



HAL
open science

Petit Voyage vers la surface : Structure et réactivité de solides inorganiques

Lorenzo Stievano

► **To cite this version:**

Lorenzo Stievano. Petit Voyage vers la surface : Structure et réactivité de solides inorganiques. Catalogue. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. tel-00092493

HAL Id: tel-00092493

<https://theses.hal.science/tel-00092493v1>

Submitted on 11 Sep 2006

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.

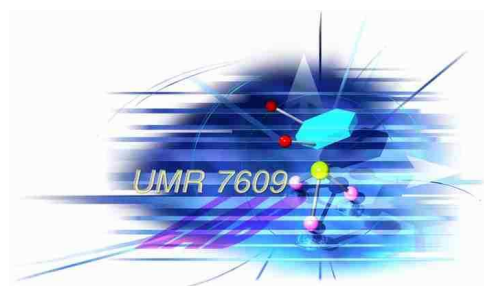
Habilitation à diriger des recherches :

Petit voyage vers la surface :
Structure et réactivité de solides inorganiques

Lorenzo Stievano
- Maître de Conférences -

Année 2005/2006

Laboratoire de Réactivité de Surface
Université Pierre et Marie Curie
Tour 54-55, 2^{ème} étage
4, place Jussieu – 75252 Paris Cedex 05
Tél. 01 44 27 36 23
E-mail : stievano@ccr.jussieu.fr



*« ...salimmo sù, el primo e io secondo,
tanto ch'i' vidi de le cose belle
che porta 'l ciel, per un pertugio tondo.
E quindi uscimmo a riveder le stelle. »*

Dante Alighieri

(Inferno, canto XXXIV°, vv. 136-139)

Table des Matières

Activités de recherche :

Petit voyage vers la surface : Structure et réactivité de solides inorganiques

1.	Introduction	1
2.	Matériaux d'intérêt historique	5
2.1.	Verres rouge rubis à l'or.....	5
2.1.1.	<i>Brève histoire du verre à l'or.</i>	<i>5</i>
2.1.2.	<i>L'état de l'or dans le verre à l'or avant l'apparition de la couleur rouge.</i>	<i>7</i>
2.1.3.	<i>Rôle des adjuvants dans l'obtention de la couleur rouge : SnO₂.....</i>	<i>8</i>
2.2.	Céramiques archéologiques.....	10
2.2.1.	<i>Céramiques archéologiques et analyses physico-chimiques.....</i>	<i>10</i>
2.2.2.	<i>Céramiques de la Renaissance de Faenza (Italie)</i>	<i>11</i>
2.2.3.	<i>« Impasti » du site protohistorique de Concordia Sagittaria (Italie).....</i>	<i>12</i>
2.3.	Le revêtement stannique des faïences.	13
2.3.1.	<i>Les faïences blanches opaques de la Renaissance.</i>	<i>13</i>
2.3.2.	<i>L'étude des émaux blancs : nouvelles informations sur la chimie de l'étain... 14</i>	
3.	Matériaux d'intérêt catalytique	17
3.1.	Catalyseurs monométalliques	18
3.1.1.	<i>Fer sur silice.....</i>	<i>18</i>
3.1.2.	<i>Fer sur oxyde de tungstène et zirconium.....</i>	<i>19</i>
3.1.3.	<i>Etain dans des silices mésoporeuses de type MSU.....</i>	<i>21</i>
3.2.	Catalyseurs bimétalliques I : Travaux de thèse	24
3.2.1.	<i>Catalyseurs Au/Fe-oxydes pour l'oxydation du CO.....</i>	<i>25</i>
3.2.2.	<i>Catalyseurs Ru-Sn supportés sur charbon actif.</i>	<i>25</i>
3.2.3.	<i>Catalyseurs Fe-Ir supportés sur MgO.....</i>	<i>26</i>
3.3.	Catalyseurs bimétalliques II : Travaux ultérieurs.....	26
3.3.1.	<i>Catalyseurs Pt-Sn et Rh-Sn.....</i>	<i>26</i>
3.3.2.	<i>Catalyseurs Pd-Pt supportés préparés par vaporisation laser.</i>	<i>28</i>
3.3.3.	<i>Catalyseurs V-Sb-O pour l'ammoxydation du propane.</i>	<i>30</i>
3.3.4.	<i>Stabilisation d'espèces platiniques à l'intérieur de zéolites Csβ.....</i>	<i>33</i>
4.	Etudes de surfaces et d'interfaces	37
4.1.	Caractérisation de nanoparticules d'or dans une matrice de mylar.	38

4.2.	Catalyseurs Ni/SiO ₂ préparés par dépôt en phase vapeur d'un complexe de nickel.	40
4.2.1.	<i>La préparation de catalyseurs par dépôt en phase vapeur</i>	40
4.2.2.	<i>Dépôt en phase vapeur et réactivité de Ni(tmen)(acac)₂ sur silice</i>	41
4.3.	Etude du complexe [Au(SC(NH ₂) ₂) ₂] ⁺ dans différents environnements chimiques.	43
4.4.	Intercalation de l'aimant moléculaire [Fe ₈ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₁₂ (tacn) ₆] ⁸⁺ dans l'espace interfoliaire de la saponite.	45
4.4.1.	<i>Les argiles à piliers ferriques</i>	45
4.4.2.	<i>Intercalation de Fe₈-tacn dans la saponite de Ballarat.</i>	47
5.	L'interface entre matériau inorganique et petites molécules d'intérêt biologique	49
5.1.	Genèse du sujet	49
5.2.	Adsorption d'acides aminés et d'oligopeptides : enjeux scientifiques.	50
5.3.	Adsorption et réactivité de la glycine sur silice.	52
5.3.1.	<i>Adsorption de la glycine en phase vapeur (voie sèche).</i>	53
5.3.2.	<i>Adsorption de la glycine en solution aqueuse (voie humide).</i>	54
5.3.3.	<i>Réactivité de la glycine adsorbée sur la silice.</i>	56
6.	Conclusions et perspectives	57

Dossier Administratif

1.	Curriculum vitae	63
1.1.	Formation	63
1.2.	Expérience professionnelle	63
1.3.	Honneurs et prix	64
2.	Liste de publications	65
2.1.	Articles de revue	65
2.2.	Autres publications dans des revues à comité de lecture	65
2.3.	Communications orales :	69
2.4.	Communications par affiche	71
3.	Activités d'enseignement et d'encadrement de recherche	75
3.1.	Enseignement supérieur	75
3.2.	Direction de recherches et formation par la recherche.	75
3.2.1.	<i>Participation à l'encadrement de thèses de doctorat.</i>	75
3.2.2.	<i>Stages de diplômes d'études approfondies (DEA).</i>	76
3.2.3.	<i>Autres stages.</i>	76
3.3.	Autres activités professionnelles.	77

Activités de recherche

**Petit voyage vers la surface :
Structure et réactivité de solides
inorganiques**

1. Introduction

Le but de ce document est de permettre au lecteur de se faire une idée de la progression de ma carrière de recherche, et de montrer qu'elle est centrée principalement sur l'étude de propriétés spécifiques de certaines familles de matériaux inorganiques. En fait, pendant ma carrière j'ai eu la chance et le privilège d'aborder, souvent simultanément, des problématiques scientifiques très complexes et variées, telles que la synthèse et la caractérisation structurale de catalyseurs ou l'étude de matériaux archéologiques.

