à 3640 cm⁻¹ sont principalement formées entre 0,13 et 10,8 Torr de CO (Figure III-4-B, spectres d-j). A 10,8 Torr de CO, la saturation de ces groupements OH est quasiment complète, comme l'indique la très faible intensité du doublet à 3740-3725 cm⁻¹.

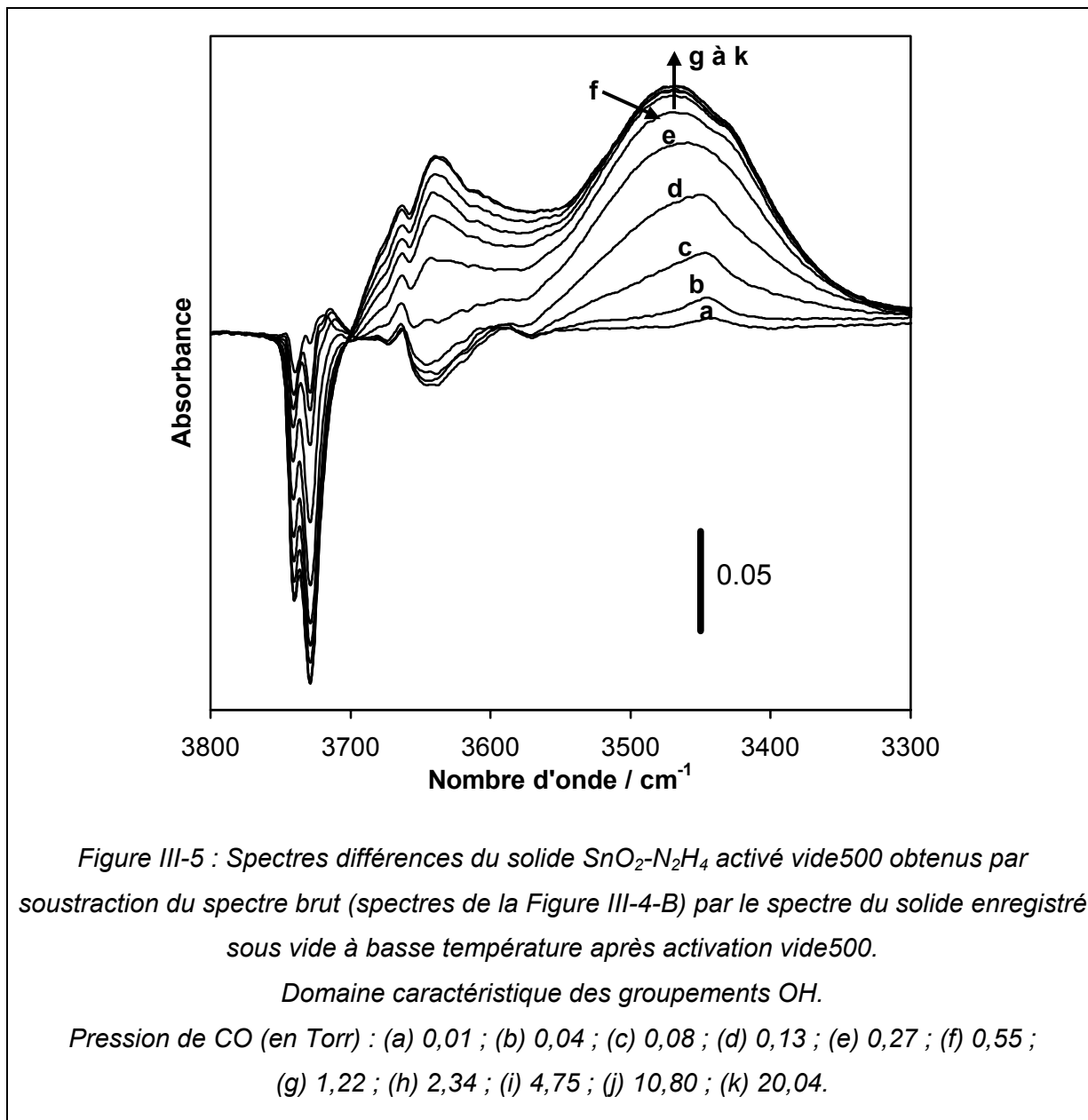
Les modifications spectrales dans la région autour du maximum à 3440 cm⁻¹ nécessitent une attention particulière. Par soustraction entre le spectre enregistré sous CO à basse température et le spectre initial de l'échantillon SnO₂-N₂H₄ activé vide500 enregistré sous vide à basse température (Figure III-5), on peut clairement observer que cette bande est constituée de deux composantes :

- La première, centrée vers 3445-3435 cm⁻¹, est déjà présente dans le spectre initial, c'est-à-dire avant l'introduction de CO, et n'est presque pas affectée par la présence de CO. *On peut donc en déduire que les groupements hydroxyles responsables de la bande à 3445-3435 cm⁻¹ sont inaccessibles à CO, et donc vraisemblablement emprisonnés dans le solide.*

- La seconde, centrée à 3470 cm⁻¹, se développe fortement avec l'augmentation de la pression de CO. Elle subit des variations notables entre 0,04 et 0,55 Torr de CO (Figure III-4-B, spectres b-f), c'est-à-dire à des pressions de CO plus faibles que pour le développement de la bande à 3640 cm⁻¹. Ceci suggère que les sites OH correspondants sont légèrement plus acides que ceux de la bande à 3740-3725 cm⁻¹.

Nous avons relié ces groupements OH à ceux responsables de la bande à 3625 cm⁻¹, bien que la diminution de la bande à 3625 cm⁻¹ soit masquée par le développement de la bande à 3640 cm⁻¹ (Figure III-4, spectres d-k). Ceci est envisagé essentiellement parce que l'intensité de la bande à 3625 cm⁻¹ décroît de façon significative dans le domaine des basses pressions de CO, c'est-à-dire dans les conditions où le développement de la bande à 3640 cm⁻¹ est de faible importance (Figure III-4-B, spectres a-c).

Le déplacement en fréquence de la bande OH à 3625 cm⁻¹ en présence de CO peut alors être estimé à 155 cm⁻¹, ce qui est en accord avec une plus forte acidité que les OH à 3740-3725 cm⁻¹ (déplacement de 90 cm⁻¹).

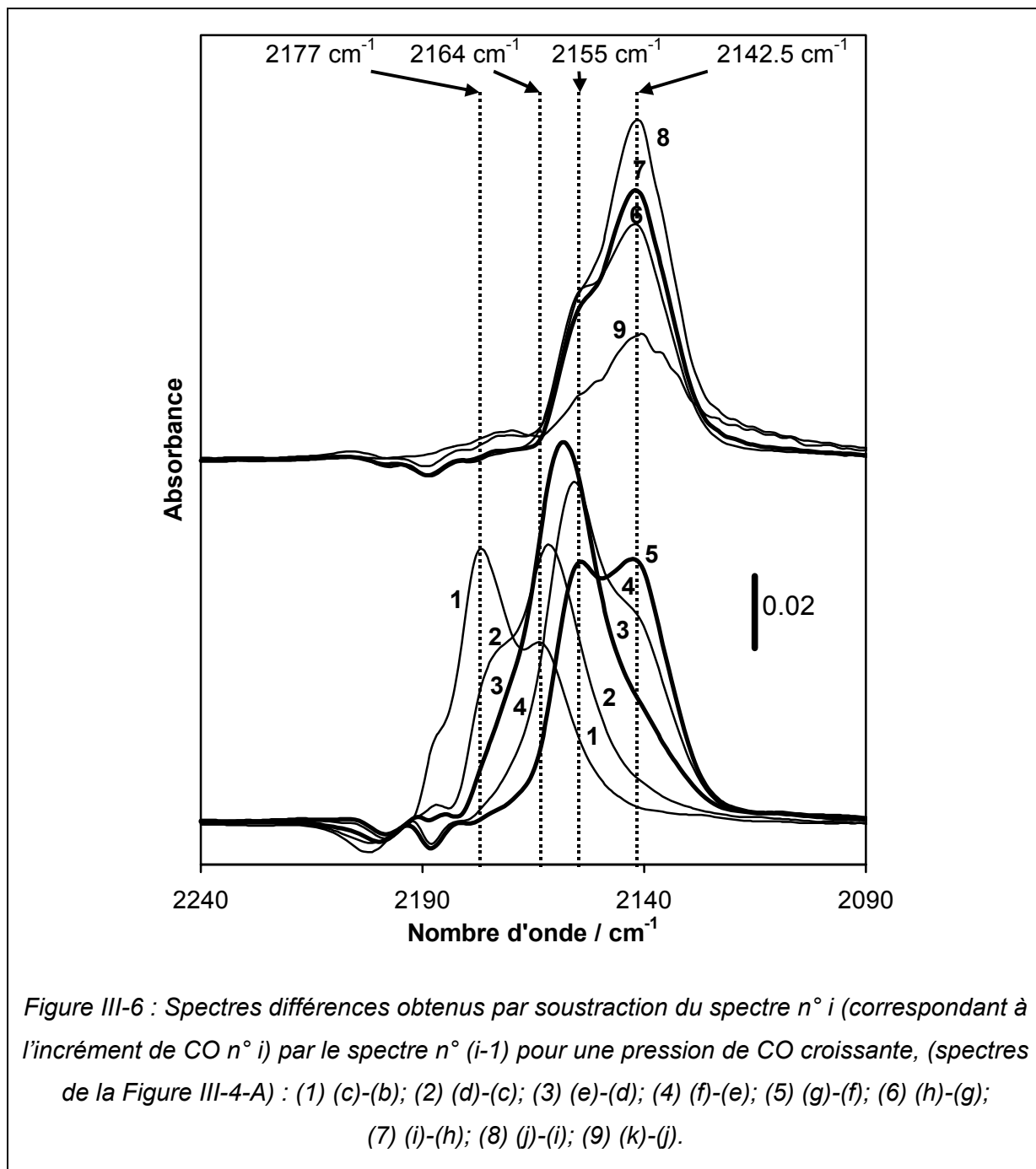


La très faible bande à 3570 cm⁻¹ peut être attribuée à des molécules de CO adsorbées sur les groupements OH à 3660 cm⁻¹. Le déplacement en fréquence serait alors de 90 cm⁻¹, ce qui correspondrait encore à des sites très faiblement acides, similaires à ceux responsables du doublet à 3740-3725 cm⁻¹.

Enfin, au-dessus de 0,55 Torr de CO, se développe une bande à 2140-2143 cm⁻¹ (Figure III-3-A, spectres f-k). Cette bande est caractéristique de CO physiquement adsorbé, comme il a déjà été reporté pour CO adsorbé sur d'autres oxydes [9-13].

Puisque deux types différents d'acidité ont été observés pour les groupements OH (3740-3725 et 3660 cm⁻¹, d'une part, et 3625 cm⁻¹, d'autre part), deux bandes distinctes

devraient apparaître dans le domaine de CO, ce qui n'est apparemment pas le cas. Seul un déplacement de 2163 à 2156 cm⁻¹ est observé. Dans le but de clarifier l'évolution de la bande à 2163-2156 cm⁻¹, les modifications spectrales entre chaque incrément de pression ont été mises en évidence par soustraction et les résultats sont présentés sur la Figure III-6.



Pour le premier incrément (0,04-0,08 Torr, spectre 1), on distingue une bande à 2164 cm⁻¹ ainsi qu'une bande à 2177 cm⁻¹ que nous avons déjà attribuée à des espèces Sn⁴⁺_{II}-CO. Pour des incréments intermédiaires (spectres 4 et 5), il se forme essentiellement une bande

à 2155 cm⁻¹, tandis que la bande à 2142 cm⁻¹ attribuée à CO physisorbé commence à se développer. Les spectres 1 et 5 ont été décomposés en considérant des composantes simples de forme gaussienne et en ajustant leur fréquence, intensité et largeur à mi-hauteur ($L_{1/2}$). Les résultats présentés sur la Figure III-7, dans le Tableau III-1 (pour le spectre 1) et dans le Tableau III-2 (pour le spectre 5), confirment que, dans la région 2170-2150 cm⁻¹, deux bandes distinctes à 2164 ($L_{1/2} = 10,6$ cm⁻¹) et 2155,8 cm⁻¹ ($L_{1/2} = 10,6$ cm⁻¹) doivent être considérées. Dans les spectres 2, 3 et 4, une bande plus large se forme et se déplace entre 2164 et 2155 cm⁻¹. Cette bande se révèle être bien ajustée en utilisant les deux bandes à 2164 et 2155,8 cm⁻¹ dont seules les intensités varient. Ces résultats confirment ainsi les observations faites dans le domaine des groupements OH. On peut finalement conclure que les molécules de CO s'adsorbent presque simultanément sur plusieurs types de groupements OH possédant deux acidités très peu différentes :

- des groupements OH très faiblement acides, correspondants au doublet à 3740-3725 cm⁻¹ et à la bande à 3660 cm⁻¹, menant respectivement aux bandes larges à 3640 et 3570 cm⁻¹ et une bande CO à 2156 cm⁻¹,
- des groupements OH peu acides responsables de la bande à 3625 cm⁻¹, menant à des groupements OH associés au CO avec $\nu_{OH} = 3470$ cm⁻¹ et $\nu_{CO} = 2164$ cm⁻¹.

D'une façon générale, le déplacement en fréquence des bandes OH ($\Delta\nu_{OH}$) observé sous l'action de CO est, en termes absolus, proportionnel au déplacement des bandes CO ($\Delta\nu_{CO}$), c'est-à-dire au déplacement par rapport à la fréquence caractéristique de la phase gaz (2143 cm⁻¹) [20]. Considérons le couple $\Delta\nu_{OH} = 90$ cm⁻¹ avec $\Delta\nu_{CO} = 12,8$ cm⁻¹ ($\nu_{CO} = 2155,8$ cm⁻¹), d'une part, et le couple $\Delta\nu_{OH} = 155$ cm⁻¹ avec $\Delta\nu_{CO} = 21$ cm⁻¹ ($\nu_{CO} = 2164$ cm⁻¹), d'autre part. Les rapports $|\Delta\nu_{OH}/\Delta\nu_{CO}|$ sont respectivement égaux à 7,0 et 7,4. Ces valeurs sont presque identiques compte tenu des erreurs expérimentales, et ceci confirme alors pleinement notre interprétation.

| $\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$ | $L_{1/2} / \text{cm}^{-1}$ | Intensité / cm^{-1} |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 2177 | 9,7 | 0,90 |
| 2164 | 10,6 | 0,58 |

Tableau III-1 : Paramètres des bandes CO dans le spectre (1) de la Figure III-6 après décomposition : nombre d'onde, largeur à mi-hauteur et intensité intégrée.

| $\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$ | $L_{1/2} / \text{cm}^{-1}$ | Intensité / cm^{-1} |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 2155,8 | 10,6 | 0,71 |
| 2142 | 14,4 | 1,18 |
| | 57 | 0,37 |

Tableau III-2 : Paramètres des bandes CO dans le spectre (5) de la Figure III-6 après décomposition : nombre d'onde, largeur à mi-hauteur et intensité intégrée.

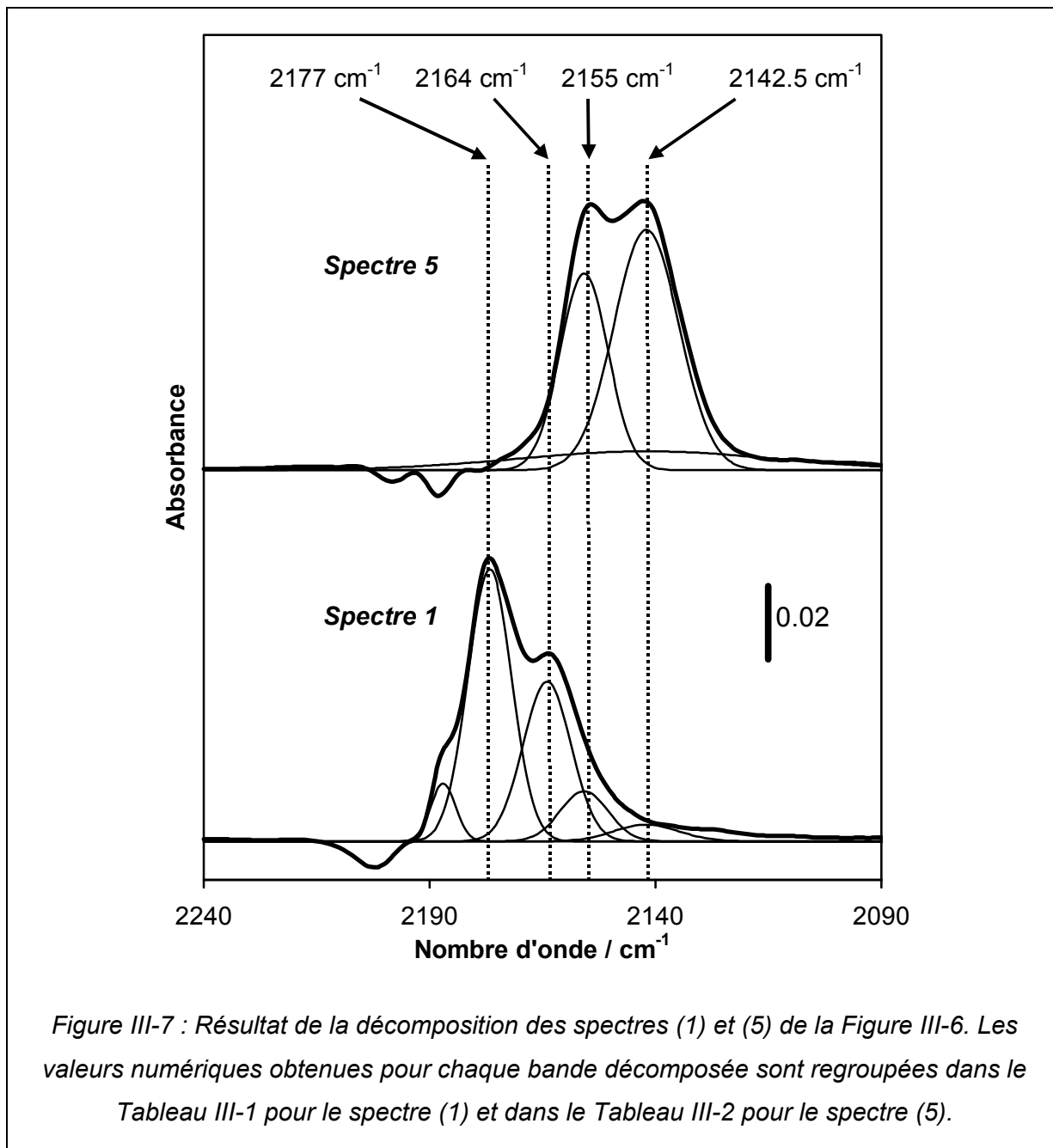
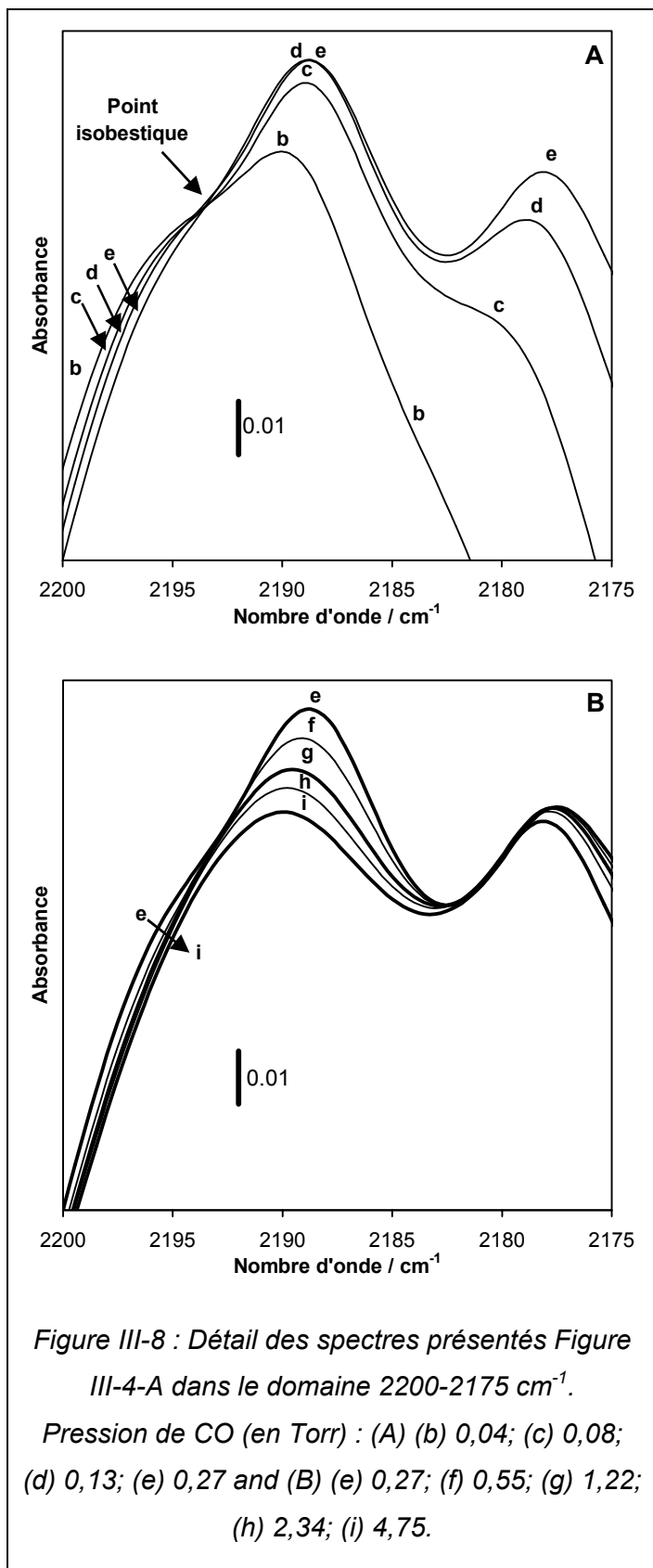


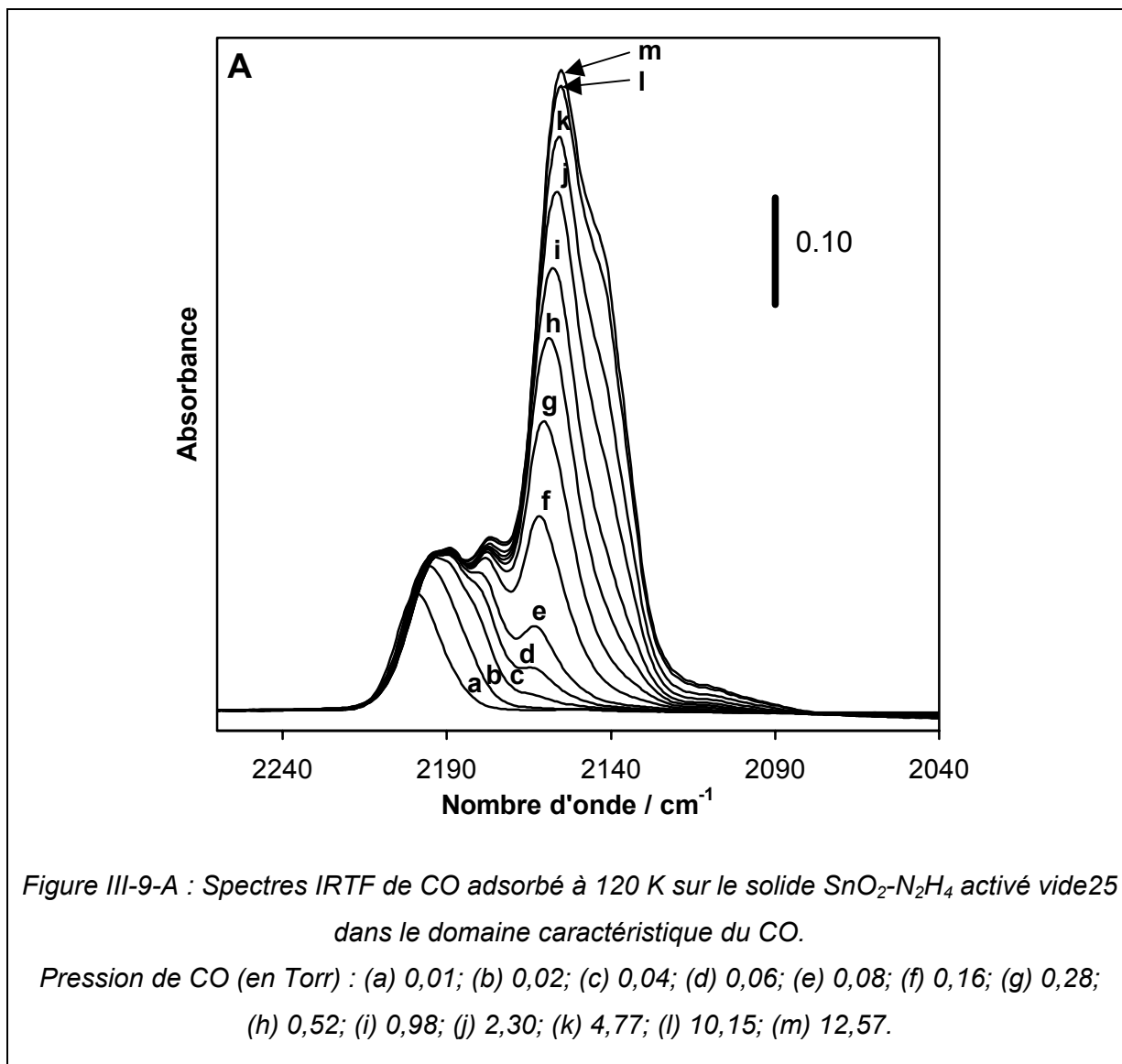
Figure III-7 : Résultat de la décomposition des spectres (1) et (5) de la Figure III-6. Les valeurs numériques obtenues pour chaque bande décomposée sont regroupées dans le Tableau III-1 pour le spectre (1) et dans le Tableau III-2 pour le spectre (5).

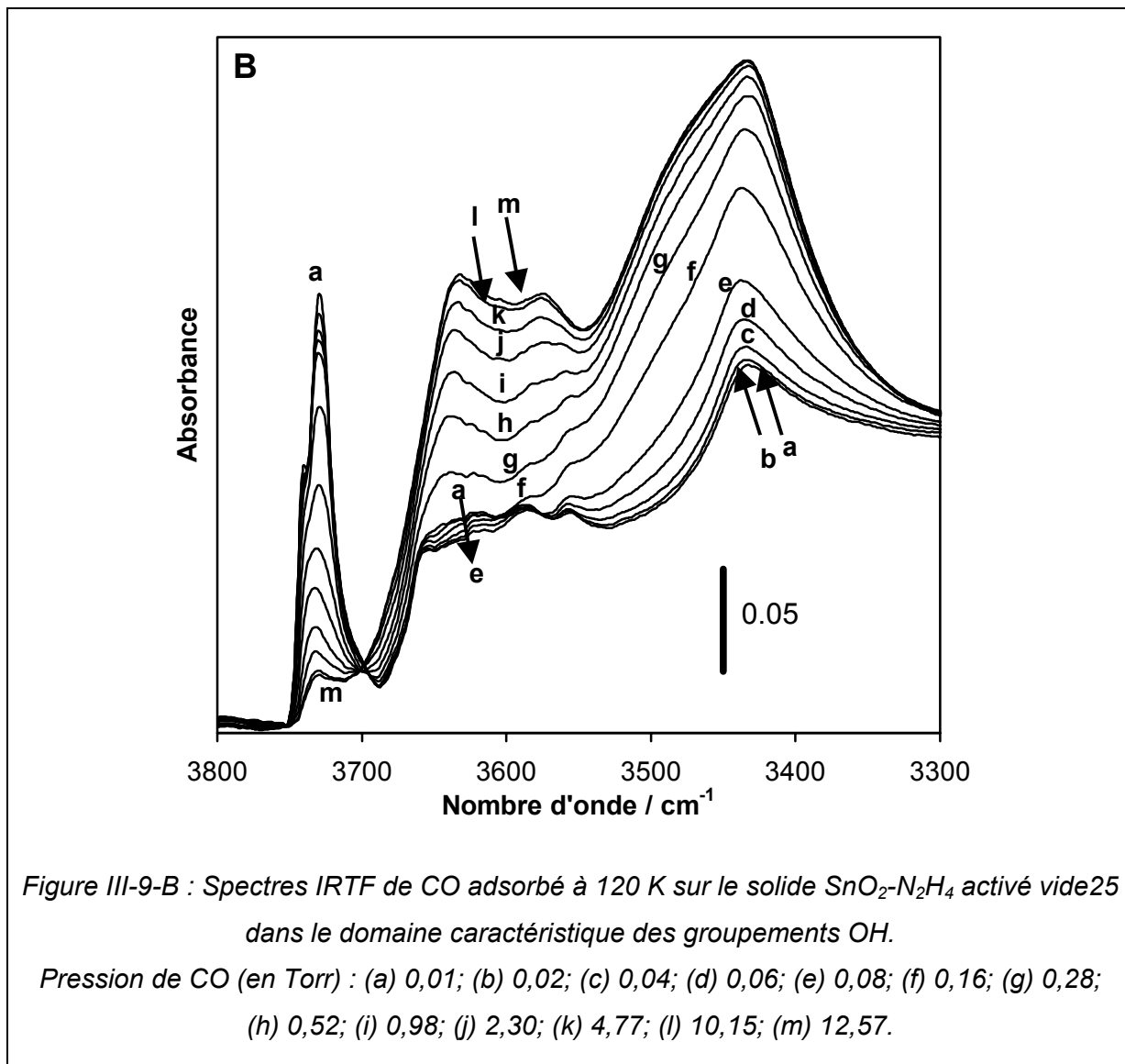


Un autre point de détail concerne l'évolution de la bande à 2191 cm⁻¹ (épaulement à 2196 cm⁻¹) présentée Figure III-8. Pour une pression de CO comprise entre 0,04 et 0,13 Torr, on observe un point isobestique à environ 2194 cm⁻¹. Celui-ci indique la conversion partielle des espèces à 2210-2196 cm⁻¹ en espèces à 2191-2189 cm⁻¹. Ceci peut s'expliquer par la conversion progressive des complexes Sn⁴⁺-CO ($\nu_{CO} = 2210-2196 \text{ cm}^{-1}$) en espèces dicarbonyls Sn⁴⁺-(CO)₂ ($\nu_{CO} = 2191-2189 \text{ cm}^{-1}$) avec l'augmentation de la pression de CO. Pour des valeurs de pression de CO plus élevées (> 0,27 Torr), l'intensité de la bande à 2191-2189 cm⁻¹ diminue légèrement (Figure III-8-B). Les spectres différences confirment cette observation et montrent également que la bande à 2210-2196 cm⁻¹ diminue légèrement (Figure III-6). Ces phénomènes apparaissent simultanément avec le développement de la bande caractéristique de CO physisorbé. Ceci est clairement observé dans la Figure III-6 (épaulement dans le spectre 3). On peut donc supposer que la présence de CO physisorbé affecte le coefficient d'extinction molaire de la vibration ν_{CO} de l'ensemble des complexes de CO.

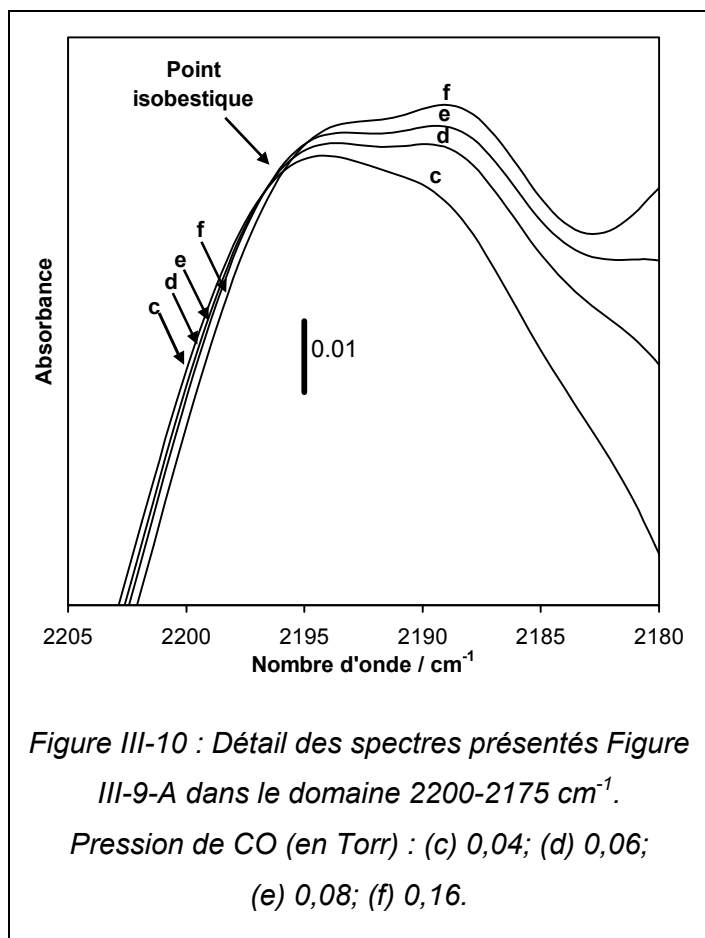
III.3.2 - Solide activé vide25

La Figure III-9 présente le développement spectral à 120 K du solide SnO₂-N₂H₄ activé vide25, pour une pression de CO croissante, dans les domaines de vibration de CO (Figure III-9-A) et des groupements hydroxyyles (Figure III-9-B).





L'évolution observée sur la Figure III-9 est assez similaire à celle observée sur la Figure III-4 pour l'échantillon activé vide500. Les principales conclusions peuvent se résumer comme suit :



- Pour les tous premiers incréments de pression de CO, une bande à 2210-2196 cm⁻¹ se développe et peut être attribuée à des espèces Sn⁴⁺-CO (Figure III-9-A, spectres a-c).

Comme précédemment, ces espèces sont très stables puisqu'elles sont encore détectées après un maintien de 15 minutes sous vide dynamique. L'augmentation de la pression de CO jusqu'à 0,16 Torr (Figure III-9-A, spectres c-f), entraîne le développement d'une bande faible à 2191-2189 cm⁻¹ aux dépens de la bande à 2196 cm⁻¹ (Figure III-10), suggérant, ici aussi, la formation d'espèces Sn⁴⁺-(CO)₂.

- Entre 0,04 et 0,52 Torr de CO (spectres c-h), CO est adsorbé sur les sites acides de Lewis de type II (Sn^{4+_{II}}), ce qui correspond au développement de la bande à 2180-2177 cm⁻¹. La saturation de ces sites est complète pour une pression de CO de 0,52 Torr.

- Pour une pression de CO comprise entre 0,04 et 12,6 Torr de CO (spectres c-m), une bande se développe entre 2164 et 2156 cm⁻¹, tandis que se produisent des modifications importantes dans le domaine des OH (Figure III-9-B). Par un traitement identique à celui présenté Figure III-6 puis par décomposition des spectres, nous avons pu mettre en évidence l'adsorption de CO sur plusieurs groupements OH distincts présentant un caractère acide plus ou moins fort (Figure III-11) : i) des groupements OH très faiblement acides (ν_{OH} = 3740-3725 et 3660 cm⁻¹) qui mènent à des vibrations ν_{CO} à 2156 cm⁻¹ et ν_{OH} de groupements OH associés à 3640 et 3570 cm⁻¹, respectivement , ii) des groupements OH peu acides (ν_{OH} = 3625 cm⁻¹) responsables des vibrations ν_{CO} à 2164 cm⁻¹ et ν_{OH} à 3470 cm⁻¹ en présence de CO.

- La bande de CO physisorbé se développe pour des pressions de CO supérieures à 0,52 Torr (Figure III-9-A, spectres h-m).

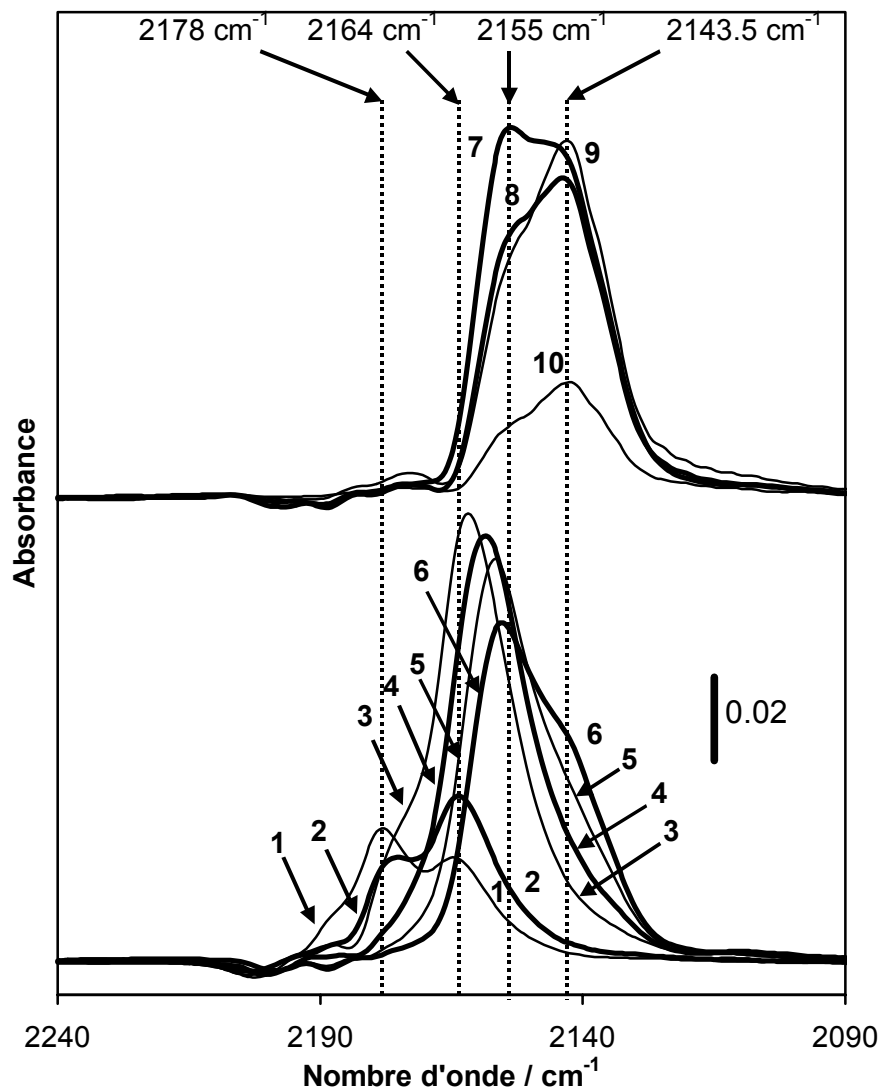
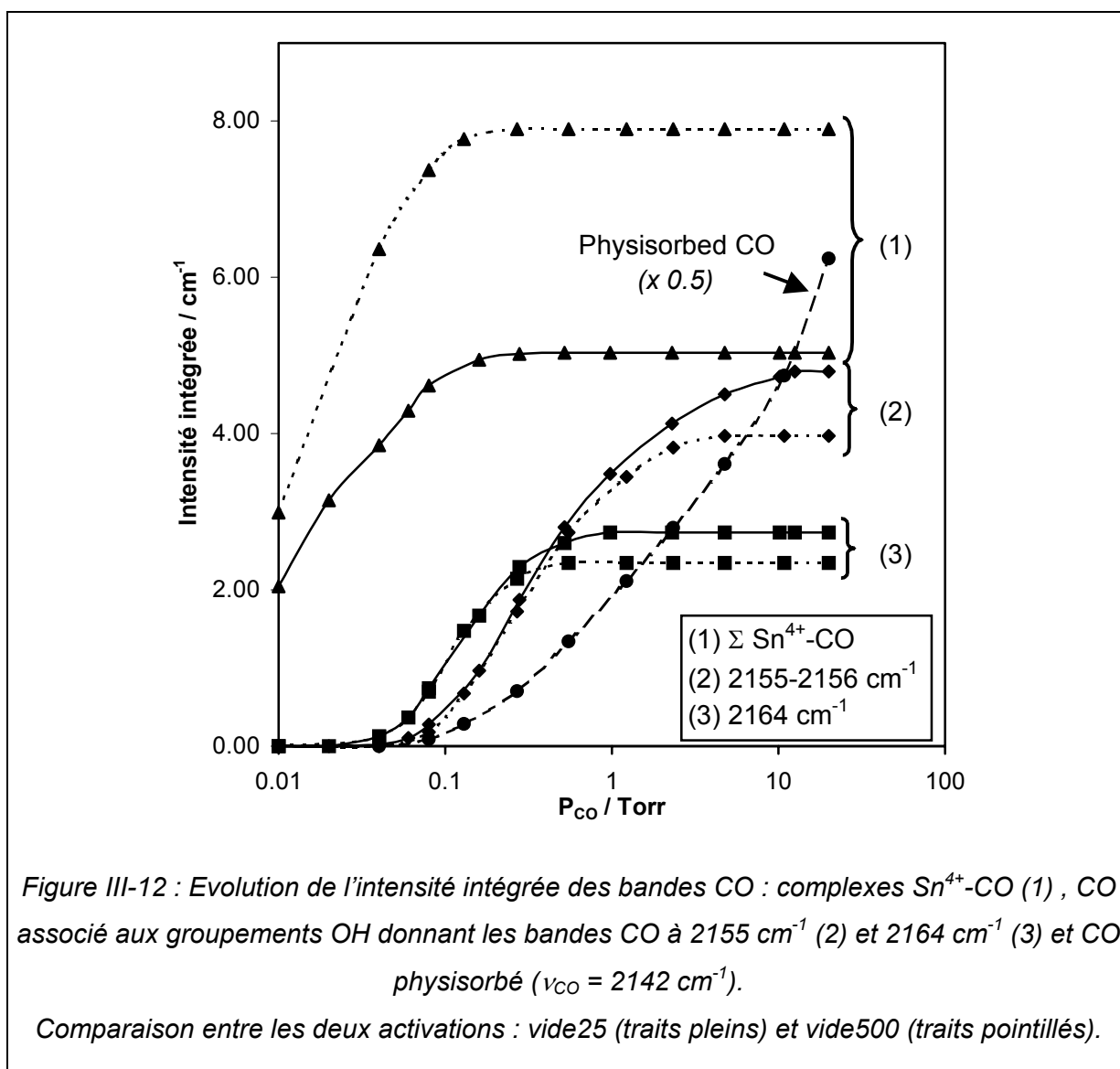


Figure III-11 : Spectres différences obtenus par soustraction du spectre n° (i) (correspondant à l'incrément de CO n° (i)) par le spectre n° (i-1) pour une pression de CO croissante, (spectres de la Figure III-9-A) : (1) (d)-(c); (2) (e)-(d); (3) (f)-(e); (4) (g)-(f); (5) (h)-(g); (6) (i)-(h); (7) (j)-(i); (8) (k)-(j); (9) (l)-(k); 10 (m)-(l).

III.3.3 - Influence des deux traitements d'activation sur les populations des différents types de sites de surface

Bien que, indépendamment de l'activation, les échantillons présentent approximativement les mêmes caractéristiques spectrales en présence de CO à 120 K, les intensités des diverses bandes OH et CO ne sont pas identiques (voir Figure III-4 et Figure III-9). Ce point est abordé ici en étudiant essentiellement les bandes CO.



Pour les deux échantillons, et pour chaque incrément au delà de 0,04 Torr de CO, les modifications spectrales provoquées par l'incrément de pression de CO n° (i) sont obtenues par soustraction du spectre n° (i) par le spectre n° (i-1). On obtient alors des « spectres différences » (Figure III-6 et Figure III-11) qui peuvent être simulés en considérant plusieurs

composantes gaussiennes. L'intensité de chaque bande séparée peut ainsi être obtenue. Pour les premiers incréments de pression, seules les espèces Sn⁴⁺-CO se forment, celles-ci étant probablement partiellement converties en espèces dicarbonyls. Dans ces conditions, la simulation n'a pas été réalisée et l'intensité de l'ensemble de la bande complexe a été considérée. D'autre part, pour plus de clarté, les espèces Sn⁴⁺-CO ont été considérées dans leur ensemble. L'évolution des intensités des bandes CO correspondant aux complexes Sn⁴⁺-CO, aux complexes OH-CO ($\nu_{CO} = 2155$ et 2164 cm^{-1}), et de CO physisorbé ($\nu_{CO} = 2142 \text{ cm}^{-1}$) est présentée Figure III-12 pour les deux échantillons.

La Figure III-12 montre la progressive saturation des différents types de sites de surface (sites acides de Lewis Sn⁴⁺ et groupements hydroxyles de surface). En revanche, la physisorption de CO, c'est-à-dire l'adsorption de CO sur des sites de surface non spécifiques, semble se poursuivre au delà du domaine de pression choisi pour l'étude. La formation des diverses espèces adsorbées s'enchaîne de la façon suivante :

- Jusque 0,2 Torr de CO : formation des espèces Sn⁴⁺-CO,
- De 0,04 à 1 Torr de CO : adsorption de CO sur les groupements OH peu acides (OH isolés à 3625 cm^{-1}),
- De 0,08 à 10 Torr de CO : adsorption de CO sur les groupements OH très faiblement acides (OH isolés à $3740-3725$ et 3660 cm^{-1}).

En se basant sur l'intensité des bandes CO à saturation, on peut déduire que l'activation vide500 conduit à un nombre plus faible de complexes OH-CO à saturation, ceci, indépendamment du type d'hydroxyle impliqué dans l'adsorption (plus ou moins acide). Ceci est en accord avec la plus faible intensité des bandes OH observée après activation vide500 que nous avons montré dans le chapitre II. On peut donc envisager que l'activation vide500 de SnO₂-N₂H₄ entraîne une déshydroxylation partielle de la surface de SnO₂. Il est intéressant de noter que le nombre de sites acides de Lewis Sn⁴⁺ augmente aux dépens des groupements OH de surface comme le montre l'intensité plus élevée des bandes attribuées aux espèces Sn⁴⁺-CO. Aucune autre information ne peut être déduite puisque les coefficients d'extinction de ces différentes espèces de CO adsorbé restent inconnus. D'autre part, il n'est pas évident qu'il existe une relation linéaire entre la déshydroxylation et la formation des sites acides de Lewis Sn⁴⁺. Même s'il a été établi que l'évacuation sous vide à 500°C (vide500) entraînait, en plus d'une déshydroxylation partielle de la surface, la formation de lacunes d'oxygène à (ou près de) la surface de SnO₂, il est impossible d'affirmer que l'existence de sites Sn⁴⁺ susceptibles d'adsorber CO à basse température soit directement liée à l'existence d'une ou plusieurs lacunes d'oxygène au voisinage des sites Sn⁴⁺.

III.4 - Conclusion

L'adsorption de CO à basse température sur le solide SnO₂-N₂H₄ a révélé l'existence de sites de surface distincts présentant des propriétés acides. Les fréquences de vibrations des différents complexes de CO formés en présence de CO et leur possible attribution sont regroupées dans le Tableau III-3 suivant.

| ν_{CO} (cm^{-1}) | ν_{OH} des groupements OH de SnO ₂ -N ₂ H ₄ (cm^{-1}) | ν_{OH} des groupements OH associés à CO de SnO ₂ -N ₂ H ₄ (cm^{-1}) | $\Delta\nu_{OH}$ (cm^{-1}) | Attribution |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 2210-2196 | - | - | - | Sn ⁴⁺ _I -CO |
| 2191-2188 | - | - | - | Sn ⁴⁺ _I -(CO) ₂ |
| 2183-2177 | - | - | - | Sn ⁴⁺ _{II} -CO |
| 2164 | 3625 | 3470 | 155 | OH-CO, OH acides |
| 2156 | 3740-3725 3660 | 3640 3570 | 90 | OH-CO, OH peu acides |
| 2142 | - | - | - | CO physisorbé |

Tableau III-3 : Fréquences de vibration et attribution des bandes dues à l'adsorption de CO sur le solide SnO₂-N₂H₄.