La diversité apparente de ces sujets de recherche ne doit pas masquer l'existence de plusieurs concepts fédérateurs, parmi lesquels le plus important est sans doute celui de l'application de méthodes d'analyses physico-chimiques pour la compréhension de la structure et de la réactivité d'un matériau inorganique. Parmi les techniques d'analyse que j'ai utilisées, une place d'honneur doit sûrement être attribuée à la spectroscopie Mössbauer, technique principale d'analyse de ma thèse, qui a continué jusqu'aujourd'hui, par le moyen de différentes collaborations, à faire partie de mes intérêts¹.

Le concept de matériau est très vaste. Une définition commune du matériau, en effet, est : « matière d'origine naturelle ou artificielle, sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. »² Dans le cadre d'une définition si vaste, il est clair pour le lecteur que d'innombrables axes de recherche sont envisageables. De plus, du point de vue de l'approche, il est possible de s'intéresser indépendamment à la structure ou aux propriétés fonctionnelles du matériau étudié. L'approche commune, que j'ai tenté d'utiliser dans les exemples présentés ici, est de centrer la recherche sur la compréhension des caractéristiques physico-chimiques et de les relier systématiquement aux propriétés fonctionnelles, en essayant d'individualiser et de décrire ce qui, dans l'exemple catalytique, est le *site actif*, c'est-à-dire le « comment/pourquoi fonctionne le matériau ». Cette

¹ La spectroscopie Mössbauer est une technique spectroscopique basée sur la résonance nucléaire gamma sans recul, qui a valu en 1961 le prix Nobel de Physique à son découvreur, R. L. Mössbauer. Même si elle n'est utilisable qu'avec un nombre réduit d'éléments, la spectroscopie Mössbauer est un outil extrêmement sensible, qui peut fournir des informations détaillées sur l'état physico-chimique d'un élément sélectionné. En particulier, par la mesure des interactions hyperfines, la spectroscopie Mössbauer peut donner des informations sur les états d'oxydation, champs magnétiques hyperfins, symétries de coordination et vibrations de réseau. Elle est le plus souvent appliquée à l'étude de composés et matériaux contenant du fer, mais elle peut être aussi utilisée pour d'autres éléments tels que l'étain, l'antimoine, l'or, l'iridium, le ruthénium, etc. Dans la suite de ces documents je présente des applications avec certains de ces éléments.

² Définition tirée de l'encyclopédie universelle Wikipedia (<http://www.wikipedia.org>).

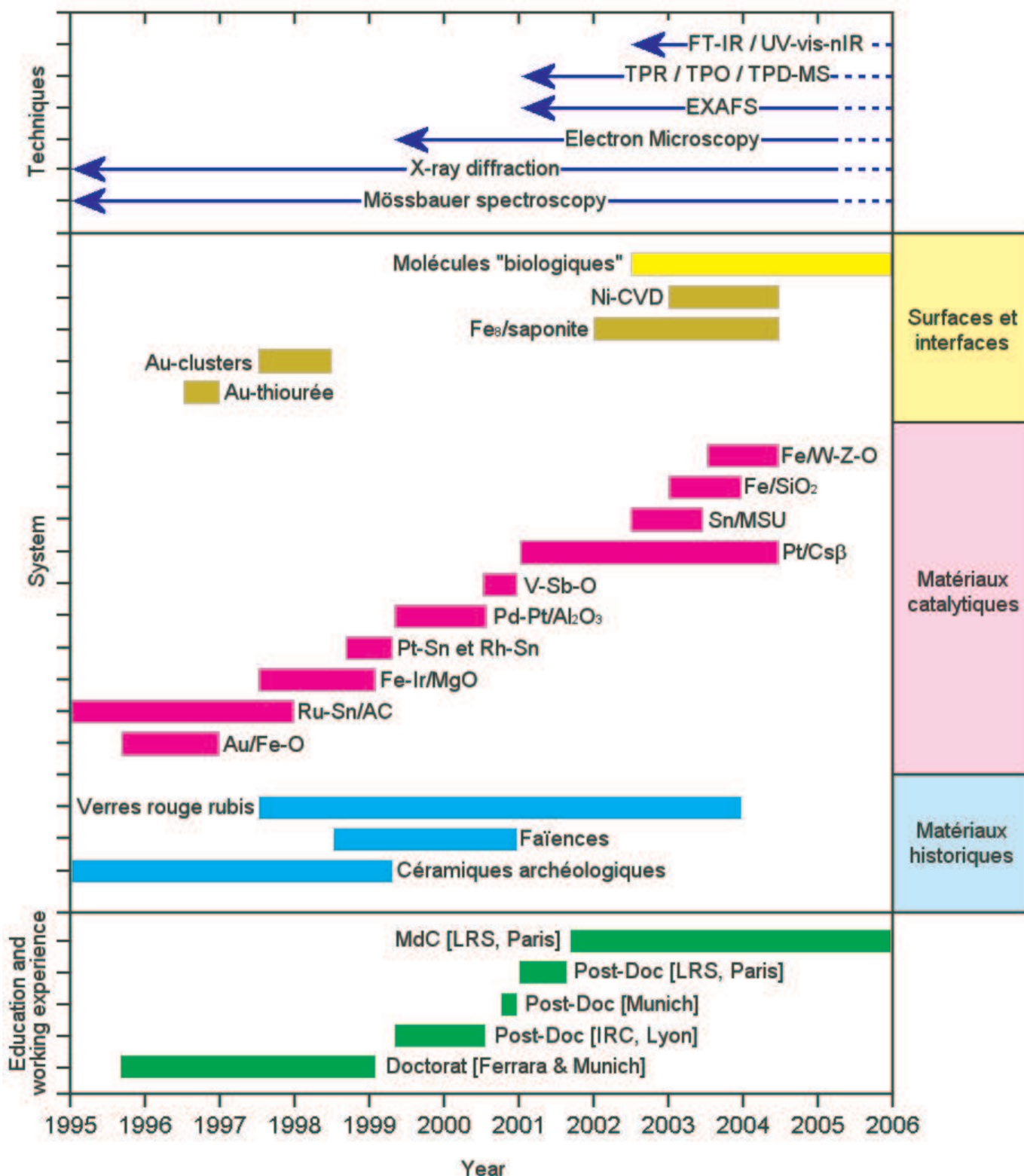


Fig. 1. Schéma récapitulatif de mon parcours de recherche. Dans le cadre inférieur sont indiquées les différentes fonctions et localités où j'ai développé ma recherche. Ma participation effective à l'étude des différents systèmes, groupés par thématique, est développée en ordre chronologique dans le cadre central. Enfin, l'évolution de mes compétences dans les principales techniques d'analyse que j'ai utilisées au cours de ma carrière est résumée dans le cadre supérieur.

approche peut être considérée comme *fondamentale* sous plusieurs acceptions : d'une part elle s'oppose à l'étude purement appliquée ou industrielle, motivée essentiellement par l'amélioration des propriétés fonctionnelles ; d'autre part, plus personnellement et « romantiquement », je considère cette approche comme indispensable dans le but du progrès de la connaissance scientifique en général.

La possibilité d'être partie prenante, au cours de ma carrière, dans plusieurs équipes, de collaborer directement avec plusieurs groupes de recherche d'autres universités, et de pouvoir ainsi me confronter à des communautés scientifiques très différentes, m'a aussi permis de pouvoir comparer différents points de vues et approches, ce qui s'est révélé très enrichissant et formateur. Sur cette base pluridisciplinaire de connaissances, j'ai tracé pour les besoins de l'exposé un axe de déploiement qui part des matériaux massiques et arrive graduellement aux interactions à l'interface entre un matériau et un adsorbat, avec une attention particulière à l'influence de l'environnement dans lequel cette interaction se déroule. Dans cet ordre, les mêmes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier initialement des propriétés de volume (*bulk*), qui intéressent la globalité massive du matériau, et ensuite des propriétés des interfaces, qui concernent sélectivement la faible quantité d'atomes exposés à la surface du matériau. Dans cette description on ne suivra donc pas forcément un ordre chronologique, mais plutôt un développement par classes de matériaux, qui est résumé en Figure 1. Cet ordre, qui est basé sur la « profondeur de la sonde d'analyse », c'est-à-dire sur la capacité des techniques de caractérisation utilisées de mettre de plus en plus en évidence les propriétés de la surface d'un solide ou de son interface avec un autre milieu, me permettra de m'approcher graduellement du dernier des sujets, sur lequel ma recherche est actuellement centrée et qui sera développé dans mes projets de recherche pour le futur.

Afin de maintenir une certaine cohérence dans le progrès du présent mémoire, il est difficile d'inclure toutes les études et collaborations auxquels j'ai participé. Le choix des sujets à exposer a été basé surtout sur le niveau de contribution personnelle. Par conséquent, les travaux exclus³ doivent être considérés comme secondaires par rapport à ceux résumés dans ce texte, car ma participation au développement de ces sujets a sûrement été moins

³ Ces travaux supplémentaires, qui peuvent être reconnus dans la liste de publications comprise dans le chapitre regroupant mon dossier administratif, comprennent la caractérisation spectroscopique de composés inorganiques de fer et d'étain [Publications n° 1, 2, 3, 5 et 25], de minéraux contenus dans des sédiments naturels [Publications n° 12, 16, 20 et 41] et de météorites [Publications n° 7 et 14], et la découverte de la nature inorganique du colorant naturel d'une famille de champignons [Publication n° 11].

importante ou de caractère occasionnel, et ma contribution restreinte à la seule partie de caractérisation spectroscopique.

Lorsque mes propres publications sont citées dans le texte, elles sont référencées par leur numéro d'ordre dans la liste présentée dans le chapitre regroupant mon dossier administratif. Les publications d'autres auteurs sont référencées par des notes en bas de page.

2. Matériaux d'intérêt historique

En parallèle avec mes études de thèse, j'ai participé à la caractérisation de deux classes de matériaux inorganiques d'intérêt historique : des verres rouge rubis à l'or et des céramiques archéologiques. De plus, j'ai aussi mené une recherche sur des matériaux « composites » de ces deux derniers : des faïences archéologiques, qui possèdent un corps (biscuit) céramique décoré en surface par une fine couche vitreuse.

Dans les trois cas, la recherche avait comme but la compréhension de propriétés différentes. Pour cette raison, j'ai décidé de résumer les trois sujets séparément, en présentant pour chacun d'abord le contexte scientifique, et ensuite notre contribution à la recherche.

2.1. Verres rouge rubis à l'or.

2.1.1. Brève histoire du verre à l'or.

L'utilisation de l'or pour la coloration du verre est connue depuis l'antiquité. Des manuscrits égyptiens de la période gréco-romaine contiennent déjà des informations sur l'utilisation de l'or pour obtenir une coloration rouge rubis⁴, et l'exemple le plus connu de verre à l'or est la *Coupe de Lycurgue* d'époque Romaine (4^{ème} siècle après J. C.), conservée au British Museum de Londres⁵. Ce savoir-faire s'est perdu pendant le Moyen Age, et c'est seulement vers la fin du 17^{ème} siècle que la fabrication du verre rouge rubis réapparaît en Allemagne, grâce au développement, par l'alchimiste Johannes Kunckel, d'une méthode pour fixer sur le verre un pigment à base d'or colloïdal, la *Pourpre de Cassius*⁶, en suivant un procédé en trois étapes : fusion, refroidissement rapide (trempe) et recuisson⁷.

Cette même méthode est utilisée encore aujourd'hui pour la préparation du verre à l'or. Néanmoins, la Pourpre de Cassius n'est plus utilisée et l'or est introduit directement dans le mélange sous forme d'acide tétrachloroaurique ou de dicyanoaurate de potassium⁸. Pendant la

⁴ L. B. Hunt, *Gold Bull.*, **1976**, 9, 134.