Deux sites cationiques Sn⁴⁺ (cus), possédant des acidités de Lewis différentes, sont présents à la surface de notre solide, vraisemblablement dans des environnements différents : i) des sites permettant une forte liaison avec CO (Sn⁴⁺_I-CO à ν_{CO} = 2210-2196 cm^{-1}) et qui peuvent former des espèces dicarbonyls lorsque la pression de CO augmente (Sn⁴⁺_I-(CO)₂ à ν_{CO} = 2191-2188 cm^{-1}), ii) des sites moins acides adsorbant CO à des pressions plus élevées (Sn⁴⁺_{II}-CO à ν_{CO} = 2183-2177 cm^{-1}). De plus, plusieurs types de groupements hydroxyles sont présents à la surface ou emprisonnés dans le volume. Ces derniers sont inaccessibles aux molécules de CO. Ils sont caractérisés par des bandes larges mal définies à des nombres d'onde inférieurs à 3470 cm^{-1} et sont vraisemblablement perturbés par des liaisons hydrogène (H...OH). En ce qui concerne les groupements OH de surface, on a pu distinguer des OH très faiblement acides et des OH présentant une acidité de Brønsted faible. Les premiers à 3740-3725 et 3660 cm^{-1} génèrent une bande CO à 2155 cm^{-1} et des bandes OH à 3640 et 3570 cm^{-1} ($\Delta\nu_{OH}$ = 90 cm^{-1}), respectivement. Les autres groupements OH à 3625 cm^{-1} seraient responsables de la bande CO à 2164 cm^{-1} et de celle des OH à 3470 cm^{-1} ($\Delta\nu_{OH}$ = 155 cm^{-1}). L'évacuation de l'échantillon sous vide à 500°C

(activation vide500) entraîne la déshydroxylation partielle de la surface, augmentant le nombre de sites acides de Lewis Sn⁴⁺ aux dépens des groupements OH de surface acides. Bien que ce traitement entraîne la formation de lacunes d'oxygène de surface, il n'est pas établi avec certitude que ces sites acides de Lewis puissent présenter des lacunes d'oxygène dans leur proche environnement.

Bibliographie

- [1] Knozinger H. and Huber S., IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 2047-2059.
- [2] Barthomeuf D., Basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 38 (1996) 521-612.
- [3] Lavalley J.C., Use of probe molecules for the characterization of the surface basicity of divided metal oxides, *Trends in Physical Chemistry*, 2 (1991) 305-326.
- [4] Lavalley J.C., Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401.
- [5] Echoufi N. and Gelin P., Infrared spectroscopic investigations of carbon monoxide physically adsorbed on decationated Y-type zeolite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 1067-1073.
- [6] Hadjiivanov K. and Knozinger H., FTIR study of the low-temperature adsorption and co-adsorption of CO and N₂ on NaY zeolite : evidence of simultaneous coordination of two molecules to one Na⁺ site, *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999) 513-520.
- [7] Bordiga S., Turnes Palomino G., Arduino D., Lamberti C., Zecchina A., and Otero Arean C., Well defined carbonyl complexes in Ag⁺- and Cu⁺-exchanged ZSM-5 zeolite : a comparison with homogeneous counterparts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 146 (1999) 97-106.
- [8] Zecchina A., Bordiga S., Salvalaggio M., Spoto G., Scarano D., and Lamberti C., Formation of nonplanar Cu^I(CO)₃ tricarbonyls on Cu^I-ZSM-5 : an FTIR study at 80 K, *J. Catal.*, 173 (1998) 540-542.
- [9] Beebe T.P., Gelin P., and Yates J.T., Jr., Infrared spectroscopic observations of surface bonding in physical adsorption: the physical adsorption of carbon monoxide on silicon dioxide surfaces, *Surf. Sci.*, 148 (1984) 526-550.
- [10] Hadjiivanov K., FTIR study of CO and NH₃ coadsorption on TiO₂ (rutile), *Appl. Surf. Sci.*, 135 (1998) 331-338.
- [11] Hadjiivanov K., Lamotte J., and Lavalley J.-C., FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Pure and Ammonia-Precovered TiO₂ (Anatase), *Langmuir*, 13 (1997) 3374-3381.
- [12] Hadjiivanov K., Reddy B.M., and Knozinger H., FTIR study of low-temperature adsorption and co-adsorption of ¹²CO and ¹³CO on a TiO₂-SiO₂ mixed oxide, *Appl. Catal., A*, 188 (1999) 355-360.
- [13] Concepcion P., Reddy B.M., and Knozinger H., FTIR study of low-temperature CO adsorption on pure Al₂O₃-TiO₂ and V/Al₂O₃-TiO₂ catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 3031-3037.
- [14] Thornton E.W. and Harrison P.G., Tin oxide surfaces. I. Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 461-472.
- [15] Emiroglu S., Barsan N., Weimar U., and Hoffmann V., In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂, *Thin Solid Films*, 391 (2001) 176-185.
- [16] Busca G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal. Today*, 41 (1998) 191-206.

- [17] Amalric-Popescu D. and Bozon-Verduraz F., SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.
- [18] Mirsojew I., Ernst S., Weitkamp J., and Knoezinger H., Characterization of acid properties of [Al]- and [Ga]-HZSM-5 zeolites by low temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 235-248.
- [19] Daniell W., Schubert U., Glockler R., Meyer A., Noweck K., and Knoezinger H., Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas : a low-temperature FTIR study, *Appl. Catal., A*, 196 (2000) 247-260.
- [20] Zecchina A., Lamberti C., and Bordiga S., Surface acidity and basicity. General concepts, *Catal. Today*, 41 (1998) 169-177.

Chapitre IV



**Etude des interactions entre différentes
atmosphères gazeuses
et la surface de $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$**



Table des matières

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.1 - Introduction bibliographique | 97 |
| IV.1.1 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption réactive des oxydes de carbone sur des surfaces d'oxydes métalliques | 97 |
| IV.1.1.1 - Ions carbonates | 97 |
| IV.1.1.2 - Espèces carboxylates et molécules de CO ₂ fortement perturbées | 98 |
| IV.1.1.3 - Ions hydrogénocarbonates | 99 |
| IV.1.1.4 - Ions formiates | 99 |
| IV.1.2 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption des oxydes d'azote sur des surfaces d'oxydes métalliques | 101 |
| IV.1.2.1 - Espèces provenant de l'adsorption de NO | 101 |
| IV.1.2.2 - Espèces provenant de l'adsorption de NO ₂ | 101 |
| IV.1.2.3 - Fréquences de vibration des différentes espèces NO _x de surface | 101 |
| IV.1.2.4 - Stabilité des espèces NO _x de surface | 103 |
| IV.2 - Etude des interactions de SnO₂ avec le dioxyde de carbone | 104 |
| IV.2.1 - Nature des espèces adsorbées : adsorption à température ambiante | 104 |
| IV.2.2 - Etude de la stabilité des espèces carbonates adsorbées | 109 |
| IV.2.3 - Réactions de surface | 113 |
| IV.3 - Etude des interactions de SnO₂ avec le monoxyde de carbone | 115 |
| IV.3.1 - Etude FTIR <i>in situ</i> | 115 |
| IV.3.1.1 - Adsorption de CO à température ambiante | 115 |
| IV.3.1.1.a - Etude des variations de transmission | 115 |
| IV.3.1.1.b - Nature des espèces de surface | 116 |
| IV.3.1.1.c - Réactions de surface à 25°C | 118 |
| IV.3.1.2 - Traitement en température sous CO | 119 |
| IV.3.1.2.a - Etude des variations de transmission avec la température | 119 |
| IV.3.1.2.b - Evolution des espèces de surface avec la température | 120 |
| IV.3.1.2.c - Réactions de surface | 123 |
| IV.3.2 - Etude par ATG | 124 |
| IV.3.3 - Conclusion | 126 |
| IV.4 - Etude des interactions de SnO₂ avec les oxydes d'azote | 127 |
| IV.4.1 - Etude FTIR <i>in situ</i> des interactions avec le dioxyde d'azote | 127 |
| IV.4.1.1 - Nature et stabilité des espèces de surface | 127 |
| IV.4.1.2 - Réactions de surface et variations de conductivité | 135 |
| IV.4.2 - Etude FTIR <i>in situ</i> des interactions avec le monoxyde d'azote | 136 |
| IV.4.2.1 - Adsorption de NO à température ambiante | 136 |

| | |
|--------------------------------------------------------------|------------|
| IV.4.2.1.a - Réactions de surface à 25°C | 139 |
| IV.4.2.1.b - Variations de transmission à 25°C | 140 |
| IV.4.2.2 - <i>Traitement en température sous NO</i> | 141 |
| IV.4.2.2.a - Variations de transmission - Conductivité | 144 |
| IV.5 - Conclusion | 145 |
| Bibliographie | 146 |

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser principalement à l'étude des interactions entre le dioxyde d'étain préparé à partir d'hydrazine (SnO₂-N₂H₄) et les oxydes de carbone (CO, CO₂), d'une part, et les oxydes d'azote (NO, NO₂), d'autre part. L'identification des différentes espèces de surface et des éventuelles réactions engendrées après l'adsorption de ces gaz sera effectuée par spectroscopie IRTF. A partir de ces résultats, nous tenterons d'expliquer la sensibilité des capteurs à base de SnO₂ vis-à-vis de ces différents gaz.

IV.1 - Introduction bibliographique

De nombreux travaux ont déjà été menés sur l'étude des interactions entre des oxydes métalliques et les oxydes de carbone et d'azote. Ces travaux ont donné lieu à la parution d'articles de revue permettant une synthèse et une confrontation des résultats. Ainsi, cette étude bibliographique a été essentiellement réalisée à l'aide des articles de Busca et Lorenzelli [1] pour les oxydes de carbone, et de Hadjiivanov [2] pour les oxydes d'azote.

IV.1.1 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption réactive des oxydes de carbone sur des surfaces d'oxydes métalliques

Les spectres IR de CO et CO₂ adsorbés sur des oxydes métalliques présentent souvent des bandes qui peuvent être assignées à des produits de réaction formés sur la surface, de même que des bandes dues à des molécules physisorbées. L'identification des espèces chimisorbées est essentielle pour la compréhension des mécanismes des réactions en catalyse hétérogène ou des variations de conductivité des oxydes semi-conducteurs [1].

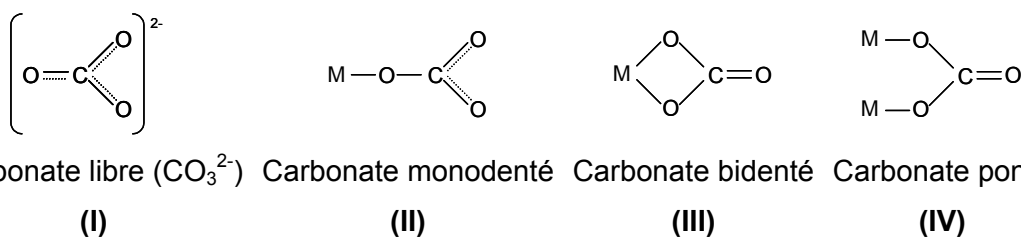
Les espèces chimisorbées sont généralement identifiées par comparaison de leurs spectres IR avec ceux de composés inorganiques ou organométalliques. En règle générale, les espèces provenant de l'adsorption réactive de CO et CO₂ sur des oxydes métalliques sont les carbonates, hydrogénocarbonates, carboxylates ou formiates, bien que la formation d'autres espèces sur quelques oxydes ait été récemment proposée [1].

IV.1.1.1 - Ions carbonates

L'ion carbonate libre possède une vibration active en Raman ($\nu_1 = 1063 \text{ cm}^{-1}$), une vibration active en IR ($\nu_2 = 879 \text{ cm}^{-1}$), et deux vibrations actives en IR et en Raman ($\nu_3 = 1415 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 680 \text{ cm}^{-1}$) [1].

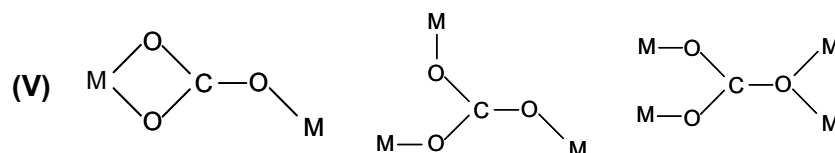
Il est connu que l'abaissement de la symétrie par le biais d'une coordination entraîne un dédoublement des vibrations ν_3 et ν_4 , ainsi que l'activation en IR de la vibration ν_1 [1]. Il est à noter que le domaine des basses fréquences est souvent obscurci par les bandes d'élongation métal-oxygène des oxydes eux-mêmes [1, 3]. En conséquence, la vibration ν_3 sera généralement la seule observable et donnera deux bandes distinctes du fait de l'abaissement de la symétrie.

Quatre types différents d'ions carbonates sont généralement considérés comme espèces de surface possibles [1, 4] :



Le dioxyde de carbone étant une molécule acide, ces différentes espèces sont obtenues par adsorption de CO_2 sur des ions oxygènes basiques de surface [4].

Par ailleurs, des études structurales de complexes carbonates métalliques ont récemment montré que l'ion CO_3^{2-} constitue un ligande hautement polyvalent qui peut donner non seulement les structures « simples » mono- et bidentées, mais aussi nombre de structures pontées « polydentées » plus compliquées dont les structures pourraient être les suivantes [1] :

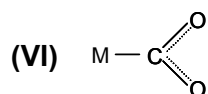


La plupart de ces structures n'existent probablement pas sur des surfaces, bien que leur association avec des irrégularités de surface ne puissent pas être exclue, *a priori*. On peut donc supposer que certaines de ces structures polydentées peuvent se former sur la surface.

IV.1.1.2 - Espèces carboxylates et molécules de CO_2 fortement perturbées

CO_2 est une molécule linéaire présentant deux vibrations actives en IR à 667 et 2349 cm^{-1} . Les spectres IR de CO_2 adsorbé présentent généralement une bande proche de la vibration à 2349 cm^{-1} de la phase gaz de CO_2 (détectée entre 2410 et 2285 cm^{-1} suivant les adsorbants). Ces bandes faiblement perturbées sont attribuées à CO_2 physisorbé ou à des espèces linéaires en interaction avec des cations métalliques. Dans ce cas, seules des interactions avec des centres à forte acidité de Lewis pourraient, en principe, produire des espèces CO_2 chargées positivement [1].

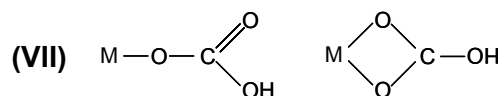
Il a également été montré que CO₂ pouvait donner des complexes dans lesquels sa structure était fortement perturbée. Ces espèces sont appelées carboxylates et la structure la plus courante est [1] :



Dans le cas de CO₂ chimisorbé sur des oxydes métalliques, les bandes observées dans la région 1900-1700 cm⁻¹, ainsi que les bandes associées dans la région 1200-1100 cm⁻¹, sont généralement attribuées à des ions carbonates pontés (souvent nommés « organiques »). Cependant, ces bandes pourraient aussi bien être attribuées aux vibrations de déformation symétrique et asymétrique de molécules de CO₂ fortement perturbées, et donc à ces espèces carboxylates.

IV.1.1.3 - Ions hydrogénocarbonates

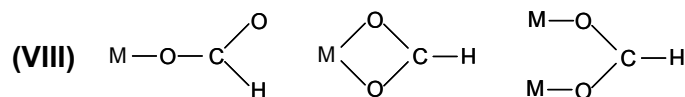
La formation d'ions hydrogénocarbonates est réalisée sur un oxyde par réaction de CO₂ avec un groupement hydroxyle basique de surface [4]. On peut trouver des hydrogénocarbonates monodentés et bidentés [1] :



En principe, des structures « hydrogénocarbonates pontés » peuvent également être envisagées, mais leur existence n'a jamais été mise en évidence [1].

IV.1.1.4 - Ions formiates

Les ions formiates peuvent être obtenus, non seulement par adsorption d'acide formique, mais aussi par co-adsorption CO₂/H₂, et par adsorption réactive de CO sur des surfaces hautement hydroxylées. Parmi les structures envisagées, on trouve [1] :



NB : Plusieurs autres espèces issues de CO et CO₂ sont observées dans différents complexes mais ne sont pas proposées en tant qu'espèces adsorbées à la surface d'oxydes métalliques. Ces espèces ne seront donc pas développées ici.

Le Tableau IV-1 donne un récapitulatif des espèces (structures et domaines de fréquence) pouvant provenir de l'adsorption des oxydes de carbone sur la surface d'oxydes métalliques.

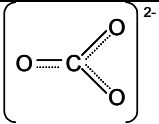
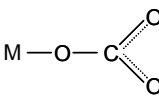
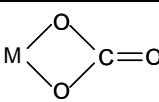
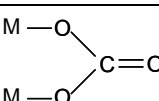
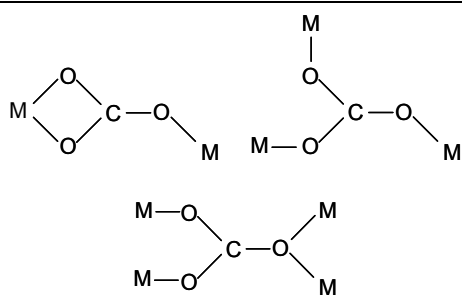
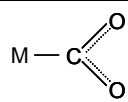
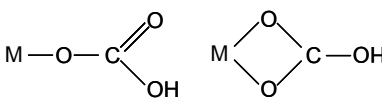
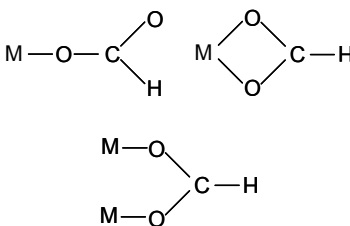
| | Espèces | Structure | Domaines de fréquence / cm^{-1} | Réf. |
|--------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------|
| (I) | Carbonate libre (CO_3^{2-}) |  | 1470-1420 | [3, 5] |
| (II) | Carbonate monodenté |  | 1530-1450 ; 1370-1300 | [3, 5, 6] |
| (III) | Carbonate bidenté |  | 1630-1590 ; 1270-1250 | [3, 5, 6] |
| (IV) | Carbonate ponté |  | 1870-1750 ; 1280-1150 | [3, 5, 7] |
| (V) | Carbonate polydenté |  | 1570-1420 ; 1425-1350 | [1] |
| (VI) | Carboxylate |  | 1760-1500 ; 1360- 1150 | [1] |
| (VII) | Hydrogénocarbonate |  | 1660-1585 ; 1440-1290 ; 1240-1215 | [1, 3, 5, 8, 9] |
| (VIII) | Formiate |  | 2920-2870 ; 1600-1575 ; 1400-1380 ; 1385-1345 | [1] |

Tableau IV-1 : Structures et domaines de fréquence IR des espèces pouvant provenir de l'adsorption des oxydes de carbone sur des oxydes métalliques.

IV.1.2 - Identification IR des espèces provenant de l'adsorption des oxydes d'azote sur des surfaces d'oxydes métalliques

Il existe de nombreuses études IR de l'adsorption de NO sur différentes surfaces. Ces travaux ont été inspirés par deux critères : i) l'utilisation de NO en tant que molécule sonde et ii) les tentatives de compréhension des mécanismes de quelques réactions catalytiques impliquant NO. Par conséquent, la formation des espèces mononitrosyles (NO) et dinitrosyles ($(\text{NO})_2$) est assez bien documentée et de nombreuses données concernant d'autres espèces NO_x adsorbées ont également été accumulées [2].

En revanche, il existe très peu d'études concernant la co-adsorption NO/O₂ ou l'adsorption de NO₂. De ce fait, les interprétations des spectres IR proposées par différents auteurs sont souvent assez contradictoires. Un exemple typique concerne les bandes observées autour de 1600 cm⁻¹ : elles ont été attribuées à des espèces nitrates, nitro, nitrites, NO₂ adsorbé, etc, en se référant très souvent à de vieilles assignations subjectives [2].

La détermination de la nature des espèces NO_x de surface est difficile du fait de l'existence d'un grand nombre de composés qui peuvent coexister à la surface et de la coïncidence de quelques bandes des spectres de différents composés NO_x [2].

IV.1.2.1 - Espèces provenant de l'adsorption de NO

Quand NO est adsorbé sur des surfaces possédant des propriétés oxydantes, les produits de son oxydation sont généralement observés. Ainsi, des espèces nitrites et nitrates de surface sont produites après adsorption de NO sur CeO₂ [10, 11] et Cr₂O₃ [2], probablement avec la participation d'oxygènes réactifs de surface.

IV.1.2.2 - Espèces provenant de l'adsorption de NO₂

Les principaux produits observés après l'adsorption de NO₂ sont les suivants [2] :

- Bien que les espèces NO⁺ soient typiques des zéolithes, elles ont déjà été observées pour des oxydes.
- Les espèces N₂O₄ et NO₂ sont observées sous des pressions élevées de NO₂.
- Les espèces nitrites et/ou nitrates sont toujours produites après adsorption de NO₂ sur des échantillons possédant une acidité de Lewis.

IV.1.2.3 - Fréquences de vibration des différentes espèces NO_x de surface

Les positions des bandes IR sont les paramètres fournissant les meilleures informations sur les espèces NO_x de surface. Les fréquences des différentes liaisons N-O ont déjà été largement étudiées. Le Tableau IV-2 propose les structures possibles des différentes espèces nitrites (NO₂⁻) et nitrates de surface (NO₃⁻). Le diagramme de corrélation

présenté Figure IV-1, résume les attributions possibles des différentes bandes dues aux espèces NO_x . Ce diagramme montre la difficulté d'attribuer précisément chaque bande observée, uniquement à l'aide de leur position dans le spectre IR.

| Composés | Structure | Composés | Structure |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NO_2^- Nitrite monodenté | $\text{M}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$ et $\begin{matrix} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{N}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{M} \end{matrix}$ | NO_2^- Nitrite bidenté | $\begin{matrix} \text{M}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{M}-\text{O} \end{matrix}$ et $\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M} & & \text{M} \end{matrix}$ |
| NO_2^- Nitro | $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{M}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ | NO_2^- Nitro-nitrite | $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ et $\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M} & & \text{M} \end{matrix}$ |
| NO_3^- Nitrate ponté | $\begin{matrix} \text{M} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O}-\text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M} & & \text{O} \end{matrix}$ et $\begin{matrix} \text{M}-\text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M}-\text{O} & & \text{O} \end{matrix}$ | NO_3^- Nitrate bidenté | $\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M} & & \text{O} \end{matrix}$ |
| NO_3^- Nitrate monodenté | $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{M}-\text{O}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ | | |

Tableau IV-2 : Structures possibles des espèces nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-) de surface (d'après Hadjiivanov [2]).

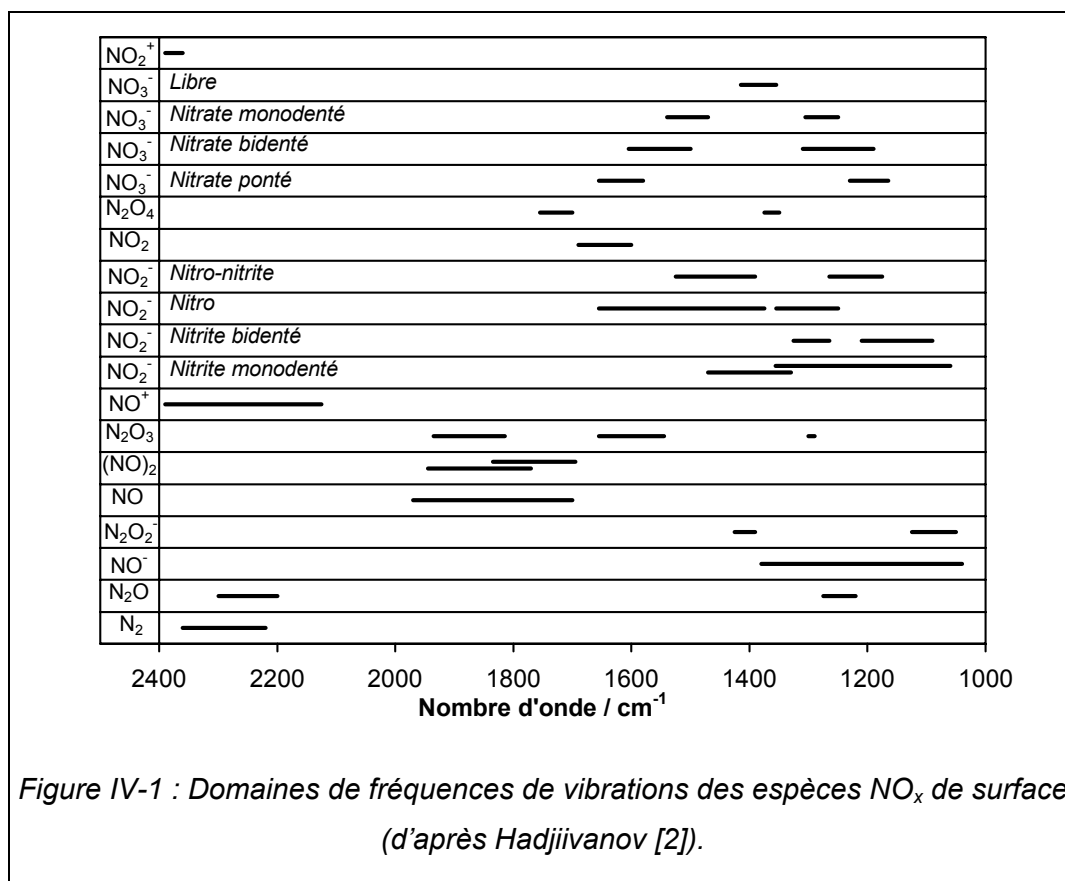


Figure IV-1 : Domaines de fréquences de vibrations des espèces NO_x de surface (d'après Hadjiivanov [2]).

IV.1.2.4 - Stabilité des espèces NO_x de surface

Une information importante sur la nature des espèces NO_x adsorbées peut être obtenue à partir de leurs stabilités. Ainsi, plusieurs espèces sont faiblement adsorbées et facilement éliminées par évacuation à température ambiante. En général, celles-ci sont des espèces non chargées, telles que NO , $(\text{NO})_2$, NO_2 , N_2O_3 et N_2O_4 . Cependant, les nitrosyles (NO) et dinitrosyles ($(\text{NO})_2$) de surface sont parfois très stables [2].

En principe, les espèces ioniques (NO_3^- , NO_2^- , NO^+ , NO^-) ne sont pas éliminées par évacuation à température ambiante. Cependant, ici aussi, il existe quelques exceptions. Ainsi, NO^+ peut être facilement éliminé par évacuation en présence d'eau du fait de réactions de surface avec une molécule d'eau [2].

La stabilité des espèces nitrates de surface augmente selon l'ordre suivant : monodenté < bidenté < ponté. Cet ordre est valide pour des nitrates formés sur le même type de cation, les nitrates adsorbés sur des cations métalliques différents présentant des stabilités différentes [2].

Afin d'affiner les interprétations sur la nature des espèces NO_x adsorbées, on peut utiliser la substitution isotopique ou étudier la réactivité des composés de surface [2].

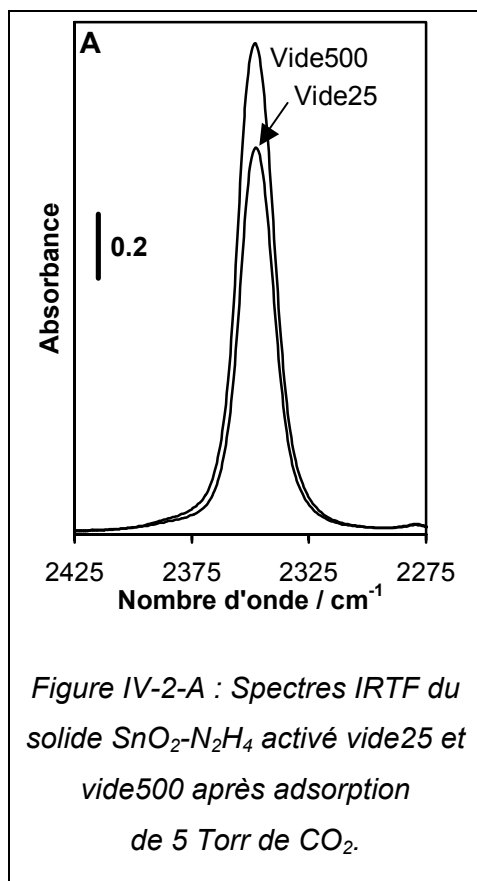
IV.2 - Etude des interactions de SnO_2 avec le dioxyde de carbone

Afin de déterminer la nature et la stabilité des espèces carbonates sur le dioxyde d'étain, nous avons étudié l'adsorption du dioxyde de carbone sur le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C . Après une activation vide25 ou vide500, l'échantillon est placé sous une pression de 5 Torr de CO_2 à 25°C . Il subit ensuite une montée en température jusque 500°C (5°C min^{-1}) suivie d'un refroidissement jusqu'à température ambiante ($20^\circ\text{C min}^{-1}$), toujours sous 5 Torr de CO_2 .

IV.2.1 - Nature des espèces adsorbées : adsorption à température ambiante

La Figure IV-2 (A et B) présente les spectres IRTF du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C sous 5 Torr de CO_2 , après activation vide500 et vide25.

Les spectres dans les régions $2425\text{-}2275\text{ cm}^{-1}$ (Figure IV-2-A) et $1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Figure IV-2-B) sont le résultat des différences entre le spectre original, le spectre enregistré à 25°C après activation (vide500 ou vide25) et le spectre de la phase gaz (CO_2 gaz), ceci, de façon à n'observer que les bandes dues à l'interaction de CO_2 avec la surface de SnO_2 .



Quelle que soit l'activation, la présence de 5 Torr de CO_2 provoque l'apparition d'une bande étroite à 2347 cm^{-1} (Figure IV-2-A). Cette bande est plus intense pour le solide activé vide500.

Thornton et Harisson [8] qui ont également étudié l'adsorption de CO_2 sur SnO_2 ne l'ont pas observée. Néanmoins, la présence d'une telle bande a déjà été mentionnée pour quelques oxydes, tels que Al_2O_3 (2370 cm^{-1} [3, 12]), ZnO (2350 cm^{-1} [13]) ou ZrO_2 (2360 cm^{-1} [14, 15]). D'après Busca et Lorenzelli [1], cette bande serait due à des espèces CO_2 linéaires, en interaction avec des sites acides de Lewis. En conséquence, nous pouvons attribuer cette bande à CO_2 adsorbé de façon linéaire sur des cations Sn^{4+} .

En outre, l'étude de l'adsorption de CO à basse température (cf. Chapitre III) a montré que l'activation vide500 entraînait une augmentation du nombre de

sites Sn^{4+} de surface. Ceci explique le fait que l'intensité de cette bande est plus grande dans le cas du solide activé vide500.

Dans le domaine caractéristique des carbonates ($1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), l'adsorption de CO_2 conduit à l'apparition de plusieurs bandes correspondant à différentes espèces carbonates (cf. Figure IV-2-B) :

- 1227 cm^{-1} : espèces hydrogénocarbonates [3, 5, 8, 9]. Cette espèce se révèle être en plus grand nombre sur le solide activé vide25. Ceci est en accord avec le fait que le traitement vide500 entraîne une déshydroxylation partielle de la surface.

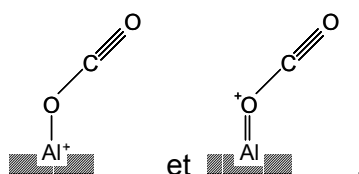
- 1279 cm^{-1} : espèces carbonates bidentées [5-8].

- 1371 cm^{-1} : espèces carbonates monodentées [5-7, 9].

- 1435 , 1454 et épaulement à 1468 cm^{-1} : espèces monodentées et hydrogénocarbonates [3, 5, 6, 8, 9]. Une autre hypothèse possible serait de considérer des espèces carbonates polydentées [1, 16]. Il est à noter que la bande à 1435 cm^{-1} est beaucoup moins intense pour le solide activé vide500, c'est-à-dire pour le solide dont la surface est la moins hydroxylée. Ceci laisse à penser que la bande à 1435 cm^{-1} pourrait être due à des espèces hydrogénocarbonates.

- 1596 et épaulement à 1579 cm^{-1} : espèces carbonates bidentées et hydrogénocarbonates [5-9].

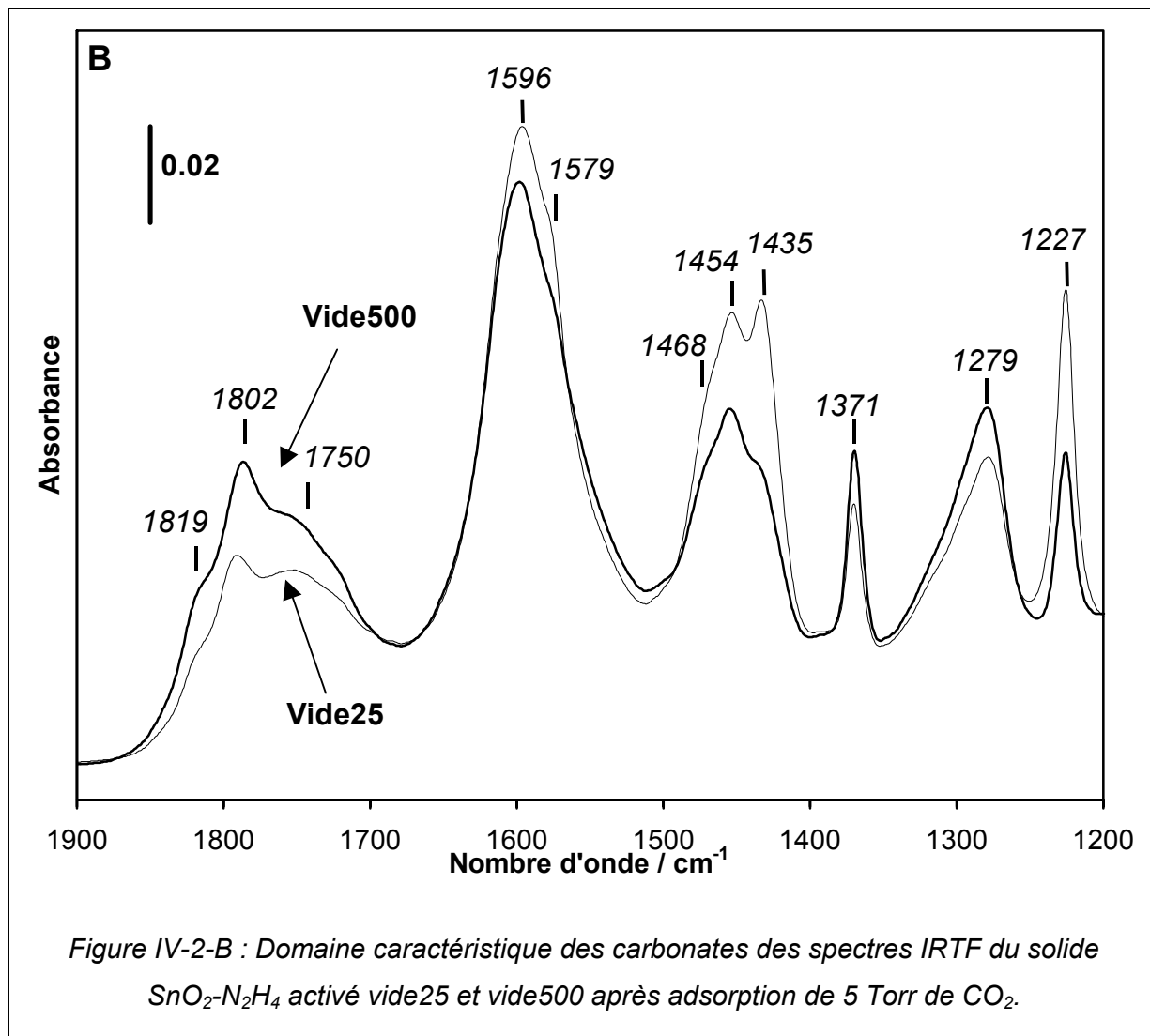
- 1750 , 1802 et l'épaulement à 1819 cm^{-1} : ces bandes se situent dans le domaine caractéristiques d'espèces carbonates pontées (« organiques »). La bande à 1750 cm^{-1} a déjà été observée par Thornton et Harrison [8]. Outre son attribution à des espèces pontées, ces auteurs suggèrent également des espèces CO_2 non linéaires, faiblement adsorbées sur des sites Sn^{4+} . Dans son étude de l'alumine, Parkyns [17] observe deux bandes à 1820 et 1780 cm^{-1} qu'il associe respectivement aux structures :



Cette attribution rejoint celle de Thornton et Harrison [8]. D'autre part, toujours pour l'alumine, Parkyns [17] suggère l'existence d'une espèce pontée qui serait responsable d'une paire de bandes à 1850 et 1180 cm^{-1} .

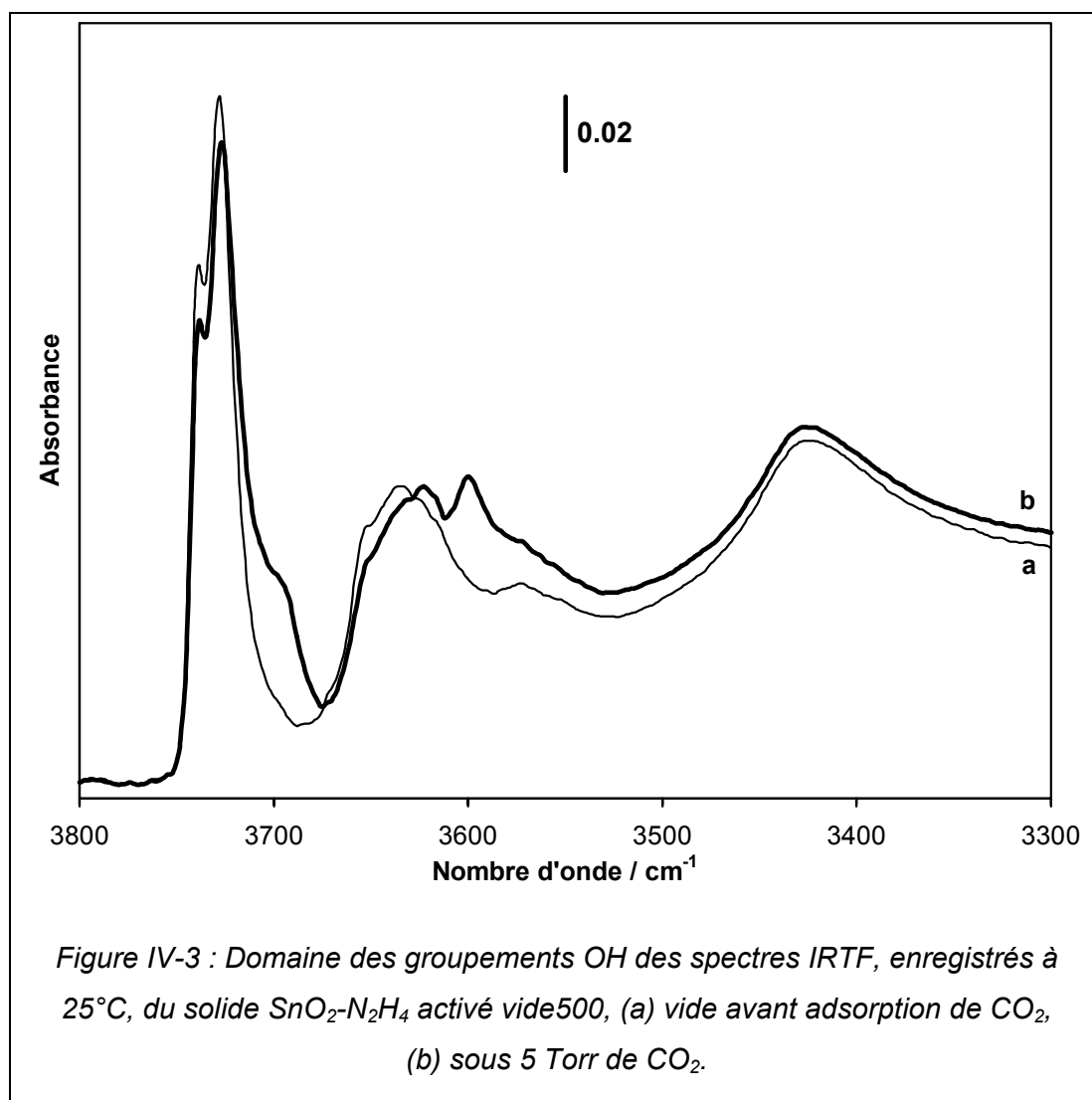
En outre, selon Busca et Lorenzelli [1], ces bandes pourraient également être attribuées à des espèces carboxylates.

En conséquence les trois bandes à 1750, 1802 et 1819 cm^{-1} peuvent être attribuées à des espèces carbonates pontées et/ou à des espèces CO_2 non linéaires faiblement adsorbées sur des sites Sn^{4+} et/ou à des espèces carboxylates.



Dans la région caractéristique des groupements OH (Figure IV-3), l'adsorption de CO_2 à 25°C provoque l'apparition d'une bande étroite à 3600 cm^{-1} , ainsi que d'un épaulement à 3700 cm^{-1} , tandis que l'intensité du doublet à 3740-3725 cm^{-1} et celle de la bande complexe à 3640 cm^{-1} diminuent très légèrement. Il est à noter que ces modifications sont observées pour les deux activations.

La bande à 3600 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration ν_{OH} d'espèces hydrogencarbonates. En effet, quel que soit l'oxyde étudié, la bande caractéristique de cette vibration se situe toujours autour de 3600 cm^{-1} (Al_2O_3 , 3605 cm^{-1} [12, 17-19] ; TiO_2 , 3615 cm^{-1} [20, 21] ; ZrO_2 , 3615 cm^{-1} [16] ; NiO , 3600 cm^{-1} [22] ; ZnO , 3605 cm^{-1} [13]) [1].



La composante à 3740 cm^{-1} du doublet ne semble subir aucun effet du prétraitement (Figure IV-4-A). En outre, l'introduction de CO_2 entraîne la même baisse d'intensité de cette bande pour les deux activations (Figure IV-4-B). D'autre part, l'épaule à 3700 cm^{-1} ne subit également aucune influence du prétraitement. Ces deux bandes semblent donc être en étroite relation. On peut donc envisager que la bande à 3700 cm^{-1} soit due à des groupements OH responsables de la composante à 3740 cm^{-1} , qui seraient simplement perturbés par l'adsorption de CO_2 sur la surface de SnO_2 .

En revanche, les groupements hydroxyles responsables de la seconde composante du doublet (3725 cm^{-1}) ainsi que de la bande complexe à 3640 cm^{-1} sont vraisemblablement impliqués dans la formation des espèces hydrogencarbonates.

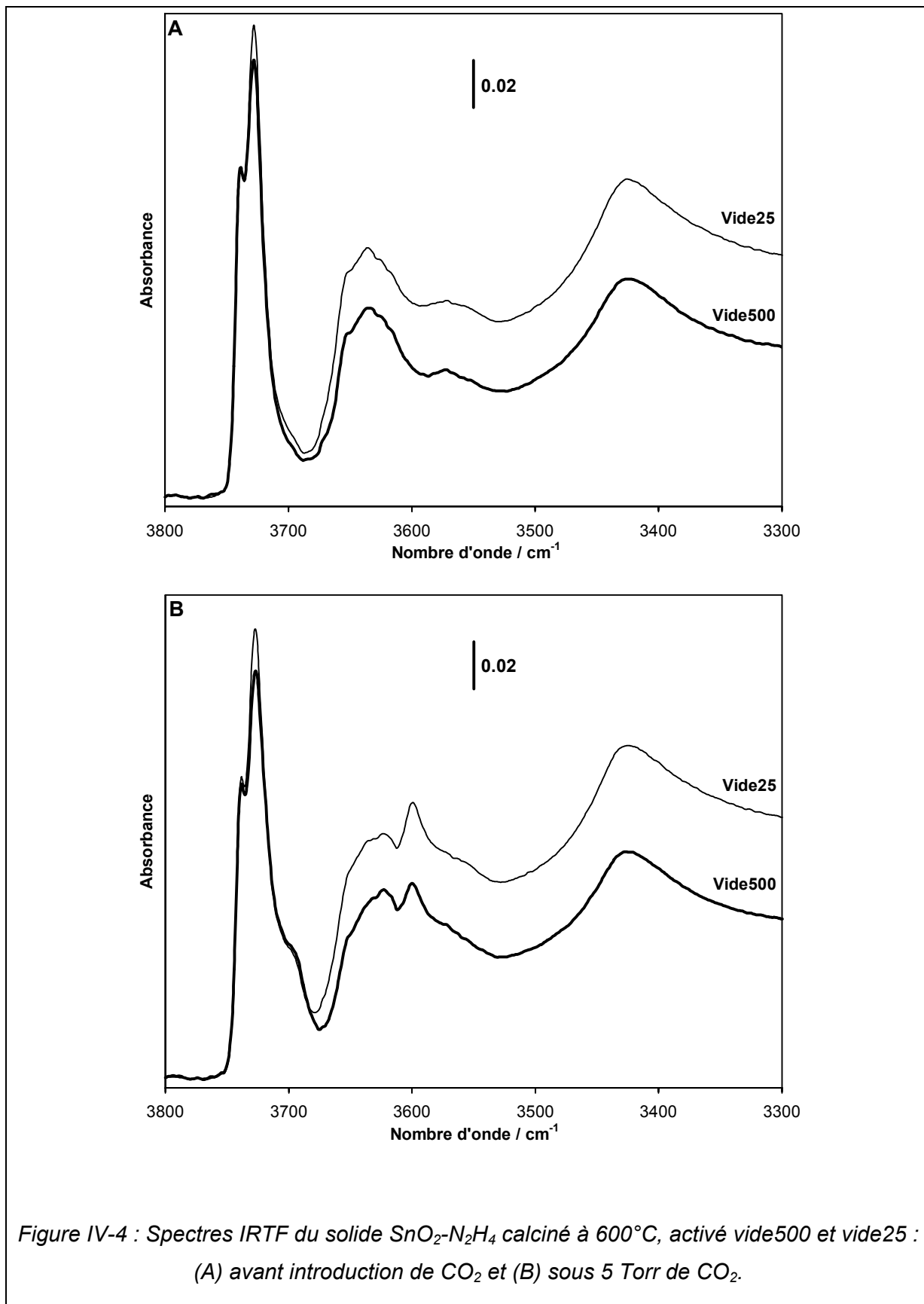
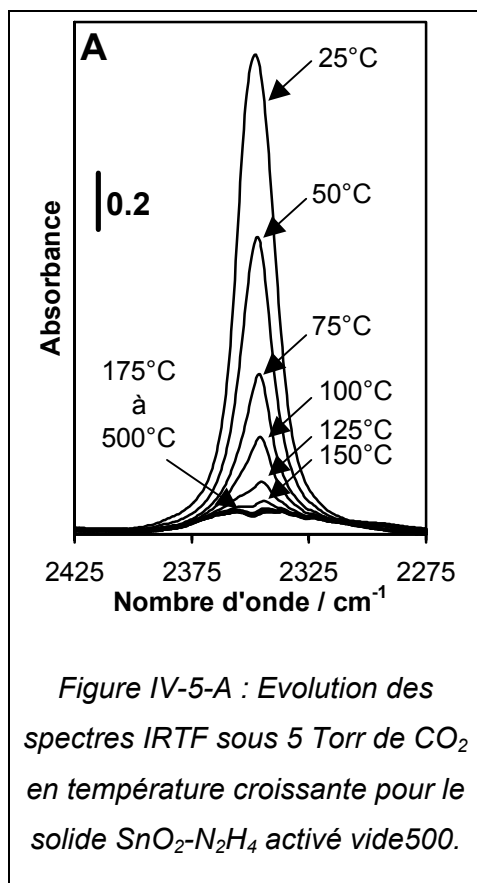


Figure IV-4 : Spectres IRTF du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C , activé vide500 et vide25 : (A) avant introduction de CO_2 et (B) sous 5 Torr de CO_2 .