⁵ R. H. Brill, *7th International Congress on Glass, Comptes Rendus*, vol. 2, Charleroi, Brussels (1965), paper 223.

⁶ Colloïde mixte d'hydroxyde d'étain(IV) et or métallique, obtenue par réaction de chlorure d'or(III) avec le chlorure d'étain(II).

⁷ J. Kunckel, *Ars Vitrarya Experimentalis, oder Vollkommene Glasmacher-kunst*, Frankfurt and Leipzig (1679).

⁸ a) W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Dawson's of Pall Mall, London (1959), pp. 380-400; b) S. Frank, *Glass Tech.* 25 (1984) 47-50.

fusion à 1400°C, l'or est dispersé dans la phase liquide et, après refroidissement rapide à température ambiante, le verre obtenu est transparent. Après recuisson à 600°C pendant une période suffisamment longue, on observe l'apparition d'une coloration rouge profonde.

La coloration rouge rubis est due à la formation de nanoparticules d'or métallique. L'absorption de ces particules dans la région du vert du spectre de la lumière visible est due à la résonance de plasmon de surface⁹, c'est-à-dire à l'oscillation cohérente des électrons de la bande de conduction des particules d'or. La fréquence à laquelle la résonance de plasmon survient, et par conséquent la tonalité de rouge, dépend de la taille et de la forme des particules. La taille optimale pour obtenir une bonne coloration rouge doit être comprise entre 5 et 60 nm¹⁰.

Si la raison de la coloration du verre est bien comprise depuis longtemps, le mécanisme de formation des nanoparticules d'or est resté longtemps controversé. Le débat principal, auquel nous avons essayé de contribuer, était centré sur deux questions à caractère fondamental :

1. Quel est l'état chimique de l'or dans le verre avant l'apparition de la coloration rouge, c'est-à-dire dans le verre transparent obtenu après fusion et refroidissement ?
2. Quel est le rôle chimique d'adjuvants tels que l'oxyde d'étain ou d'antimoine, connus pour influencer la vitesse d'apparition de la couleur et la teinte finale du verre (Fig. 2) ?

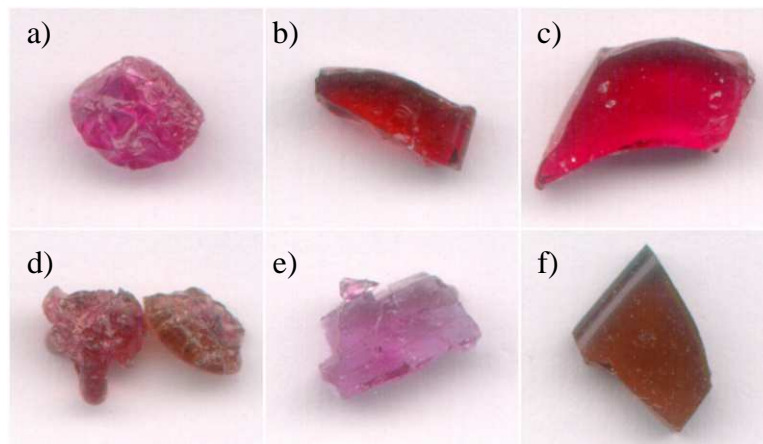


Fig. 2. Exemples de verre « soda-lime » à l'or préparé avec l'utilisation de différents adjuvants : a) témoin préparé sans adjuvants ; b) avec 0.2 % SnO₂ ; c) avec Sb₂O₃ ; d) avec 20 ppm SnO₂ ; e) avec PbO ; f) avec SeO₂.

⁹ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, Chem. Rev. 105 (2005) 1025-1102.

¹⁰ J. A. Williams, G. E. Rindone, H. A. McKinstry, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 709-713.

2.1.2. *L'état de l'or dans le verre à l'or avant l'apparition de la couleur rouge.*

L'état chimique de l'or dans le verre quand celui-ci est encore transparent, c'est-à-dire après l'étape de refroidissement rapide, a été longtemps objet de discussion. L'or est censé être présent soit comme atomes métalliques dispersés dans la matrice vitreuse, soit sous forme de cations. Dans le premier cas, les atomes métalliques seraient analogues à une « vapeur métallique gelée », et, pendant la recuisson, ils seraient supposés diffuser et s'agglomérer pour former les particules métalliques¹¹. Dans le deuxième cas, les cations doivent se réduire pendant la recuisson avant de diffuser et de s'agglomérer dans la matrice vitreuse pour former les nanoparticules d'or¹². Jusqu'en 2001, cependant, aucune preuve définitive concernant l'état chimique de l'or dans le verre transparent n'avait été présentée.

La raison principale pour le manque de preuve définitive sur l'état de l'or dans ces verres est que, pour obtenir une coloration homogène et de bonne qualité, la teneur en or doit être gardée très basse (de l'ordre de 200 ppm), ce qui rend toute analyse spectroscopique très difficile, même en utilisant des techniques spécifiquement consacrées à l'étude de l'or.

Nous avons pu donner une réponse définitive et convaincante à cette question principalement à l'aide de la spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷Au [Publication n° 22]. Cette technique peut fournir des informations spécifiques sur l'état d'oxydation de l'or, sur sa géométrie de coordination et sur le caractère ionique ou covalent de ses liaisons. La valeur de notre recherche a été accrue grâce à la collaboration avec l'entreprise du verre « F. X. Nachtmann Bleikristallwerke GmbH », qui nous a permis d'obtenir des échantillons de verre à l'or très homogènes et de composition contrôlée. En fait, des spectres Mössbauer avec un rapport signal/bruit acceptable se sont révélés très difficiles à obtenir pour des verres transparents de composition proche de l'industrielle à cause de la haute teneur en plomb qui absorbe très fortement les rayons γ de la source au ¹⁹⁷Pt, et, en conséquence, nous avons centré l'étude sur des verres à l'or de type « soda-lime » ne contenant pas de plomb. Les résultats principaux ont pu être ensuite confirmés sur un nombre limité d'échantillons de verre de composition standard.

Un spectre classique d'un verre transparent est celui représenté en Fig. 3. Le signal principal est un doublet de quadrupole, superposé au pic, moins intense, de l'or métallique. Les paramètres du doublet nous ont permis de confirmer définitivement que l'or est présent

¹¹ W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Dawson's of Pall Mall, London (1959), pp. 380-400.

¹² a) A. E. Badger, W. Weyl, and H. Rudow, *Glass Ind.* 20 (1939) 407-414; b) S. D. Stookey, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949) 246-249.