IV.2.2 - Etude de la stabilité des espèces carbonates adsorbées

La Figure IV-5 (A, B et C) présente l'évolution des spectres IRTF du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé vide500, sous 5 Torr de CO_2 , en fonction de la température (25 à 500°C).



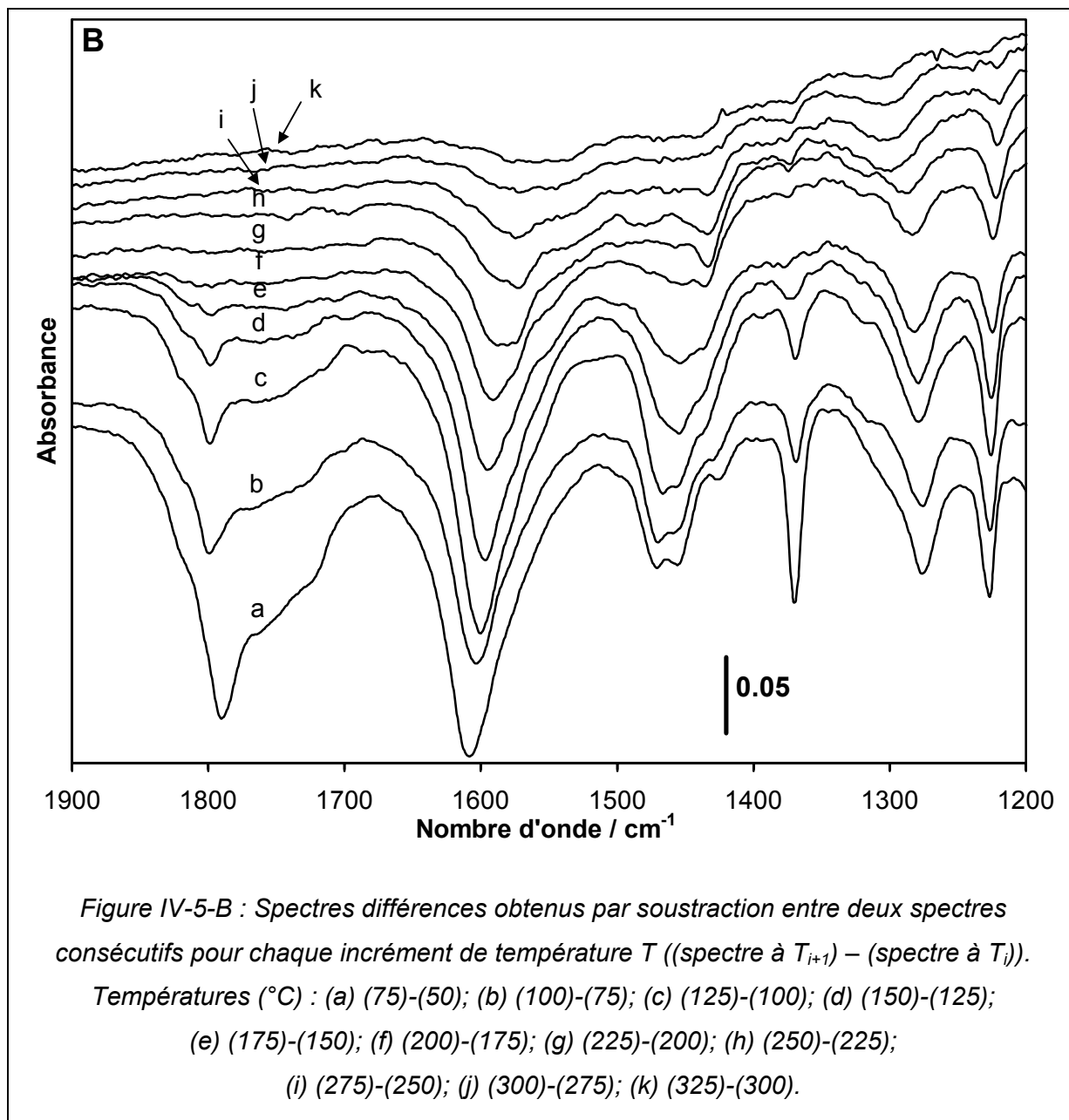
La Figure IV-5-A ci-contre montre que la bande attribuée à des espèces CO_2 adsorbées sur des sites Sn^{4+} , n'est plus détectée au delà de 150°C.

Dans le domaine des carbonates ($1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), les modifications spectrales entre chaque incrément de température ont été mises en évidence par soustraction et sont présentées Figure IV-5-B.

On remarque que l'intensité de l'ensemble des bandes diminue avec l'augmentation de la température. Les domaines de températures de disparition varient suivant les espèces :

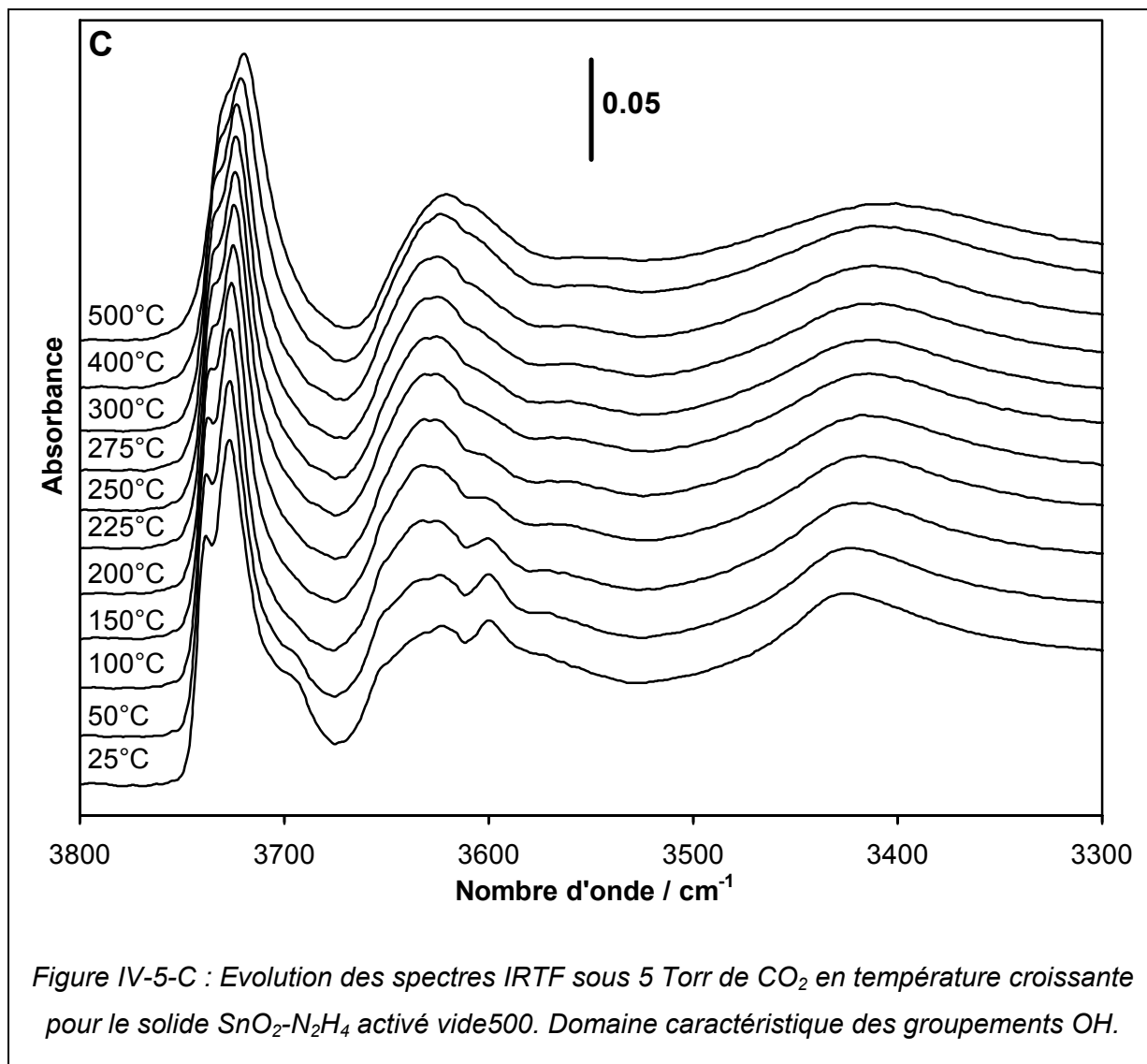
- La bande à 1371 cm^{-1} (carbonates monodentés) disparaît entre 150 et 175°C.
- Les bandes à 1750, 1802 et l'épaulement à 1819 cm^{-1} (espèces pontées et/ou CO_2 adsorbé de façon non linéaire sur Sn^{4+} et/ou carboxylates) disparaissent entre 175 et 200°C.

- L'élimination de la bande à 1279 cm^{-1} (carbonates bidentés) intervient entre 225 et 250°C.
- La bande à 1227 cm^{-1} des espèces hydrogénocarbonates est éliminée entre 275 et 300°C.
- La bande à 1596 cm^{-1} et l'épaulement à 1579 cm^{-1} (hydrogénocarbonates et bidentés) sont éliminés entre 275 et 300°C. Il semble néanmoins que la bande à 1596 cm^{-1} soit plus rapidement éliminée, sa disparition totale intervenant vraisemblablement entre 225 et 250°C. Dans ces conditions, et par comparaison avec la stabilité des espèces responsables des bandes à 1227 et 1279 cm^{-1} , on peut désigner la bande à 1596 cm^{-1} comme étant due à des espèces carbonates bidentées. La bande à 1579 cm^{-1} proviendrait alors d'espèces hydrogénocarbonates.

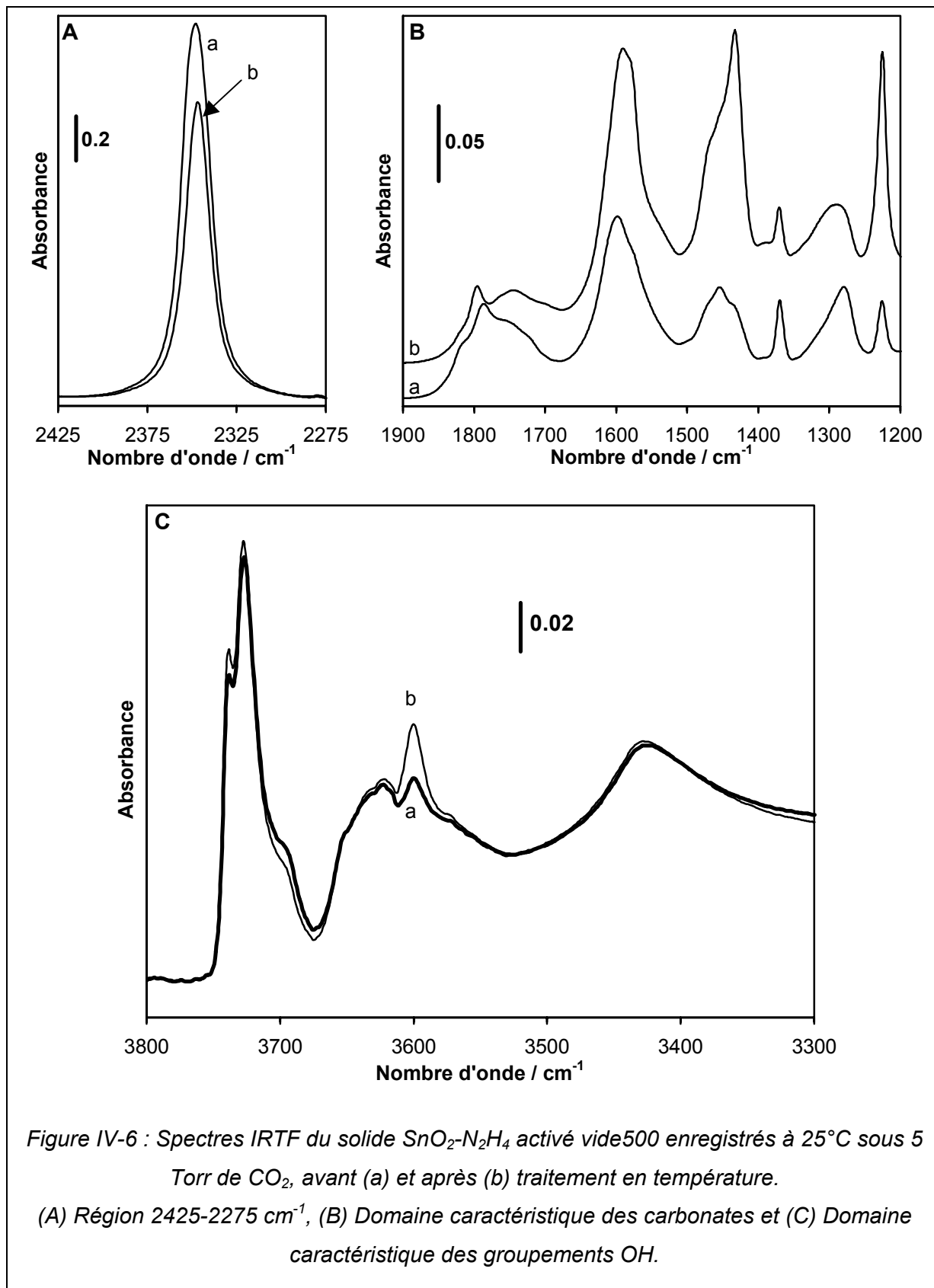


- En ce qui concerne les bandes à 1435 et 1454 cm^{-1} et l'épaule à 1468 cm^{-1} , il semble que la bande à 1468 cm^{-1} soit la première à disparaître ($150\text{-}175^{\circ}\text{C}$). Ce domaine de température correspond à celui de la bande à 1371 cm^{-1} , ce qui laisse supposer que cette bande provient d'espèces monodentées. La bande à 1454 cm^{-1} est ensuite éliminée ($200\text{-}225 \text{ cm}^{-1}$). Enfin, entre 275 et 300°C , la bande à 1435 cm^{-1} est à son tour éliminée, confirmant son attribution à des espèces hydrogéno-carbonates. En conséquence, la bande à 1454 cm^{-1} pourrait être due à des carbonates polydentés [1].

Dans le domaine des groupements OH (Figure IV-5-C), la bande à 3600 cm^{-1} , caractéristique des OH des espèces hydrogéno-carbonates, n'est plus détectée à partir de 225°C . Cette température est légèrement inférieure à celle observée pour les bandes des hydrogéno-carbonates dans le domaine $1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.



La Figure IV-6 présente la comparaison des spectres du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé vide500, enregistrés à température ambiante sous 5 Torr de CO_2 , avant et après le traitement en température sous CO_2 .



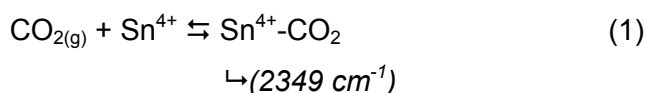
Les mêmes bandes, et donc les mêmes espèces adsorbées, sont observées avant et après traitement en température. La seule différence réside dans les populations de chacune de ces espèces. La population en espèces CO₂ adsorbé linéairement sur des cations Sn⁴⁺ est plus faible après chauffage, comme le montre l'intensité de la bande à 2347 cm⁻¹ (Figure IV-6-A). De même, les populations des espèces carbonates monodentés (1371 et, éventuellement 1468 cm⁻¹), bidentés (1279 et, éventuellement, 1596 cm⁻¹) et pontés (et/ou CO₂ non linéairement adsorbé et/ou carboxylates) (1819, 1802 et 1750 cm⁻¹) sont plus faibles après chauffage (Figure IV-6-B). En revanche, le nombre d'espèces hydrogénocarbonates a augmenté : les bandes à 1227, 1433 et 1596 cm⁻¹, ainsi que celle des groupements OH correspondant à 3600 cm⁻¹ sont plus intenses. On note d'ailleurs également une augmentation de l'intensité du doublet à 3740-3725 cm⁻¹ (Figure IV-6-C) Ces phénomènes peuvent s'expliquer par une simple ré-hydroxylation de la surface due à la présence d'eau résiduelle provenant du fait que l'étude est effectuée en statique.

IV.2.3 - Réactions de surface

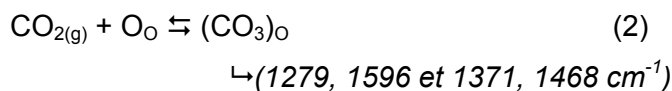
L'interaction du dioxyde de carbone avec la surface de SnO₂-N₂H₄ entraîne l'apparition d'au moins six espèces adsorbées différentes. Le Tableau IV-3 regroupe l'ensemble de ces espèces en précisant leurs structures, leurs fréquences de vibration et leur température maximum de stabilité.

Compte tenu des espèces en présence, on peut envisager les équilibres suivants :

- Adsorption de CO₂ sur des sites Sn⁴⁺

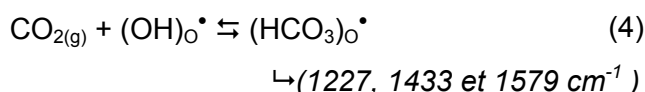


- Formation des carbonates



où (CO₃)_o représente un ion carbonate (CO₃²⁻) localisé sur un site oxygène.

- Formation des hydrogénocarbonates



où (HCO₃)_o représente un ion hydrogénocarbonate (HCO₃⁻) localisé sur un site oxygène.

Ces équilibres ne font pas intervenir d'électrons libres et peuvent ainsi expliquer pourquoi les capteurs à base de SnO₂ ne donnent aucune réponse en présence de CO₂.

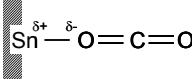
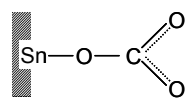
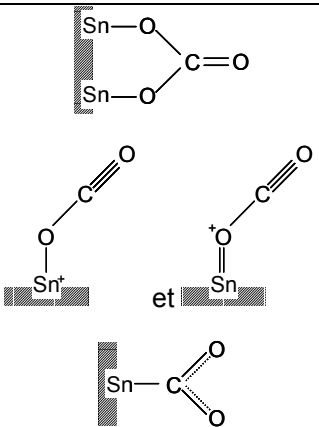
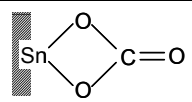
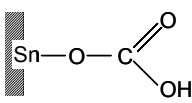
| ν / cm^{-1} | Attribution | Structure | Température maximum de stabilité |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 2349 (I) | CO ₂ adsorbé linéairement sur Sn ⁴⁺ |  | 150°C |
| 1371 et 1468 (II) | Carbonates monodentés |  | 175°C |
| 1819, 1802 et 1750 (III) | Carbonates pontés et/ou CO ₂ adsorbé de façon non linéaire sur des sites Sn ⁴⁺ et/ou carboxylates |  | 200°C |
| 1454 (IV) | Carbonates polydentés ? | ? | 225°C |
| 1279 et 1596 (V) | Carbonates bidentés |  | 250°C |
| 1227, 1433, 1579 et 3600 (VI) | Hydrogénocarbonates |  | 300°C |

Tableau IV-3 : Fréquences de vibration et attribution des bandes dues à l'adsorption de CO₂ sur SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C.

IV.3 - Etude des interactions de SnO_2 avec le monoxyde de carbone

IV.3.1 - Etude FTIR *in situ*

IV.3.1.1 - Adsorption de CO à température ambiante

IV.3.1.1.a - Etude des variations de transmission

Les capteurs à base de SnO_2 sont très sensibles au CO [23] : les variations de conductivité observées sont très importantes [24]. Ceci devrait se traduire par de fortes variations de transmission des spectres IR.

La Figure IV-7 présente les spectres enregistrés à température ambiante du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C et activé vide500 avant et après introduction de CO.

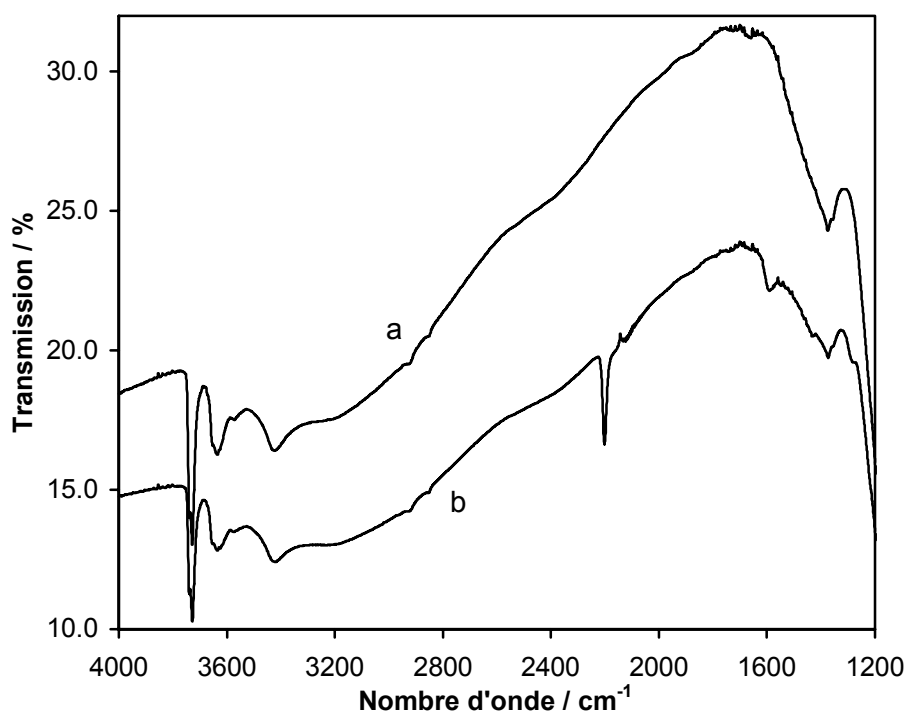


Figure IV-7 : Spectres IRTF enregistrés à température ambiante du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé Vide500 avant (a) et après (b) adsorption de 10 Torr de CO.

Dès l'introduction de CO à température ambiante, on note une forte diminution de la transmission. Ceci a déjà été observé par différents auteurs [8, 9, 25, 26]. Cette variation de transmission est liée à la libération d'électrons libres dans la bande de conduction et reflète la grande sensibilité des capteurs à base SnO_2 vis-à-vis de CO.

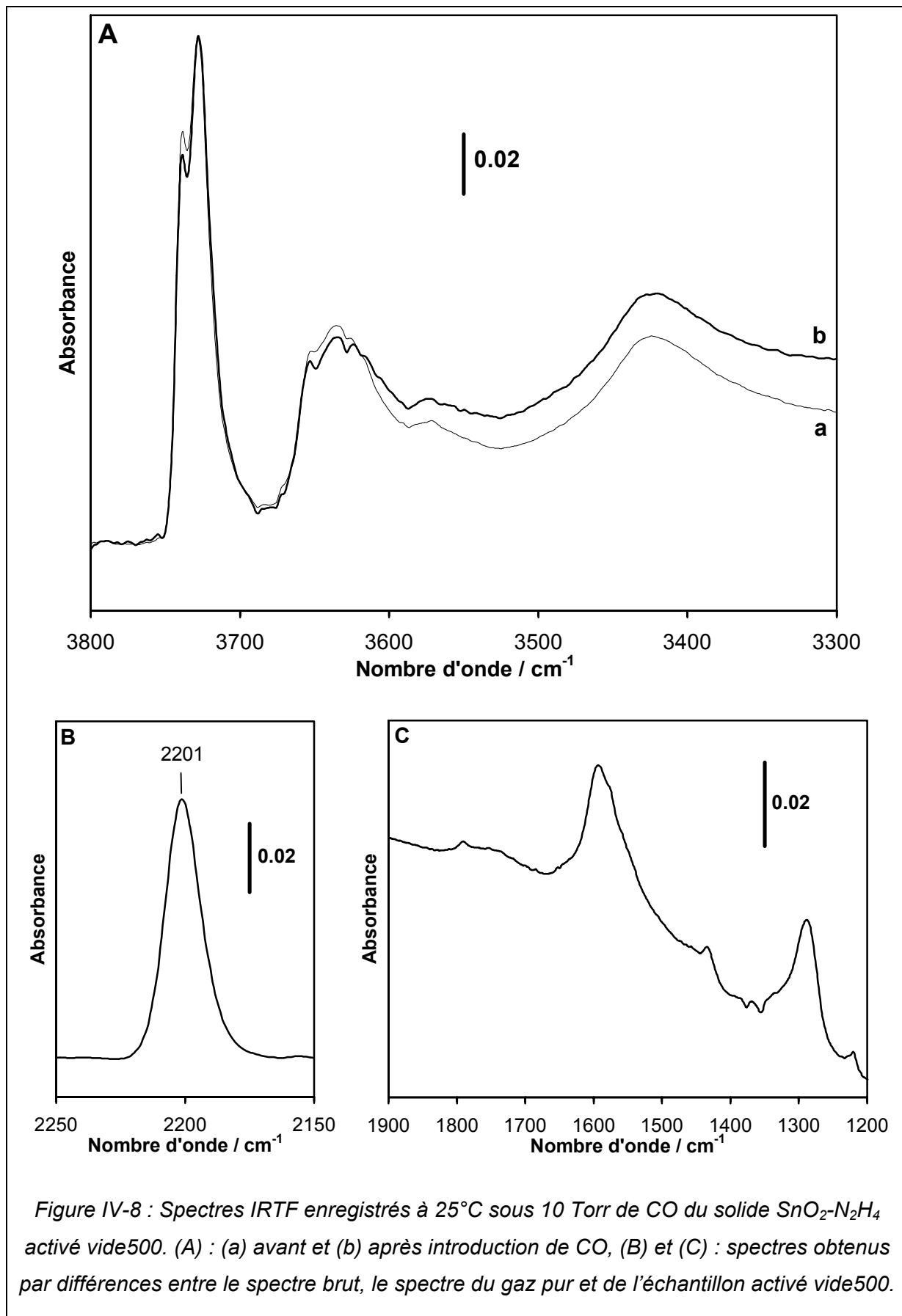
IV.3.1.1.b - Nature des espèces de surface

En observant plus précisément certaines régions du spectre du solide après introduction de CO, les phénomènes de surface dus à l'interaction de CO apparaissent clairement (cf. Figure IV-8) :

- Dans le domaine caractéristique des groupements hydroxyles (Figure IV-8-A), aucune variation significative n'est observée. Seule une infime variation des intensités des bandes peut être notée. Les groupements hydroxyles ne sont donc quasiment pas affectés par la présence de CO à 25°C.

- L'introduction de CO provoque l'apparition d'une bande étroite à 2201 cm^{-1} (Figure IV-8-B) que nous pouvons attribuer à CO adsorbé sur des sites acides de Lewis (Sn^{4+}).

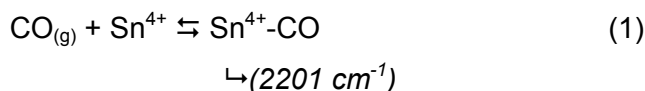
- Dans le domaine caractéristique des carbonates, seules 3 espèces sont observables (Figure IV-8-C) : i) Des carbonates bidentés à 1289 et 1592 cm^{-1} , ii) des espèces hydrogénocarbonates à 1221 , 1433 et 1575 cm^{-1} (épaulement), vraisemblablement présentes en très faible quantité. Nous n'avons cependant pas observé la bande caractéristique du groupement OH de ces espèces (3600 cm^{-1}), probablement en raison de leur faible nombre, iii) des espèces pontées et/ou CO_2 adsorbé non linéairement et/ou carboxylates à 1791 et 1750 cm^{-1} .



IV.3.1.1.c - Réactions de surface à 25°C

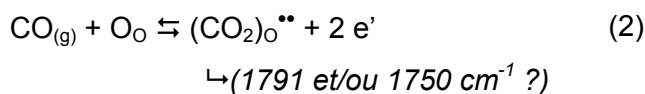
Grâce à ces observations, nous pouvons proposer un mécanisme de réaction entre CO et la surface de SnO₂-N₂H₄ à 25°C. Les réactions de surface suivantes peuvent être envisagées :

- Adsorption de CO sur des sites Sn⁴⁺



- Formation des carbonates

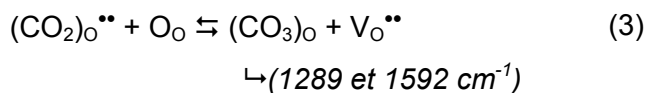
- Adsorption de CO sur des sites oxygène de surface



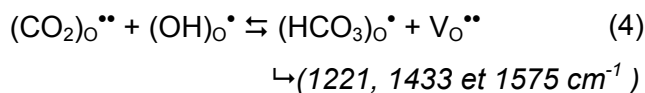
où (CO₂)_o^{••} représente une espèce CO₂ localisée sur un site oxygène.

Cette adsorption est responsable de la perte de transmission puisqu'elle libère des électrons.

- Carbonates bidentés



- Hydrogénocarbonates



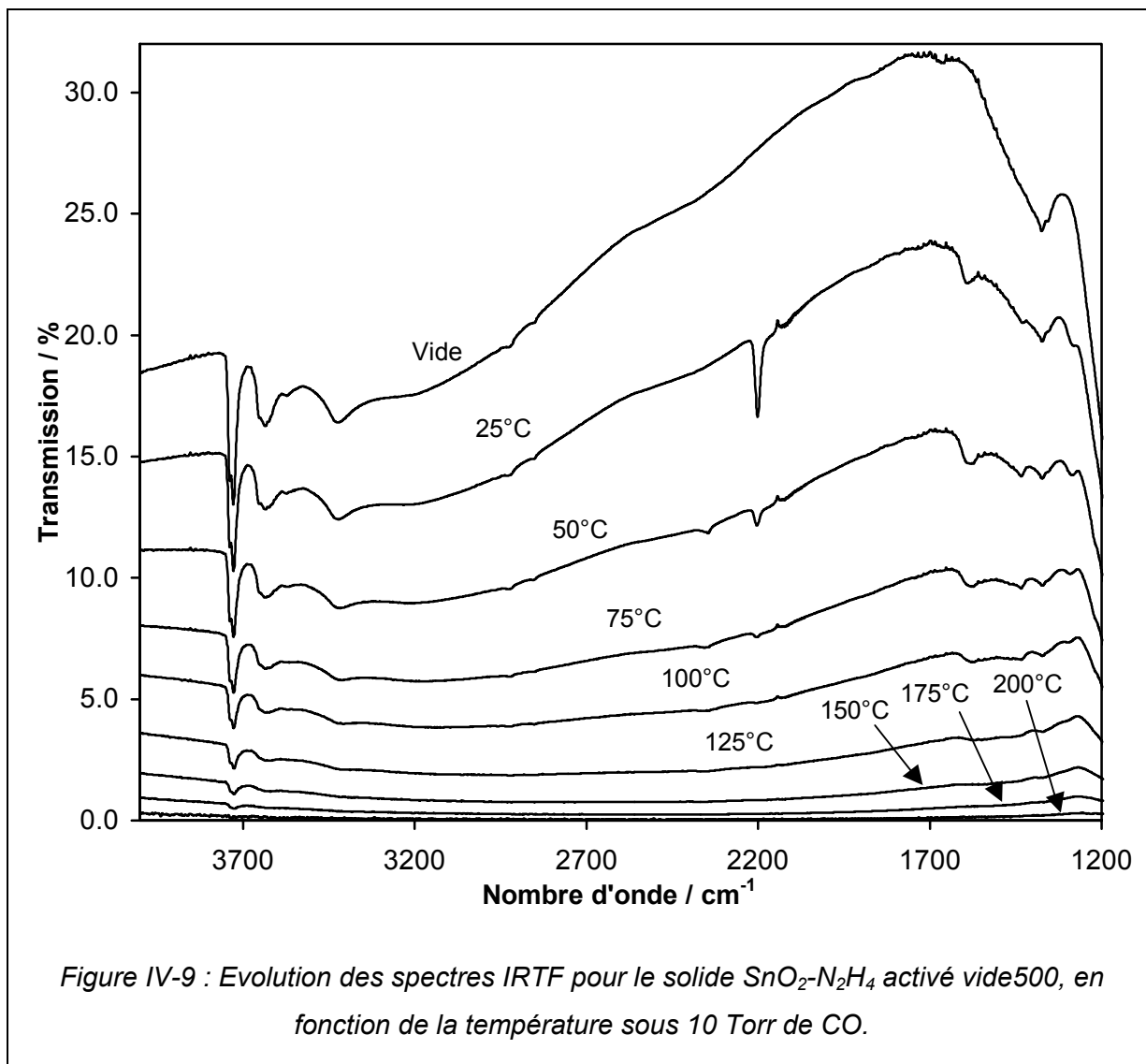
- Equilibres des défauts



IV.3.1.2 - Traitement en température sous CO

IV.3.1.2.a - Etude des variations de transmission avec la température

La Figure IV-9 présente l'évolution des spectres du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé vide500 en fonction de la température sous 10 Torr de CO.



Le chauffage du solide sous 10 Torr de CO provoque une chute progressive de la transmission jusqu'à perte totale à 200°C. Par conséquent, la concentration en électrons libres, de même que celle en lacunes d'oxygène, augmente avec la température et la réduction de la surface de SnO_2 se poursuit.

Il est important de noter que la perte de transmission est un phénomène irréversible. En effet, après un refroidissement sous CO jusqu'à température ambiante, la transmission

reste inexistante. La libération d'électrons, la formation de lacunes d'oxygène, et donc, la réduction du solide par CO sont également irréversibles. En revanche, un traitement sous oxygène jusque 500°C permet un rétablissement quasi-total de la transmission du spectre initial, régénérant ainsi l'état de surface initial.

IV.3.1.2.b - Evolution des espèces de surface avec la température

La Figure IV-10 (A à D) permet une analyse plus précise de l'évolution des différentes espèces de surface au cours du traitement en température sous CO.

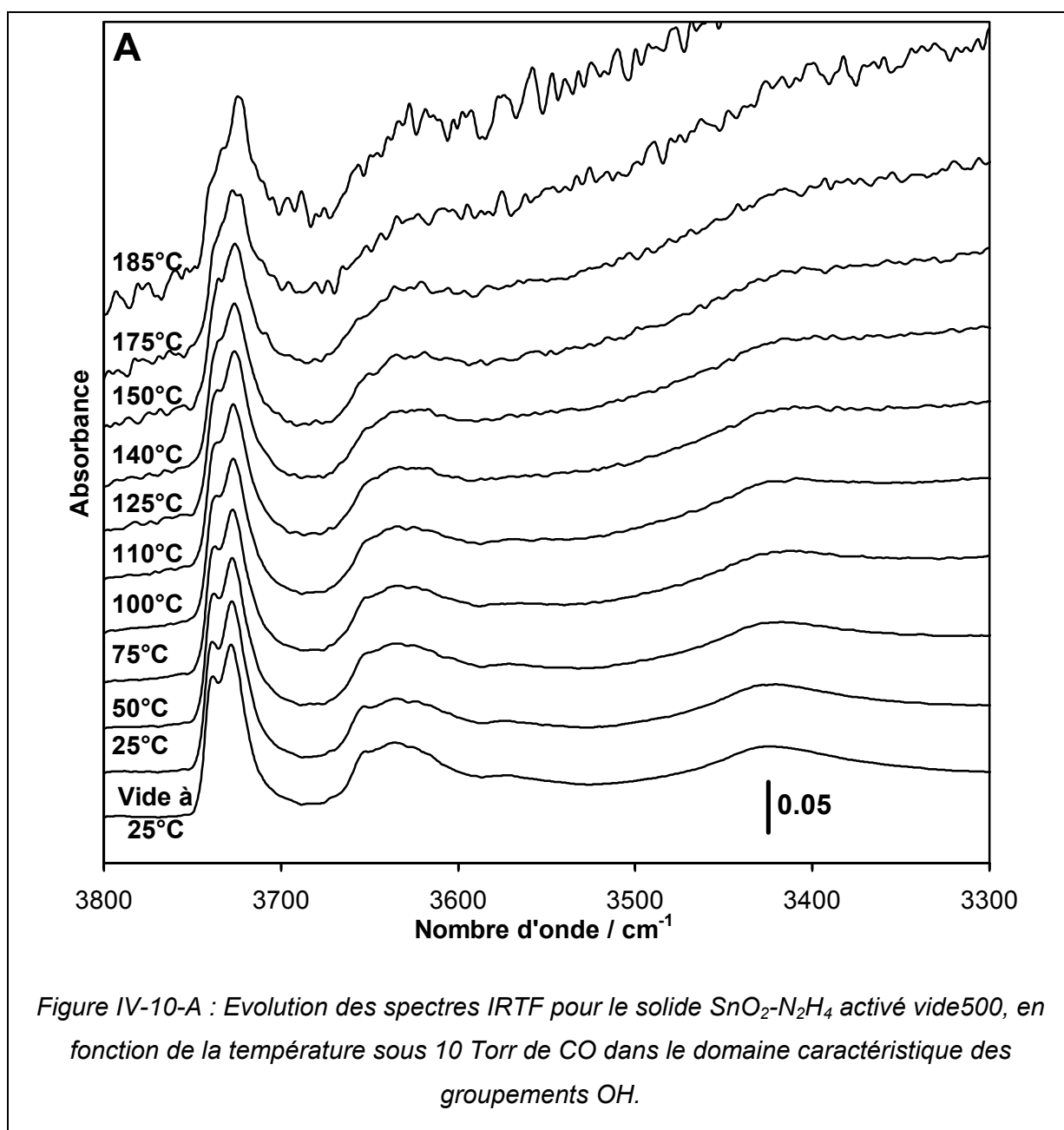


Figure IV-10-A : Evolution des spectres IRTF pour le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé vide500, en fonction de la température sous 10 Torr de CO dans le domaine caractéristique des groupements OH.

Dans la région caractéristique des groupements OH (Figure IV-10-A), l'intensité des bandes subit une très faible diminution. Aucune autre modification des spectres n'a pu être constatée.

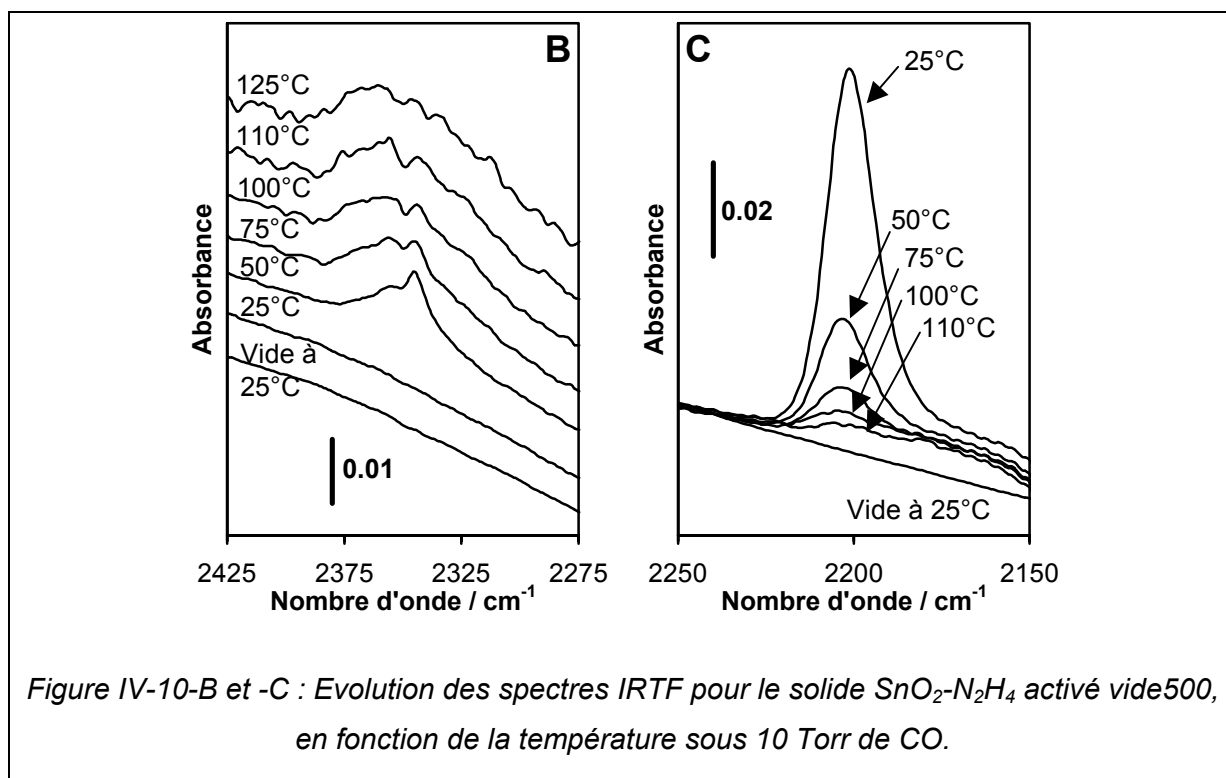
A partir de 50°C, on note l'apparition d'une bande complexe centrée vers 2352 cm^{-1} que l'on peut attribuer à du dioxyde de carbone en phase gaz (Figure IV-10-B). Cette bande est présente jusque 125°C et probablement à plus haute température, mais son observation est difficile compte tenu de la perte importante de transmission et de sa faible intensité.

La présence de CO_2 prouve la réduction de la surface de SnO_2 par réaction entre CO et des atomes d'oxygène de surface.

Dans le même domaine de nombres d'onde, une bande à 2347 cm^{-1} est également détectée entre 50 et 100°C et a été attribuée à des espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}_2$ (cf. § IV.2.1 - , page 104). Au delà de 100°C, cette espèce n'est plus détectée.

Une partie du dioxyde de carbone formé est donc adsorbée sur des sites acides Sn^{4+} .

L'augmentation de la température provoque également la disparition progressive de la bande à 2201 cm^{-1} (espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}$). A partir de 110°C, cette bande n'est plus détectée.



En ce qui concerne le domaine caractéristique des carbonates (Figure IV-10-D), les spectres présentés sont ceux obtenus par différence entre le spectre original, le spectre enregistré à 25°C après activation vide 500 et le spectre de la phase gaz (CO gaz).

L'intensité de toutes les bandes observées augmente entre 25 et 50°C, puis diminue au-delà. Vraisemblablement, à partir de 175°C, aucune espèce carbonate n'est stable, puisque aucune bande n'est détectée. Mais, l'importante perte de transmission rend difficile le suivi de leur évolution au cours du traitement.

Dès 50°C, les espèces carbonates sont donc progressivement décomposées pour former du dioxyde de carbone.

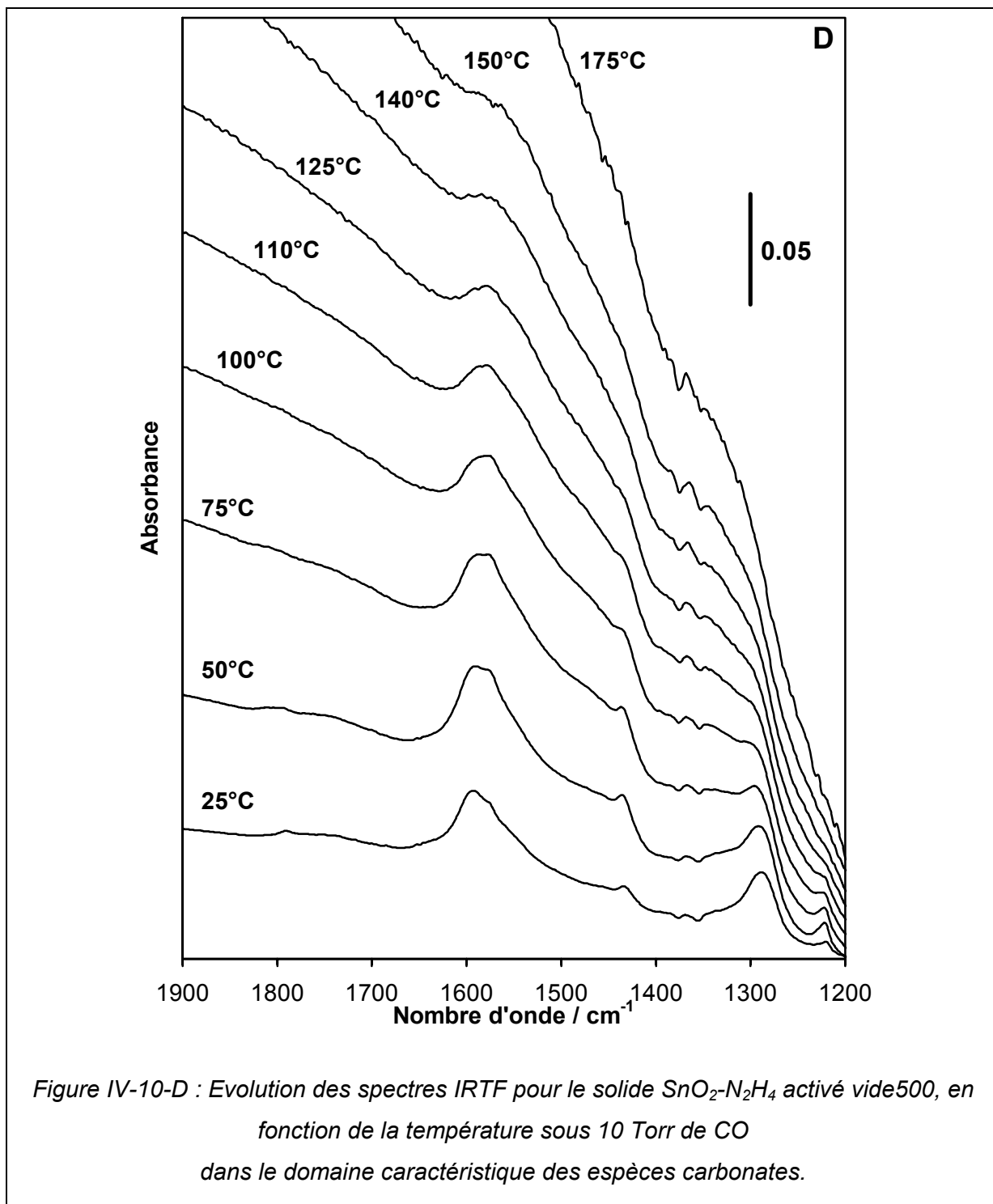


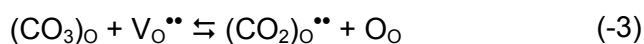
Figure IV-10-D : Evolution des spectres IRTF pour le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ activé vide500, en fonction de la température sous 10 Torr de CO dans le domaine caractéristique des espèces carbonates.

IV.3.1.2.c - Réactions de surface

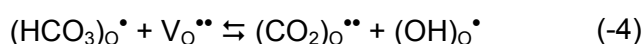
De la même façon que précédemment, nous pouvons proposer un mécanisme de réactions entre CO et la surface de SnO₂-N₂H₄ au cours du traitement en température. Les réactions de surface suivantes peuvent être envisagées :

- Décomposition des carbonates

- Carbonates bidentés



- Hydrogénocarbonates



- Désorption de CO₂



$$\hookrightarrow (2352 \text{ cm}^{-1})$$

- Adsorption de CO₂

- Sites Sn⁴⁺



$$\hookrightarrow (2347 \text{ cm}^{-1})$$

En compétition avec l'adsorption de CO sur les sites Sn⁴⁺ suivant la réaction (1).

- CO₂ (g) peut également se ré-adsorber suivant la réaction (-6) et former ensuite les espèces carbonates suivant les réactions (3) et (4), expliquant ainsi l'augmentation du nombre d'espèces carbonates à 50°C

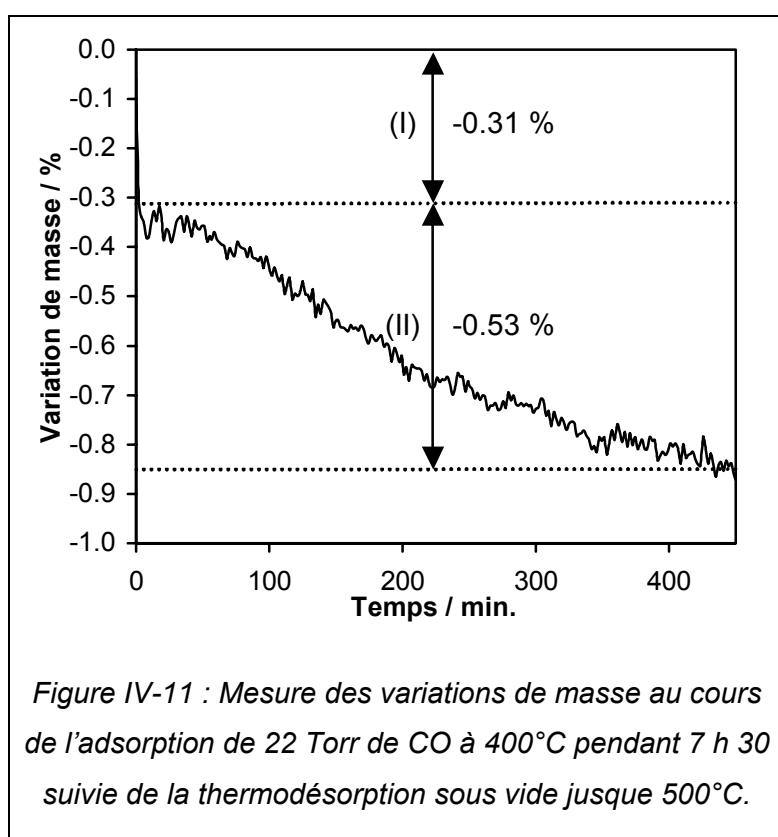
Au delà de 50°C, les réactions de désorption sont prédominantes : les espèces adsorbées deviennent de moins en moins stables. La réaction de réduction de SnO₂ par CO se poursuit néanmoins et l'on peut écrire l'équation globale de cette réaction de la façon suivante (en considérant également les équilibres des défauts (5) et (5')) :



IV.3.2 - Etude par ATG

Afin de déterminer le taux de réduction de la surface de SnO₂-N₂H₄, nous avons suivi les variations de masse subies par le solide à 400°C sous une pression de 22 Torr de CO. L'étude FTIR de la stabilité des espèces carbonates sur notre solide a montré qu'aucune espèce adsorbée n'était stable au delà de 300°C. Une étude à 400°C nous affranchit donc des variations de masse que pourraient engendrer les espèces adsorbées.

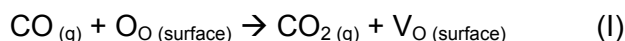
Après avoir été activé sous vide à 500°C pendant 1 h, le solide est traité à 400°C sous 22 Torr de CO pendant 7 h 30. La Figure IV-11 présente les résultats obtenus.



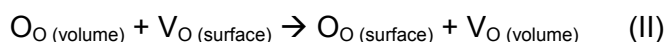
Un traitement à 400°C sous CO conduit à une première perte de masse rapide (I). Après 2 minutes d'exposition la variation de masse est de 0,31 %. Au delà de 2 minutes, la perte de masse devient lente (II) et après 7 h 30 d'exposition, la variation est de 0,53 %. La réaction entre CO et le solide SnO₂-N₂H₄ a donc lieu en deux étapes à 400°C.

La première perte de masse ((I), rapide) peut s'expliquer par la réaction entre CO en phase gaz et des

atomes d'oxygène de surface pour former CO₂ en phase gaz. Au bout de 2 minutes, tous les atomes d'oxygène de surface pouvant réagir avec le CO ont été consommés. On peut donc écrire la réaction suivante :

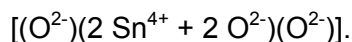


Au delà de 2 minutes, la réaction se poursuit lentement et nécessite un apport d'oxygène. Cet apport pourrait provenir de la lente diffusion des atomes d'oxygène du volume vers la surface de SnO₂-N₂H₄. Ce phénomène peut s'écrire de la façon suivante :



La surface étant régénérée en oxygènes réductibles, la réaction (I) peut continuer à se faire.

Afin de déterminer le taux de réduction de la surface, nous avons considéré la face (110) de la maille élémentaire comme étant caractéristique de la surface de notre SnO₂ (Figure IV-12). En effet, il est connu que la face (110) de SnO₂ est énergétiquement la plus stable et la face prédominante du cristal [27, 28]. En examinant le cristal selon la direction [110], il apparaît comme étant composé de trois couches atomiques. La composition et l'arrangement de ces trois couches dans la maille élémentaire est :



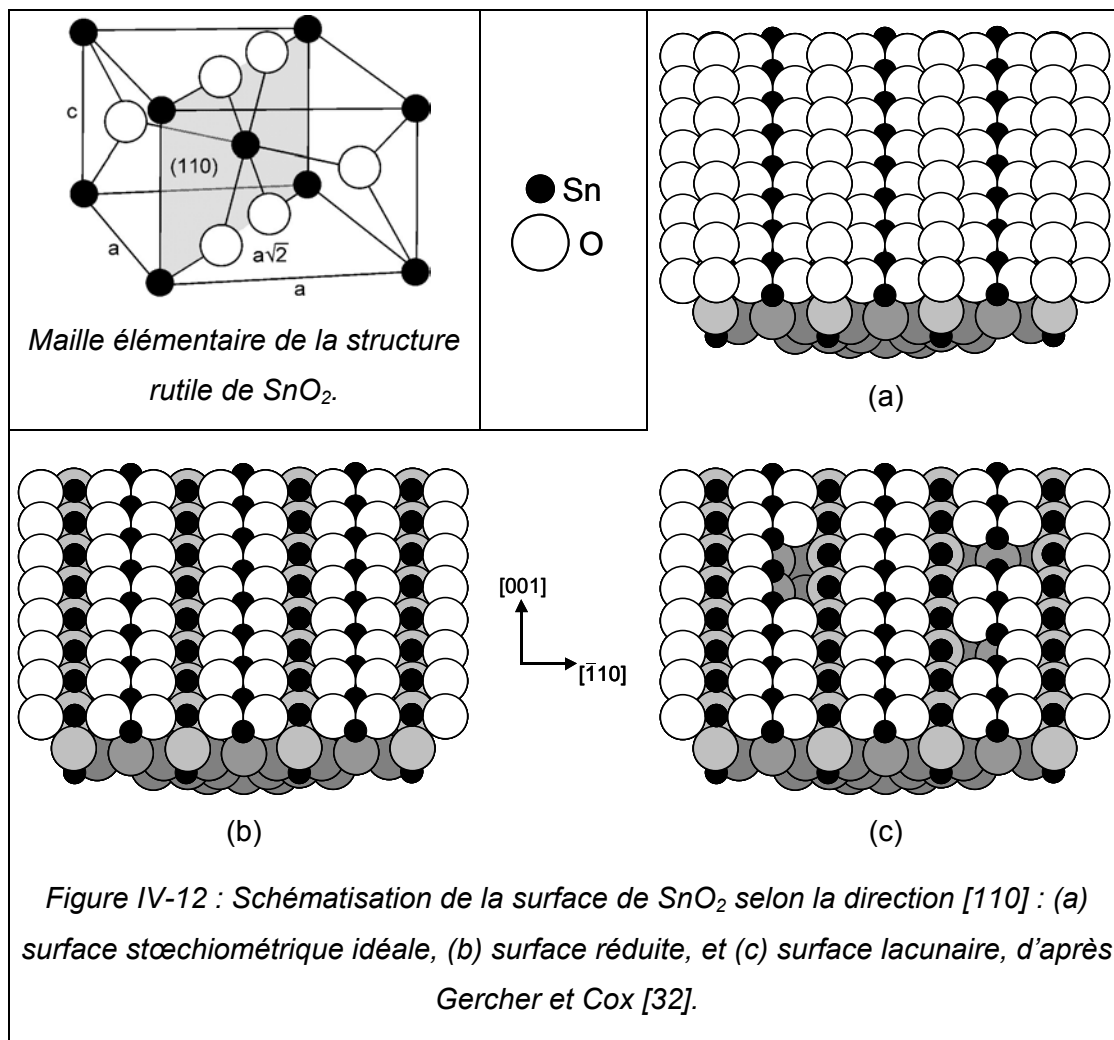
Ceci constitue alors la surface (110) stœchiométrique idéale, illustrée Figure IV-12-a. D'après la littérature [29-31], un chauffage de cette surface stœchiométrique sous vide jusque 427°C permet d'éliminer la couche supérieure d'atomes d'oxygène (Figure IV-12-b), créant ainsi des lacunes d'oxygène de surface qui provoquent un changement apparent de l'état d'oxydation de Sn⁴⁺ en Sn²⁺. Cette surface est alors dite « réduite » et contient 2 atomes d'oxygène par maille élémentaire [32]. Le chauffage à des températures supérieures à 427°C supprime quelques atomes d'oxygène situés initialement dans la seconde couche atomique (Figure IV-12-c). Cette surface est dite « lacunaire » [32]. Gercher et Cox [32] insistent également sur le fait que la concentration en lacunes d'oxygène de cette surface « lacunaire » est très fortement dépendante de l'histoire récente de l'échantillon : Un recuit à haute température précédé d'une oxydation conduit à une surface moins déficiente en oxygène qu'un bombardement d'ions et un recuit seul.

Notre solide a préalablement été traité sous vide jusque 500°C (> 427°C) et doit donc présenter une surface « lacunaire ». Néanmoins, en première approximation, nous allons considérer que la quantité d'atomes d'oxygène arrachés de la seconde couche atomique est négligeable à cette température et donc que la surface est « réduite ». Dans ces conditions, il est possible de calculer le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface. Avec $a = 0,47227$ nm et $c = 0,31826$ nm (paramètres obtenus d'après la DRX) et sachant que la face (110) « réduite » contient 2 atomes d'oxygène par maille élémentaire, on obtient : $9,4 \cdot 10^{18}$ atomes d'oxygène / m².

Grâce à la perte de masse rapide (0,31 %), il est possible d'évaluer la quantité d'atomes d'oxygène de surface arrachés. Avec $AS_{BET} = 101$ m² g⁻¹, on trouve : $1,2 \cdot 10^{18}$ atomes d'oxygène de surface arrachés / m².

On trouve alors que seuls 12,3 % des atomes d'oxygène de la surface « réduite » ont réagi avec CO à 400°C. Mais, cette valeur doit être considérée comme minimale. En effet, comme il a été dit précédemment, notre surface est certainement « lacunaire ». En outre, comme nous l'avons montré par les études IR, notre surface comporte de nombreux groupements hydroxyles localisés sur des sites oxygènes de surface et non-réactifs vis-à-vis

de CO. On peut donc conclure que la part de la surface « réduite » non affectée par CO (87,7 % des atomes d'oxygène de la surface « réduite ») provient de la présence de lacunes d'oxygène, mais surtout des groupements hydroxyles de surface.



IV.3.3 - Conclusion

L'étude par spectroscopie IRTF des interactions entre CO et la surface de notre dioxyde d'étain a montré que CO peut s'adsorber sur des sites cationiques Sn^{4+} c.u.s. (bande à 2201 cm^{-1}). De plus, CO réagit avec les atomes d'oxygène de surface. Ceci entraîne la réduction partielle de la surface de SnO_2 et la formation de lacunes d'oxygène ionisées de même que la libération d'électrons qui sont responsables de la perte de transmission. CO_2 formé est chimisorbé sur des sites de surface spécifiques : sur des sites basiques pour former des espèces carbonates, et sur des sites acides ($\text{Sn}^{4+}\text{-CO}_2$) qui sont en compétition avec la formation des espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}$.

En outre, les réactions de surface, et notamment la réduction de SnO₂, permettent d'expliquer la grande sensibilité des capteurs à base de SnO₂ vis-à-vis de CO.

L'étude par ATG a montré que la réduction de SnO₂ par CO à 400°C a lieu en deux étapes. La première serait la réduction de la surface de SnO₂. Ceci a permis d'évaluer que seuls 12 % des atomes d'oxygène de surface peuvent réagir avec CO, essentiellement à cause de la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyles de surface. La seconde étape de la réduction de SnO₂ serait la réduction progressive du volume du solide par la lente diffusion des atomes d'oxygène du volume vers la surface.

Ces deux étapes de la réduction de SnO₂ pourraient expliquer que la réponse de ce type de capteur met du temps à se stabiliser en présence de CO [24].

IV.4 - Etude des interactions de SnO₂ avec les oxydes d'azote

IV.4.1 - Etude FTIR *in situ* des interactions avec le dioxyde d'azote

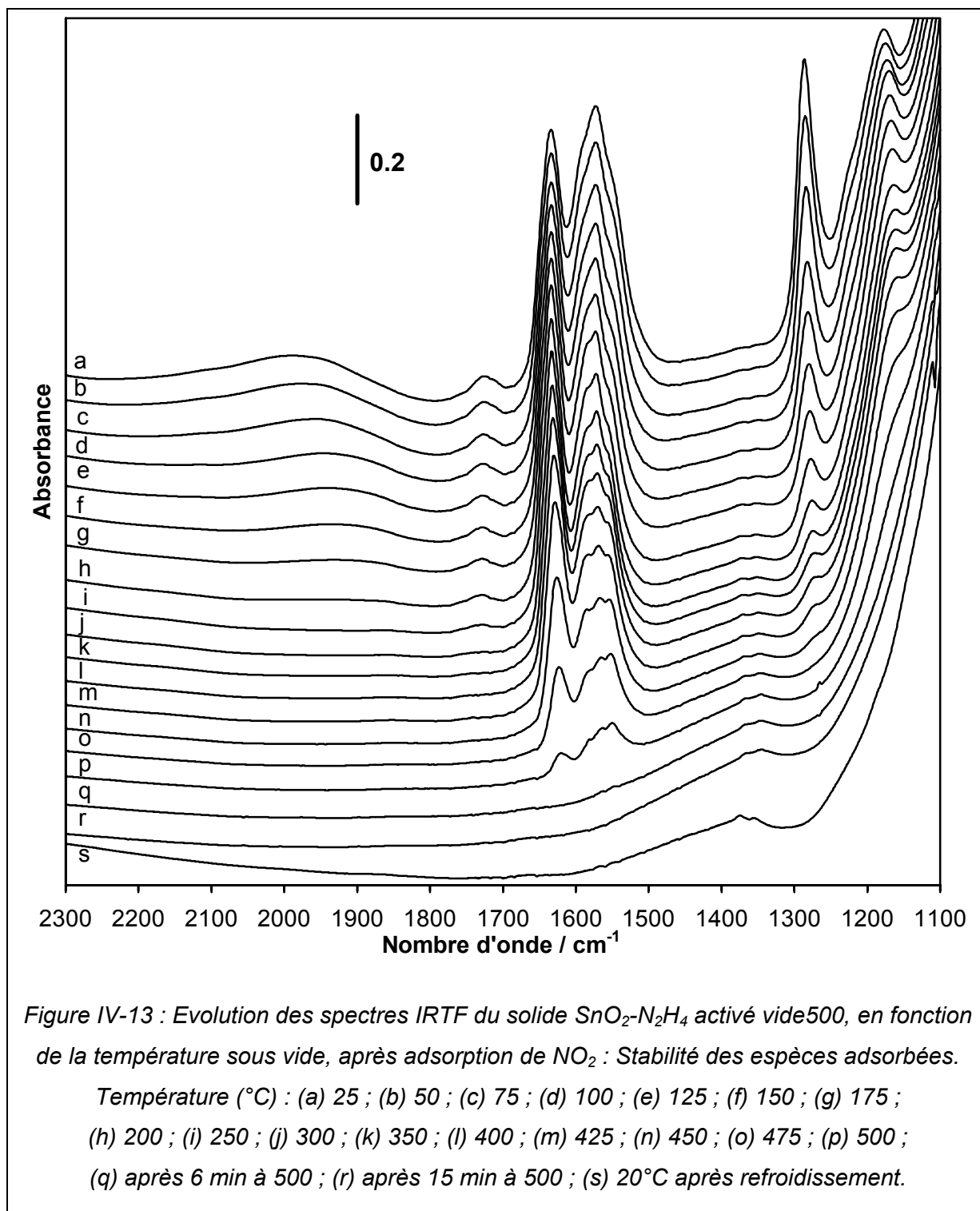
IV.4.1.1 - Nature et stabilité des espèces de surface

Le solide SnO₂-N₂H₄ activé vide500 est mis en contact avec environ 1 Torr de dioxyde d'azote à température ambiante. L'échantillon est ensuite évacué à température ambiante. Il est enfin chauffé sous vide (5°C min⁻¹) jusque 500°C puis refroidi jusque 25°C, toujours sous vide.

L'évolution des spectres IRTF du solide SnO₂-N₂H₄ activé vide500, en fonction de la température sous vide, après adsorption de NO₂ est présentée Figure IV-13 pour le domaine 2300-1100 cm⁻¹ (domaine caractéristique des espèces NO_x adsorbées), et Figure IV-14 pour le domaine caractéristique des groupements hydroxyles. La Figure IV-15 propose une vue de détail dans le domaine 1800-1400 cm⁻¹, la Figure IV-16 concerne le domaine 1400-1100 cm⁻¹.

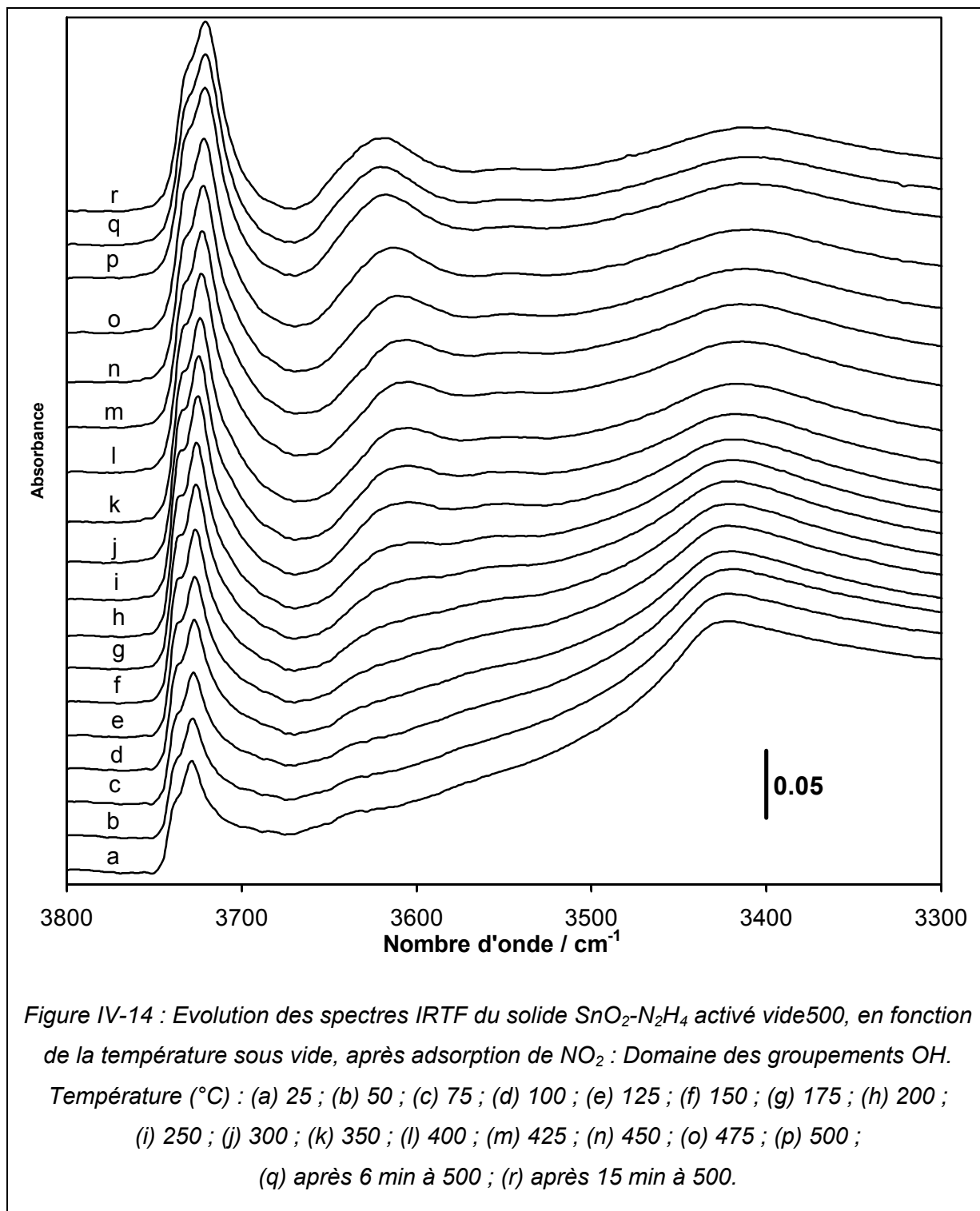
Dans le domaine 2300-1100 cm⁻¹ (Figure IV-13), on note la présence de plusieurs bandes :

- Une faible bande large dans la région 2200-1800 cm⁻¹ (Figure IV-13, spectre a). Son intensité diminue progressivement avec l'augmentation de la température sous vide jusqu'à disparition totale à 200°C (Figure IV-13, spectre h). Par comparaison avec les résultats de Ramis et coll. [33, 34] après adsorption de NO₂ sur TiO₂ et V₂O₅/TiO₂, cette bande pourrait être due à des espèces NO⁺. Ces espèces seraient des intermédiaires dans la réduction partielle de NO₂ en NO [33].



- Une bande de faible intensité à 1727 cm^{-1} qui disparaît à 300°C (Figure IV-13, spectres a-j). La position de cette bande pourrait laisser supposer la présence d'espèces N_2O_4 , comme l'ont observé Djonev et coll. [35] pour SiO_2 et Co/SiO_2 . Néanmoins, d'après la bibliographie [2], cette espèce est facilement éliminée par évacuation à température ambiante, ce qui est incompatible avec nos observations.

Par ailleurs, Boerensen et coll. [36] ont étudié l'interaction de NO_2 avec l'alumine et ont observé l'apparition simultanée d'une faible bande à 1690 cm^{-1} et de nouvelles bandes dans le domaine des groupements hydroxyles. Ils ont attribué ces bandes à des espèces acides telles que HNO_3 ou HONO .

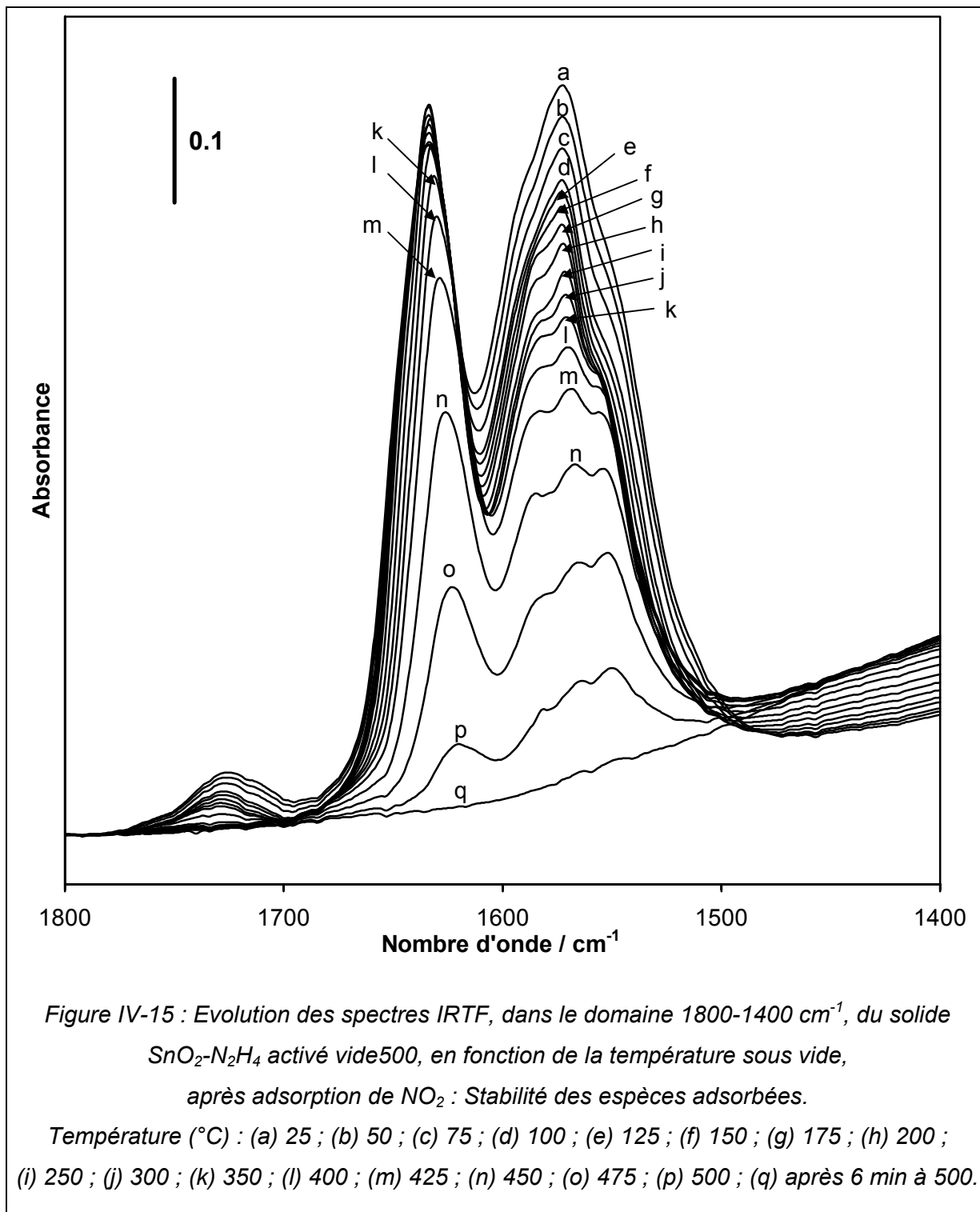


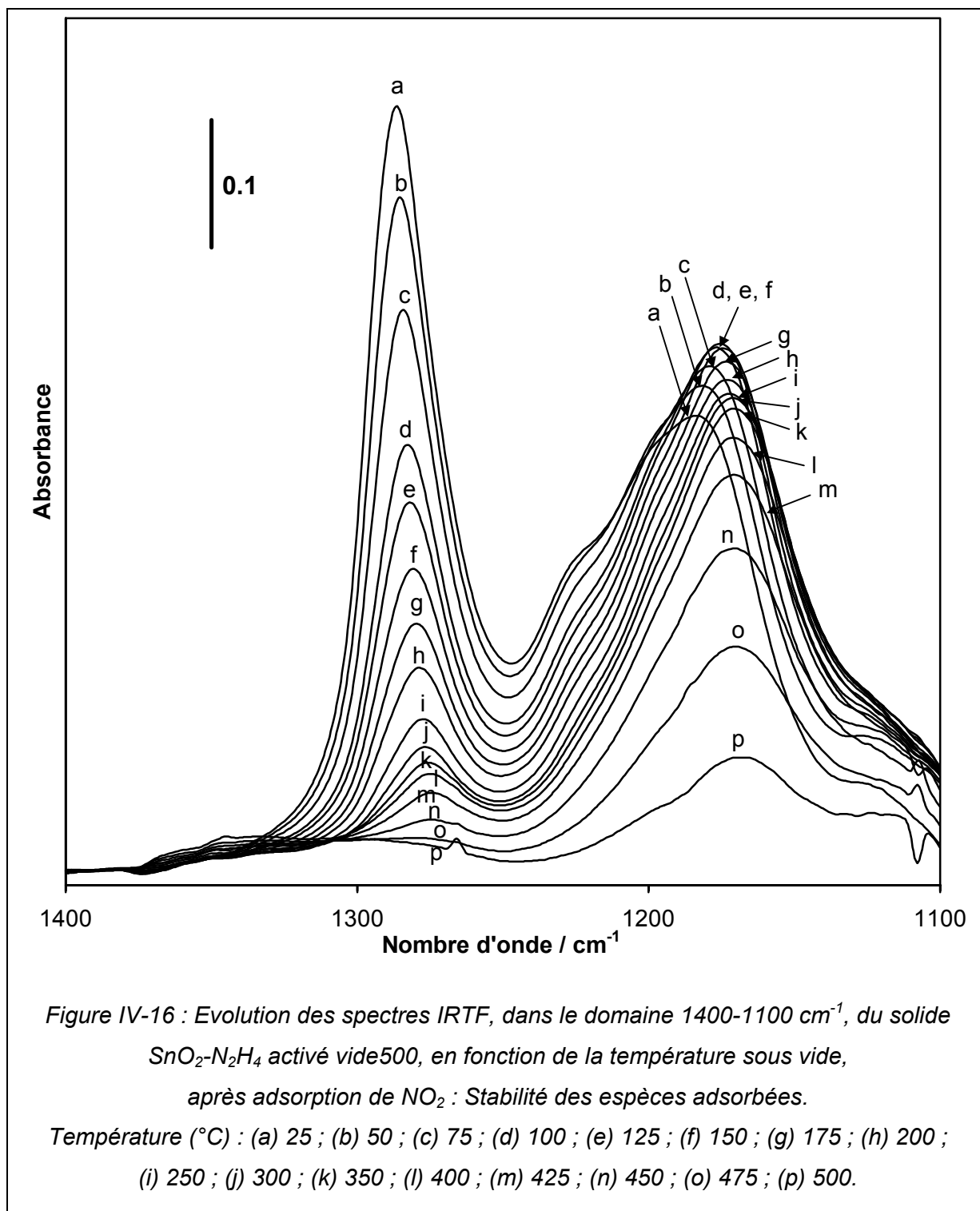
Dans le cas de SnO₂-N₂H₄, l'adsorption de NO₂ provoque également des modifications dans le domaine des OH (Figure IV-14). A 25°C, après évacuation, (Figure IV-14, spectre a), l'intensité du doublet à 3740-3725 cm⁻¹ a nettement diminué, la bande complexe à 3640 cm⁻¹ n'est plus détectée, tandis que s'est développée une bande large centrée vers 3430 cm⁻¹. Cette dernière bande pourrait être attribuée à des groupements hydroxyles en interaction avec NO₂. On peut donc envisager que les groupements OH à 3740-3725 et 3640 cm⁻¹ interagissent avec NO₂, entraînant ainsi un déplacement de leur maximum vers les basses fréquences jusque 3430 cm⁻¹. Avec l'augmentation de la température, la bande à 3430 cm⁻¹ diminue progressivement, tandis que réapparaissent les bandes à 3740-3725 et 3640 cm⁻¹, traduisant la désorption de NO₂. Au delà de 300°C, les bandes dans cette région n'évoluent quasiment plus (Figure IV-14, spectre j).

La stabilité thermique de ces espèces correspond à celle des espèces responsables de la bande à 1727 cm⁻¹. Dans ces conditions, on pourrait envisager que cette bande soit due à des espèces NO₂ en interaction avec des groupements hydroxyles de surface.

- Au moins 4 bandes sont observées dans le domaine 1700-1500 cm⁻¹ (Figure IV-13 et Figure IV-15) à 1635, 1590, 1576 et 1556 cm⁻¹. Compte tenu de leur grande stabilité thermique (stables jusque 500°C), on peut raisonnablement envisager une attribution à des espèces nitrates de différentes structures [2].

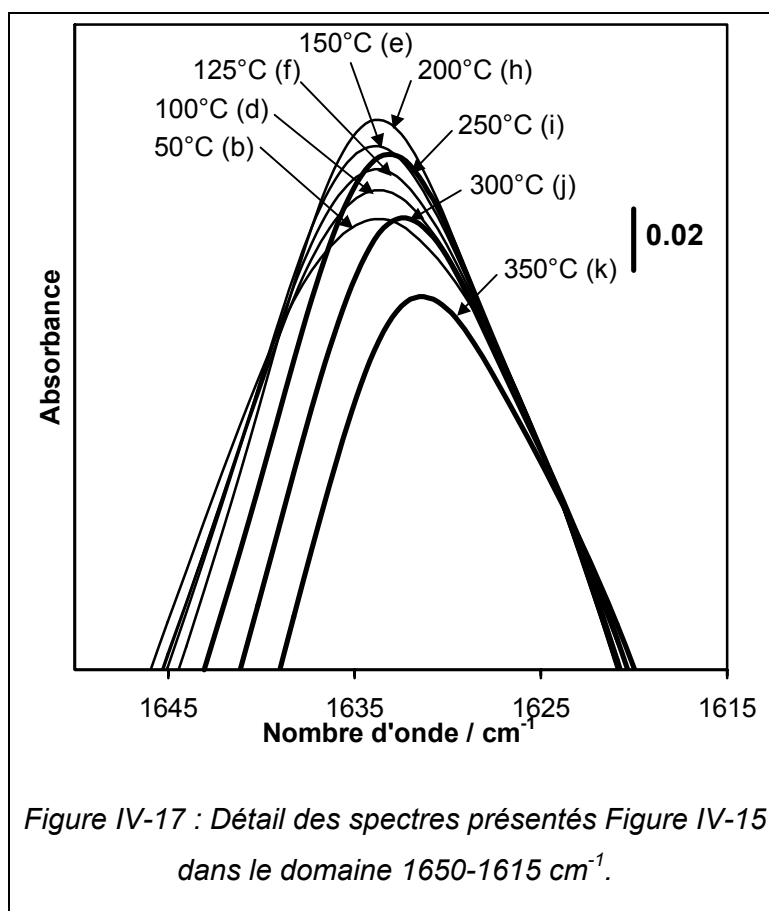
- Deux bandes sont observées à 1288 et 1190 cm⁻¹ ainsi que deux épaulements à 1225 et 1200 cm⁻¹ (Figure IV-13 et Figure IV-16). Ces bandes peuvent être attribuées à des espèces nitrates et/ou nitrites [2].





L'intensité de la bande à 1190 cm^{-1} augmente avec la température jusqu'à $125\text{-}150^{\circ}\text{C}$ (Figure IV-16, spectres a-f). Elle diminue ensuite à partir de 175°C (Figure IV-16, spectres g-p). En étudiant l'adsorption de NO sur CeO_2 à différentes températures, Dulaurent [11] a observé un phénomène semblable, qu'il explique par la conversion d'une espèce nitrate en une autre.

En outre, la bande à 1635 cm^{-1} présente la même évolution, comme le montre plus clairement la Figure IV-17.



Ceci laisse supposer que les bandes à 1635 et 1190 cm^{-1} proviennent de la même espèce nitrate.

D'autre part, la formation de cette espèce avec l'augmentation de la température suggère une très grande stabilité thermique. En conséquence, nous pouvons attribuer les bandes à 1635 et 1190 cm^{-1} à des espèces nitrates pontés, ces espèces étant connues pour être les plus stables [2].

Les bandes à 1288 et 1200 cm^{-1} disparaissent progressivement avec la température jusqu'à 500°C (Figure IV-16). Compte tenu de leur stabilité thermique, ces bandes peuvent être attribuées à des espèces nitrates. Néanmoins, étant donné que ces bandes commencent à disparaître dès les basses températures, on peut également envisager la présence de bandes attribuables à des espèces nitrites à ces mêmes valeurs de fréquence.

La bande à 1225 cm^{-1} disparaît vraisemblablement vers 300°C (Figure IV-16, spectre j) et pourrait être alors être attribuée à des espèces nitrites monodentés ou bidentés.

Enfin, en ce qui concerne les bandes dans le domaine $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, il semble difficile de lever une certaine ambiguïté sur leur attribution précise. Néanmoins, d'après les valeurs de fréquence obtenues et celles données dans la littérature [2], on peut envisager les attributions proposées dans le Tableau IV-4.

| ν / cm^{-1} | Attributions possibles | Température du maximum de stabilité |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 2200-1800 | NO^+ | 200°C |
| 3430 et 1727 (?) | NO_2 en interaction avec des groupements hydroxyles de surface | 300°C |
| 1225 | Nitrites bidentés et/ou monodentés | 300°C |
| 1288, 1200 | Nitrates et/ou nitrites bidentés et/ou monodentés | 500°C ? |
| 1556 | Nitrates monodentés (ou bidentés) | 500°C |
| 1576 | Nitrates bidentés (ou monodentés) | 500°C |
| 1590 | Nitrates pontés (ou bidentés) | 500°C |
| 1635 et 1190 | Nitrates pontés | 500°C |

Tableau IV-4 : Fréquences de vibration et attribution possible des bandes dues à l'adsorption de NO_2 sur $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C et activé vide 500°C .

IV.4.1.2 - Réactions de surface et variations de conductivité

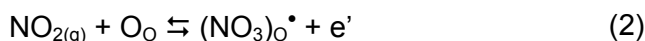
Du fait de la présence d'espèces nitrites, nitrates et NO⁺, nous pouvons écrire les réactions suivantes :

- Formation des espèces nitrites et nitrates

- Adsorption de NO₂



où (NO₂)_O[•] représente un ion nitrite (NO₂⁻) localisé sur un site oxygène.

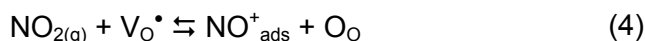


où (NO₃)_O[•] représente un ion nitrate (NO₃⁻) localisé sur un site oxygène.

- Equilibres des défauts



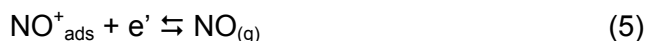
- Formation des espèces NO⁺



Tamaki et coll. [37] ont montré que la désorption de NO₂ s'effectue majoritairement sous forme de NO, traduisant une réduction de NO₂ en NO et une oxydation de SnO₂.

D'autre part, des études de réponses de capteurs à base de SnO₂ en présence de NO₂ ont montré une diminution de la conductance pour des températures inférieures à 200°C [38].

Dans ce domaine de température, nous avons constaté que les espèces NO⁺ sont les moins stables. Elles peuvent donc désorber selon la réaction :

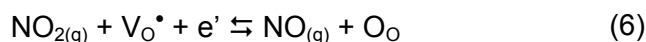


Ceci entraîne une diminution de la concentration en électrons libres, expliquant ainsi une baisse de la conductivité.

En revanche, pour des températures supérieures à 400°C, une augmentation de la conductivité est constatée en présence de faibles teneurs en NO₂, et une diminution pour des teneurs plus élevées [38].

A ces températures, les espèces nitrates sont les plus stables et leur formation à la surface de SnO₂ est possible (réaction (2)).

En conséquence, pour des teneurs élevées en NO₂, on peut envisager que tous les sites oxygènes de surface ont réagi selon la réaction (2). NO₂ réagit alors directement selon la réaction suivante :



Cette réaction piège des électrons, diminuant ainsi la conductivité.

Dans le cas des faibles teneurs, les sites oxygènes ne sont pas saturés et seule la formation des espèces nitrates (réaction (2)) a lieu. Celle-ci libère des électrons et provoque donc l'augmentation de la conductivité.

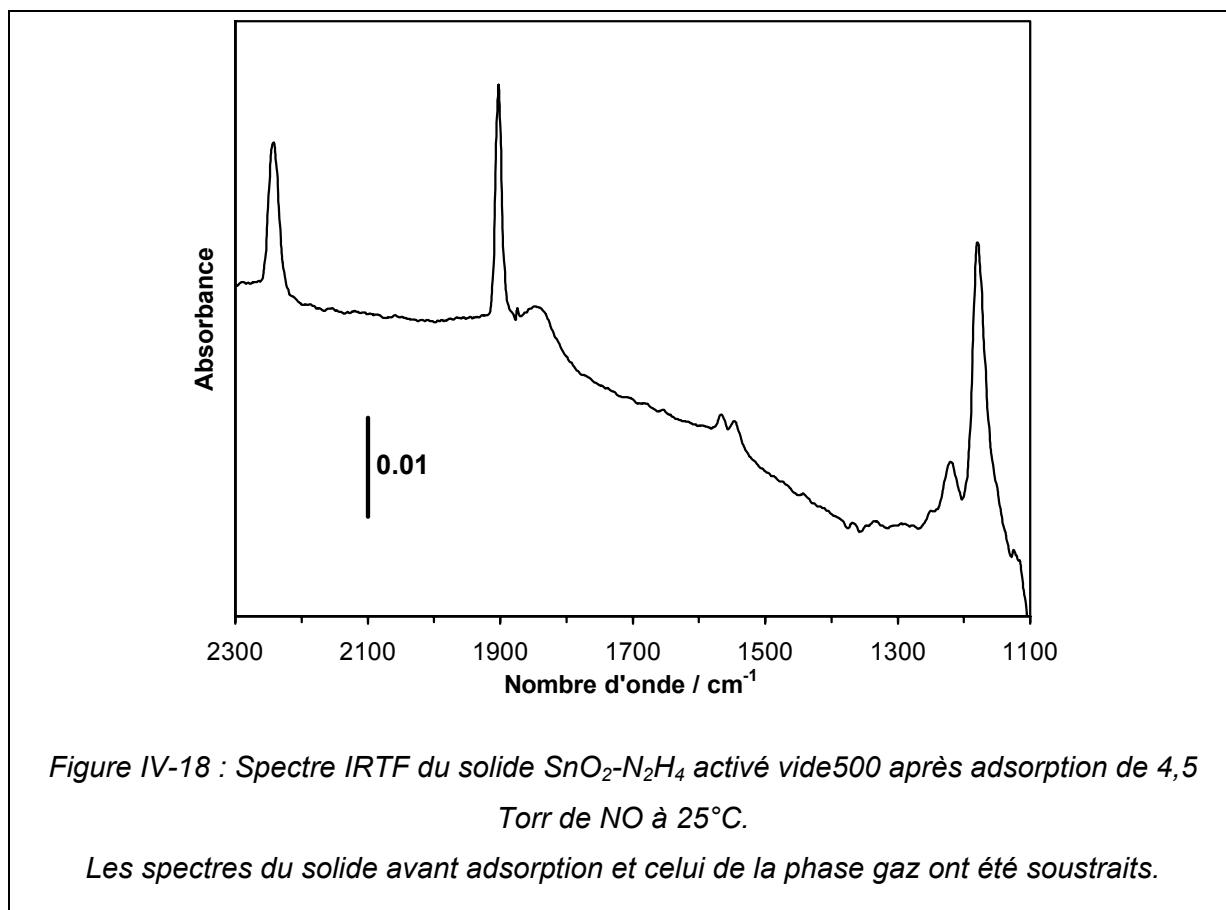
Ces variations de conductivité devraient se traduire par des variations de transmission des spectres IR. Mais la réponse de SnO₂ vis-à-vis de NO₂ étant très faible [24], les variations de transmission observées sont par conséquent infimes, d'autant plus que d'autres facteurs peuvent certainement influencer sur ces variations.

IV.4.2 - Etude FTIR *in situ* des interactions avec le monoxyde d'azote

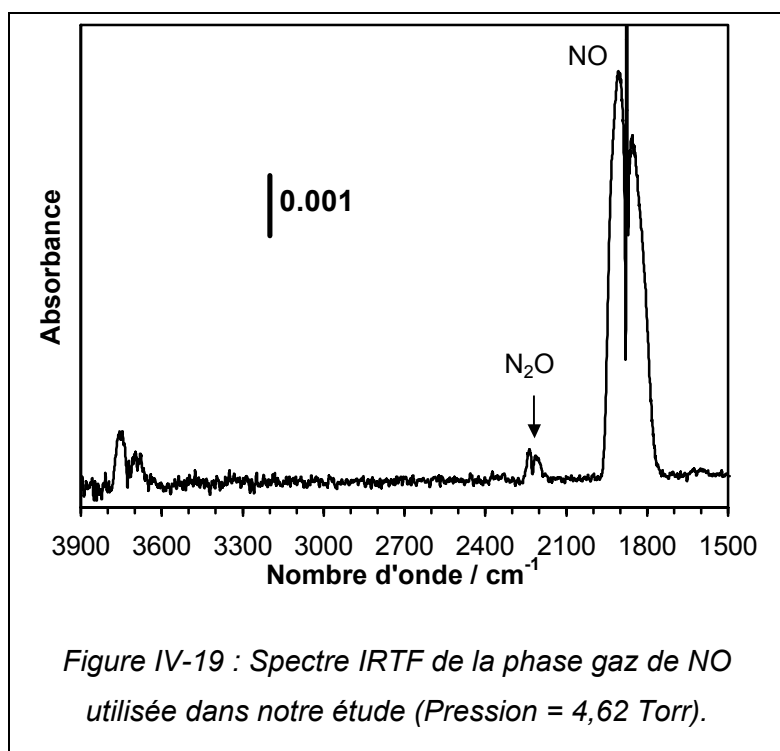
Le solide SnO₂-N₂H₄ activé vide500 est mis en contact avec environ 4,5 Torr de monoxyde d'azote à température ambiante. L'échantillon est ensuite chauffé sous NO (5°C min⁻¹) jusque 300°C puis refroidi jusque 25°C, toujours sous NO.

IV.4.2.1 - Adsorption de NO à température ambiante

La Figure IV-18 présente le spectre du solide SnO₂-N₂H₄ après adsorption de 4,5 Torr de NO à 25°C dans le domaine 2300-1700 cm⁻¹.



L'introduction de NO provoque l'apparition de plusieurs bandes :



- Une bande fine à 2245 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique de N_2O adsorbé [2]. Ceci s'explique par la présence de N_2O en tant qu'impureté dans la phase gaz, comme le montre le spectre de la Figure IV-19.

- Une bande fine à 1905 cm^{-1} caractéristique de NO adsorbé sur des sites acides de Lewis [2].