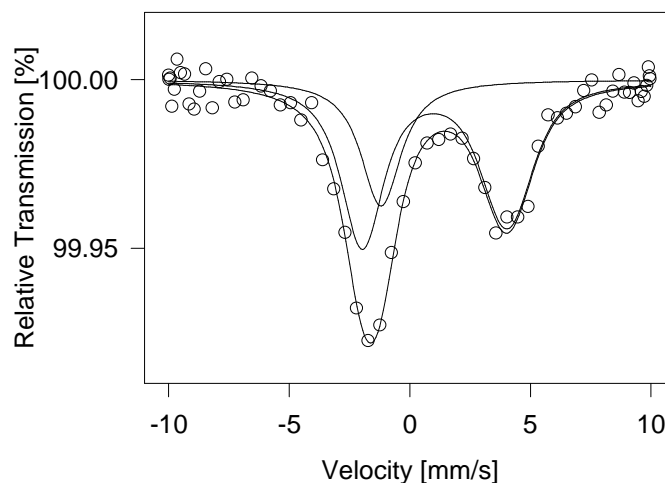


Fig. 3. Spectre Mössbauer de ^{197}Au d'un verre « soda-lime » à l'or avant apparition de la couleur rouge.

sous forme de Au(I) , linéairement coordonné à deux atomes d'oxygène de la matrice vitreuse, indépendamment du type de composé d'or de départ ($\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{KAu}^{\text{I}}(\text{CN})_2$).

Après recuisson à 700°C , l'or se transforme complètement en or métallique. Cette transformation est réversible, et des cycles de fusion/recuisson/fusion permettent de transformer le verre de transparent à coloré puis à transparent, et en correspondance l'or de Au^{I} à or métallique, puis à nouveau à Au^{I} . Ce résultat montre que, pour des faibles concentrations d'or, l'or monovalent linéairement coordonné à deux ligands oxygènes est la forme stable à 1400°C . Des limites de solubilité de l' Au^{I} dans la matrice vitreuse semblent cependant exister, car pour des charges d'or au-delà de 400 ppm, des gros cristaux d'or métallique insolubles à 1400°C se forment, donnant au verre une coloration opalescente et inhomogène.

2.1.3. Rôle des adjuvants dans l'obtention de la couleur rouge : SnO_2 .

Comme déjà spécifié précédemment, la teinte finale du verre rouge dépend fortement de la distribution des tailles de particules métalliques. Cette dernière dépend à son tour de la composition du verre et, spécifiquement, de la présence de certains éléments caractéristiques qui fonctionnent comme adjuvants. L'étain est bien connu pour accélérer la cinétique d'obtention de la couleur rouge¹³, mais son mécanisme d'action reste cependant sujet de débat. L'utilisation couplée de la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn et ^{197}Au nous a permis de recueillir des informations complémentaires pour mieux définir le rôle de l'étain dans la formation des verres rouge rubis [Publication n° 43, soumise récemment].

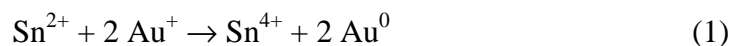
¹³ A. Dietzel, Z. Elektrochem. 51 (1945) 32-37.

Nous avons étudié des verres contenant une quantité d'or constante (200 ppm), et des charges en étain variables de 20 à 20000 ppm. Les spectres Mössbauer avec ^{197}Au des verres rouges présentent les composantes spectrales de bulk et de surface typiques des nanoparticules d'or [*vide infra* Chapitre 4.1.1], à partir desquelles nous pouvons directement estimer la taille des nanoparticules. Ces résultats montrent, en accord avec la spectroscopie UV-visible, que la quantité d'étain influence sensiblement la taille moyenne des particules d'or : pour des échantillons contenant plus de 2000 ppm d'étain les particules sont très petites (de 2 à 3 nm), mais elles croissent considérablement si la teneur en étain diminue. La cinétique de la formation de particules d'or est aussi accélérée sensiblement, comme des expériences de réchauffage à temps constants et avec des teneurs différents d'étain le montrent.

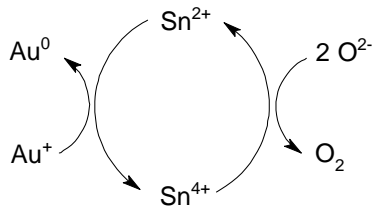
Enfin, les mesures combinées de spectroscopie Mössbauer du ^{119}Sn et du ^{197}Au montrent que la majorité de l'étain est toujours présent, dans les verres transparents comme dans les verres rouges, sous forme de Sn(IV) dilué dans la matrice vitreuse [*vide infra*, Chapitre 3.1.3]. Dans les verres rouges, par contre, une petite partie de l'étain est allié à l'or métallique, probablement ségrégué à la surface des particules. Cette composante spectrale est visible seulement dans les verres contenant de faibles quantités d'étain.

Les hypothèses les plus probables pour expliquer le comportement de l'étain sont les suivantes :

1. Les noyaux d'étain agissent comme centre de germination, augmentant le nombre total de centres de germination dans la matrice vitreuse. La faible teneur en or ne permet pas de faire croître les particules au delà de quelques nanomètres.
2. L'étain pourrait aussi agir comme surfactant, en stabilisant la surface des particules d'or qui ne tendent plus à s'agglomérer pour diminuer la tension superficielle.
3. L'accélération de la cinétique de formation de l'or métallique peut être expliquée par le même mécanisme redox en jeu dans la formation de la *Pourpre de Cassius* :



La spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn montre que concentration de Sn^{II} et Sn^{IV} à l'équilibre à la température de réchauffage est fortement déplacée vers l'espèce tétravalente. Toutefois, pour les échantillons contenant des grandes quantités d'étain, la teneur relative de Sn^{II} est largement suffisante pour réduire tout l'or cationique. Pour les échantillons contenant de faibles quantités d'étain, par contre, la teneur totale en Sn^{II} est insuffisante pour réduire tout l'or monovalent. Dans ce cas, on peut penser que la réduction de l'or soit faite par l'étain selon le cycle suivant :



Si l'équilibre redox entre Sn^{II} et Sn^{IV} est suffisamment rapide, l'étain peut être effectivement considéré comme un catalyseur pour la formation des particules d'or.

Des études ultérieures sont en cours pour vérifier lesquelles parmi ces hypothèses se vérifient ou sont prédominantes.