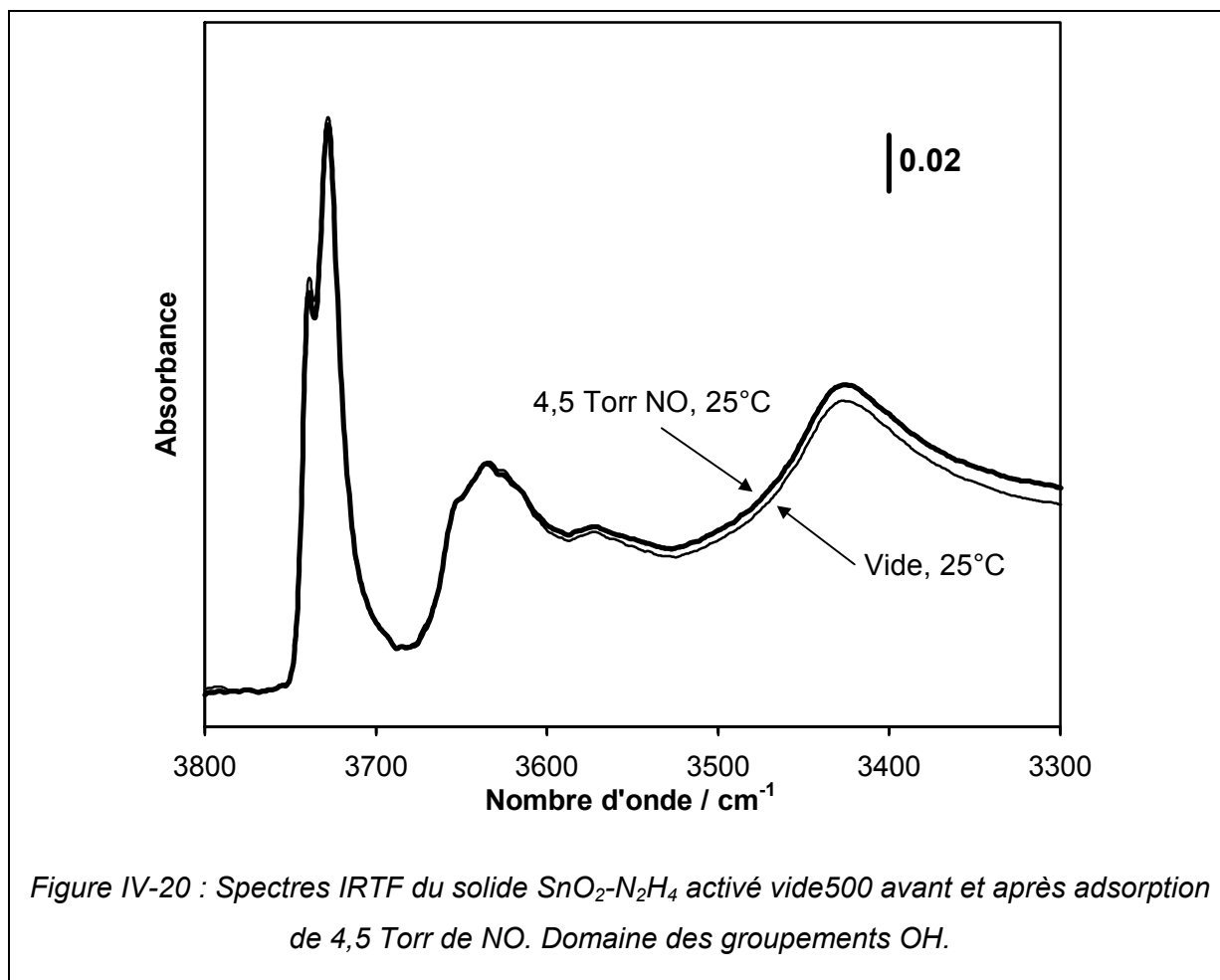
- Les bandes à 1571, 1553, 1225 et 1181 cm⁻¹ dont les fréquences correspondent à celles obtenues lors de l'adsorption de NO₂ et que nous avons attribuées à des espèces nitrates de surface et, dans le cas de la bande à 1225 cm⁻¹, à des espèces nitrites.

Cependant, la bande à 1635 cm⁻¹ associée à la bande 1181 cm⁻¹ n'est pas observée, suggérant, dans ces conditions, l'absence d'espèces nitrates pontés.

Martinez-Arias et coll. [10] ont attribué une bande à 1174 cm⁻¹ à des espèces NO⁻ adsorbées sur CeO₂ après adsorption de NO. De même, Klingenberg et Vannice [39] ont suggéré que cette espèce soit responsable d'une bande à 1146 cm⁻¹ après adsorption de NO sur La₂O₃. De plus, Tamaki et coll. [37, 40] ont étudié l'adsorption de NO sur un dioxyde d'étain de faible surface spécifique. Ils suggèrent la présence de 3 espèces adsorbées : NO⁺ (ion nitrosonium), NO⁻ (ion nitrosyle) et nitrites. Aucune bande caractéristique d'espèces NO⁺ n'a été observée. En revanche, la présence d'espèces NO⁻ peut être envisagée. En effet, celles-ci absorbent entre 1380 et 1040 cm⁻¹.

D'autre part, la présence d'espèces nitrites peut également être envisagée du fait des valeurs de fréquence observées [2]. De plus, dans le cas de la cérine, l'adsorption de NO provoque l'apparition de bandes à 1271 et 1171 cm⁻¹ attribuées à des espèces nitrites bidentées [10].

En conséquence, nous pouvons attribuer la bande à 1181 cm⁻¹ à des espèces NO⁻ adsorbées et/ou à des espèces nitrites bidentés.

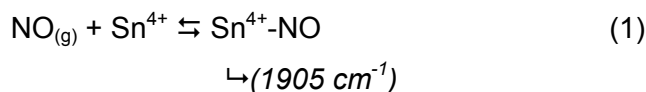


Il est également important de noter que les groupements OH ne sont quasiment pas perturbés par la présence de NO à 25°C : aucune variation significative a pu être observée (Figure IV-20).

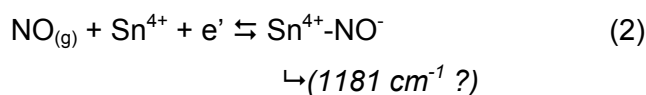
IV.4.2.1.a - Réactions de surface à 25°C

En conséquence, à 25°C, la formation des espèces de surface due à l'interaction de NO avec la surface de notre SnO_2 peut-être décrite par les équilibres suivants :

- Adsorption de NO sur des sites Sn^{4+}

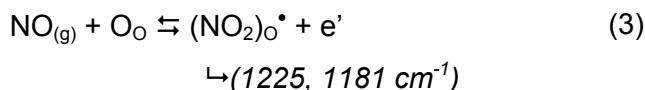


- Formation des espèces nitrosyles

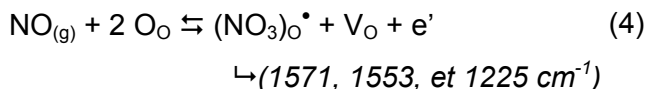


- Formation des espèces nitrites et nitrates

- Adsorption de NO sur des sites oxygène de surface

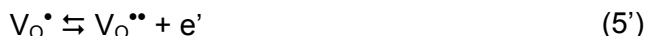


où $(\text{NO}_2)_o^\bullet$ représente un ion nitrite (NO_2^-) localisé sur un site oxygène.



où $(\text{NO}_3)_o^\bullet$ représente un ion nitrate (NO_3^-) localisé sur un site oxygène.

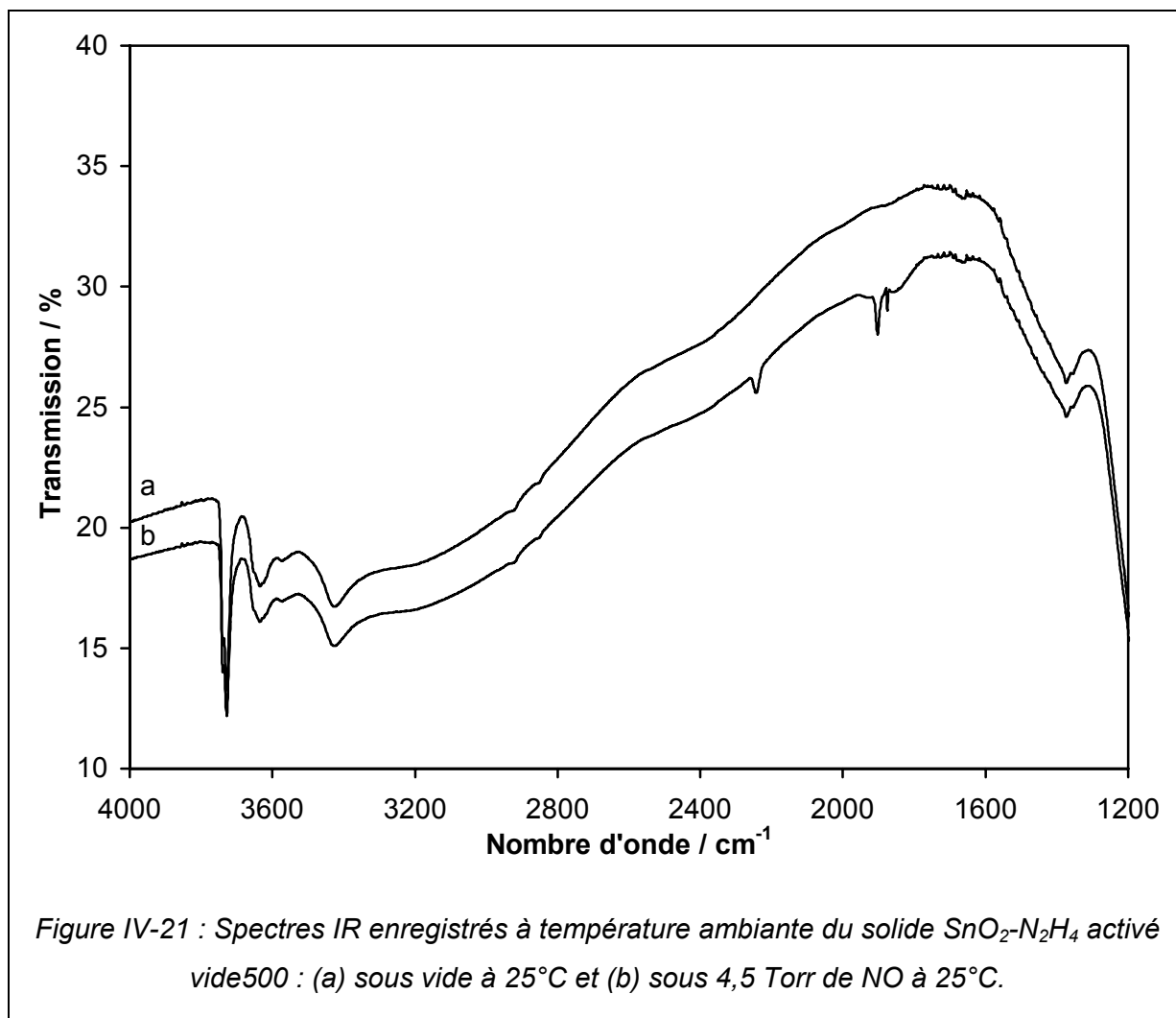
- Equilibres des défauts



IV.4.2.1.b - Variations de transmission à 25°C

D'après les équilibres précédents, on peut remarquer que la formation des espèces nitrosyles (équilibre (2)) provoque un piégeage des électrons tandis que la formation des espèces nitrites et nitrates (équilibres (3) et (4)) permet la libération d'électrons. Comme nous l'avons déjà précisé, la variation de la concentration en électrons doit s'accompagner d'une variation de la transmission. En conséquence, la formation des espèces nitrosyles devrait se traduire par une augmentation de la transmission alors que la formation des espèces nitrites et nitrates provoquerait une perte de transmission.

La Figure IV-21 illustre la variation de transmission due à l'interaction de NO à température ambiante. On note une très faible perte de transmission. A cette température, la formation parallèle des espèces nitrosyles (équilibre (2)) et des espèces nitrites et nitrates (équilibres (3) et (4)) doit être considérée. Par comparaison des équilibres (2), d'une part, et (3) et (4), d'autre part, on peut remarquer que la formation des espèces nitrites et nitrates doit permettre de fournir une quantité d'électrons supérieure à celle qui pourrait être piégée lors de la formation des espèces nitrosyles. Le piégeage des électrons est alors largement compensé par leur libération, expliquant ainsi la perte de transmission.



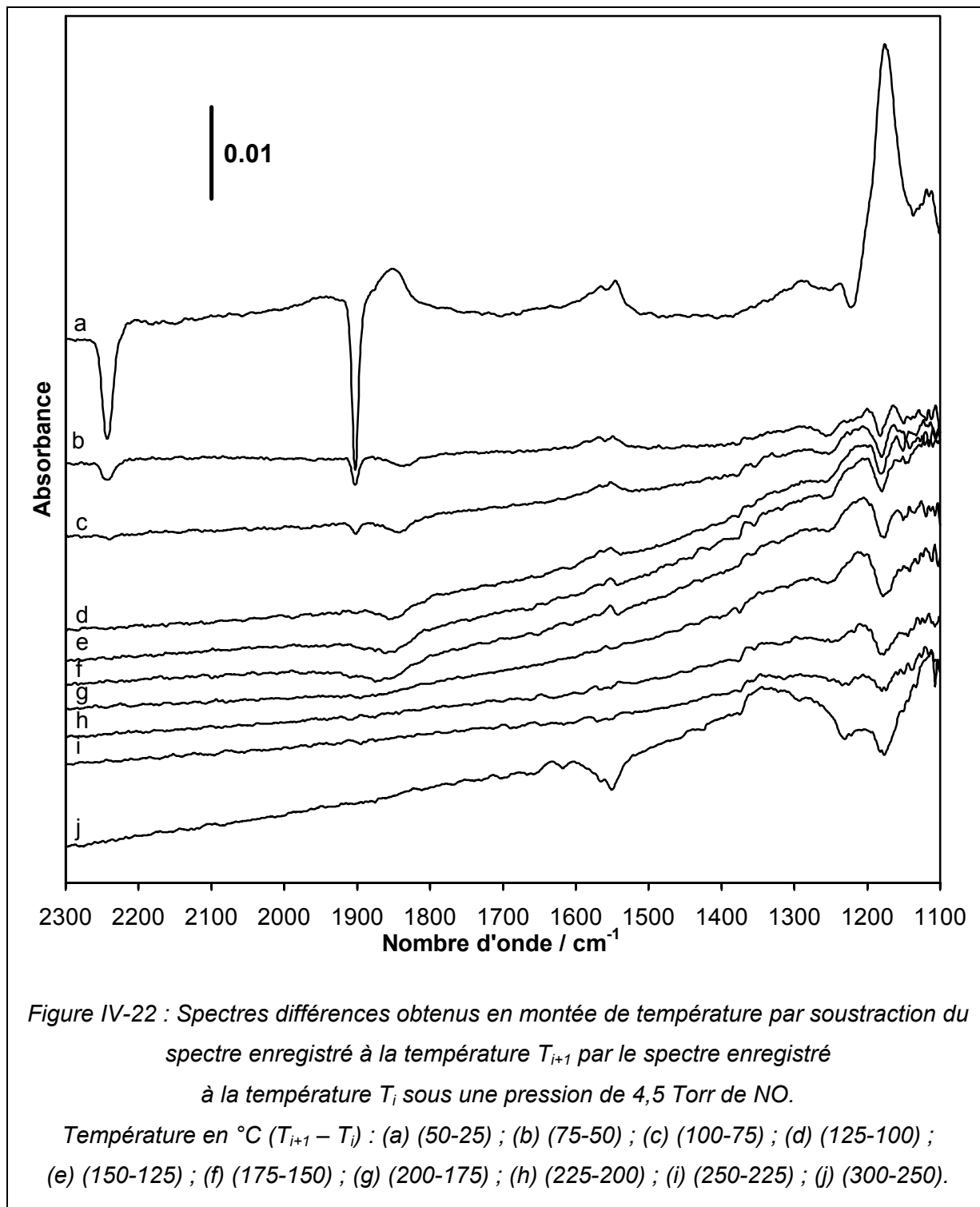
IV.4.2.2 - Traitement en température sous NO

La Figure IV-22 présente les modifications spectrales observées entre chaque incrément de température dans le domaine 2300-1100 cm^{-1} .

L'évolution des espèces au cours du traitement en température peut se résumer de la façon suivante :

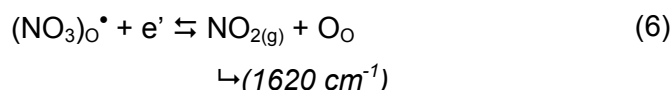
- Les espèces N_2O et NO adsorbées sur des sites Sn^{4+} (bandes à 2245 et 1905 cm^{-1} , respectivement) disparaissent progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à complète élimination à 100°C (Figure IV-22, courbe d).
- L'adsorption des espèces nitrates (1572 et 1551 cm^{-1}) se poursuit jusqu'à 150°C (Figure IV-22, courbe f). Entre 150 et 250°C, ces espèces ne subissent aucune influence de la température (Figure IV-22, courbes d-i). A 300°C, leur désorption débute (Figure IV-22, courbe j).

- Les espèces nitrites (bande à 1245 cm^{-1}) continuent de se former jusque 50°C (Figure IV-22, courbe a). Elles disparaissent ensuite progressivement avec l'augmentation de la température (Figure IV-22, courbes b-i).

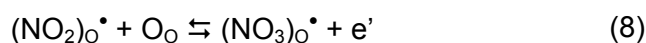
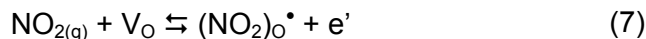


- L'observation de l'adsorption ou désorption des espèces nitrosyles, si elles existent, est rendue difficile car l'évolution de la bande à 1181 cm^{-1} , la seule à pouvoir nous donner des informations sur l'évolution de ces espèces, est également influencée par l'évolution des espèces nitrites. Néanmoins, selon Tamaki et coll. [37, 40], ces espèces sont sensées être moins stables que les espèces nitrites.

- A 300°C , on note également l'apparition d'un doublet centré à environ 1620 cm^{-1} qui peut être attribué à NO_2 en phase gaz [2]. Son apparition intervient simultanément avec la désorption des espèces nitrates. L'équilibre suivant peut donc être envisagé :

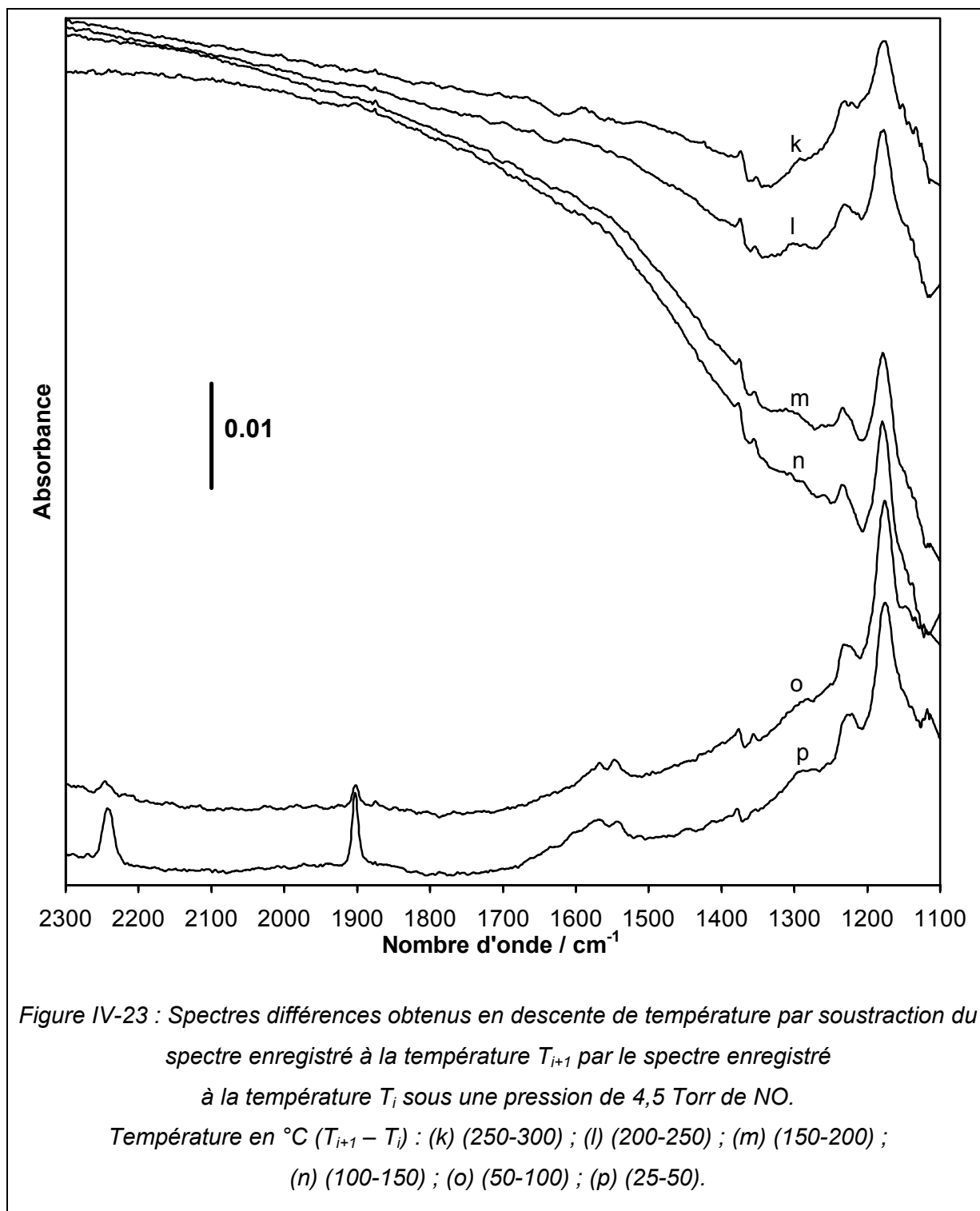


En ce qui concerne la descente en température sous NO (Figure IV-23), bien que les espèces nitrates soient plus stables que les nitrites [2], ces dernières (bande à 1240 cm^{-1}) se ré-adsorbent dès 250°C (courbe k) tandis que l'apparition d'espèces nitrates supplémentaires (bandes à 1574 et 1552 cm^{-1}) n'est constatée qu'à 50°C (courbe o). D'autre part, le doublet à 1620 cm^{-1} due au NO_2 en phase gaz semble diminuer entre 300 et 200°C (courbes k-l). En conséquence, on peut supposer que l'adsorption de NO_2 ait lieu sous forme de nitrites qui seraient ensuite convertis en nitrates selon les équilibres suivants :



Néanmoins, l'adsorption directe de NO sous forme de nitrites et de nitrates (équilibres (3) et (4), respectivement) peut également être considérée. D'autre part, l'adsorption de NO sous forme d'espèces nitrosyles (équilibre (2)) doit également être pris en compte.

Enfin, à partir de 50°C , ont lieu les adsorptions de NO et N_2O sur des sites cationiques.



IV.4.2.2.a - Variations de transmission - Conductivité

L'adsorption/désorption de certaines espèces au cours du traitement thermique sous NO doit entraîner des variations de transmission plus ou moins significatives. Néanmoins, les variations de transmission observées sont très faibles, suggérant de faibles variations de conductivité : Akiyama et coll. [40] avaient déjà montré la faible sensibilité des capteurs à base de dioxyde d'étain vis-à-vis de NO. De plus, ces auteurs ont également montré que la

conductivité du dioxyde d'étain pouvait croître ou décroître suivant la température d'étude. La complexité de cette réponse peut s'expliquer par la présence d'espèces de surface à la fois donneurs et capteurs d'électrons présentant des stabilités différentes suivant la température, comme l'ont montré les résultats précédents. De plus, d'autres phénomènes peuvent influencer sur la concentration en électrons, comme par exemple la température qui permet aux donneurs d'électrons de céder plus facilement leurs électrons [41].

IV.5 - Conclusion

L'étude des interactions de SnO₂ avec CO₂ a permis de montrer que ce gaz menait à l'apparition d'un grand nombre d'espèces de surface : i) des espèces CO₂ adsorbées sur des sites cationiques et ii) des espèces carbonates et hydrogénocarbonates respectivement formées par interaction de CO₂ avec des sites oxygènes et des groupements hydroxyles de surface. Globalement, ces espèces se sont avérées stables jusqu'à 300°C.

L'absence de la participation d'électrons libres aux réactions de surface envisagées, explique que les capteurs à base de SnO₂ ne présentent aucune sensibilité vis-à-vis de CO₂.

L'étude IRTF des interactions de CO avec SnO₂ a permis d'observer la réduction partielle de la surface de SnO₂ par réaction de CO avec les atomes d'oxygène de surface pour former des espèces carbonates et CO₂. Cette réduction s'accompagne d'une libération d'électrons et de la formation de lacunes d'oxygènes de surface, entraînant des variations importantes de la transmission. Etant liées aux variations de conductivité, ces variations de transmission traduisent la grande sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de CO.

L'étude par ATG à 400°C a révélé que seul 12 % des atomes d'oxygène de surface peuvent réagir avec CO et que le volume du solide est progressivement réduit après la complète consommation des oxygènes de surface réductibles.

En ce qui concerne NO₂, nous avons pu constater la présence de plusieurs espèces adsorbées telles que des espèces NO⁺, nitrites et surtout nitrates. Les réactions de surface dans lesquelles ces espèces interviennent ont permis d'interpréter les variations de conductivité de SnO₂ en présence de NO₂.

Enfin, l'étude IRTF de l'adsorption de NO sur SnO₂-N₂H₄ a montré la formation d'espèces à la fois donneurs (espèces nitrites et nitrates) et capteurs (espèces nitrosyles) d'électrons. La présence de ces espèces expliquent, en partie, les variations complexes de conductivité avec la température.


Bibliographie

- [1] Busca G. and Lorenzelli V., Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Mater. Chem.*, 7 (1982) 89-126.
- [2] Hadjiivanov K.I., Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42 (2000) 71-144.
- [3] Knoezinger H., Specific poisoning and characterization of catalytically active oxide surfaces, *Adv. Catal.*, 25 (1976) 184-271.
- [4] Lavalley J.C., Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401.
- [5] Little L.H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, 350 pp., 1966.
- [6] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Ed, Wiley and Sons, 448 pp., New-York, 1978.
- [7] Davydov A.A., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, 258 pp., 1990.
- [8] Thornton E.W. and Harrison P.G., Tin oxide surfaces. I. Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 461-472.
- [9] Ghiotti G., Chiorino A., and Boccuzzi F., Infrared study of surface chemistry and electronic effects of different atmospheres on tin dioxide, *Sensors and Actuators*, 19 (1989) 151-157.
- [10] Martinez-Arias A., Soria J., Conesda J.C., Seoane X.L., Arcoya A., and Cataluna R., NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 1679-1687.
- [11] Dulaurent O., Elimination des oxydes d'azote des gaz d'échappement en excès d'oxygène par le procédé NO_x-Trap sur des catalyseurs à base de Pt/Mn/CeO₂, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2002.
- [12] Peri J.B., Infrared study of adsorption of carbon dioxide, hydrogen chloride, and other molecules on acid sites on dry silica-alumina and γ -alumina, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3168-3179.
- [13] Saussey J., Lavalley J.C., and Bovet C., Infrared study of carbon dioxide adsorption on zinc oxide. Adsorption sites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1457-1463.
- [14] Guglielminotti E., Infrared study of syngas adsorption on zirconia, *Langmuir*, 6 (1990) 1455-1460.
- [15] Morterra C., Giamello E., Orto L., and Volante M., Formation and reactivity of zirconium(3+) centers at the surface of vacuum-activated monoclinic zirconia, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 3111-3116.
- [16] Bianchi D., Chafik T., Khalfallah M., and Teichner S.J., Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts. IV. Adsorption of carbon dioxide, *Appl. Catal., A*, 112 (1994) 219-235.

- [17] Parkyns N.D., Surface properties of metal oxides. II. Infrared study of the adsorption of carbon dioxide on γ -alumina, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 410-417.
- [18] Parkyns N.D., Influence of thermal pretreatment on the infrared spectrum of carbon dioxide adsorbed on alumina, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 526-531.
- [19] Fink P., Carbon dioxide chemisorption on γ -aluminum oxide, *Z. Chem.*, 7 (1967) 324.
- [20] Yates D.J.C., Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 746-753.
- [21] Primet M., Pichat P., and Mathieu M.V., Infrared study of the surface of titanium dioxides. II. Acidic and basic properties, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1221-1226.
- [22] Guglielminotti E., Cerruti L., and Borello E., An infrared study of surface properties of nearly stoichiometric nickel oxide. I. Adsorption of water, carbon dioxide, pyridine and nitric oxide, *Gazz. Chim. Ital.*, 107 (1977) 447-454.
- [23] Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., and Fabry P., Materials for chemical sensors, *Actualite Chimique*, (Mars 2002) 157-172.
- [24] Leblanc E., Etude de la réponse de capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain en présence d'oxydes d'azote (NO_x). Modélisation des interactions NO_x-SnO₂, Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 2000.
- [25] Tribout J., Chancel F., Baraton M.I., Ferkel H., and Riehemann W., Surface characterization of a tin oxide nanosized powder by FT-IR spectrometry in relation with the semiconducting properties, *Key Eng. Mater.*, 132-136 (1997) 1341-1344.
- [26] Baraton M.I. and Merhari L., Determination of the gas sensing potentiality of nanosized powders by FTIR spectrometry, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1643-1648.
- [27] Oviedo J. and Gillan M.J., Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations, *Surf. Sci.*, 463 (2000) 93-101.
- [28] Rantala T.S., Lantto V., and Rantala T.T., A cluster approach for the SnO₂ (110) face, *Sens. Actuators, B*, 19 (1994) 716-719.
- [29] Cox D.F., Fryberger T.B., and Semancik S., Oxygen vacancies and defect electronic states on the tin dioxide(110)-1 x 1 surface, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 38 (1988) 2072-2083.
- [30] Godin T.J. and LaFemina J.P., Surface atomic and electronic structure of cassiterite SnO₂(110), *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 47 (1993) 6518-6523.
- [31] Cox P.A., Egdell R.G., Harding C., Patterson W.R., and Tavener P.J., Surface properties of antimony-doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy, *Surf. Sci.*, 123 (1982) 179-203.
- [32] Gercher V.A. and Cox D.F., Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂(110) surfaces, *Surf. Sci.*, 322 (1995) 177-184.
- [33] Ramis G., Busca G., Bregani F., and Forzatti P., Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 259-278.

- [34] Ramis G., Busca G., Lorenzelli V., and Forzatti P., Fourier transform infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on titania anatase, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 243-257.
- [35] Djonev B., Tsyntsarski B., Klissurski D., and Hadjiivanov K., IR spectroscopic study of NO_x adsorption and $\text{NO}_x\text{-O}_2$ coadsorption on $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$ catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93 (1997) 4055-4063.
- [36] Boerensen C., Kirchner U., Scheer V., Vogt R., and Zellner R., Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO_2 or HNO_3 with Alumina as a Mineral Dust Model Compound, *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 5036-5045.
- [37] Tamaki J., Nagaishi M., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N., Moriya K., and Nakamura Y., Adsorption behavior of carbon monoxide and interfering gases on tin dioxide, *Surf. Sci.*, 221 (1989) 183-196.
- [38] Ruhland B., Becker T., and Muller G., Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO_2 surfaces, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, B50 (1998) 85-94.
- [39] Klingenberg B. and Vannice M.A., NO adsorption and decomposition on La_2O_3 studied by DRIFTS, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 21 (1999) 19-33.
- [40] Akiyama M., Tamaki J., Miura N., and Yamazoe N., Characterization and control of adsorbates of nitrogen mono-oxide on tin dioxide surface, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 64 (1996) 1285-1292.
- [41] Neamen D.A., *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 2nd Edition, ed. Irwin, 650 pp., Chicago, 1996.

Chapitre V



**Etude de la réactivité de SnO₂ et de
catalyseurs Pt/SnO₂ dans la Réduction
Catalytique Sélective des NO_x par le propène**




Table des matières

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| V.1 - Introduction bibliographique | 149 |
| V.2 - Etude de la réactivité du dioxyde d'étain dans la réduction catalytique sélective (RCS) des NO_x par le propène | 152 |
| V.2.1 - SnO ₂ commercial | 153 |
| V.2.2 - SnO ₂ -HNO ₃ | 155 |
| V.2.3 - SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 156 |
| V.2.4 - Discussion : comparaison des solides..... | 158 |
| V.2.4.1 - <i>Origine du décalage entre montée et descente de température</i> | 159 |
| V.2.4.2 - <i>Quantification du coke déposé sur le solide SnO₂-N₂H₄</i> | 162 |
| V.2.5 - Etude IRTF <i>in situ</i> de la réactivité du solide SnO ₂ -N ₂ H ₄ | 163 |
| V.2.5.1 - <i>Introduction bibliographique</i> | 163 |
| V.2.5.2 - <i>Conditions expérimentales</i> | 164 |
| V.2.5.3 - <i>Résultats expérimentaux et interprétation</i> | 165 |
| V.2.5.4 - <i>Conclusion</i> | 171 |
| V.3 - Etude de la réactivité en RCS des NO_x par C₃H₆ sur les solides SnO₂ commercial et SnO₂-N₂H₄ en présence d'eau | 171 |
| V.3.1 - Introduction : influence de la présence d'eau | 171 |
| V.3.2 - Résultats expérimentaux et interprétation | 172 |
| V.3.2.1 - <i>Conditions expérimentales</i> | 172 |
| V.3.2.2 - <i>Tests d'activité</i> | 173 |
| V.3.3 - Interprétation..... | 175 |
| V.4 - Etude de la réactivité de catalyseurs Pt/SnO₂ | 176 |
| V.4.1 - Préparation des catalyseurs Pt/SnO ₂ | 176 |
| V.4.2 - Conditions expérimentales | 176 |
| V.4.3 - Catalyseurs 1% Pt/SnO ₂ | 177 |
| V.4.3.1 - <i>Catalyseur 1% Pt/SnO₂ commercial</i> | 177 |
| V.4.3.2 - <i>Catalyseur 1% Pt/SnO₂-N₂H₄</i> | 179 |
| V.4.4 - Catalyseurs 0,1% Pt/SnO ₂ | 180 |
| V.4.4.1 - <i>Catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial</i> | 180 |
| V.4.4.2 - <i>Catalyseur 0,1% Pt/SnO₂-N₂H₄</i> | 182 |
| V.4.5 - Conclusion | 183 |
| V.5 - Conclusion | 184 |
| Bibliographie | 185 |

V.1 - Introduction bibliographique

Les principaux oxydes d'azote (NO_x) impliqués dans la pollution atmosphérique sont le dioxyde d'azote (NO_2), le protoxyde d'azote (N_2O), et surtout le monoxyde d'azote (NO). Leur origine peut être naturelle (dégradation de la matière organique, éclairs d'orage, éruption volcanique...) ou anthropique. Dans ce cas, elle provient des sources fixes (foyers de combustion thermique,...), mais aussi, et surtout, des sources mobiles puisque le trafic automobile est responsable de près de 70 % des émissions totales de NO_x . Il faut savoir que les NO_x ont des effets néfastes sur la santé (NO , par exemple, limite la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine, entraînant une mauvaise oxygénation des organes) et sur l'environnement (pluies acides, formation d'ozone, effet de serre). L'élimination ou au moins la limitation des émissions des NO_x semble donc primordiale, surtout en ce qui concerne l'automobile.

Depuis 1993, les véhicules à essence sont équipés d'un pot catalytique à base de platine, rhodium et palladium. Ces catalyseurs sont dit "Trois Voies" car ils permettent l'élimination simultanée des trois polluants CO , NO_x et hydrocarbures. Ces catalyseurs "Trois Voies" ne sont pourtant pas applicables aux moteurs Diesel. En effet, les moteurs à essence fonctionnent avec un mélange stœchiométrique entre carburant et oxygène et à des températures élevées (800°C), alors que les moteurs Diesel fonctionnent avec un large excès d'oxygène et à des températures moins élevées (500°C). Aussi, l'oxydation catalytique de CO et des hydrocarbures ne pose pas de difficulté pour les véhicules Diesel. En revanche, la Réduction Catalytique Sélective (RCS) des NO_x (en N_2) dans un tel milieu est un problème non résolu à ce jour.

Néanmoins, plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire les émissions de NO_x par les véhicules Diesel par le biais de catalyseurs :

- *La réduction des NO_x par CO ou H_2* : Déjà présents dans les gaz d'échappement, ces deux réducteurs ont été considérés comme réducteurs possibles des NO_x . Mais, ils ne sont pas utilisables car ils sont rapidement consommés en milieu oxydant et H_2 pose des problèmes d'inflammabilité [1].

- *La réduction catalytique sélective par NH_3* : Des taux de conversion importants ont été obtenus en présence de catalyseurs à base de vanadate sur TiO_2 [2]. Cette méthode d'élimination de NO est utilisée à l'échelle industrielle, mais n'est pas directement transposable aux véhicules automobiles en raison des problèmes de sécurité que poserait un réservoir annexe de NH_3 .

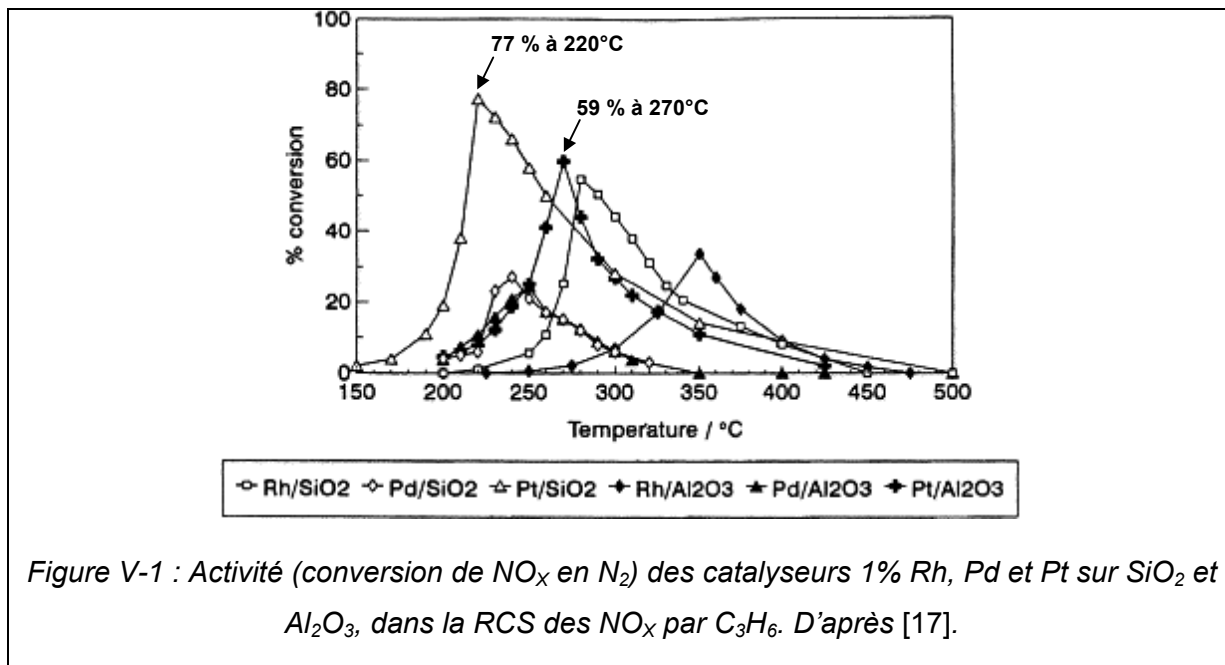
- *La réduction catalytique sélective par les hydrocarbures* : Ces réducteurs sont plus adaptés aux installations mobiles et existent déjà dans les gaz d'échappement. Held et coll. [3] et Iwamoto et coll. [4] ont démontré l'efficacité des zéolithes échangées au cuivre pour la réduction catalytique des NO_x en N₂ par différents d'hydrocarbures (C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈) dans un excès d'oxygène. Les catalyseurs zéolithiques peuvent être particulièrement efficaces pour la RCS de NO par le méthane (ex : Co ou Ga/ZSM-5) ou le propène (ex : Cu/ZSM-5) [5]. Cependant, la résistance hydrothermique de ces matériaux est généralement insuffisante [6]. De nombreux catalyseurs à base d'oxydes et de métaux (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO dopés ou non par Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In ou encore Ag) sont actifs dans la RCS des NO_x par les hydrocarbures [7-9].

Le dioxyde d'étain semble être également un composant actif intéressant pour la RCS de NO par les hydrocarbures. Teraoka et al. [10] ont en effet montré que SnO₂ est actif et stable dans la RCS de NO par les hydrocarbures tels que CH₄, C₂H₄ et C₃H₈, en excès d'oxygène à 400°C. D'autre part, on peut envisager que les performances de SnO₂ pourraient être améliorées en le dispersant sur un support. Ainsi, Kung et coll. [11, 12] ont étudié le système SnO₂/Al₂O₃ et ont montré qu'il est actif en RCS de NO par le propène à 475-500°C en présence d'un excès d'oxygène et d'eau. D'autre part, Haneda et coll. [13] ont montré l'amélioration considérable de la RCS de NO par C₃H₆, en présence d'eau, d'un système Ga₂O₃-Al₂O₃ dopé par SnO₂. D'autres systèmes à base de SnO₂ et TiO₂ [14] ou ZrO₂ [15] ont été étudiés et se sont révélés actifs dans ce type de réaction.

Selon Kung et coll. [11], ces améliorations pourraient provenir de l'augmentation de la surface spécifique de SnO₂. Dans ces conditions, on peut penser que l'utilisation d'un dioxyde d'étain de grande surface en tant que support pourrait aussi améliorer les performances du catalyseur.

Les travaux de Hamada et coll. [7] et Obuchi et coll. [16] ont démontré qu'à basse température (typiquement inférieure à 300°C), les métaux nobles du groupe du platine (Rh, Pd, Ru et Ir) pouvaient catalyser la réduction des NO_x par les hydrocarbures comme le propane ou le propène. Cependant, l'importance avec laquelle la réduction des NO_x par les hydrocarbures peut être réalisée en utilisant des métaux nobles du groupe du platine est très dépendante du choix du métal [17]. Parmi les différents métaux nobles étudiés dans la réduction des NO_x par le propène, le platine se révèle être le plus actif et le plus sélectif à des températures relativement basses (Figure V-1) [16, 17], mais il conduit malgré tout à une formation importante de N₂O [16, 18] et la fenêtre de température est relativement étroite [17].

Ainsi, le dépôt de platine sur un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée peut être envisagé et pourrait peut-être permettre de modifier les propriétés du métal en améliorant notamment la sélectivité.



Le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C, largement étudié dans les chapitres précédents, le sera également dans ce dernier. Le solide SnO₂ commercial servira essentiellement de référence.

Une étude de la RCS des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène sur ces deux dioxydes d'étain sera tout d'abord effectuée ; l'activité du solide SnO₂-HNO₃ calciné à 600°C sera également présentée à titre comparatif. Une étude *in situ* de cette réaction sur le solide SnO₂-N₂H₄ par spectroscopie IRTF en transmission viendra ensuite étoffer ces résultats. Les solides SnO₂-N₂H₄ et SnO₂ commercial seront ensuite étudiés dans cette même RCS, en présence d'eau. Enfin, les catalyseurs Pt/SnO₂ commercial et Pt/SnO₂-N₂H₄ à 0,1 et 1 % de platine seront testés en RCS des NO_x par C₃H₆.

V.2 - Etude de la réactivité du dioxyde d'étain dans la réduction catalytique sélective (RCS) des NO_x par le propène

L'objectif de cette étude est de tester les solides SnO₂ commercial, SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ dans la RCS des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène et de vérifier si la surface spécifique est un paramètre exerçant une influence dans cette réaction.

Nous rappelons que les valeurs des surfaces spécifiques BET pour les solides SnO₂ commercial, SnO₂-HNO₃ calciné à 600°C et SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C sont respectivement de 7, 24 et 101 m² g⁻¹.

| C ₃ H ₆ | NO | O ₂ |
|--------------------------------------------------------|----------|----------------|
| 2000 ppm | 2000 ppm | 5 % |
| Gaz vecteur : He ; débit total : 10 L h ⁻¹ | | |
| Programme de Température (MR = Mélange réactionnel) | | |

Tableau V-1 : Composition des mélanges gazeux utilisés et programme de température pour les études de la réactivité des solides en RCS de NO par C₃H₆ en présence d'un excès d'oxygène.

Les conditions des tests catalytiques (composition des mélanges gazeux, programme de température) effectués dans cette étude sont présentées dans le Tableau V-1 ci-contre.

Il est important de préciser que les solides ne subissent aucun traitement préalable particulier. Seule une purge sous He à 25°C est effectuée avant d'envoyer le mélange réactionnel.

Rappelons que les réactions considérées dans cette réaction sont les suivantes :

- (1) $9 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9/2 \text{ N}_2 + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Réduction de NO en N₂
- (2) $18 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9 \text{ N}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Réduction de NO en N₂O
- (3) $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$ Oxydation de NO en NO₂
- (4) $\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ Oxydation totale de C₃H₆

V.2.1 - SnO_2 commercial

La Figure V-2 présente l'activité catalytique de SnO_2 commercial en montée et en descente de température.

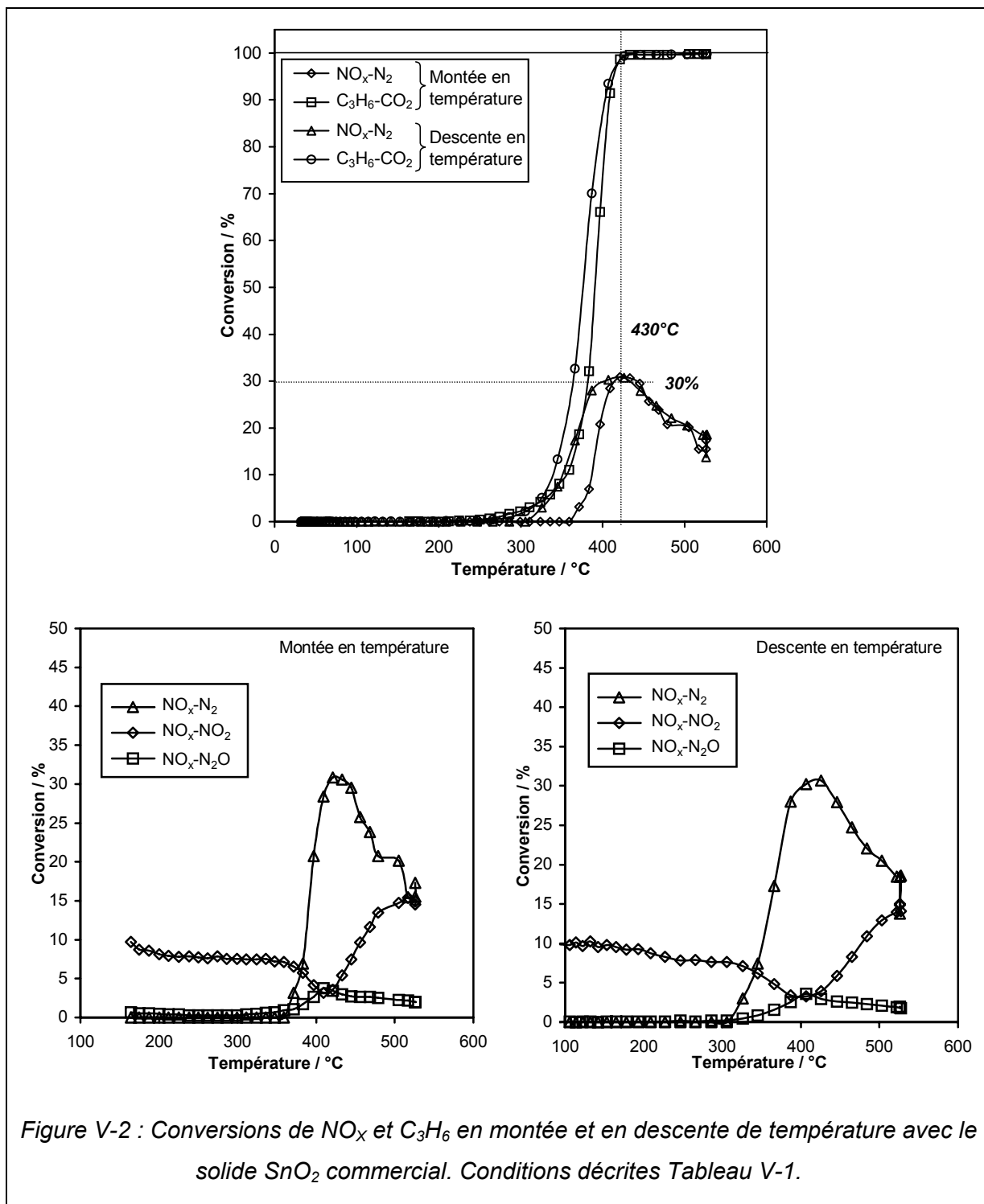


Figure V-2 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide SnO_2 commercial. Conditions décrites Tableau V-1.