2.2. Céramiques archéologiques.

2.2.1. Céramiques archéologiques et analyses physico-chimiques

L'étude de pièces archéologiques céramiques est une des investigations les plus intéressantes et captivantes auxquelles j'ai eu la chance de participer. Comme il a été récemment résumé par Michael Tite, ancien *Edward Hall Professor* en Sciences archéologiques et Directeur du « Research Laboratory for Archaeology and the History of Art » de Oxford (Angleterre), l'étude de céramiques archéologiques par des techniques physico-chimiques et de science des matériaux est fondamentale car, combinée avec l'étude archéologique et typologique, elle aide à mieux comprendre les propriétés des céramiques anciennes et à reconstruire leur méthode de fabrication. Ces informations sont fondamentales pour les archéologues dans l'établissement du degré d'avancement et de connaissances des civilisations anciennes¹⁴.

La stratégie de travail utilisée ici est méthodologiquement à l'opposé de celle qui est classiquement utilisée en science des matériaux. En fait, au lieu d'essayer de synthétiser des matériaux ayant les propriétés désirées au travers des stratégies de synthèse appropriées, nous

¹⁴ M. S. Tite, extrait de l'avant-propos du livre *Mössbauer Spectroscopy in Archaeology*, vol.1, U. Wagner Ed., Springer Science+Business Media B.V. (2004) : "The first stage in such an approach is the reconstruction of the *chaîne opératoire* or life cycle of surviving artefacts from the procurement and processing of the raw materials, through the fabrication and decoration of the artefacts, to their distribution, use, reuse and discard. The subsequent second stage is the interpretation of the *chaîne opératoire* in terms of the wider environmental, technological, economic, social, political and ideological contexts in which it is embedded. Thus, one hopes to obtain a better understanding of the people associated with the artefacts by attempting to explain why a particular production technology, mode of production (*i.e.*, household, workshop or factory), pattern of trade and exchange, and function in use were chosen."

avons à étudier un matériau fini sans savoir comment il a été produit, et nous essayons de remonter aux méthodes originelles de production.

En collaboration avec d'autres groupes de recherche, et souvent directement en contact avec des archéologues, j'ai utilisé cette approche « de détective » pour étudier des familles de céramiques antiques par spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe , diffraction de rayons X, thermoluminescence et analyse pétrographique. Ces études sont résumées dans un article de revue plus général concernant l'application de la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe pour l'étude de matériaux archéologiques en Italie [Revue n° 2]. Les deux études principales, que j'ai décidé de présenter brièvement dans les paragraphes suivants, ont fourni des informations intéressantes sur des céramiques originaires de deux sites et de deux époques différentes, et permis la formulation d'hypothèses sur la technologie et les matériaux utilisés pour la production, ainsi que sur l'utilisation de produits manufacturés dans l'antiquité.

2.2.2. *Céramiques de la Renaissance de Faenza (Italie)*

D'origine romaine, la ville de Faenza était déjà célèbre en Europe pendant la Renaissance pour la production d'objets en céramique fine. Du nom de cette ville, en effet, dérive le mot français *faïence*, synonyme de céramique émaillée. Dans cette ville, les gisements des argiles utilisées par les céramistes pendant les différents périodes historiques sont bien connus et identifiés. Cette connaissance est un avantage notable si on veut étudier les techniques de production locale dans le passé, car il est possible de comparer des échantillons originaux de céramique avec des matériaux contemporains, mais reproduits à partir des mêmes matières premières utilisées par les anciens céramistes.

Nous avons essayé de tirer avantage de cette connaissance [Publication n° 4] pour comparer deux méthodes de détermination de la température de cuisson de la céramique par spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe , déjà utilisées dans la littérature :

1. Dans la première méthode, les paramètres hyperfins obtenus à partir des fits des spectres Mössbauer de l'argile de référence, cuite à des températures croissantes en conditions oxydantes ou réductrices, sont comparés à ceux d'une céramique ancienne¹⁵. Cette méthode, évidemment, peut être utilisée seulement si l'argile originale est connue et si elle n'a pas été mélangée avec d'autres matières premières.

¹⁵ M. Maggetti, in: *Proc. 1st European Work-shop on Archaeological Ceramics*, F. Burrigato, O. Grubessi and L. Lazzarini Eds., Università degli Studi "La Sapienza", Roma, 1994, pp. 23–35.

2. Dans la deuxième méthode, la céramique ancienne est recuite à des températures croissantes. Aucune variation de paramètres minéralogiques, chimiques ou physiques n'est attendue jusqu'au moment où l'on dépasse la température originale de cuisson¹⁶.

Pour cela, trois échantillons de céramique de la Renaissance, déjà bien caractérisés du point de vue historique et physico-chimique¹⁷, ont été étudiés et comparés avec deux échantillons d'argile provenant de gisements utilisés par les céramistes locaux dans la même époque historique et ayant une composition chimique similaire (riche en calcium).

Les deux méthodes d'analyse donnent des estimations des températures et des conditions de cuisson similaires (environ 850°C et conditions oxydantes) pour tous les échantillons. Ces résultats confirment que les deux méthodes peuvent être utilisées pour estimer les températures de cuisson de céramiques.

2.2.3. « Impasti » du site protohistorique de Concordia Sagittaria (Italie)

Matériaux d'utilisation quotidienne à base d'argile cuite, communs déjà dans l'antiquité, les *impasti*¹⁸ sont généralement moins étudiés que les céramiques fines. Cependant, leur importance est fondamentale, car ils peuvent donner des informations sur l'histoire locale, surtout du point de vue économique. Notre travail [Publication n° 15] était centré sur l'étude, principalement par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer, d'un grand nombre de pièces archéologiques (plus de 40 échantillons différents !) de cette classe récoltées sur le site de Concordia Sagittaria et appartenant à une période de temps comprise entre le 10^{ème} et le 8^{ème} siècle avant J. C. L'établissement de Concordia, situé au nord-ouest de la lagune de Venise, a été occupé par des populations locales depuis l'Age du Fer (10^{ème} siècle avant J. C.) jusqu'à la colonisation romaine, quand il a pris le nom actuel probablement par la présence d'une manufacture de production de flèches (*sagitta* en latin.) Les échantillons étudiés font partie de plusieurs typologies d'artefacts, en allant des tuiles et carreaux en terre cuite à la poterie d'usage quotidien, parfois avec des décorations sommaires. En même temps, des échantillons d'argile locale ont aussi été étudiés.

¹⁶ S. Calogero, M. Oddone, A. Naso, and L. Lazzarini, *Sci. Tech. Cul. Heri.* 3 (1994) 23–33.