En montée comme en descente de température, ce solide présente un maximum d'activité de 30 % de conversion de NO_x en N₂ à 430°C qui correspond au maximum de conversion de C₃H₆. Il est important de noter que ce solide est très sélectif en N₂: très peu de N₂O est formé (conversion de NO_x en N₂O de 4 % maximum à 430°C). De même, la quantité de NO₂ formé est très faible.

La présence d'un maximum de conversion de NO_x en N₂ peut s'expliquer par l'existence d'une compétition entre l'oxydation du propène par l'oxygène (réaction (4)) et la réduction sélective de NO (réaction (1)) :

- En dessous de 430°C, l'oxydation du propène serait réalisée par l'oxygène et par NO (réactions (4) et (1), respectivement). La réduction sélective de NO par C₃H₆ pourrait ici être considérée comme prédominante pour des raisons cinétiques.
- Au delà de 430°C, la réaction d'oxydation de C₃H₆ par O₂ (réaction (4)) deviendrait peu à peu prédominante pour des raisons thermodynamiques cette fois, l'augmentation de la température favorisant la réaction (4).

A la montée de température, la conversion du propène en CO₂ démarre lentement à 250°C. A partir de 350°C, l'oxydation du propène est très rapide puisque la courbe est quasi-verticale (on atteint très rapidement 100 % de conversion). Ceci pourrait s'expliquer soit par un emballement de la réaction, soit par la décomposition brutale en CO₂ de composés adsorbés sur la surface.

A la descente en température, un décalage des taux de conversion vers les basses températures est également observé. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce phénomène :

- l'exothermicité de la réaction d'oxydation du propène ne permet pas au système d'atteindre un équilibre de température,
- un empoisonnement du solide au cours de la montée en température : des espèces de surface pourraient se former à basse température et seraient ensuite décomposées à plus haute température,
- l'état de surface du solide n'a pas atteint un équilibre pour des raisons cinétiques : des espèces adsorbées n'auraient pas le temps de désorber ou se décomposer,
- le solide est activé sous le mélange réactionnel au cours de la montée en température, entraînant sa modification irréversible.

V.2.2 - $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$

La Figure V-3 présente l'activité catalytique de $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$ en montée et descente de température.

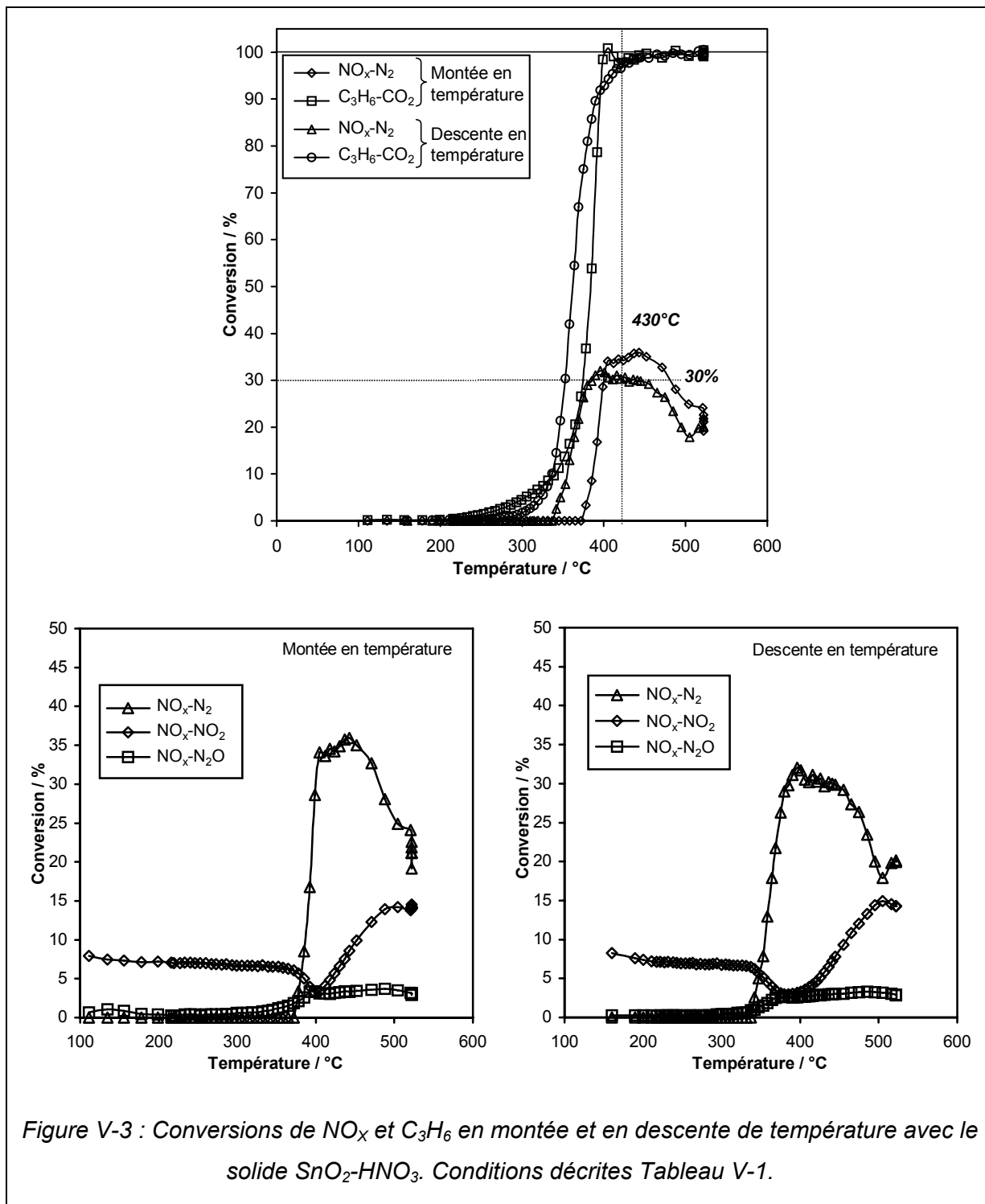


Figure V-3 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide $\text{SnO}_2\text{-HNO}_3$. Conditions décrites Tableau V-1.

Globalement, le même comportement catalytique que pour le solide commercial est obtenu ici :

- maximum de conversion de 30% à 430°C,
- oxydation rapide du propène,
- décalage de la descente vers les basses températures.

Néanmoins, quelques caractéristiques supplémentaires sont à noter :

- Au cours de la montée de température, on note la formation d'une faible quantité de N₂O entre 100 et 200°C. Ceci suggère la réduction partielle d'une très faible quantité de NO_x.

- Entre 200 et 350°C, la formation de CO₂ à la montée de température est supérieure à celle de la descente. Ceci pourrait être dû à l'adsorption d'espèces carbonées provenant du propène à des températures inférieures à 200°C. Ces espèces seraient ensuite décomposées en CO₂ à partir de 200°C.

- A 400°C environ, on observe un pic de conversion de C₃H₆ en CO₂. Ceci suggère une accumulation d'espèces carbonées relativement stables à la surface du solide. Ces espèces seraient ensuite peu à peu transformées en CO₂ avec l'augmentation de la température.

V.2.3 - SnO₂-N₂H₄

La Figure V-4 présente l'activité catalytique de SnO₂-N₂H₄ en montée et descente de température.

Les mêmes taux de conversion de NO_x en N₂ que pour les deux solides précédents sont obtenus (maximum de conversion de 32% à 430°C, oxydation rapide du propène et décalage de la descente).

De même que pour SnO₂-HNO₃, on observe :

- Formation d'une très faible quantité de N₂O entre 100 et 200°C.
- A la montée de température, entre 200 et 350°C, formation de CO₂ plus importante qu'à la descente.
- Pic de conversion de C₃H₆ en CO₂, dépassant ici les 100%.

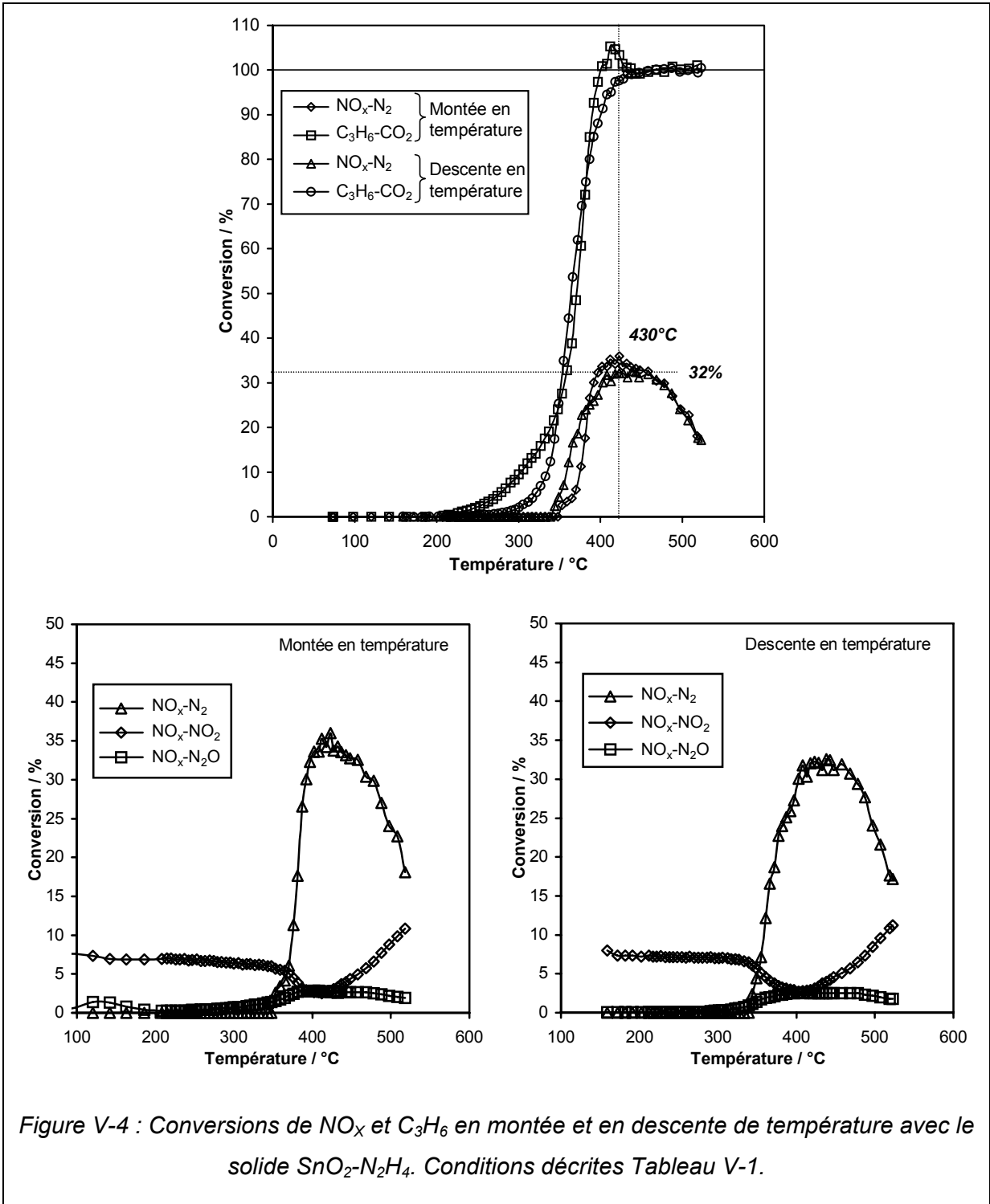


Figure V-4 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$. Conditions décrites Tableau V-1.

V.2.4 - Discussion : comparaison des solides

La Figure V-5 propose une comparaison des activités des dioxydes d'étain considérés.

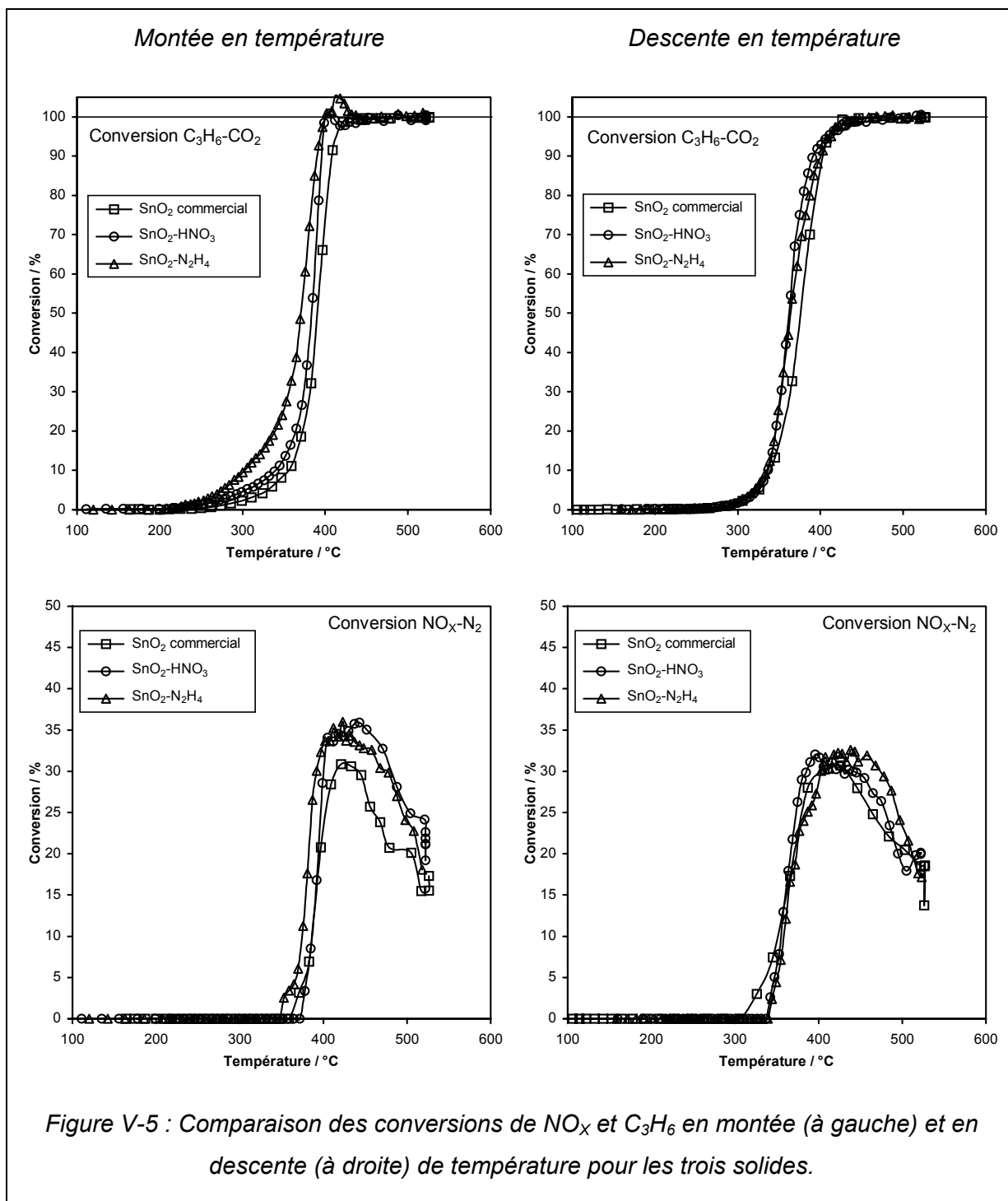


Figure V-5 : Comparaison des conversions de NO_x et C₃H₆ en montée (à gauche) et en descente (à droite) de température pour les trois solides.

Quelle que soit l'origine des solides, l'activité catalytique dans la réduction sélective de NO par le propène en présence d'un excès d'oxygène est globalement identique :

- un maximum de conversion de NO_x en N₂ de l'ordre de 30 % à 430°C,
- une sélectivité en N₂ par rapport à N₂O intéressante,
- une faible quantité de NO₂ formé,
- un décalage de température entre la montée et la descente en température,

Il semble donc que la surface spécifique n'exerce aucune influence particulière.

En revanche, il semble que cette valeur de surface exerce une influence sur la formation d'espèces carbonées qui désorbent entre 200 et 350°C au cours de la montée de température. En effet, le solide SnO₂-N₂H₄ (101 m² g⁻¹) présente la formation de CO₂ la plus élevée dans ce domaine de température. Viennent ensuite le solide SnO₂-HNO₃ (24 m² g⁻¹) puis SnO₂ commercial (7 m² g⁻¹).

En outre, seuls les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂-N₂H₄ présente un pic de formation de CO₂. Ce sont, d'autre part, les seuls solides qui possèdent une couleur brunâtre prononcée après avoir subi un traitement sous mélange réactionnel ; la coloration du solide SnO₂ commercial est moins évidente. Cette coloration pourrait provenir d'un cokage (dépôt de résidus hydrocarbonés) du solide.

V.2.4.1 - Origine du décalage entre montée et descente de température

Dans le but de comprendre l'origine du décalage entre la montée et la descente de température, nous avons effectué un second cycle sur le solide SnO₂-N₂H₄. La Figure V-6 présente les résultats obtenus. La Figure V-7 propose une comparaison des conversions obtenues pour les deux cycles.

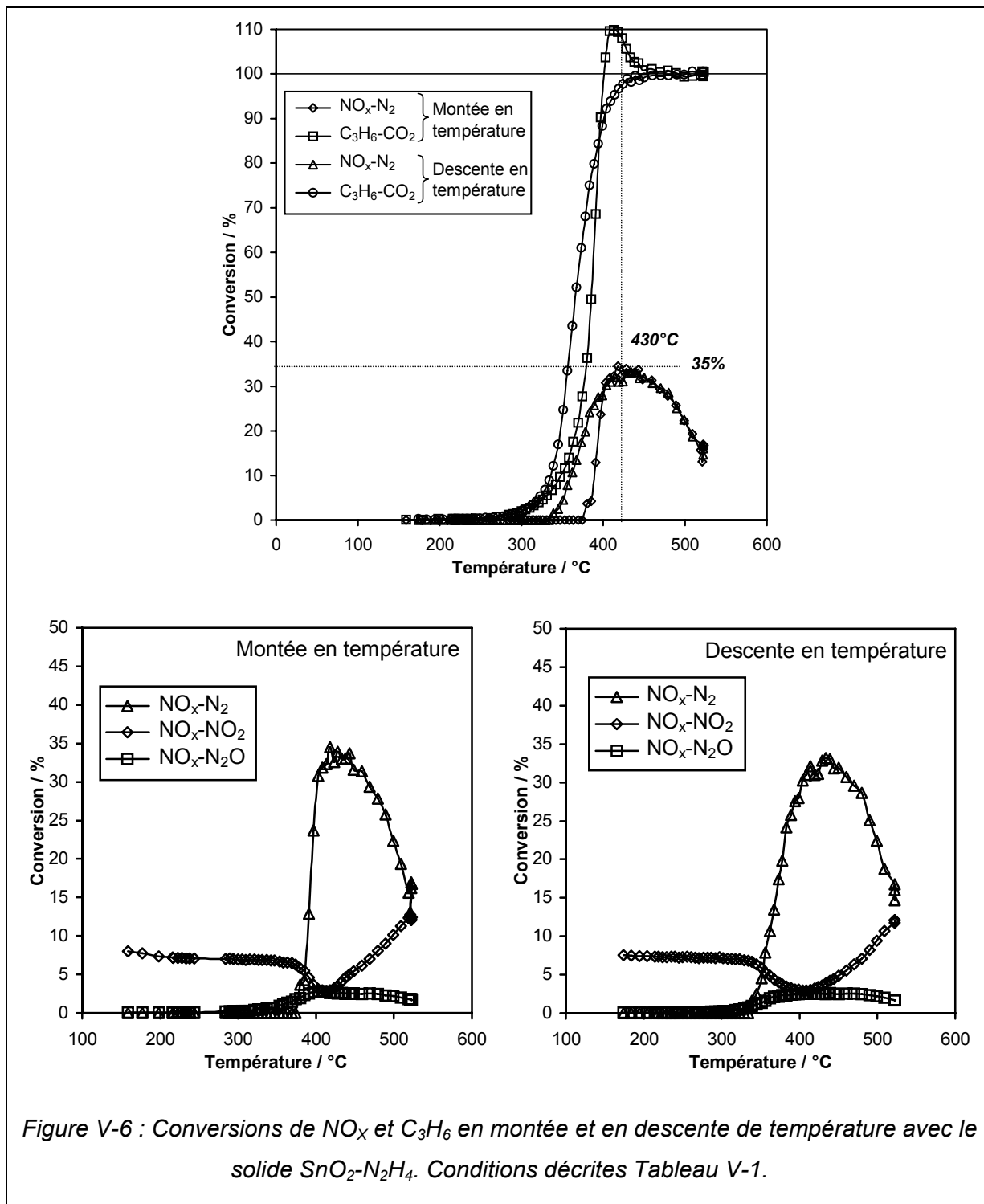
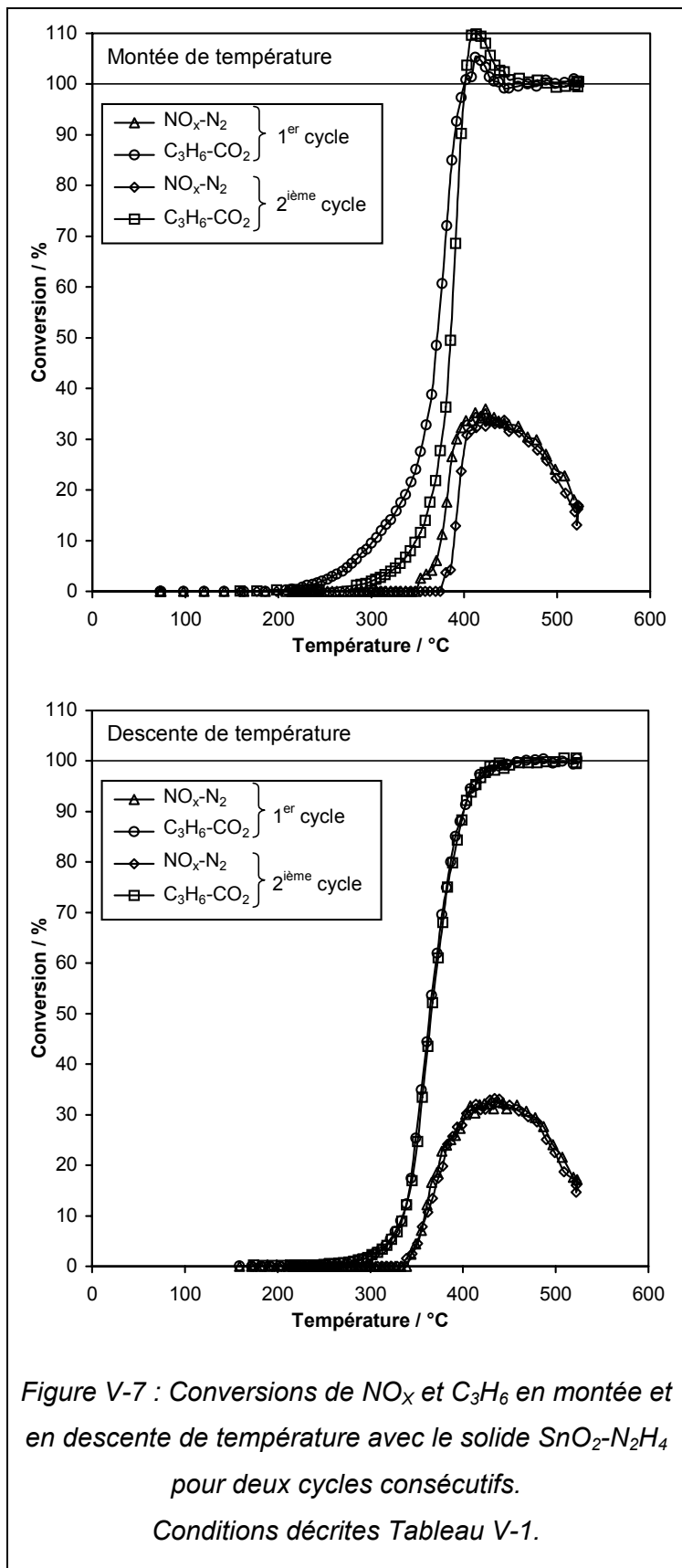


Figure V-6 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$. Conditions décrites Tableau V-1.



Comme pour le premier cycle, un décalage vers les basses températures au cours de la descente est observé (Figure V-6). Notons également la présence d'un pic de formation de CO_2 . En revanche, entre 200 et 350°C, les courbes de conversion de C_3H_6 en CO_2 se superposent parfaitement.

En conséquence, lors de la montée en température du cycle 2, les espèces carbonées, formées à des températures inférieures à 200°C au cours de la montée du cycle 1, ne se reforment pas. L'hypothèse selon laquelle cet empoisonnement serait à l'origine de ce décalage peut donc être abandonnée.

De plus, au cours de la montée de température, le second cycle est décalé vers les plus hautes températures (Figure V-7). En revanche, en ce qui concerne la descente, les courbes d'activation sont rigoureusement identiques.

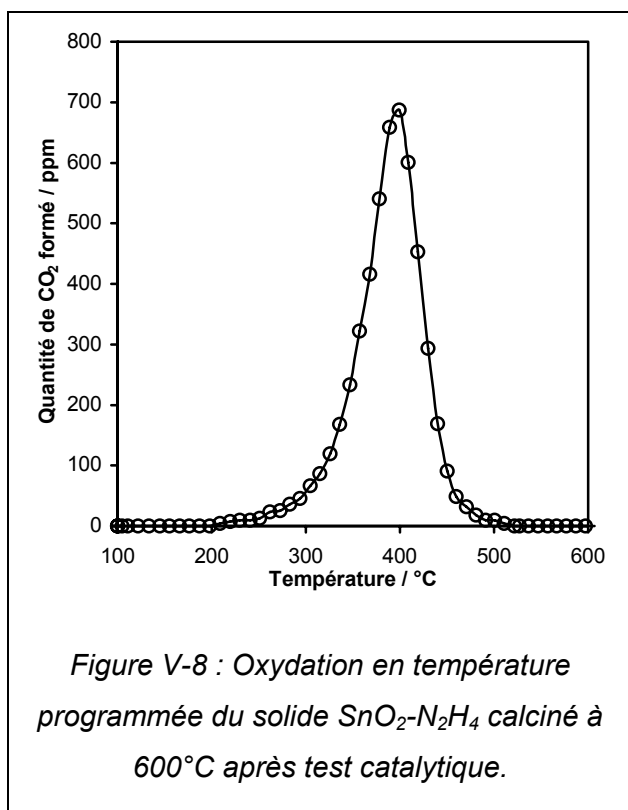
Ceci permet d'éliminer l'hypothèse d'une modification irréversible du solide sous mélange réactionnel.

Dans ces conditions, le décalage peut s'expliquer :

- soit par le fait que l'équilibre de température n'est pas atteint à cause de l'exothermicité de la réaction d'oxydation du propène,
- soit par le fait que l'état de surface n'est pas dans un état d'équilibre à cause de la lente désorption ou décomposition d'espèces adsorbées.

V.2.4.2 - Quantification du coke déposé sur le solide SnO₂-N₂H₄

La coloration brunâtre de ce solide après test catalytique suggère la formation de coke sur sa surface.



La quantité de carbone déposé a pu être quantifiée par oxydation en température programmée en traitant le solide sous flux de O₂ (11,4 L h⁻¹) jusqu'à 600°C (1°C min⁻¹), en analysant CO₂ formé.

Le calcul de l'aire du pic obtenu (Figure V-8) permet d'accéder à la quantité de coke déposé sur la surface. En utilisant la face (110) de SnO₂ (cf. Chapitre IV), dont la surface est de 0,213 nm² par unité de maille, on trouve que la surface, après test, comporte 2,8 équivalents C par unité de maille, c'est-à-dire environ 3 atomes de carbone par unité de maille.

En conséquence, sachant que cette face (110) contient au maximum deux atomes d'étain et deux atomes d'oxygènes accessibles par unité de maille, il semble évident que la présence d'une telle quantité de carbone bloque l'ensemble des sites actifs.

V.2.5 - Etude IRTF *in situ* de la réactivité du solide SnO₂-N₂H₄

Cette étude a été réalisée dans le but d'analyser les différentes espèces de surface, et, notamment, celles responsables de l'empoisonnement à basse température et du cokage.

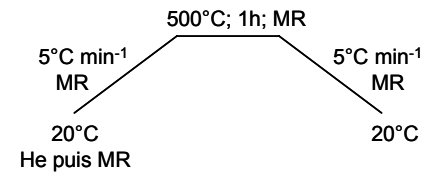
V.2.5.1 - Introduction bibliographique

De nombreux travaux ont été réalisés pour tenter de comprendre les mécanismes des réactions catalytiques, incluant la nature des intermédiaires adsorbés, en utilisant la spectroscopie IR. Ceci a mené Ryczkowski [19] à publier un article de revue qui présente les recherches récentes en catalyse hétérogène pour lesquelles différentes techniques IR ont été appliquées.

Parmi ces travaux, plusieurs concernent l'étude de la réduction sélective de NO par le propène en présence d'un excès d'oxygène par spectroscopie IRTF en transmission. Shimizu et coll. [20, 21] ont étudié cette réaction à 300°C sur l'alumine (Al₂O₃) et ont montré la formation d'espèces acétates, formiates et nitrates de surface. Dans le cas d'un catalyseur Pt/Al₂O₃, Captain et Amiridis [22] ont observé la formation d'espèces carboxylates ainsi que des espèces cyanides (-CN) et isocyanates (-NCO) de surface. Long et Yang [23] ont montré la formation de nombreuses espèces, telles que carboxylates, acroléine, polyène, π -C₃H₆, isocyanates, etc, en étudiant cette réaction à 300°C sur une zéolithe à base de rhodium et d'aluminium. D'autres catalyseurs, comme Co/ γ -Al₂O₃ et Ag/ γ -Al₂O₃, ont également été étudiés par DRIFTS [24].

Plus récemment, Haneda et coll. [25, 26] ont étudié, *in situ* entre 250 et 450°C, la RCS de NO par C₃H₆ sur Ga₂O₃-Al₂O₃ et In₂O₃-Al₂O₃ par spectroscopie IRTF en réflexion diffuse. Les principales espèces détectées sur Ga₂O₃-Al₂O₃ sont des nitrates, acétates, formiates, cyanides et isocyanates [26]. Selon ces auteurs, les espèces nitrates réagissent avec le propène (et/ou des espèces dérivées du propène) pour former des espèces -CN et -NCO. D'autre part, les espèces formiates et acétates seraient spectatrices dans cette réaction. Les espèces -NCO seraient ensuite hydrolysées en composés -NH. Ces derniers réagiraient enfin avec les espèces nitrates adsorbées et/ou NO₂ pour produire N₂ [25, 26].

V.2.5.2 - Conditions expérimentales

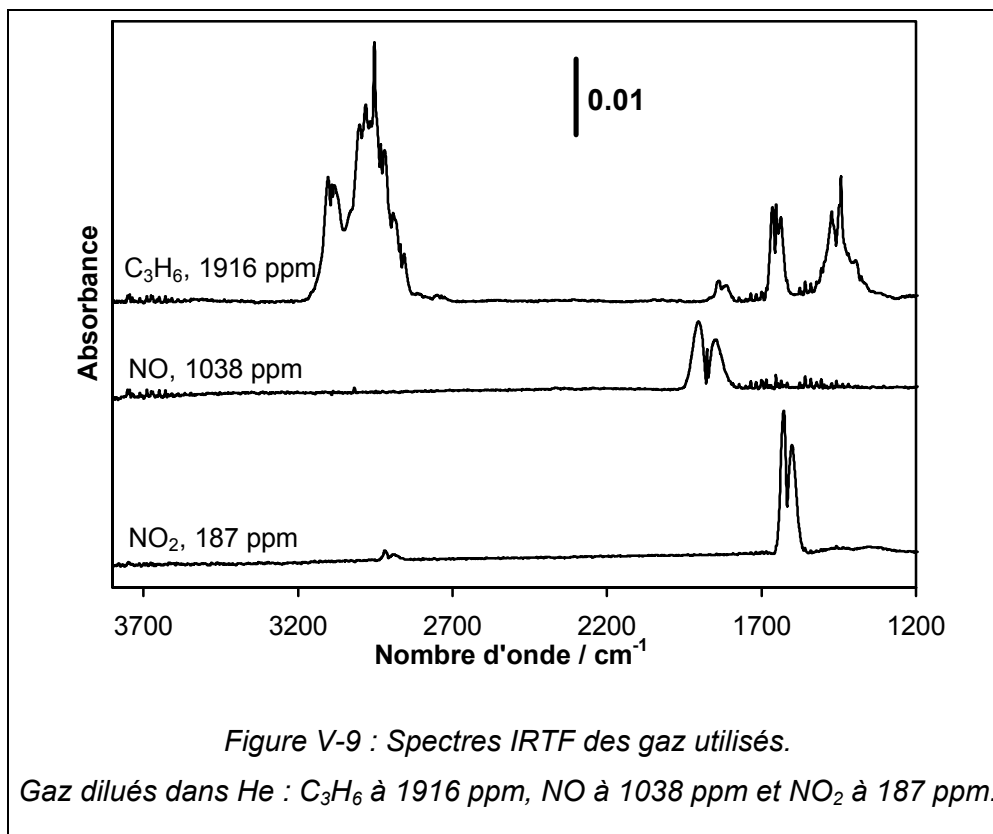
| C ₃ H ₆ | NO | O ₂ |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 2000 ppm | 2000 ppm | 5 % |
| Gaz vecteur : He ; débit total : 10 L h ⁻¹ | | |
| Programme de Température (MR = Mélange réactionnel) |  | |

Le Tableau V-2 ci-contre regroupe les conditions opératoires utilisées pour cette étude *in situ*. La masse de solide utilisé est d'environ 30 mg.

Il est à noter que le solide ne subit aucun traitement particulier avant l'introduction du mélange réactionnel. Seule une purge sous He à 25°C est effectuée.

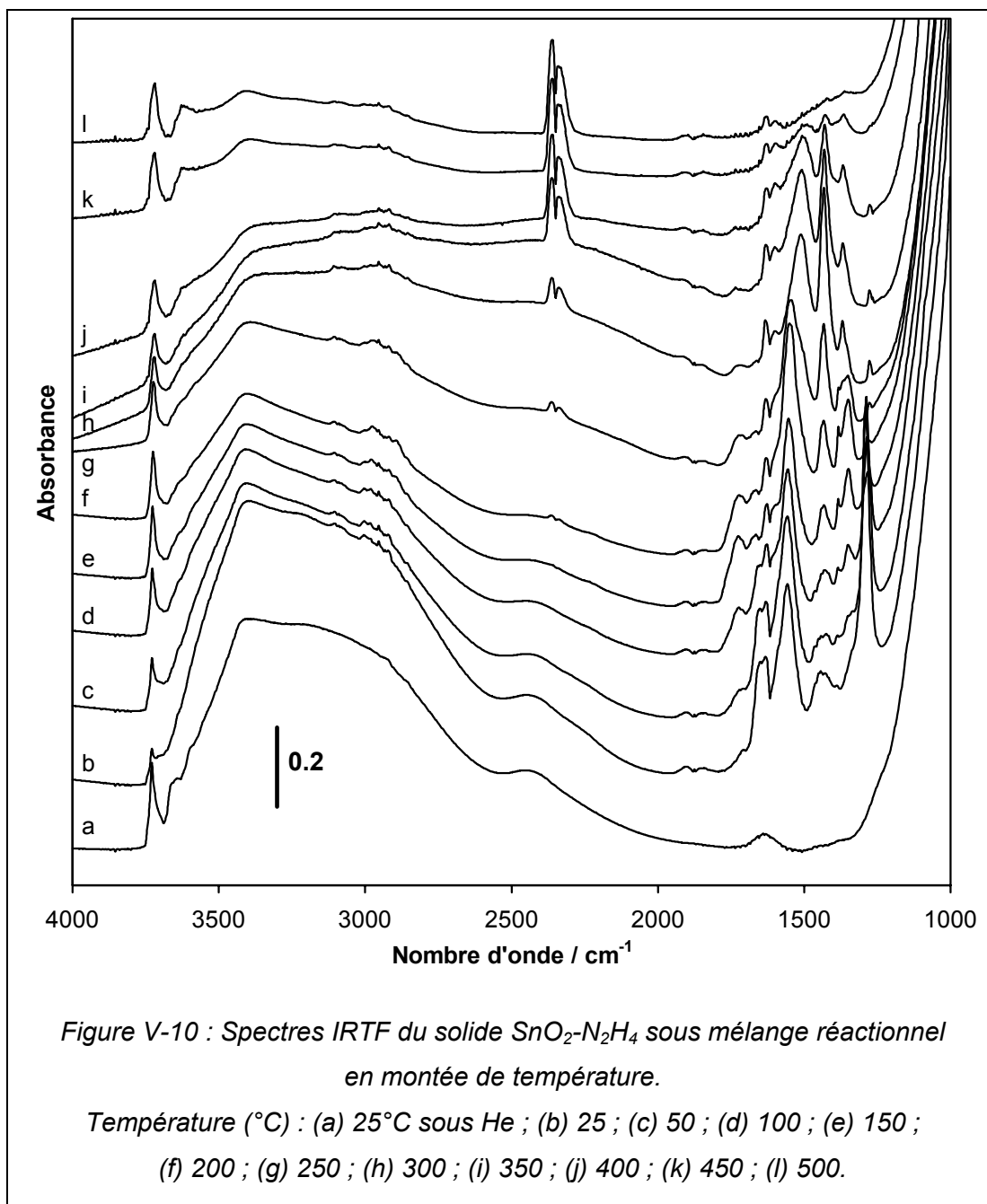
Tableau V-2 : Composition des mélanges gazeux utilisés et programme de température pour l'étude IRTF *in situ* de la réactivité des solides en RCS de NO par C₃H₆ en présence d'un excès d'oxygène.

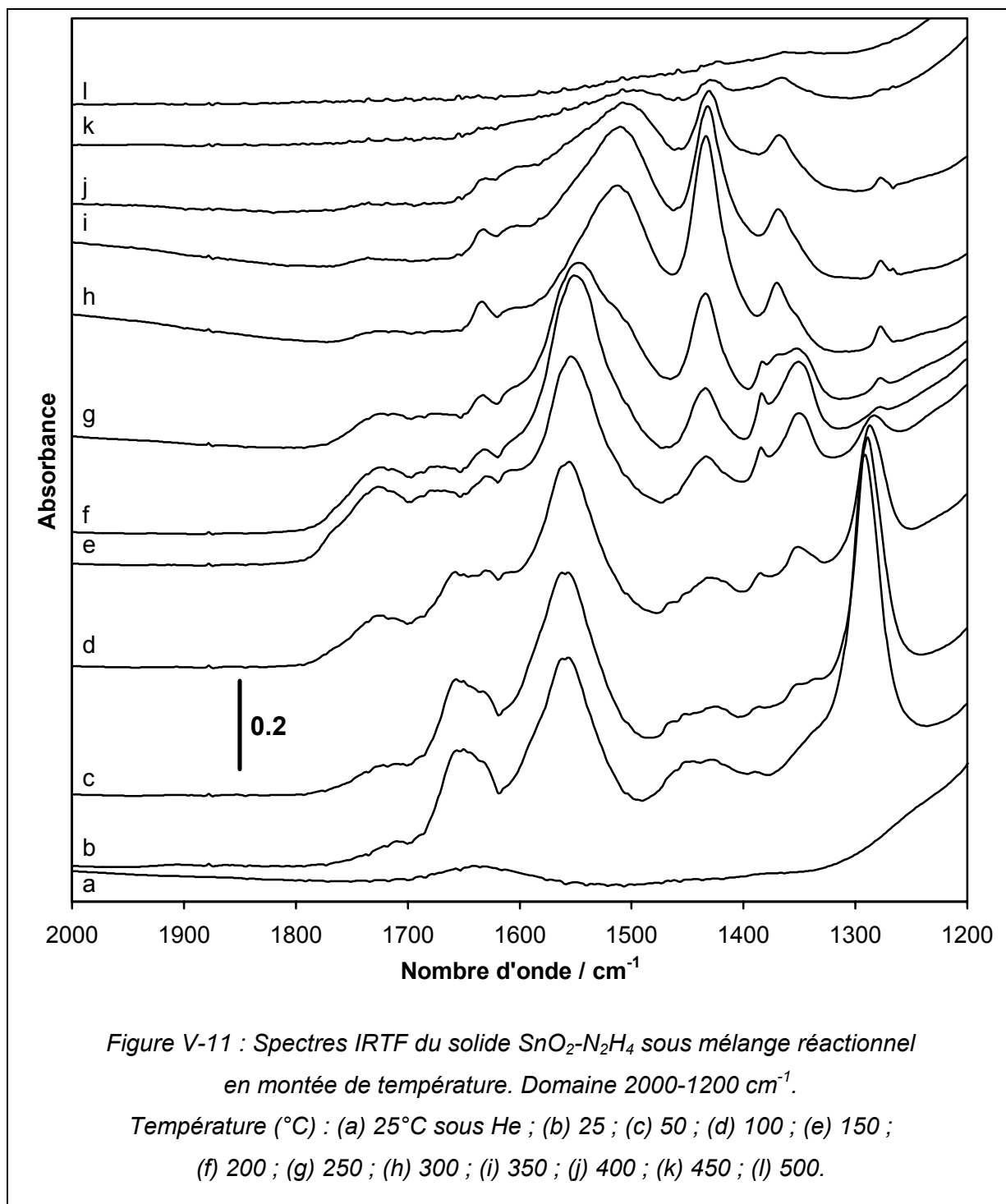
La Figure V-9 présente les spectres IRTF des différents gaz utilisés. Ces gaz sont dilués dans l'hélium qui sert de gaz vecteur.



V.2.5.3 - Résultats expérimentaux et interprétation

La Figure V-10 présente l'évolution des spectres IRTF du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ sous mélange réactionnel en montée de température. La Figure V-11 propose l'évolution de ces mêmes spectres auxquels on a soustrait les différentes phases gaz du mélange réactionnel (C_3H_6 , NO et NO_2 , spectres Figure V-9), dans le domaine $2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.





L'introduction du mélange réactionnel à 25°C provoque l'apparition de plusieurs bandes :

- Dans le domaine $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, plusieurs bandes de faible intensité peuvent être attribuées au propène en phase gaz (Figure V-10).

- Dans le domaine 2000-1200 cm⁻¹, de nombreuses bandes sont observées (Figure V-11). Les bandes à 1656, 1631 et 1557 cm⁻¹ peuvent être attribuées à des espèces nitrates adsorbées (cf. Chapitre IV). La bande à 1291 cm⁻¹ peut être attribuée à des espèces nitrites et/ou nitrates adsorbées. La faible bande autour de 1720 cm⁻¹ pourrait être due à des espèces NO₂ en interaction avec des groupements hydroxyles de surface. Les groupements hydroxyles sont d'ailleurs fortement perturbés par la présence du mélange réactionnel (Figure V-10, spectres a-b).

Avec l'augmentation de la température jusqu'à 200°C, de nouvelles bandes apparaissent progressivement à 1350, 1382, et 1432 cm⁻¹, tandis que les bandes à 1656, 1631 et 1291 cm⁻¹ attribuées à des espèces azotées (nitrates et/ou nitrites) voient leur intensité diminuer (Figure V-11, spectres b-f). En revanche, les bandes à 1557 et 1730 cm⁻¹ continuent de se développer.

Par comparaison avec l'étude de l'adsorption de diverses molécules organiques sur SnO₂ menée par Thornton et Harrison [27], les bandes à 1557, 1385 et 1350 cm⁻¹ peuvent être attribuées à des espèces formiates (HCOO⁻) adsorbées et la bande à 1432 cm⁻¹ serait due à des espèces acétates (CH₃-COO⁻) adsorbées. La bande à 1730 cm⁻¹ pourrait provenir de la présence d'espèces carboxylates (COO⁻) adsorbées [28]. Notons que l'attribution des bandes à 1557 et 1730 cm⁻¹ à des espèces azotées n'est pas pour autant exclue. De plus, dans le cas de l'alumine [20, 21] ou de Pt/SiO₂ [29], des bandes similaires sont observées et ont été attribuées à ces différentes espèces carbonées. *L'ensemble de ces espèces carbonées adsorbées sera noté « C ».*

A partir de 200°C, les bandes à 1350, 1382 et 1557 cm⁻¹ diminuent en intensité, la bande à 1432 cm⁻¹ continue de se développer et des bandes apparaissent à 1280, 1369, 1510 et 1638 cm⁻¹ (Figure V-11, spectres f-j). Une bande de très faible intensité à 1609 cm⁻¹ est également observée.

D'après la littérature concernant les modes de vibration des composés organiques [30-32], on peut envisager les attributions suivantes :

- 1280 cm⁻¹ : Vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques,
- 1369 cm⁻¹ : Vibration de déformation symétrique d'un groupement CH₃,
- 1432 cm⁻¹ : Vibration de déformation asymétrique d'un groupement CH₃ et/ou vibration de déformation dans le plan de CH₂ dans -CH=CH₂.
- 1510 cm⁻¹ : Vibration asymétrique d'un groupement COO lié à un atome d'étain, d'après les travaux de Thornton et Harrison [27].
- 1638 cm⁻¹ : Vibration d'élongation de la liaison C=C,

- 1609 cm⁻¹ : Selon Socrates [31], la présence de cette bande de très faible intensité pourrait suggérer la présence d'alcènes conjugués (groupement « C=C-C=C »).

En conséquence, on peut envisager la présence d'espèces polymères (polyènes) oxygénés du propène, liées à un ou plusieurs Sn⁴⁺ de surface par l'intermédiaire des oxygènes des fonctions carboxylates. Ces espèces adsorbées seront notées « P ».

D'autre part, la bande caractéristique de CO₂ en phase gaz à 2349 cm⁻¹ est également observée (Figure V-10, spectre f) ; le test catalytique a d'ailleurs montré l'apparition de CO₂ entre 200 et 250°C (Figure V-4, page 157).

Dans ces conditions, dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, on peut envisager les phénomènes de surface suivants au cours du test catalytique :

- Entre 25 et 200°C, les espèces nitrates pourraient réagir avec le propène pour donner les espèces intermédiaires « C » qui restent adsorbées sur la surface. Les espèces azotées résultant de cette réaction se trouveraient alors sous la forme de N₂O puisque, d'après le test catalytique (Figure V-4), une faible quantité de N₂O est détectée entre 100 et 200°C.

- A partir de 200°C, débute la formation de CO₂. Les espèces « C » seraient donc progressivement oxydées. Cette oxydation serait uniquement due à l'oxygène présent dans le mélange réactionnel puisque aucune espèce azotée ne se forme dans ce domaine de température. La décomposition des espèces « C » libère les sites pour l'adsorption des espèces « P » qui se forment par polymérisation du propène.