¹⁷ B. Fabbri, G. Guarini, R. Casadio, R. Maldera, and V. Minguzzi, in : *Technological Investigations on Processing Wasters of Renaissance Ceramics from Faenza (Italy)*, C. C. Sorrell and B. Ben-Nissan Eds., Vol. 34–36, Materials Science Forum (1988) pp. 1123–1127.

¹⁸ Mot couramment utilisé par les archéologues italiens pour définir des matériaux à base d'argiles cuites utilisés pour des toitures de cabanes, briques, tomettes, récipients pour la nourriture, poterie résistante aux feu, etc.



Fig. 4. La première page originale du traité de Piccolpasso "I tre libri dell'arte del vasaio" du 1557.

L'étude a fourni des indications importantes sur les températures et les conditions de cuisson, nous permettant de faire des hypothèses sur les méthodes de fabrication des différents types de matériaux, et de les classer en conséquence. Par exemple, nous avons montré que les matériaux utilisés pour le carrelage étaient produits à une température beaucoup plus basse que les autres, probablement par cuisson à l'air ou même *in situ*, et que souvent l'argile dans ces matériaux n'était pas pure, mais mélangée avec de la terre cuite broyée.

En conclusion, ce travail présente une comparaison systématique d'échantillons originaux et de répliques modernes, qui nous a permis d'identifier quelles étaient les méthodes de production anciennes spécifiques à chaque classe de matériaux. Dans le cas particulier de Concordia

Sagittaria, les différentes techniques de cuisson utilisées pour les matériaux céramiques sont comparables à celles utilisées dans d'autres cultures protohistoriques voisines.

2.3. Le revêtement stannique des faïences.

2.3.1. Les faïences blanches opaques de la Renaissance.

Les faïences sont des artefacts consistant en une structure céramique appelée *biscuit*, revêtue d'une couche vitreuse d'émail qui les rend non poreuses, et donc aptes à contenir des liquides. Pour que les faïences soient blanc opaque, il faut rajouter ou synthétiser dans la couche vitreuse de petites particules de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière visible (entre 100 et 1000 nm)¹⁹, laquelle peut être ainsi diffusée. Des particules de natures diverses et différentes méthodes de préparation ont été historiquement utilisées pour synthétiser des émaux blancs²⁰. Le premier émail blanc utilisé dans l'histoire est sûrement celui à base d'oxyde stannique (cassitérite, SnO₂), introduit dans le monde islamique au 8^{ème} siècle après J. C. et diffusé ensuite à travers l'Europe à partir de la péninsule ibérique.

¹⁹ M. Vendrell, J. Molera, and M. S. Tite, *Archaeometry* 42 (2000) 325.

²⁰ a) R. B. Mason, and M. S. Tite, *Archaeometry* 39 (1997) 41; b) M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood, *Archaeometry* 40 (1998) 241.

La faible solubilité de l'étain dans du verre au plomb est responsable de la précipitation de petites particules d'oxyde d'étain dans la matrice vitreuse, la rendant ainsi opaque. Les anciennes méthodes pour l'utilisation de l'oxyde d'étain en tant qu'opacifiant sont aujourd'hui bien connues, notamment grâce aux informations transmises par plusieurs anciens traités². Parmi ces derniers, le traité de Piccolpasso (Fig. 4) écrit en 1557, contient plusieurs méthodes utilisées par les céramistes italiens pour obtenir des faïences de la fin du Moyen Age jusqu'à la Renaissance²¹. D'après ce livre, la recette de la fabrication d'une faïence comprend plusieurs étapes :

1. Pendant la première étape, étain et plomb métalliques sont fondus ensemble à l'air dans des fours spéciaux, où les métaux s'oxydent en produisant la *fioritura*, c'est-à-dire la « floraison » des oxydes à la surface de l'alliage fondu, en donnant un mélange homogène d'oxydes d'étain et de plomb.
2. A ce mélange sont ajoutés de la silice (sable purifié) et une source d'alcalins (de la lie de vin, obtenue par purification du marc de raisin et contenant principalement du tartrate acide de potassium). Le mélange est ensuite fritté.
3. Le matériau ainsi obtenu est ensuite finement broyé et mis en suspension dans de l'eau. La suspension est appliquée au pinceau sur le biscuit précuit à température modérée et mis en four pour la cuisson finale à des températures d'environ 900°C.

Des préparations d'émail de ce type ont été suivies par les céramistes et les artisans un peu partout en Europe jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, quand l'oxyde d'étain a été graduellement substitué par d'autres oxydes tels que le ZrO₂ ou le TiO₂.

2.3.2. *L'étude des émaux blancs : nouvelles informations sur la chimie de l'étain.*

Plusieurs recherches menées précédemment à nos investigations avaient tenté d'éclaircir le rôle de la chimie des oxydes d'étain dans la formation de l'émail. En particulier, le travail de Molera *et al.* avait montré que l'oxyde d'étain réagit avec PbO et SiO₂ pendant le début de la formation de l'émail, et que, en augmentant la température, il recristallise pour donner de petites particules de cassitérite enrobées dans l'émail. Ces particules ont une taille de quelque centaine de nanomètres²².

Pour approfondir ces résultats et obtenir des nouvelles informations sur la chimie de l'étain dans ce type de matériaux, nous avons décidé d'analyser une série d'échantillons

²¹ C. Piccolpasso, C., *I tre libri dell'arte del vasaio*, Atesa Editrice (1974).

²² J. Molera, T. Pradell, N. Salvado, and M. Vendrell-Saz, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2871.