- A partir de 350°C, les espèces « P » se décomposent progressivement, tandis que commence à se former N₂ (cf. test catalytique, Figure V-4, page 157). Dans ces conditions, la décomposition des espèces « P » permettrait la libération de sites actifs pour la réduction sélective des NO_x par le propène. Ces deux réactions pourraient alors expliquer l'obtention d'une conversion du propène en CO₂ supérieure à 100 % (Figure V-4) puisqu'elle fournissent toutes deux CO₂.

- Au delà de 450°C, les espèces « P » sont de moins en moins stables, libérant ainsi des sites actifs par décomposition. Pourtant, la conversion de NO_x en N₂ diminue. Mais, comme nous l'avons déjà suggéré avec le test catalytique (cf. § V.2.1 -), à ces températures, l'oxydation directe du propène par l'oxygène devient prépondérante pour des raisons thermodynamiques essentiellement.

- Au cours du refroidissement, c'est le phénomène inverse qui intervient puisque la température diminue. Les espèces « P » se forment à nouveau progressivement (Figure

V-12 et Figure V-13) et la conversion de NO_x en N_2 suit d'ailleurs leur ré-adsorption (test catalytique, Figure V-4, page 157). A partir de 350°C , tous les sites actifs sont bloqués par les espèces « P » et la réduction des NO_x en N_2 devient impossible ; ceci avait d'ailleurs été également observé au cours du test catalytique.

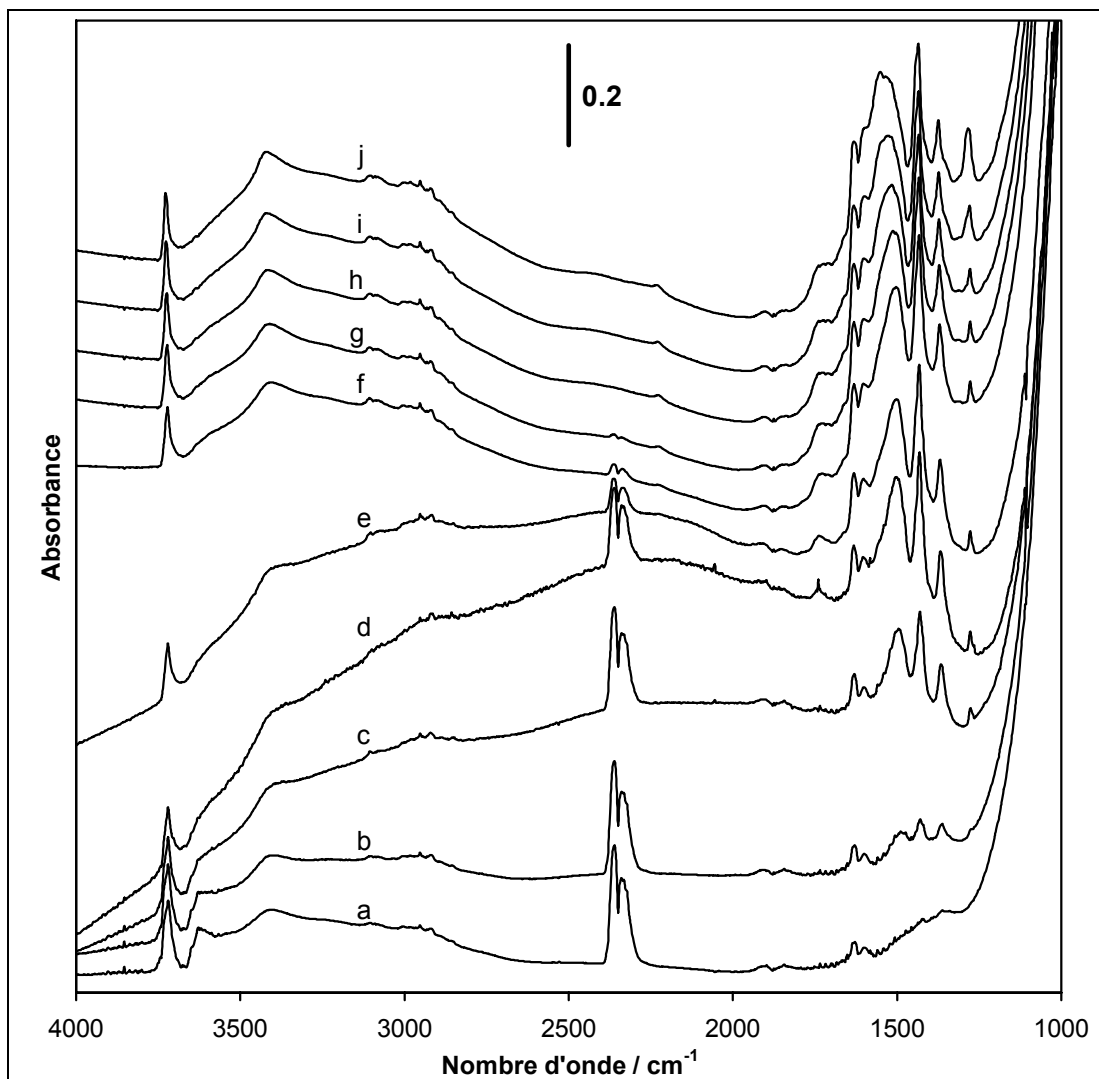
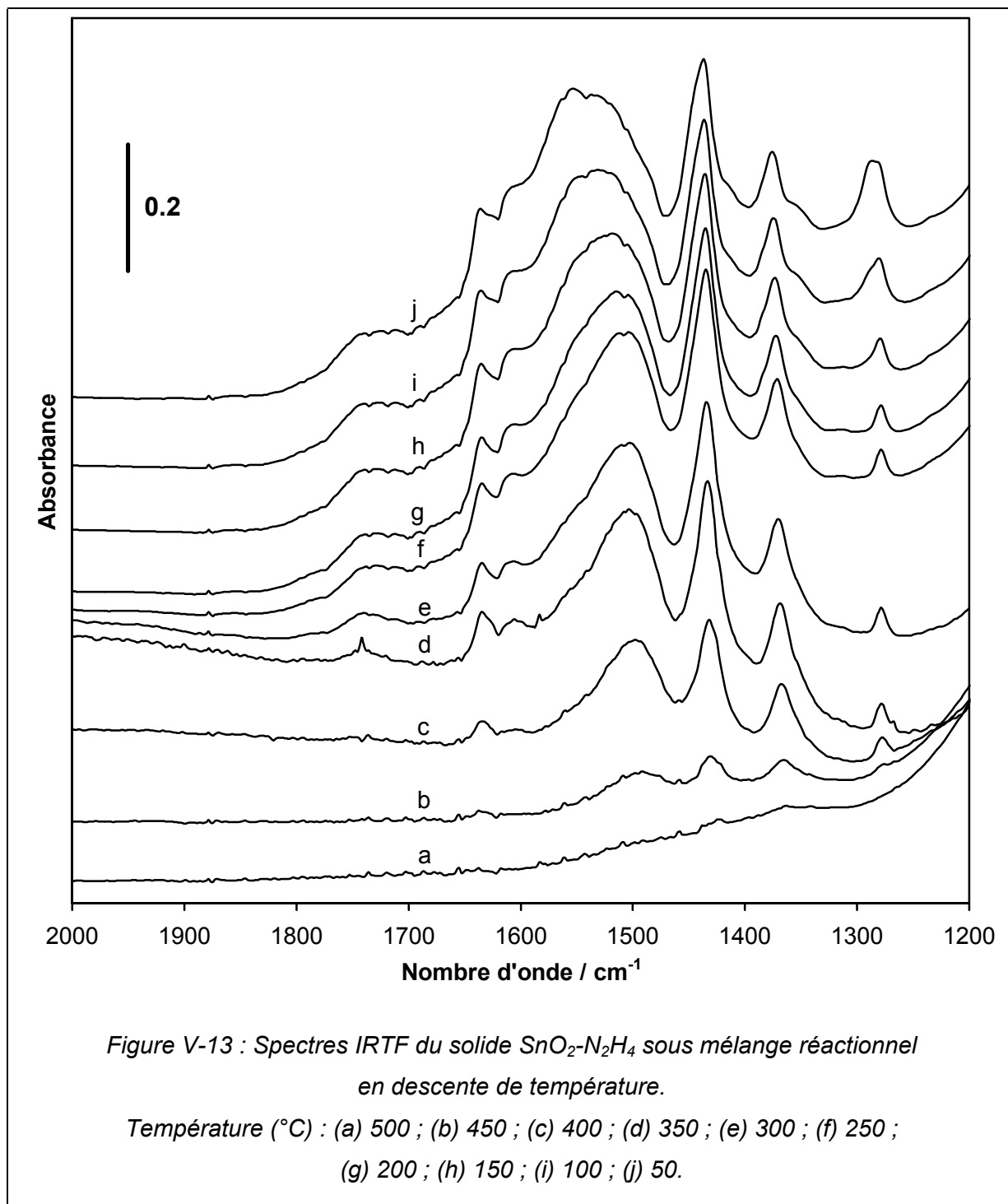


Figure V-12 : Spectres IRTF du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ sous mélange réactionnel en descente de température.

Température ($^\circ\text{C}$) : (a) 500 ; (b) 450 ; (c) 400 ; (d) 350 ; (e) 300 ; (f) 250 ; (g) 200 ; (h) 150 ; (i) 100 ; (j) 50.

En outre, on peut également envisager la présence d'espèces « C » puisque, à partir de $250\text{-}200^\circ\text{C}$, de faibles épaulements pouvant correspondre à ces espèces sont observés. D'autre part, à partir de 150°C , bien que de faible intensité, les bandes caractéristiques des espèces nitrates sont détectées.

Néanmoins, après complet refroidissement, la surface est principalement recouverte d'espèces « P ». Par conséquent ces espèces constituent le coke à la surface de SnO_2 .



V.2.5.4 - Conclusion

Cette étude a permis de montrer la formation de diverses espèces intermédiaires sur SnO₂-N₂H₄. A basse température (25 à 200°C), le propène serait décomposé en espèces carboxylates, acétates et formiates (espèces « C ») par l'intermédiaire des espèces nitrates de surface, entraînant la formation de N₂O. A plus haute température (> 200°C), le propène est converti en espèces polymères (polyènes) oxygénés du propène, liées à un ou plusieurs Sn⁴⁺ de surface par l'intermédiaire des oxygènes des fonctions carboxylates (espèces « P »). Ces espèces bloquent les sites actifs dans la réduction des NO_x. A partir de 350°C, ces espèces poisons sont décomposées en CO₂ et la réduction sélective des NO_x peut alors débuter. Au delà de 450°C, cette réduction est limitée pour des raisons thermodynamiques.

V.3 - Etude de la réactivité en RCS des NO_x par C₃H₆ sur les solides SnO₂ commercial et SnO₂-N₂H₄ en présence d'eau

V.3.1 - Introduction : influence de la présence d'eau

Les gaz d'échappement typiques qui sont à traiter par des catalyseurs de réduction des NO_x contiennent jusqu'à 10 % d'eau [33].

Des concentrations élevées en eau dans le mélange réactionnel entraînent une désactivation significative de la plupart des catalyseurs lorsque des alcènes ou des alcanes légers sont utilisés comme réducteurs, tandis qu'une activité élevée peut être maintenue quand des molécules oxygénées sont utilisées. Néanmoins, la désactivation observée dans le cas des hydrocarbures est généralement réversible par simple suppression de l'eau du mélange réactionnel [33].

L'inhibition par l'eau est vraisemblablement due à l'adsorption compétitive entre l'eau et un ou plusieurs réactifs. La polarité élevée des molécules oxygénées pourrait expliquer leur grande capacité à entrer en compétition avec l'adsorption de l'eau, comparativement aux hydrocarbures. La stabilité thermique en présence d'eau de ces catalyseurs réfractaires à base d'oxydes, dans des réactions à haute température, apparaît satisfaisante, ce qui peut être un avantage par rapport à des échantillons à base de zéolithe [33].

Il est intéressant de noter que certains matériaux préparés par méthode sol-gel présentent une activité améliorée en présence de concentrations élevées en eau. Haneda et coll. [34] ont montré un double effet bénéfique de l'eau (10 %) dans la réduction sélective de NO par le propène sur des catalyseurs In₂O₃/Ga₂O₃/Al₂O₃. Selon ces auteurs, la présence de vapeur d'eau diminue la concentration en dépôts carbonés qui bloquent les sites

d'adsorption à la surface du catalyseur. Ceci explique alors le taux de réaction élevé mesuré dans le cas d'un flux contenant de l'eau. La vapeur d'eau inhibe également partiellement la combustion non sélective du propène avec l'oxygène. La conséquence de ces deux effets est que les hydrocarbures deviennent plus disponibles pour la réduction sélective, entraînant une amélioration de l'activité et de la sélectivité pour cette réaction.

Des explications similaires ont été proposées par Shimizu et coll. [35] dans le cas d'un catalyseur Ag/Al₂O₃ préparé par voie sol-gel, en utilisant le n-octane comme réducteur en présence de 2 % d'eau. En revanche, l'eau a ici un effet inhibiteur pour la réduction sélective par des alcanes à chaîne carbonée plus courte. Les chaleurs d'adsorption plus faibles de ces types d'alcanes expliqueraient ce comportement moins intéressant en présence d'eau ; eau avec laquelle ils sont en compétition pour les mêmes sites d'adsorption.

V.3.2 - Résultats expérimentaux et interprétation

V.3.2.1 - Conditions expérimentales

Les conditions des tests catalytiques (composition des mélanges gazeux, programme de température) effectués dans cette étude sont présentées dans le Tableau V-3 ci-dessous.

| C₃H₆ | NO | O₂ | H₂O |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| 2000 ppm | 2000 ppm | 5 % | 10 % |
| <i>Gaz vecteur : He ; débit total : 10 L h⁻¹</i> | | | |
| Programme de Température (MR = Mélange réactionnel) | | | |

Tableau V-3 : Composition des mélanges gazeux utilisés et programme de température pour les études de la réactivité des solides en RCS de NO par C₃H₆ en présence d'un excès d'oxygène et d'eau.

De la même façon que pour les études catalytiques précédentes, hormis une purge sous He, le solide ne subit aucun prétraitement particulier.

V.3.2.2 - Tests d'activité

La Figure V-14 présente l'activité catalytique de SnO_2 commercial en montée et descente de température. La Figure V-15 concerne le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$.

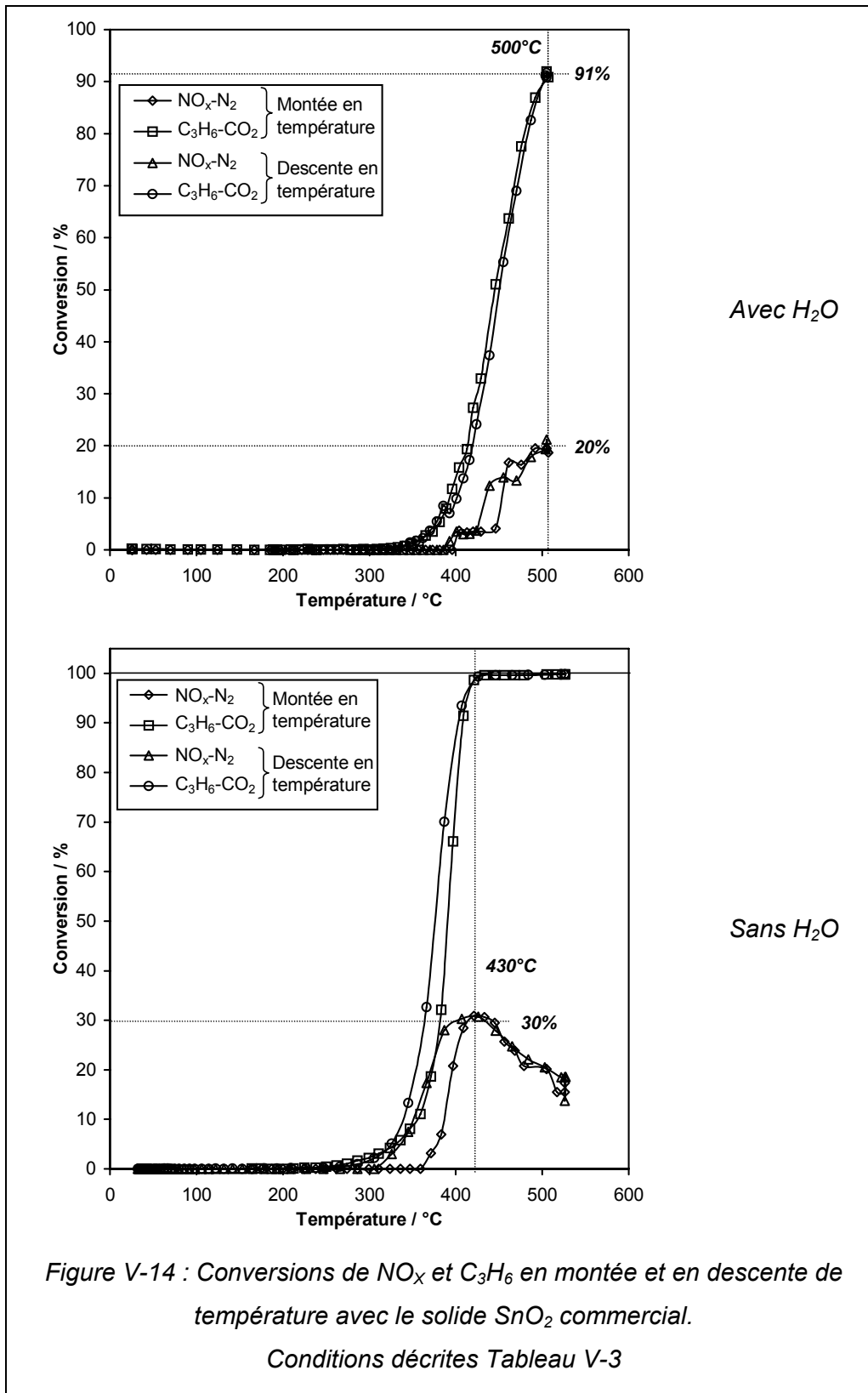
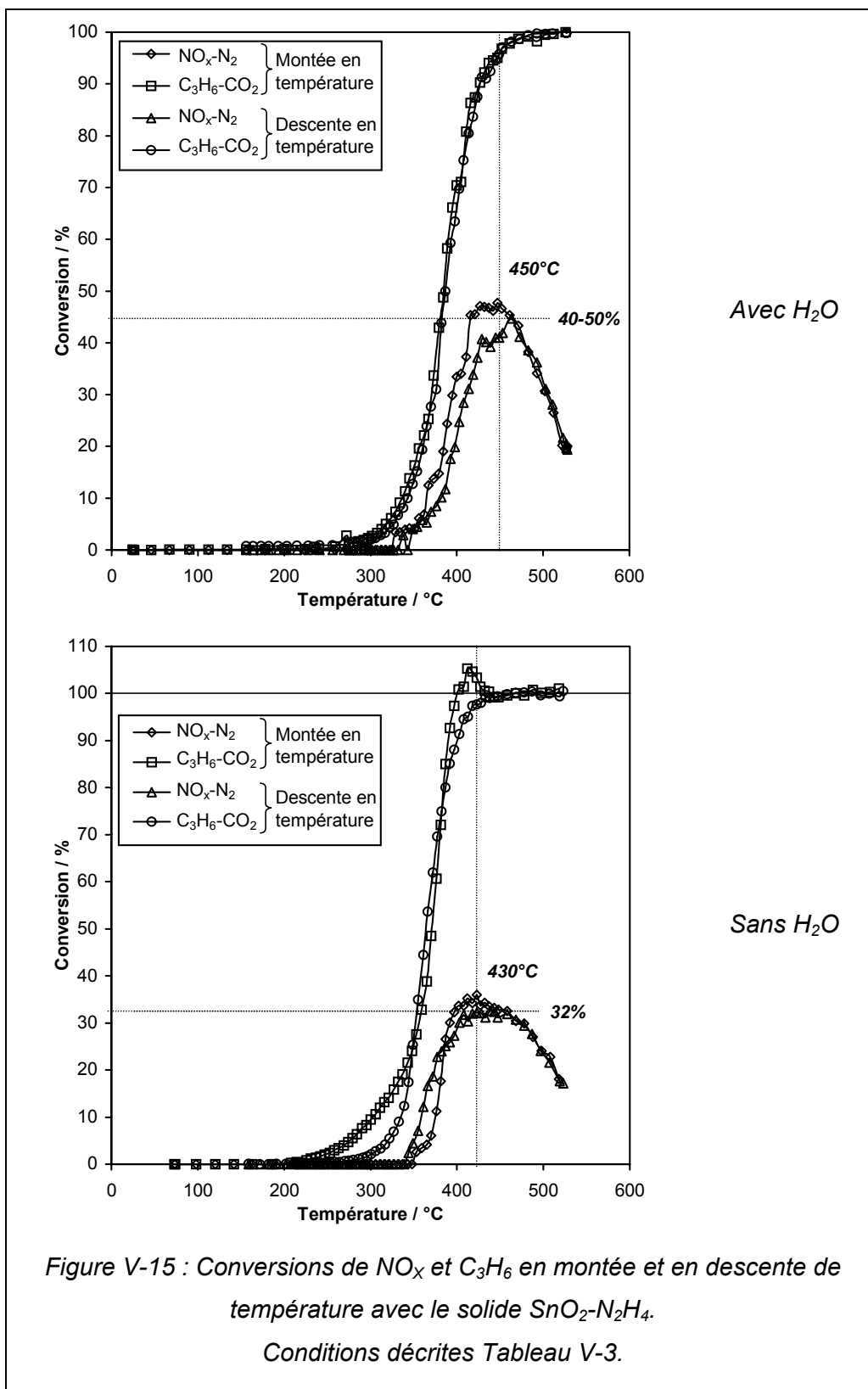


Figure V-14 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide SnO_2 commercial.

Conditions décrites Tableau V-3



Pour le solide SnO₂ commercial, l'effet inhibiteur de l'eau est clairement établi. En effet, un décalage d'environ 100°C vers les hautes températures est observé : la conversion de NO_x en N₂ est de 20 % à 500°C tandis que ce même taux de conversion était obtenu à 400°C en absence d'eau.

En revanche, dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, l'eau présente plutôt un caractère bénéfique dans la réaction. En effet, bien qu'un décalage de 20°C vers les hautes températures soit observé, la conversion de NO_x en N₂ est accrue par rapport à celle obtenue en absence d'eau : 40 à 50 % de conversion à 450°C (35 % à 430°C en absence d'eau). D'autre part, il est important de remarquer l'absence de décalage entre la montée et la descente en température. De plus, aucune accumulation de carbone n'a été décelée.

V.3.3 - Interprétation

D'après la bibliographie, l'eau peut intervenir de deux façons :

- l'adsorption compétitive entre l'eau et un ou plusieurs réactifs : il s'agit alors de l'effet inhibiteur « classique » de l'eau [33],
- la présence de vapeur d'eau diminue la concentration en dépôts carbonés qui bloquent les sites d'adsorption à la surface du catalyseur : l'eau empêche l'adsorption des espèces carbonées [34]. Cependant, il s'agit, là aussi, d'un effet inhibiteur de l'eau.

Dans le cas de SnO₂ commercial, nous sommes vraisemblablement en présence de l'effet inhibiteur « classique » de l'eau.

En revanche, dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, l'effet inhibiteur « classique » de l'eau intervient très certainement, mais son effet inhibiteur sur le cokage du solide est plus important, permettant ainsi d'accroître l'activité. De plus, de la même façon que lors du test en absence d'eau, un traitement sous oxygène a été effectué ici, sur le solide SnO₂-N₂H₄ après test. La quantité en équivalent C de surface par unité de maille a été évaluée à 0,4, ce qui correspond à 2 atomes de carbone pour 5 unités de maille. En conséquence, il est clair que la présence d'eau empêche la formation de coke à la surface du solide, rendant accessibles une grande partie des sites actifs. En outre, l'absence de décalage entre montée et descente de température permet de conclure quant à son origine : il serait uniquement dû au fait qu'à la surface, un état d'équilibre surface ne soit pas atteint à cause de la lente décomposition des espèces « P ».

L'eau peut s'adsorber sur des sites acides de Lewis (Sn⁴⁺ dans le cas de SnO₂) ou sur des paires acide-base, telles que [M-O] de surface [36]. Puisque l'eau inhibe la formation

de coke, la présence de ces sites plus ou moins acides est nécessaire au cokage. Par conséquent la formation de coke est lié à l'acidité de surface du solide, l'acidité d'un oxyde étant liée à la nature des sites acides (Lewis ou Brönsted), leur qualité (force de l'acidité) et leur quantité.

Ainsi, le comportement différent des deux solides en présence de vapeur d'eau pourrait s'expliquer par une différence d'acidité de surface : l'acidité (nature et/ou qualité et/ou quantité des sites acides) de surface de SnO₂-N₂H₄ serait plus importante que celle de SnO₂ commercial.

V.4 - Etude de la réactivité de catalyseurs Pt/SnO₂

Seuls les solides SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C et SnO₂ commercial ont été utilisés dans cette étude.

V.4.1 - Préparation des catalyseurs Pt/SnO₂

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation de Pt(NH₃)₄(OH)₂ (hydroxyle de tétramine platine (II)) en phase aqueuse sur les solides SnO₂ commercial et SnO₂-N₂H₄ calcinés à 600°C. Des teneurs de 1 et 0,1 % en masse de platine ont été considérées.

Dix grammes de support sont placés dans un ballon. La quantité de précurseur nécessaire à l'obtention de la teneur visée est mise en solution dans 150 mL d'eau distillée. Cette solution est ensuite versée sur le support et la suspension obtenue est agitée à 70°C pendant 70 minutes puis refroidie à température ambiante, toujours sous agitation. La suspension, toujours agitée, est mise sous vide et chauffée progressivement de 20 à 60°C jusqu'à évaporation complète du solvant. Le solide est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant une douzaine d'heures. La poudre obtenue après broyage est enfin calcinée sous flux d'oxygène pur (5 L h⁻¹) à 400°C pendant 8 heures (1°C min⁻¹).

V.4.2 - Conditions expérimentales

Les conditions des tests catalytiques (composition des mélanges gazeux, programme de température) effectués dans cette étude sont présentées dans le Tableau V-4 ci-après :

| C₃H₆ | NO | O₂ |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 2000 ppm | 2000 ppm | 5 % |
| <i>Gaz vecteur : He ; débit total : 10 L h⁻¹</i> | | |
| Programme de Température (MR = Mélange réactionnel) | <p style="text-align: center;"> 20°C He puis MR 2°C min⁻¹ MR 500°C; 1h; MR 2°C min⁻¹ MR 20°C </p> | |

Tableau V-4 : Composition des mélanges gazeux utilisés et programme de température pour les études de la réactivité des solides à base de SnO₂ et Pt en RCS de NO par C₃H₆ en présence d'un excès d'oxygène.

Avant l'introduction du mélange réactionnel, une purge sous He à 25°C est effectuée.

V.4.3 - Catalyseurs 1% Pt/SnO₂

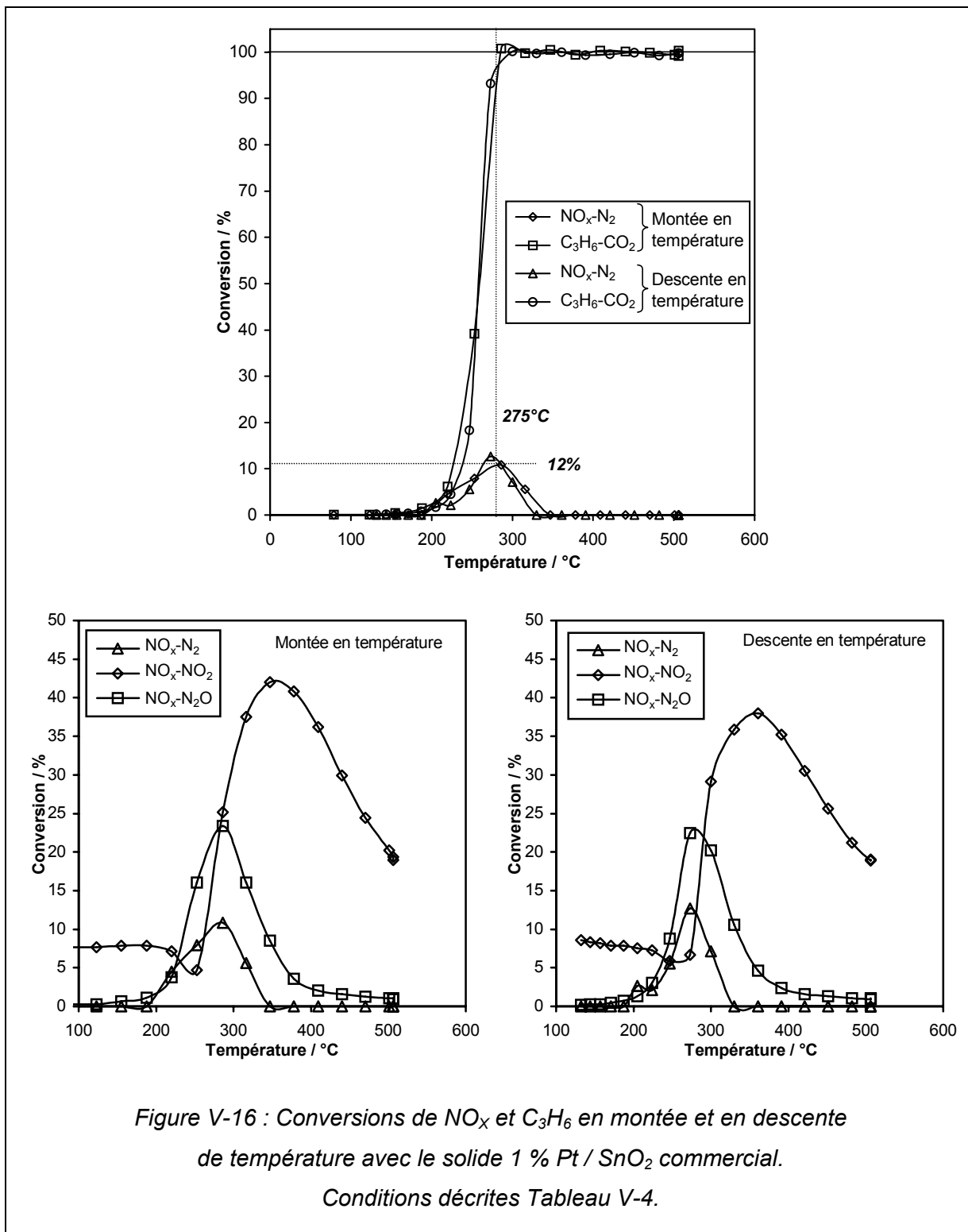
V.4.3.1 - Catalyseur 1% Pt/SnO₂ commercial

La Figure V-16 présente l'activité catalytique du catalyseur 1% Pt/SnO₂ commercial en montée et descente de température.

En montée comme en descente de température, le catalyseur 1% Pt/SnO₂ commercial présente un maximum d'activité de 12 % de conversion de NO_x en N₂ à 275°C, ce qui correspond au maximum de conversion du propène.

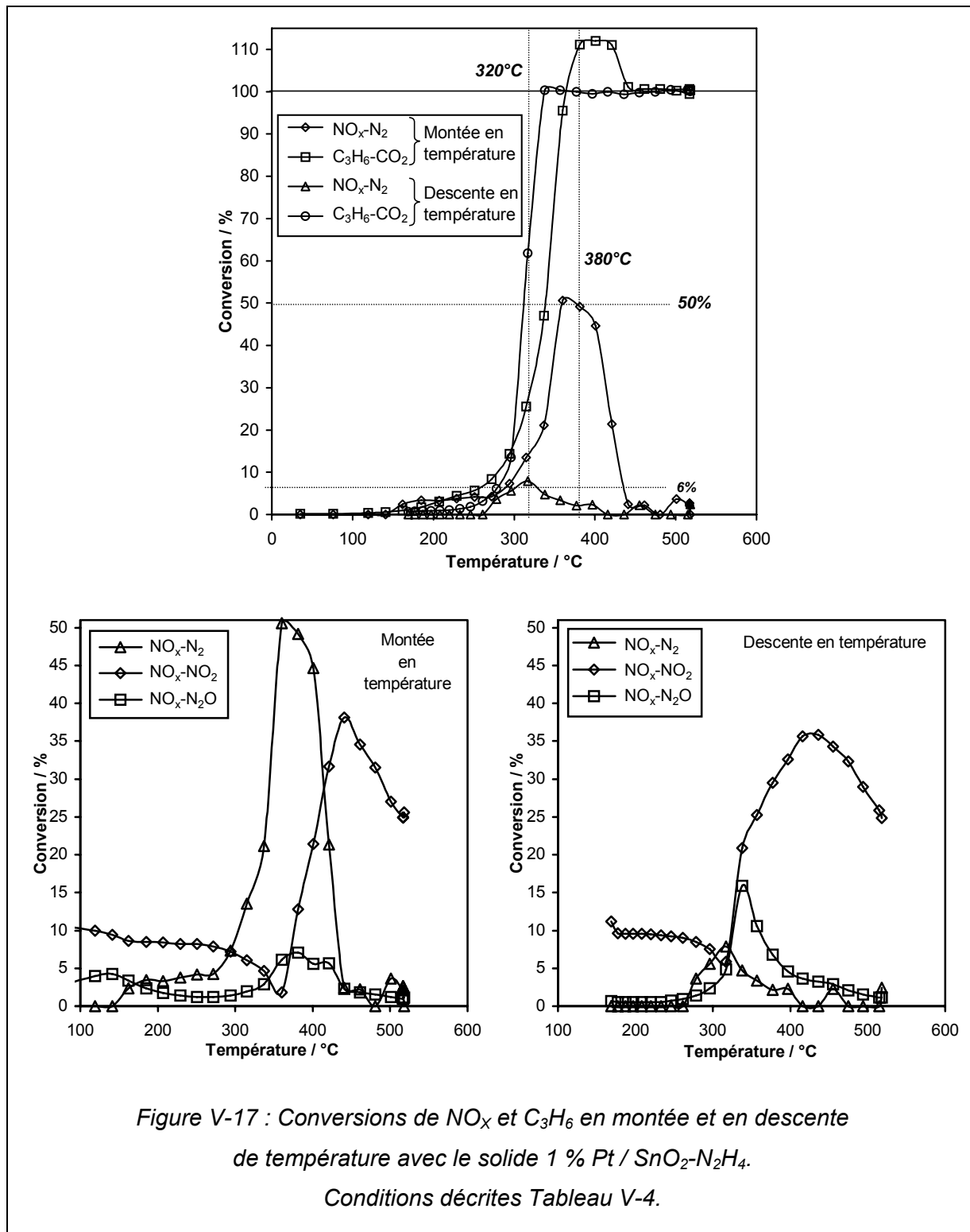
Outre cette faible activité, ce catalyseur présente également l'inconvénient d'être peu sélectif en N₂. En effet, de grandes quantité de N₂O et NO₂ sont formées.

Néanmoins, son comportement est assez comparable à certains catalyseurs à base de platine, notamment Pt/SiO₂ [17, 37] ou Pt/Al₂O₃ [17], bien que ceux-ci présentent une meilleure activité de conversion de NO_x en N₂.



V.4.3.2 - Catalyseur 1% $\text{Pt/SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$

La Figure V-17 présente l'activité catalytique du catalyseur 1% $\text{Pt/SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ en montée et descente de température.



A la montée de température, comme dans le cas de l'oxyde seul, on note la formation d'une faible quantité de N₂O entre 100 et 200°C que nous avons attribuée à la réduction incomplète des espèces nitrates adsorbées par le propène.

De même, un pic de conversion de C₃H₆ en CO₂ dépassant les 100 %, dû à l'accumulation d'espèces carbonées (espèces « P ») à la surface du solide, est observé.

En revanche, ce catalyseur présente une conversion maximale de NO_x en N₂ intéressante de 50 % à 380°C correspondant au maximum de conversion du propène. En outre, ce catalyseur est très sélectif en N₂ par rapport à N₂O.

Le comportement catalytique de ce solide à la montée de température peut se définir comme étant intermédiaire entre le comportement de SnO₂-N₂H₄ seul et celui du platine.

A la descente de température, ce solide subit une forte désactivation. En effet, la conversion maximale de NO_x en N₂ n'est plus que de 6 %, même si la température de ce maximum est décalée vers les basses températures jusque 320°C. De plus, la formation de N₂O est également exaltée.

Le comportement est alors ici plus proche de celui du platine, comme observé dans le cas du catalyseur 1% Pt/ SnO₂ commercial.

Cette désactivation pourrait s'expliquer par le fait que le platine se trouve moins actif dans l'oxydation du propène. Le traitement de ce solide à 500°C sous le mélange réactionnel doit alors provoquer des modifications de la surface. A ce jour, le ou les phénomènes liés à cette désactivation restent indéterminés.

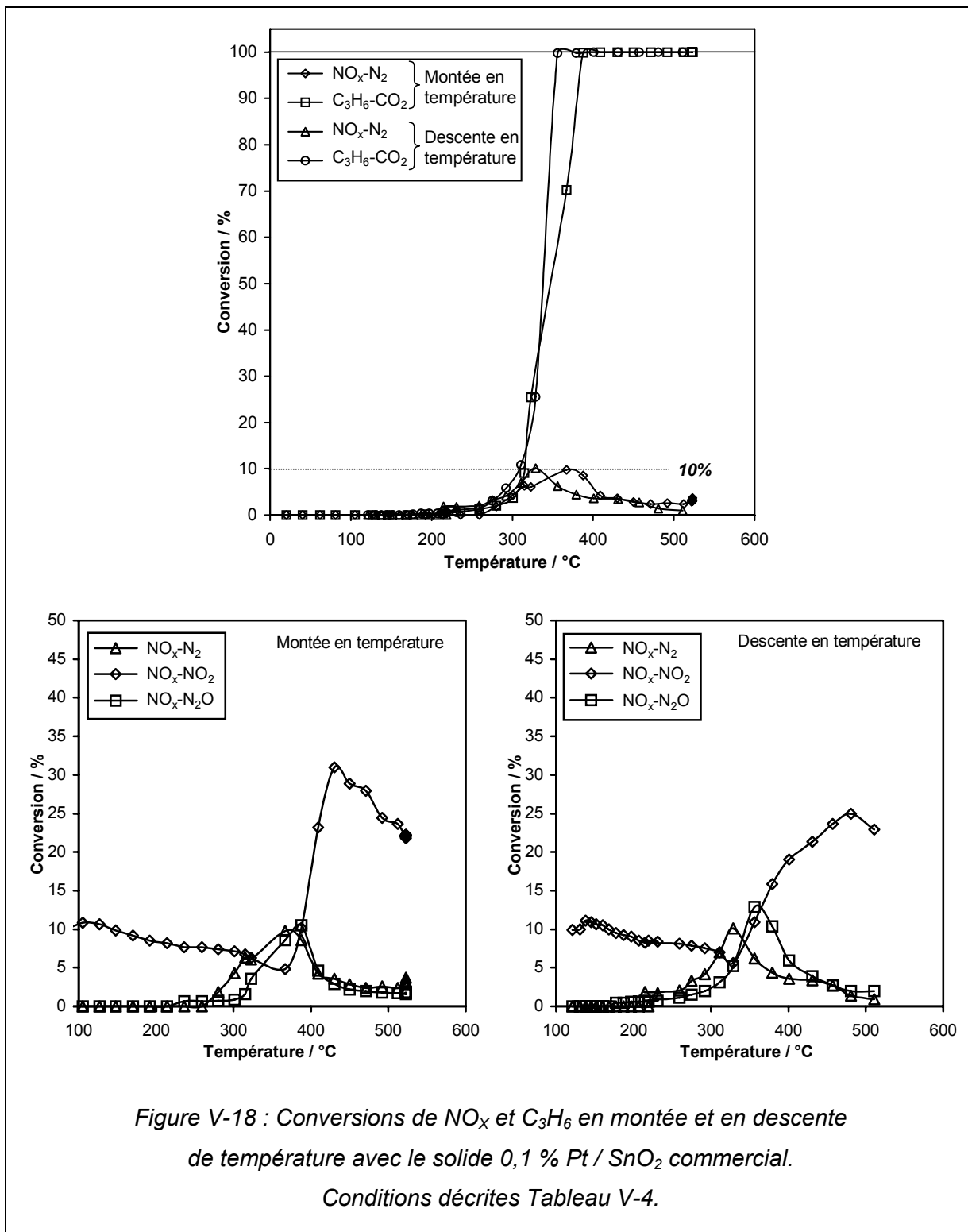
V.4.4 - Catalyseurs 0,1% Pt/SnO₂

V.4.4.1 - Catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial

La Figure V-18 présente l'activité catalytique du catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial en montée et en descente de température.

Globalement, ce solide présente le même comportement catalytique, intermédiaire entre SnO₂ commercial seul et le platine, en montée et en descente de température.

L'activité se situe entre 300 et 400°C avec un maximum de conversion de NO_x en N₂ de 10 % à 370°C. Outre cette faible activité, le solide est également peu sélectif en N₂ par rapport à N₂O.



V.4.4.2 - Catalyseur 0,1% $\text{Pt/SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$

La Figure V-19 présente l'activité catalytique du catalyseur 0,1% $\text{Pt/SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ en montée et en descente de température.

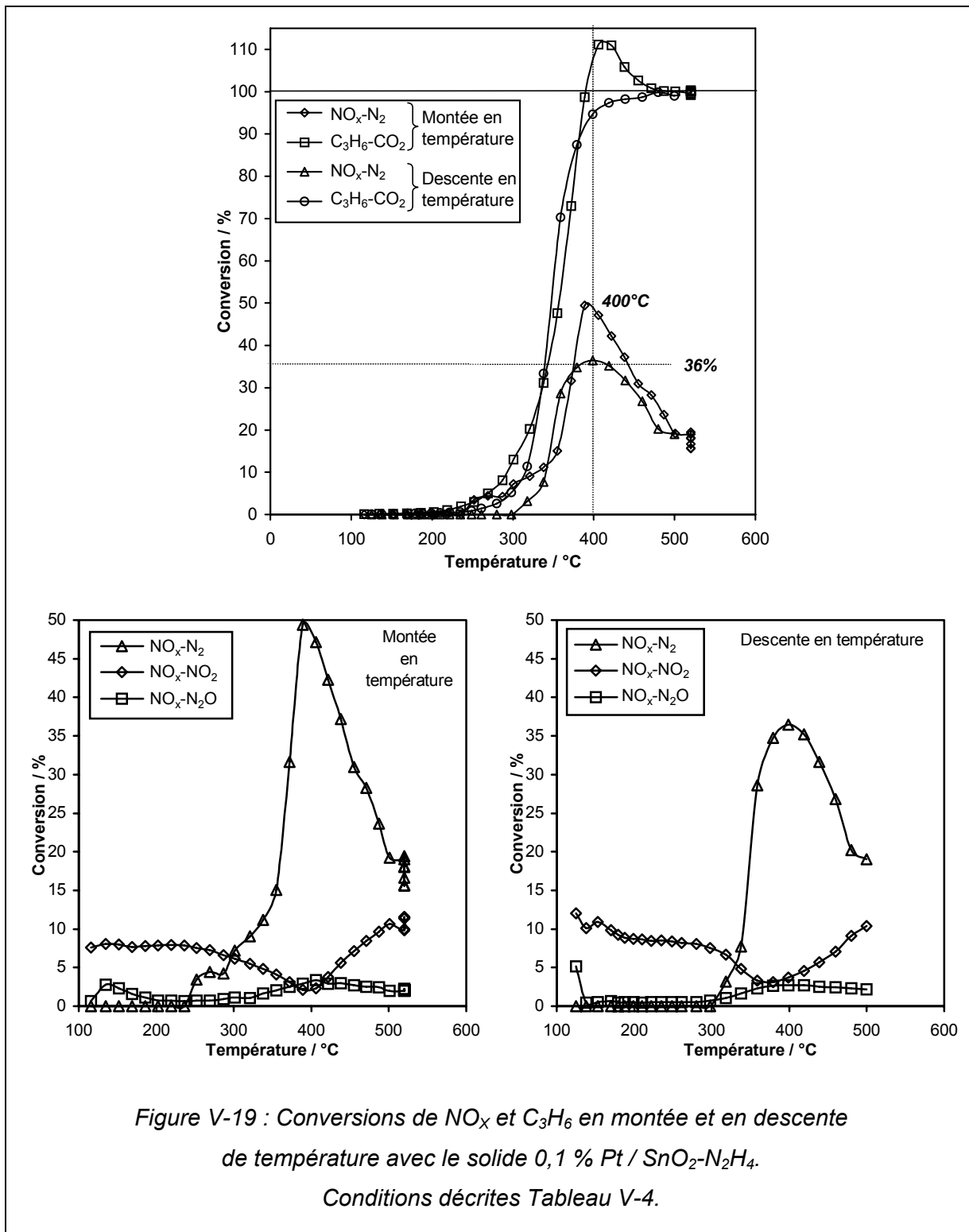


Figure V-19 : Conversions de NO_x et C_3H_6 en montée et en descente de température avec le solide 0,1 % $\text{Pt / SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$.

Conditions décrites Tableau V-4.

A la montée de température, la conversion maximale de NO_x en N₂ est de 50 % à 400°C. Bien que l'activité soit quelque peu améliorée, les mêmes caractéristiques que dans le cas de l'oxyde SnO₂-N₂H₄ seul sont observées :

- formation de N₂O entre 100 et 200°C,
- accumulation de composés carbonés à la surface (conversion C₃H₆-CO₂ > 100%),
- décalage entre la montée et la descente de température

A la descente de température, le solide est légèrement désactivé puisque la conversion maximale de NO_x en N₂ n'est plus que de 36 % à 400°C. Cette valeur est identique à celle obtenue pour l'oxyde seul. En revanche, un décalage de 30°C vers les basses températures du maximum de conversion est observé puisque dans le cas de l'oxyde seul, la température du maximum de conversion était de 430°C.

En outre, ce catalyseur est très sélectif en N₂ : très peu de N₂O et de NO₂ sont formés.

V.4.5 - Conclusion

Le SnO₂ commercial à 1% Pt est peu actif et peu sélectif en N₂. Il présente un comportement catalytique plus ou moins « classique » du platine.

En revanche, le catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial présente un comportement plus ou moins intermédiaire entre l'oxyde seul et le platine. Il est cependant peu actif et peu sélectif en N₂.

Le solide SnO₂-N₂H₄ à 1% Pt est fortement désactivé sous le mélange réactionnel. Au cours de la descente de température, son comportement catalytique est proche de celui du platine. Il est très peu actif et peu sélectif en N₂.

Quant au catalyseur 0,1% Pt/SnO₂-N₂H₄, son comportement est globalement identique à l'oxyde SnO₂-N₂H₄ seul : la quantité de platine est probablement trop faible par rapport à la surface spécifique de ce dioxyde d'étain. Il présente une activité intéressante et une bonne sélectivité en N₂.

V.5 - Conclusion

Quelle que soit l'origine du solide, la réactivité du dioxyde d'étain dans la RCS des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène est globalement identique pour les trois solides :

- Un maximum de conversion de NO_x en N₂ de l'ordre de 30 % à 430°C.
- Une sélectivité en N₂ par rapport à N₂O intéressante et une faible quantité de NO₂ formé,
- Un décalage de température entre la montée et la descente qui pourrait être dû au fait que l'état de surface n'est pas dans un état d'équilibre à cause de la lente décomposition d'espèces adsorbées.

Cependant, on note un empoisonnement par des espèces carbonées (acétates, carboxylates et formiates, espèces « C ») au cours de la montée de température. Ces espèces sont éliminées entre 200 et 350°C. De plus, les sites actifs sont bloqués par des espèces polymères oxygénés du propène (espèces « P »). La décomposition de ces espèces est d'ailleurs probablement responsable du décalage de température observé entre montée et descente.

La présence de vapeur d'eau présente un effet inhibiteur « classique » dans la réaction de RCS des NO_x par le propène avec le solide SnO₂ commercial. En revanche, dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, la présence d'eau permet d'inhiber la formation des espèces « P », entraînant une légère amélioration de l'activité catalytique. Une plus grande acidité de surface pour le solide SnO₂-N₂H₄ pourrait expliquer ce comportement.

L'étude des catalyseurs Pt/SnO₂ a révélé que les solides 1% Pt/SnO₂-N₂H₄ et 1% Pt/SnO₂ commercial présentent des comportements catalytiques proches du platine, puisqu'ils sont peu sélectifs en N₂. Ils sont cependant très peu actifs.

Le catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial présente un comportement catalytique plus ou moins intermédiaire entre SnO₂ commercial seul et le platine.

Enfin, le comportement catalytique de 0,1% Pt/SnO₂-N₂H₄ est globalement identique à l'oxyde SnO₂-N₂H₄ seul. Il présente une activité relativement intéressante et une bonne sélectivité en N₂.

Bibliographie

- [1] Armor J.N., Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities?, *Catalysis Today*, 26 (1995) 99-105.
- [2] Bosch H. and Janssen F., Catalytic reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology, *Catal. Today*, 2 (1988) 369-521.
- [3] Held W., Koenig A., Richter T., and Puppe L., Catalytic nitrogen oxide (NO_x) reduction in net oxidizing exhaust gas, Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, SP-810 (1990) 13-20.
- [4] Iwamoto M., Mizuno N., and Yahiro H., Removal of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts, *Sekiyu Gakkaishi*, 34 (1991) 375-390.
- [5] Li Y. and Armor J.N., Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 1 (1992) L31-L40.
- [6] Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., and Ribeiro F.R., Influence of co-cation on catalytic activity of CuMOR catalysts for NO SCR by propene. Effect of water presence, *Catalysis Letters*, 43 (1997) 25-29.
- [7] Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T., and Tabata M., Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane, *Applied Catalysis*, 75 (1991) L1-L8.
- [8] Kintaichi Y., Hamada H., Tabata M., Sasaki M., and Ito T., Selective reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over solid acid catalysts in oxygen-rich atmospheres, *Catalysis Letters*, 6 (1990) 239-244.
- [9] Bethke K.A., Alt D., and Kung M.C., NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides, *Catalysis Letters*, 25 (1994) 37-48.
- [10] Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., and Kagawa S., Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst, *Chem. Lett.*, (1993) 773-776.
- [11] Kung M.C., Park P.W., Kim D.W., and Kung H.H., Lean NO_x catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.*, 181 (1999) 1-5.
- [12] Park P.W., Kung H.H., Kim D.W., and Kung M.C., Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x catalysts, *J. Catal.*, 184 (1999) 440-454.
- [13] Haneda M., Kintaichi Y., and Hamada H., Activity enhancement of SnO₂-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts by coexisting H₂O for the selective reduction of NO with propene, *Appl. Catal., B*, 20 (1999) 289-300.
- [14] Wei J.-Y., Ma J., Zhu Y.-X., Cai X.-H., and Xie Y.-C., Sn_xTi_{1-x}O₂ solid solution catalysts for nitrogen oxide selective catalytic reduction by propene in presence of oxygen, *Chinese Journal of Chemistry*, 19 (2001) 1063-1069.
- [15] Ma J., Zhu Y., Wei J., Cai X., and Xie Y., Lean NO_x reduction over Sn_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130A (2000) 617-622.

- [16] Obuchi A., Ohi A., Nakamura M., Ogata A., Mizuno K., and Ohuchi H., Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2 (1993) 71-80.
- [17] Burch R. and Millington P.J., Selective reduction of NO_x by hydrocarbons in excess oxygen by alumina- and silica-supported catalysts, *Catalysis Today*, 29 (1996) 37-42.
- [18] Burch R. and Watling T.C., Adsorbate-assisted NO decomposition in NO reduction by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ catalysts under lean-burn conditions, *Catalysis Letters*, 37 (1996) 51-55.
- [19] Ryczkowski J., IR spectroscopy in catalysis, *Catalysis Today*, 68 (2001) 263-381.
- [20] Shimizu K.-i., Kawabata H., Satsuma A., and Hattori T., Formation and reaction of surface acetate on Al₂O₃ during NO reduction by C₃H₆, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 19 (1998) L87-L92.
- [21] Shimizu K.-i., Kawabata H., Satsuma A., and Hattori T., Role of Acetate and Nitrates in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5240-5245.
- [22] Captain D.K. and Amiridis M.D., In situ FTIR studies of the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 377-389.
- [23] Long R.Q. and Yang R.T., In situ FT-IR study of Rh-Al-MCM-41 catalyst for the selective catalytic reduction of nitric oxide with propylene in the presence of excess oxygen, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 2232-2238.
- [24] Meunier F.C., Zuzaniuk V., Breen J.P., Olsson M., and Ross J.R.H., Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt- and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study, *Catalysis Today*, 59 (2000) 287-304.
- [25] Haneda M., Joubert E., Menezo J.C., Duprez D., Barbier J., Bion N., Daturi M., Saussey J., Lavalley J.C., and Hamada H., Reaction intermediates in the selective reduction of NO with propene over Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 175 (2001) 179-188.
- [26] Haneda M., Bion N., Daturi M., Saussey J., Lavalley J.-C., Duprez D., and Hamada H., In Situ Fourier Transform Infrared Study of the Selective Reduction of NO with Propene over Ga₂O₃-Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 114-124.
- [27] Thornton E.W. and Harrison P.G., Tin oxide surfaces. 3. Infrared study of the adsorption of small organic molecules on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 2468-2477.
- [28] Busca G. and Lorenzelli V., Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Mater. Chem.*, 7 (1982) 89-126.
- [29] Captain D.K. and Amiridis M.D., NO Reduction by Propylene over Pt/SiO₂: An in Situ FTIR Study, *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 222-232.
- [30] Smith B.C., *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, 200 pp., 1999.
- [31] Socrates G., *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Second Edition*, 249 pp., 1994.
- [32] Silverstein R.M., Bassler G.C., and Morrill T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5th Ed*, Wiley & Sons, 419 pp., 1991.

- [33] Burch R., Breen J.P., and Meunier F.C., A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 39 (2002) 283-303.
- [34] Haneda M., Kintaichi Y., and Hamada H., Promotional effect of H₂O on the activity of In₂O₃-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of nitrogen monoxide, *Catalysis Letters*, 55 (1998) 47-55.
- [35] Shimizu K.i., Satsuma A., and Hattori T., Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 25 (2000) 239-247.
- [36] Knoezinger H., Specific poisoning and characterization of catalytically active oxide surfaces, *Adv. Catal.*, 25 (1976) 184-271.
- [37] Denton P., Giroir-Fendler A., Praliaud H., and Primet M., Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 410-420.

Conclusion



Conclusion Générale



Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la problématique de la pollution atmosphérique. Plus précisément, elle concerne l'utilisation du dioxyde d'étain, d'une part dans le domaine des capteurs à gaz destinés au contrôle de la pollution, et d'autre part dans le domaine de la catalyse DeNO_x dédiée à la réduction des oxydes d'azote émis par les véhicules Diesel. Cependant, l'objectif principal du travail était d'étudier le dioxyde d'étain de façon relativement fondamentale, notamment au niveau de ses propriétés de surface. Ainsi, la synthèse d'un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée et l'étude de ses propriétés texturales, structurales et semi-conductrices a tout d'abord été menée. Ensuite, les interactions entre ce SnO₂ et différentes atmosphères polluantes ont été étudiées afin de mieux comprendre les phénomènes liés à ces interactions, et notamment en ce qui concerne les réponses conductimétriques de SnO₂ vis-à-vis de CO, CO₂, NO et NO₂. Enfin, la réactivité de SnO₂ et de catalyseurs Pt/SnO₂ dans la Réduction Catalytique Sélective des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène a été évaluée.

La première partie du travail a donc consisté à synthétiser différents dioxydes d'étain. Une sélection a alors pu être effectuée notamment en se basant sur les valeurs de surface spécifique obtenues et la pureté des solides. Ainsi, deux dioxydes d'étain de surface spécifique élevée après calcination sous flux de O₂ à 600°C ont été synthétisés : i) SnO₂-HNO₃ (24 m².g⁻¹) obtenu par attaque d'étain métallique par l'acide nitrique ; ce solide présente l'avantage de ne présenter aucune impureté, ii) SnO₂-N₂H₄ (101 m².g⁻¹) préparé à partir de solutions aqueuses de SnCl₄ et d'hydrazine ; ce solide contient 400 ppm de chlore. Calcinés à 600°C, ils sont tous deux formés d'une agglomération de particules sphériques nanométriques composées de plusieurs cristallites agrégés, mais les éléments de texture de SnO₂-N₂H₄ sont de plus petite taille que ceux de SnO₂-HNO₃.

Le solide SnO₂-N₂H₄ se caractérise par un plus grand nombre de types d'espèces hydroxyles de surface que SnO₂-HNO₃. Ces espèces se sont révélées stables, même après calcination à 600°C sous oxygène, et probablement partiellement emprisonnées dans l'oxyde. Outre le frittage et la déshydroxylation, le traitement thermique sous O₂ entraîne la formation de lacunes d'oxygène pour les deux solides, menant à des dioxydes d'étain sous stœchiométriques. Des lacunes d'oxygène simplement ionisées (V_O[•]) ont été trouvées comme étant les défauts prédominants de ces solides, du fait de la présence de groupements hydroxyles. En outre, il a été mis en évidence qu'un refroidissement sous oxygène jusqu'à température ambiante conduit à une surface exempte de lacunes d'oxygène. Un traitement spécifique, comme l'évacuation sous vide dynamique à des

températures supérieures à 300-400°C, est nécessaire pour arracher des atomes d'oxygène de surface, menant ainsi à la formation de lacunes d'oxygène de surface.

La poursuite du travail a ensuite été effectuée essentiellement sur le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C du fait de valeur élevée de surface spécifique. Ceci a permis de préciser les propriétés de surface de ce solide ainsi que ses interactions avec différents gaz.

Ainsi, l'étude *in situ* de l'adsorption de CO à la température de l'azote liquide par spectroscopie IRTF en transmission a permis de préciser les propriétés acides de Lewis et de Brønsted de surface de SnO₂-N₂H₄. Ceci a révélé la présence de deux sites cationiques Sn⁴⁺cus (coordinatively unsaturated sites), possédant des acidités de Lewis différentes du fait de leur localisation dans des environnements probablement différents. On a pu distinguer un type de site permettant une forte liaison avec CO (Sn⁴⁺_I-CO) et pouvant former des espèces dicarbonyls (Sn⁴⁺_I-(CO)₂) lorsque la pression de CO augmente. D'autres sites moins acides, adsorbant CO à des pressions plus élevées (Sn⁴⁺_{II}-CO), ont également été mis en évidence. De plus, plusieurs types de groupements hydroxyles sont présents à la surface ou emprisonnés dans le volume. Ces derniers sont inaccessibles aux molécules de CO. Ils sont caractérisés par des bandes IR larges et mal définies et sont vraisemblablement perturbés par des liaisons hydrogène (H...OH). En ce qui concerne les groupements OH de surface, on a pu distinguer des OH très faiblement acides et des OH présentant une acidité de Brønsted faible. L'évacuation de l'échantillon sous vide à 500°C entraîne la déshydroxylation partielle de la surface, augmentant le nombre de sites acides de Lewis Sn⁴⁺ aux dépens des groupements OH acides de surface. Bien que ce traitement entraîne la formation de lacunes d'oxygène de surface, il n'a pas été établi avec certitude que ces sites acides de Lewis puissent présenter des lacunes d'oxygène dans leur proche environnement qui pourrait expliquer la différence d'acidité observée.

L'étude IRTF en transmission des interactions de SnO₂ avec CO₂ a permis de montrer que ce gaz menait à l'apparition d'un grand nombre d'espèces de surface : i) des espèces CO₂ adsorbées sur des sites cationiques (Sn⁴⁺-CO₂) et ii) des espèces carbonates ((CO₃)_O) et hydrogénocarbonates ((HCO₃)_O^{*}) respectivement formées par interaction de CO₂ avec des sites oxygènes (O_O) et des groupements hydroxyles de surface ((OH)_O^{*}). Globalement, ces espèces se sont avérées stables jusqu'à 300°C. L'absence de la participation d'électrons libres aux réactions de surface envisagées, explique que les capteurs à base de SnO₂ ne présentent aucune sensibilité vis-à-vis de CO₂.

L'étude de CO avec SnO₂ a permis d'observer la réduction partielle de la surface de SnO₂ par réaction de CO avec les atomes d'oxygène de surface pour former des espèces carbonates se décomposant ensuite en CO₂. La réaction globale s'écrit :



Cette réduction s'accompagne d'une libération d'électrons et de la formation de lacunes d'oxygènes de surface, entraînant des variations importantes de la transmission. Etant liées aux variations de conductivité, ces variations de transmission traduisent la grande sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de CO. L'étude par ATG à 400°C a par ailleurs révélé que seuls 12 % des atomes d'oxygène de surface peuvent réagir avec CO et que le volume du solide est progressivement réduit après la complète consommation des oxygènes de surface réductibles.

En ce qui concerne NO₂, nous avons pu constater la présence de plusieurs espèces adsorbées telles que des espèces nitrosyles NO⁺ (ion nitrosonium), nitrites ((NO₂)_O[•]) et surtout nitrates ((NO₃)_O[•]). Les réactions de surface dans lesquelles ces espèces interviennent ont permis d'interpréter les variations de conductivité de SnO₂ en présence de NO₂.

L'adsorption de NO sur SnO₂-N₂H₄ a montré la formation d'espèces à la fois donneurs (espèces nitrites et nitrates) et capteurs (espèces nitrosyles (NO[•])) d'électrons. La présence de ces espèces expliquent, en partie, les variations complexes de conductivité avec la température.

Le solide SnO₂-N₂H₄ a finalement été utilisé pour des tests de Réduction Catalytique Sélective des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène entre 25 et 500°C, en montée et en descente de température. Les solides SnO₂-HNO₃ et SnO₂ commercial ont également été analysés à titre essentiellement comparatif.

Quelle que soit l'origine du solide, la réactivité du dioxyde d'étain dans la RCS des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène est globalement identique pour les trois solides. En effet, un maximum de conversion de NO_x en N₂ de l'ordre de 30 % à 430°C est observé. Une sélectivité en N₂ par rapport à N₂O intéressante et une faible quantité de NO₂ formé sont obtenus. Il est également observé un décalage en température entre la montée et la descente de température. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'état de surface n'est pas dans un état d'équilibre à cause de la lente décomposition d'espèces adsorbées.

Cependant, l'étude par spectroscopie IRTF *in situ* a révélé un empoisonnement par des espèces carbonées (acétates, carboxylates et formiates, espèces « C ») au cours de la montée de température. Ces espèces sont éliminées entre 200 et 350°C. De plus, les sites actifs sont bloqués par des espèces polymères oxygénés du propène (espèces « P »). La décomposition de ces espèces est d'ailleurs probablement responsable du décalage de température observé entre la montée et la descente de température.

Des tests en présence de 10 % de vapeur ont été réalisés sur les solides SnO₂-N₂H₄ et SnO₂ commercial. Dans le cas de SnO₂-commercial, l'eau présente un effet inhibiteur « classique » dans la réaction de RCS des NO_x par le propène : elle s'adsorbe sur les sites actifs dans la RCS. En revanche, dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, la présence d'eau permet d'inhiber la formation des espèces « P », entraînant une légère amélioration de l'activité catalytique. Une plus grande acidité de surface pour le solide SnO₂-N₂H₄ pourrait expliquer ce comportement.

Enfin, une approche dans la réactivité de catalyseurs Pt/SnO₂ a finalement été abordée. Ceci a révélé que les solides 0,1% Pt/SnO₂-N₂H₄ et 1% Pt/SnO₂ commercial présentent des comportements catalytiques proches du platine, puisqu'ils sont peu sélectifs en N₂. Ils sont cependant très peu actifs. Le catalyseur 0,1% Pt/SnO₂ commercial présente un comportement catalytique plus ou moins intermédiaire entre SnO₂ commercial seul et le platine. Enfin, le comportement catalytique de 0,1% Pt/SnO₂-N₂H₄ est globalement identique à l'oxyde SnO₂-N₂H₄ seul. Il présente une activité intéressante et une bonne sélectivité en N₂.

Il serait intéressant de poursuivre les investigations sur le solide SnO₂-N₂H₄, notamment par son utilisation dans le domaine des capteurs à gaz. En particulier, on pourrait regarder si la surface spécifique élevée de ce solide peut permettre d'améliorer la sensibilité vis-à-vis de différents gaz polluants. Par ailleurs, son utilisation en catalyse DeNO_x devra certainement être approfondie étant donné l'effet plutôt bénéfique de l'eau sur son activité. Il serait également intéressant de synthétiser et tester d'autres catalyseurs à partir de ce solide de grande surface...

Addenda



Addenda



Des analyses chimiques récentes ont révélé la présence d'une quantité non négligeable de silicium dans le solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C (1,56 % en masse).

La présence de cet élément en tant qu'impureté pourrait s'expliquer par le fait que la synthèse de ce solide a été effectuée dans un ballon en verre. Durant l'étape de mûrissement à 100°C pendant 10 jours, il est possible que le verre (la silice du verre) ait été attaqué par l'hydrazine du fait de la forte basicité de la solution, sachant que la silice est un matériau présentant une certaine acidité de surface.

Cependant, du fait de l'obtention tardive de ce résultat, il n'en est pas fait mention dans ce manuscrit, à l'exception de cet addenda. Les interprétations, discussions et conclusions données restent néanmoins totalement valables à l'exception du point suivant concernant l'interprétation des bandes ν_{OH} observées par spectroscopie IR : L'étude du solide $\text{SnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ calciné à 600°C par spectroscopie IRTF *in situ* a montré la présence d'un doublet à $3737\text{-}3726\text{ cm}^{-1}$, spécifique à cette préparation et que nous avons attribué à des espèces Sn-OH isolées. Ce doublet pourrait plus vraisemblablement être attribué à des espèces Si-OH isolées. En effet, d'après la littérature [1-3], la valeur de fréquence correspondant à ce doublet est compatible avec celle de groupements silanols.

Enfin, la présence de silicium pourrait expliquer pourquoi cette méthode de préparation permet d'obtenir un dioxyde d'étain de surface spécifique plus élevée. En effet, l'incorporation de Si au sein de la matrice de SnO_2 pourrait permettre de limiter l'augmentation de la taille des particules. Il a d'ailleurs été montré que l'ajout de silicium pouvait améliorer la stabilité thermique au frittage de la cérine [4] et de l'alumine [5]. Des investigations supplémentaires visant à étudier l'influence de la présence de silicium sur la surface spécifique de SnO_2 sont toutefois nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Bibliographie

- [1] Beebe T.P., Gelin P., and Yates J.T., Jr., Infrared spectroscopic observations of surface bonding in physical adsorption: the physical adsorption of carbon monoxide on silicon dioxide surfaces, *Surf. Sci.*, 148 (1984) 526-550.
- [2] Daniell W., Schubert U., Glockler R., Meyer A., Noweck K., and Knozinger H., Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas : a low-temperature FTIR study, *Appl. Catal., A*, 196 (2000) 247-260.
- [3] Hadjiivanov K., Reddy B.M., and Knozinger H., FTIR study of low-temperature adsorption and co-adsorption of ^{12}CO and ^{13}CO on a $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide, *Appl. Catal., A*, 188 (1999) 355-360.
- [4] Pijolat M., Prin M., Soustelle M., Touret O., and Nortier P., Improvement of the thermal stability of ceria support, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 96 (1995) 325-334.
- [5] Beguin B., Garbowski E., and Primet M., Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition, *Journal of Catalysis*, 127 (1991) 595-604.

Annexes



Annexes



Table des matières

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Annexe 1 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote pour les mesures de surface spécifique et de porosité..... | 195 |
| Annexe 2 : Fiche toxicologique de l'hydrate d'hydrazine..... | 198 |
| Annexe 3 : Compte rendu des essais de synthèse à partir d'hydrazine..... | 200 |
| Bibliographie | 201 |

Annexe 1 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote pour les mesures de surface spécifique et de porosité.

Selon la classification de l'UICPA, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes (Figure 1) [1] :

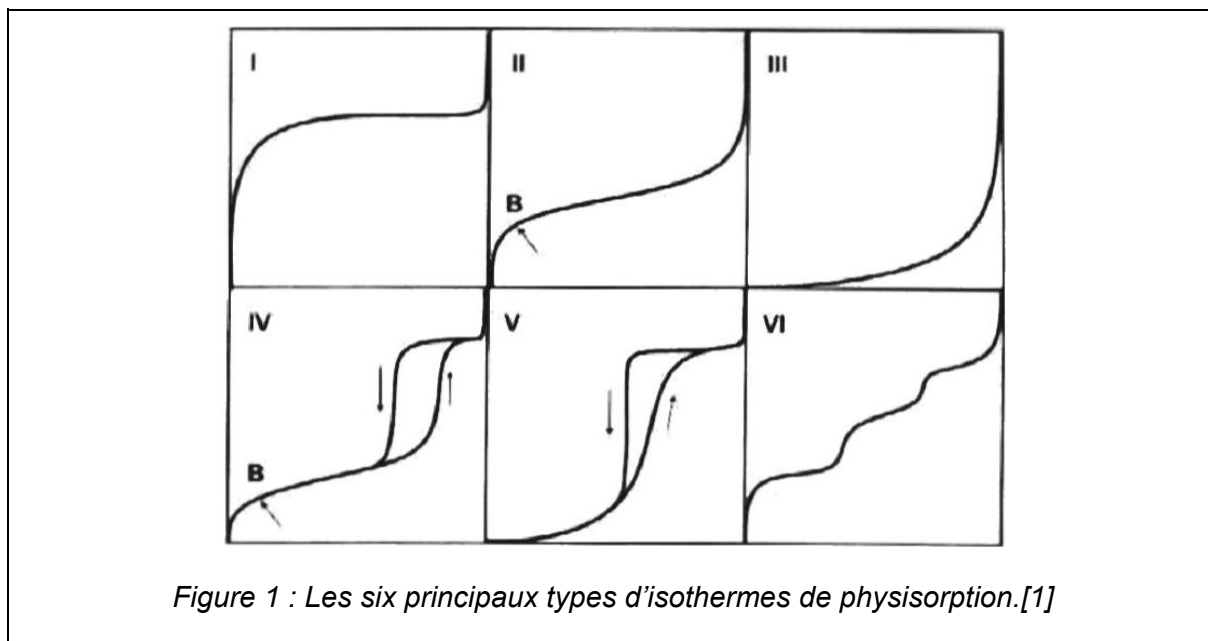


Figure 1 : Les six principaux types d'isothermes de physisorption.[1]

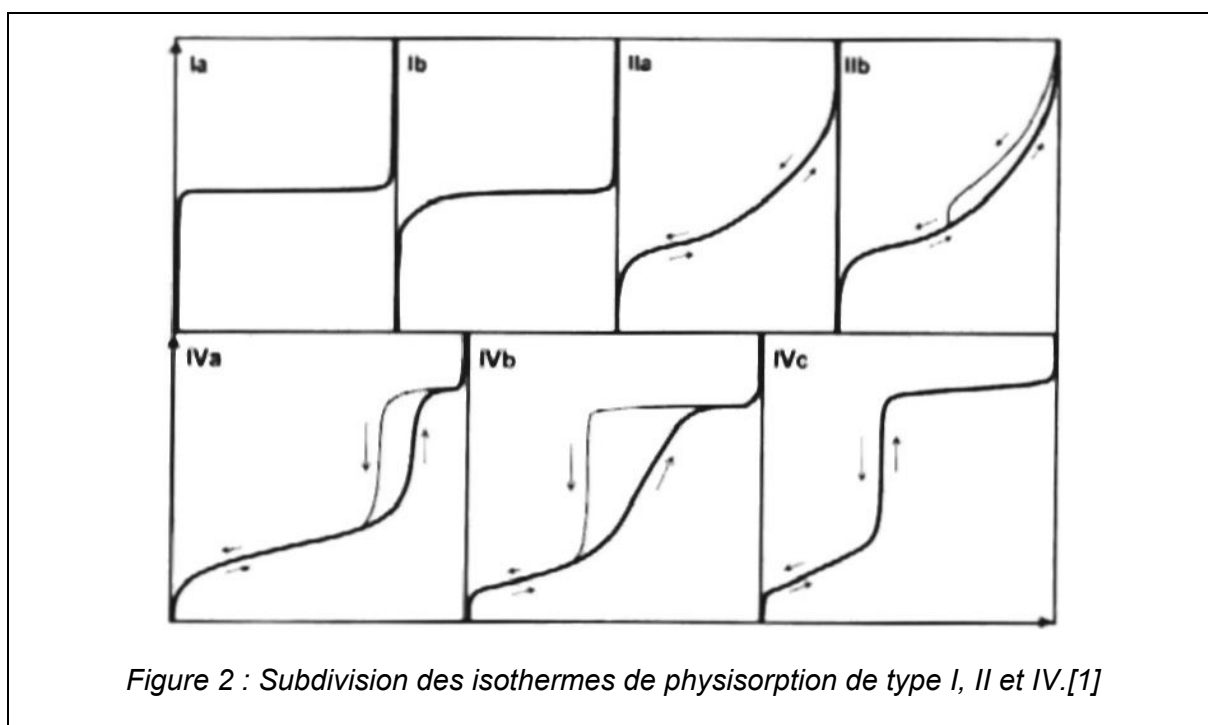


Figure 2 : Subdivision des isothermes de physisorption de type I, II et IV.[1]

- **Isothermes de type I** pour les échantillons microporeux (rayons de pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. La caractéristique principale d'une isotherme réversible de type I est le long plateau qui indique une faible formation de multicouche. Le remplissage des micropores peut avoir lieu soit dans des pores de dimensions moléculaires (c'est-à-dire le remplissage des premiers micropores) à basse pression relative, soit dans des micropores plus larges dans un domaine de pressions relatives plus élevées. Les isothermes correspondant sont dits de **type Ia** et **Ib**, respectivement (Figure 2). Dans leur forme « idéale », les deux types sont réversibles et tous deux possèdent des plateaux quasiment horizontaux sur un large domaine de hautes pressions relatives.

- **Isothermes de type II** pour les échantillons non poreux ou macroporeux (rayons de pores > 50 nm). Une véritable isotherme réversible de type II est normalement associée avec la formation d'une monocouche suivie de la formation de multicouche. Cette forme d'isotherme est dit de **type IIa**. La présence du point noté « B » indique la formation d'une monocouche bien définie, tandis que son absence est caractéristique d'un chevauchement des formations des mono- et multi-couches. Généralement, les isothermes de **type IIb** sont obtenues avec des agrégats de particules plates qui possèdent ainsi des pores en forme de fente.

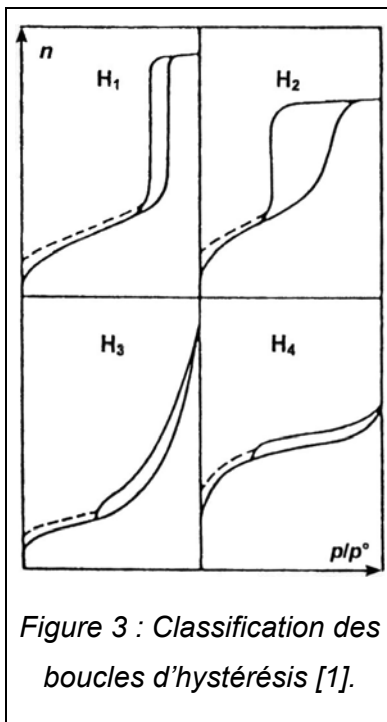
- **Isothermes de type III** pour les échantillons macroporeux. Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- **Isothermes de type IV** pour les échantillons mésoporeux (2 nm $<$ rayons de pores < 50 nm). Comme dans le cas du type II, il y a formation de monocouches et de multicouches (surtout au delà du point « B »). Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire et à leur vidage. Ces isothermes sont courantes mais la forme exacte de l'hystérésis varie d'un système à un autre. Généralement, l'emplacement de la branche d'adsorption d'une isotherme de **type IVa** est gouverné par un retard de la condensation, tandis que la branche de désorption rapide de l'isotherme de **type IVb** est dépendant des effets de percolation du réseau. L'isotherme complètement réversible de **type IVc** est le moins fréquent.

- **Isothermes de type V** pour les échantillons mésoporeux. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les basses pressions. Elles présentent également une boucle d'hystérésis.

- **Isothermes de type VI.** Elles sont associées à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (Figure 3) [1] :



- **Boucle de type H₁** pour les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.
- **Boucle de type H₂** pour les échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.
- **Boucle de type H₃** pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- **Boucle de type H₄** pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

Annexe 2 : Fiche toxicologique de l'hydrate d'hydrazine.

Hydrazine hydrate

Numéro CAS : 7803-57-8
EINECS : 206-114-9
Formule brute : H₂N₂O
Selon la Directive Européenne 91/155/CEE

1. Identification des dangers

Peut provoquer le cancer.
Egalement toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
Provoque des brûlures.
Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Réservé aux utilisateurs professionnels.

Attention - Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

2. Premiers secours

En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. Le cas échéant, pratiquer la respiration artificielle. Consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Tamponner au polyéthylène glycol 400. Enlever immédiatement les vêtements souillés.

En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau, en maintenant les paupières écartées. Consulter un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion : faire boire beaucoup d'eau, provoquer le vomissement. Consulter immédiatement un médecin. Addition de : charbon actif (20 à 40 g en suspension à 10%). Dégager les voies respiratoires.

3. Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction appropriés :
Eau, mousse. Extincteur : eau, CO₂

Risques particuliers : combustible
Vapeurs plus lourdes que l'air. En cas d'incendie, risque de formation de gaz de combustion ou de vapeurs dangereuses. Risque de formation de mélanges explosibles au contact de l'air.

Danger d'explosion en cas de décomposition !

En cas d'incendie peuvent se former : gaz nitreux.

Equipements spéciaux de protection :
Présence dans la zone dangereuses uniquement avec des vêtements de protection chimique et un appareil respiratoire.

Indications annexes :
Précipiter les vapeurs se dégageant avec de l'eau. Eviter la pénétration des eaux d'extinction dans les eaux superficielles ou la nappe phréatique.

4. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

Mesures de précaution des personnes :
Ne pas inhaler les vapeurs/aérosols. Eviter

le contact avec la substance.
Veiller à l'arrivée d'air frais dans les locaux fermés.

Procédure de nettoyage / absorption :
Récupérer avec un absorbant pour liquides, par exemple Chemizorb. Nettoyer les résidus.

Mesures de protection de l'environnement :
Ne pas rejeter à l'égout.

Indications complémentaires :
Rendre offensif : ajouter une solution d'hypochlorite (eau de Javel).

5. Manipulation et stockage

Manipulation :
Bien fermé. Dégageant de vapeur/éviter les aérosols. Travailler sous une hotte. Ne pas inhaler la substance.

Stockage :
Bien fermé. Dans un endroit bien ventilé. A +15°C à +25°C. Accès réservé aux spécialistes. Possibilité de pression à l'intérieur.

6. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Paramètres de contrôle spécifiques :
Hydrazine hydrate : Danger de sensibilisation
Sels d'hydrazine : Danger de sensibilisation

Equipements de protection individuelle :
- Protection respiratoire : nécessaire en cas d'apparition de vapeurs/aérosols.
- Protection des yeux : nécessaire
- Protection des mains : nécessaire
- Autres équipement de protection :
Vêtements de protection appropriés.

Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la quantité des substances dangereuses et du lieu de travail.

S'informer auprès du fournisseur sur la résistance chimique des moyens de protection.

Mesures d'hygiène :
Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail. Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail.

7. Propriétés physiques et chimiques

Forme : liquide
Couleur : incolore
Odeur : d'amine

Tableau 1

| | |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| Masse molaire | 50.06 |
| pH à 24 g/l H ₂ O (20 °C) | 11-13 |
| Viscosité dynamique (20 °C) | 0.0015 mPa.s |
| Point de fusion | -51.7°C |
| Point d'ébullition (1013 hPa) | 120.5°C |
| Température d'inflammation | 280°C |
| Point d'éclair en coupelle ouverte | 75 °C |
| Limites d'explosivité | |
| - Inférieure | 3.4 Vol% |
| - Supérieure | 100 Vol% |
| Pression de vapeur (20 °C) | 20 hPa |
| Densité de vapeur relative | 1.73 |
| Densité (20 °C) | 1.03 g/cm ³ |
| Décomposition thermique | > 250 °C |
| Log P(o/w) | -3.8 |
| Facteur de bioconcentration (par rapport à la base libre) | 316 |

8. Stabilité et réactivité

Conditions à éviter : Fort réchauffement

Matières à éviter : métaux alcalins, bases, métaux légers, chlorures métalliques, composés de mercure, halogènes, oxydant, substances organiques, acides forts (danger d'explosion !), métaux, nitrates.

Produits de décomposition dangereux : en cas d'incendie : gaz nitreux

Autres données : hygroscopique; hautement réactif; réducteur fort; incompatible avec différents métaux; matériaux non appropriés : caoutchouc, verre;
Explosible avec l'air après chauffage sous forme de vapeur/gaz.

9. Informations toxicologiques

Toxicité aiguë :

DL 50 (oral(e), rat) : 129 mg/kg ;
CL 50 (par inhalation, rat) : 0.75 mg/l /4 h ;
DL 50 (dermal(e), lapin) : 91 mg/kg (par rapport à la base libre) .

Toxicité chronique :

Dans les tests sur l'animal, réalisés dans des conditions comparables à la situation sur le lieu de travail, la substance se révèle cancérigène.

Action mutagène bactérienne :

Salmonella typhimurium : positif ; Escherichia coli : positif ; Test d'Ames : positif.

Sensibilisation :

Test de patchs (humains) : positif.

Autres informations toxicologiques :

Test Draize (irritation de la peau) : brûlures.

En cas d'inhalation :

En cas d'apparition de vapeurs/aérosols : irritations des muqueuses, toux, dyspnée. L'inhalation peut provoquer des œdèmes des voies respiratoires. Phase de latence jusqu'à l'effet.

En cas de contact avec la peau : brûlures. Danger de résorption cutanée.

En cas de contact avec les yeux : brûlures, danger de perte de la vue!

En cas de contact avec la substance : brûlures des muqueuses.

En cas d'ingestion : irritation des muqueuses de la bouche, de la gorge, de l'œsophage et du tube digestif. vomissement, diarrhée. Danger de perforation pour l'œsophage et l'estomac.

En cas de résorption : spasmes, dyspnée troubles du rythme cardiaque.

Effets systémiques : troubles du système nerveux central. Danger de sensibilisation.

Autres données :

D'autres propriétés dangereuses ne peuvent être exclues.
Manipuler ce produit avec les précautions d'usage pour un produit chimique.

10. Informations écologiques

Dégradation abiotique :

Dégradation rapide (air et eau).

Biodégradation :

DBO env. 9 % de DThO /5 d (test en flacon fermé). Biodégradabilité difficile.

Comportement dans les compartiments de l'environnement : Bioaccumulation pas à prévoir (log P(o/w) <1).

Effets écotoxiques :

- Effets biologiques : Très toxique pour le organismes aquatiques. Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. Malgré la dilution, formation de mélanges toxiques et corrosifs avec l'eau. Danger de formation de mélanges toxiques, corrosifs et explosifs à la surface de l'eau.

- Toxicité sur les poissons : *P. promelas* CL 50 : 4.5 mg/l /96 h (par rapport à la base libre) ; *L. macrochirus* CL 50 : 0.43 mg/l /96 h

- Toxicité sur les daphnies : *Daphnia pulex* CE 50 : 0.16 mg/l /48 h (par rapport à la base libre) ;

- Toxicité sur les algues : *Chlorella pyrenoidosa* CI 50 : env. 10 mg/l /48 h (par rapport à la base libre) ; *Selenastrum capricornutum* CI 50 : 0.0161 mg/l /6 d (par rapport à la base libre) ;

- Toxicité sur les bactéries : *Photobacterium phosphoreum* CE 50 : 0.01 mg/l /15 min (par rapport à la base libre) ;

- Protozoaires : *E. sulcatum* CE 5 : 0.93 mg/l /72 h (par rapport à la base libre)

Autres indications concernant l'écologie : Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol !

11. Considérations relatives à l'élimination**Produit :**



Il n'y a pas de réglementation uniforme concernant l'élimination des produits

chimiques et de leurs résidus au sein de l'Union Européenne. Les produits chimiques et leurs résidus doivent être considérés comme des déchets spéciaux. Leur élimination est réglementée par chaque état membre. Nous vous recommandons de contacter les autorités compétentes ou les sociétés spécialisées dans l'élimination des déchets qui sauront vous renseigner sur les moyens d'éliminer les déchets spéciaux.

Emballage :

Elimination conformément à la législation en vigueur. Les récipients contaminés doivent être traités de la même façon que le produit chimique respectif. Sauf réglementation spécifique les récipients non contaminés peuvent être éliminés comme déchets ménagers ou bien être recyclés.

12. Informations réglementaires**Etiquetage selon les directives CEE**

| Santé | Environnement |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| T Toxique | N Dangereux pour l'environnement |

Phrases R: 45-23/24/25-34-43-50/53

Peut provoquer le cancer.

Egalement toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

Provoque des brûlures.

Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Phrases S: 53-26-36/37/39-45-60-61

Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.

En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

Eliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Annexe 3 : Compte rendu des essais de synthèse à partir d'hydrazine

① Le premier essai a été réalisé en versant goutte à goutte 1,2 mL d'une solution d'hydrazine monohydratée $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26% en volume ; $\text{pH} = 11,0$) dans 5 mL d'une solution aqueuse de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0,6M ($\text{pH} = 1,0$) (Respect de la stœchiométrie de la réaction). Le pH du mélange est égal à 1,0. Un précipité blanc se forme et se dissout progressivement jusqu'à dissolution totale. L'ajout de 1,2 mL supplémentaires de la solution d'hydrazine entraîne à nouveau la formation d'un précipité blanc qui se redissout également après chauffage à 100°C ($\text{pH}_{\text{mélange}} = 1,0$). Un nouvel ajout d'hydrazine (1,2 mL ; soit un volume total de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 3,6 mL pour 5 mL de solution de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) forme un précipité gélatineux blanc qui ne se redissout pas, même après chauffage à 100°C ($\text{pH}_{\text{mélange}} = 8,0$). Le précipité est récupéré, séparé par centrifugation et lavé à l'eau distillée pour éliminer les ions Cl^- (mesure de la conductivité des eaux de lavage). Le solide est enfin séché à l'étuve à 100°C puis calciné à 600°C . Son aire spécifique BET est de $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le rendement n'excède pas 60%.

② Pour cet essai, à l'inverse du précédent, nous avons versé 5 mL de la solution aqueuse de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,6M) dans 3,6 mL de la solution d'hydrazine. Cet ordre d'introduction des réactifs permet ainsi de rester en milieu basique et d'éviter la redissolution du précipité. Le précipité blanc, dense, obtenu est séparé par centrifugation et lavé de la même façon et pour les mêmes raisons que précédemment. Le solide est finalement séché à 100°C puis calciné à 600°C . L'aire spécifique BET est de $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le rendement est également de 60%.

③ Le troisième essai a été réalisé de la même façon que précédemment mais avec des volumes de réactifs doublés. De plus, afin de contrôler le niveau d'agglomération de la poudre, une étape de lavage à l'éthanol avant le séchage à 100°C a été rajoutée. Il est en effet connu qu'un solvant alcoolique favorise la dispersion du fait de sa plus faible tension de surface comparativement à celle de l'eau [2, 3]. Après calcination à 600°C , le solide présente une aire spécifique BET de $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le rendement atteint ici 85%.

④ Le quatrième et dernier essai a été mené de la même façon que le précédent avec 150 mL de la solution d'hydrazine et 250 mL de la solution de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dans le but d'améliorer l'aire spécifique de SnO_2 , une étape de mûrissement (chauffage à reflux à 100°C pendant 8 jours) a été ajoutée après celle de la précipitation. Le solide obtenu après calcination à 600°C présente une aire spécifique BET de $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'étape de mûrissement semble donc être d'une importance capitale dans cette synthèse, pour l'obtention d'un SnO_2 de grande surface. Néanmoins, le rendement n'est que de 40%.

Bibliographie

- [1] Rouquerol F., Rouquerol J., and Sing K., Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications, Academic Press, London, 1999.
- [2] Li Q., Yuan X., Zeng G., and Xi S., Study on the microstructure and properties of nanosized stannic oxide powders, Mater. Chem. Phys., 47 (1997) 239-245.
- [3] Mazdidasni K.S., Powder synthesis from metal-organic precursors, Ceram. Int., 8 (1982) 42-56.

RESUME en français

Deux dioxydes d'étain de surface spécifique élevée après calcination sous flux de O₂ à 600°C ont été synthétisés : SnO₂-HNO₃ (24 m² g⁻¹) et SnO₂-N₂H₄ (101 m² g⁻¹). Le solide SnO₂-N₂H₄ se caractérise par un plus grand nombre d'espèces hydroxyles de surface que SnO₂-HNO₃. Le traitement thermique sous O₂ entraîne la formation de lacunes d'oxygène principalement mono-ionisées, menant à des dioxydes d'étain sous stœchiométriques. Un refroidissement jusqu'à 25°C sous O₂ conduit à une surface exempte de lacunes d'oxygène. Un traitement spécifique comme l'évacuation sous vide dynamique à des températures supérieures à 300-400°C, est nécessaire pour arracher des atomes d'oxygène de surface.

L'adsorption de CO à la température de l'azote liquide sur le solide SnO₂-N₂H₄ a révélé l'existence de deux sites cationiques Sn⁴⁺, possédant des acidités de Lewis différentes. En ce qui concerne les groupements OH, on a pu distinguer : i) des OH inaccessibles aux molécules de CO, ii) des OH de surface très faiblement acides et iii) des OH de surface présentant une acidité de Brønsted faible.

Une étude des interactions entre le solide SnO₂-N₂H₄ calciné à 600°C et différents gaz polluants a ensuite été menée par spectroscopie IRTF en transmission. Le dioxyde de carbone interagit avec la surface de SnO₂ pour donner des espèces CO₂ adsorbées sur des sites cationiques ainsi que des espèces carbonates et hydrogénocarbonates. L'absence de participation d'électrons libres aux réactions de surface envisagées, explique que les capteurs à base de SnO₂ ne présentent aucune sensibilité vis-à-vis de CO₂. Le monoxyde de carbone provoque la réduction partielle de la surface de SnO₂ par réaction de CO avec les atomes d'oxygène de surface pour former des espèces carbonates et CO₂. Cette réduction s'accompagne d'une libération d'électrons et de la formation de lacunes d'oxygène de surface, entraînant des variations importantes de la transmission qui traduisent la grande sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de CO. En ce qui concerne NO₂, nous avons pu constater la présence d'espèces NO⁺, nitrites et surtout nitrates adsorbés. Les réactions de surface dans lesquelles ces espèces interviennent ont permis d'interpréter les variations de conductivité de SnO₂ en présence de NO₂. L'adsorption de NO sur SnO₂-N₂H₄ a montré la formation d'espèces à la fois donneurs (espèces nitrites et nitrates) et capteurs (espèces nitrosyles) d'électrons. La présence de ces espèces explique, en partie, les variations complexes de conductivité avec la température.

Enfin, en ce qui concerne la réduction catalytique sélective (RCS) des NO_x par le propène en présence d'un excès d'oxygène, le dioxyde d'étain s'est révélé actif à haute température (> 350°C) et sélectif en N₂. Cependant, les sites actifs sont bloqués par des espèces polymères oxygénés du propène (coke). Dans le cas du solide SnO₂-N₂H₄, la présence d'eau permet d'inhiber la formation du coke, entraînant une légère amélioration de l'activité catalytique, tandis que pour un SnO₂ commercial, l'eau a un effet inhibiteur sur la RCS des NO_x. Une plus grande acidité de surface pour le solide SnO₂-N₂H₄ pourrait expliquer ce comportement.

TITRE en Anglais

Tin dioxide : Synthesis, characterization and study of the interactions with various pollutant gases. Application to DeNO_x catalysis.

RESUME en Anglais

Two high specific surface area tin dioxides after calcination at 600°C under O₂ have been synthesized : SnO₂-HNO₃ (24 m² g⁻¹) and SnO₂-N₂H₄ (101 m² g⁻¹). The surface of the 600°C-calcined SnO₂-N₂H₄ sample was found to be more hydroxylated than the 600°C-calcined SnO₂-HNO₃ one. The thermal treatment under O₂ involves the formation of mono-ionized oxygen vacancies, leading to non-stoichiometric tin dioxides. A specific treatment like outgassing at temperatures above 300-400°C, was found to be necessary to extract surface oxygen atoms.

The CO adsorption at liquid N₂ temperature on the SnO₂-N₂H₄ sample has shown the existence of two cationic Sn⁴⁺ sites, having different Lewis acidities. Concerning the surface OH groups, it has been observed: i) hydroxyls which are inaccessible to CO, ii) weakly acidic surface hydroxyls and iii) surface hydroxyls having a weak Brønsted acidity.

Then, a study of the interactions between the 600°C-calcined SnO₂-N₂H₄ sample and various pollutant gases has been carried out by transmission FTIR spectroscopy. Carbon dioxide interacts with SnO₂ surface, leading to CO₂ species adsorbed on cationic sites together with carbonates and bicarbonates ad-species. The absence of participation of free electrons in the surface reactions considered, could explain that SnO₂-based sensors are not sensitive towards CO₂. Carbon monoxide involves the partial reduction of SnO₂ surface by reaction of CO with surface oxygens to form carbonate species and CO₂. This reduction results in the release of free electrons to the solid together with the formation of surface oxygen vacancies. This leads to an important loss of transmission which represents the high sensibility of SnO₂-based sensors towards CO. Interactions of SnO₂ surface with NO₂ have shown the formation of NO⁺, nitrite and nitrate ad-species. The surface reactions which involve these species have allowed to interpret the SnO₂ conductivity variations in the presence of NO₂. The NO adsorption on SnO₂-N₂H₄ have shown the formation of electron donor species (nitrite and nitrate species) together with electron acceptor species (nitrosyl species). The presence of these species could explain the complex conductivity variations observed as a function of temperature.

Finally, in the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by propene in oxygen excess, SnO₂ was found to be active at high temperatures (> 350°C) and selective in N₂. Nevertheless, active sites are blocked up by oxygenated polymer compounds of propene (coke). For SnO₂-N₂H₄ sample, the presence of water inhibits the formation of coke, leading to a slight improvement in the catalytic activity, whereas for commercial SnO₂, water has an inhibiting effect on the SCR of NO_x. A higher surface acidity for the SnO₂-N₂H₄ sample could explain this phenomenon.

DISCIPLINE

Génie des Procédés

MOTS-CLES

Dioxyde d'étain, surface spécifique élevée, spectroscopie IRTF en transmission, acidité de Lewis, acidité de Brønsted, interactions gaz-surface, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, monoxyde d'azote, conductivité, capteurs, réduction sélective des NO_x, catalyse

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
Centre SPIN - Département ProcESS - URA-CNRS 2021

Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement
UMR CNRS-UCBL 5634 Université Claude Bernard Lyon 1