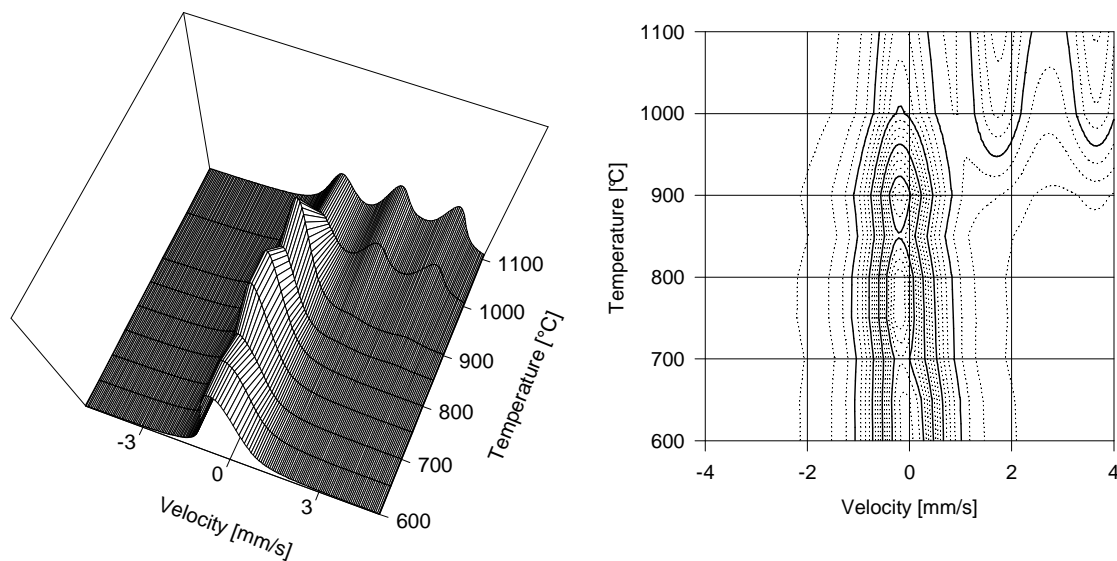


Fig. 5. Variation des spectres Mössbauer de ^{119}Sn à 4.2 K d'un échantillon de fritté avec l'augmentation de température. Vision tridimensionnelle (gauche) et topographique (droite).

d'émail, reproduits en suivant les anciennes recettes de Piccolpasso, par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn et diffraction de rayons X, pendant les différentes étapes de préparation décrites précédemment.

L'analyse des oxydes obtenus pendant la première étape, par oxydation à l'air de l'alliage Pb-Sn liquide à environ 600°C , montre qu'étain et plomb se ségrègent en formant des oxydes séparés : les produits de la *floraison* sont principalement de la cassitérite (SnO_2) et du massicot (PbO), avec des quantités mineures de minium (Pb_2O_3) et de litharge (autre forme allotropique de PbO).

Les frittés obtenus pendant la deuxième étape ont été analysés après chauffage à des températures croissantes de 700°C à 1100°C (Fig. 5). Cette analyse nous a permis de mettre en évidence les réactions en jeu lors du chauffage graduel de la masse vitreuse pendant la deuxième étape. En particulier, l'oxyde d'étain présent au début réagit avec la masse vitreuse pour donner, à basse température, du stannate de plomb (PbSnO_3). En augmentant la température, ce dernier se décompose en favorisant la précipitation de particules de cassitérite de quelques centaines de nanomètres de taille.

De plus, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois qu'une partie importante de l'étain (jusqu'à la moitié !) reste dissoute dans la phase vitreuse, et que sa solubilité semble diminuer avec l'augmentation de la température. L'identification et la quantification de cette espèce ont été possibles car, sur les spectres Mössbauer de ^{119}Sn , nous avons réussi à séparer la composante spectrale de l'étain dissous dans la phase vitreuse de

celle de la cassitérite [pour une discussion en termes physico-chimiques de la séparation de ces deux composantes, *vide infra* Chapitre 3.1.3].

Dans la troisième étape, le fritté est broyé, appliqué sur le biscuit céramique et cuit pour donner l'émail blanc ; une étude des émaux obtenus par application des frittés que nous avons préparés nous montre que le matériau de départ ne change pas pendant la cuisson finale, et que les mêmes espèces présentes dans le fritté sont aussi présentes dans l'émail final.

Cette analyse de la préparation d'émaux nous a permis par la suite d'étudier convenablement des faïences anciennes provenant d'Italie, d'Iran et de Turquie. Cette partie du travail n'a pas encore été publiée.

3. Matériaux d'intérêt catalytique

A partir de mes études de thèse, en participant à des collaborations scientifiques avec différents groupes de recherche, j'ai pu contribuer au développement de plusieurs types de catalyseurs : la majorité de ces matériaux consistait en des catalyseurs à base de métaux supportés, et ma contribution était surtout liée à leur caractérisation structurale, souvent réalisée *in situ*. Dans certains cas, toutefois, j'ai participé aussi au développement de nouvelles méthodes de synthèse²³ et, dans un cas, à l'étude d'activité catalytique des matériaux synthétisés²⁴.

Les catalyseurs hétérogènes à base de métaux supportés consistent majoritairement en des solides massiques à haute surface spécifique sur laquelle sont présentes des espèces métalliques hautement dispersées, formant la phase active. Pour ce qui concerne leur caractérisation, il est évident qu'une fraction importante de la phase active est exposée en surface. Par conséquent, l'étude du matériau avec des techniques de volume (ou *bulk*), qui ne sont pas spécifiques aux espèces de surface et qui donnent des informations sur la globalité du matériau, peut fournir également des informations sur la surface.

En considérant que, dans mes travaux, la plupart des informations locales sur les sites actifs des catalyseurs ont été effectivement obtenues par des techniques de *bulk*, j'ai décidé de présenter ces études à ce point intermédiaire du manuscrit.

A l'intérieur de ce chapitre, les différents sujets sont présentés selon un ordre de complexité croissante, des catalyseurs monométalliques aux catalyseurs bimétalliques, où l'interaction entre les deux métaux (et/ou entre les métaux et le support) rend la structure du catalyseur plus complexe. Pour ce qui concerne les catalyseurs bimétalliques, j'ai présenté d'abord brièvement les travaux réalisés pendant ma thèse, et ensuite, avec plus de détails, mes recherches ultérieures.

²³ Par exemple, la mise au point d'un système de préparation de catalyseurs bimétalliques modèles par vaporisation laser, ou la préparation de catalyseurs bimétalliques par dépôt de clusters bimétalliques préformés.

²⁴ J'ai effectué personnellement l'étude cinétique en hydrogénation du toluène et en hydrogénation de la tétraline en présence du soufre des catalyseurs Pd-Pt/Al₂O₃ préparés par vaporisation laser.

3.1. Catalyseurs monométalliques

3.1.1. Fer sur silice.

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de recherche de Gianmario Martra de l'université de Turin, j'ai récemment contribué au développement de catalyseurs à basse teneur en fer supporté sur silice pour l'hydrogénation partielle du méthane en formaldéhyde [Publication n° 38].

Selon des études précédentes, des catalyseurs à base de fer peuvent être très actifs et sélectifs dans cette réaction, mais seulement si la structure du catalyseur est correctement contrôlée et le fer monoatomiquement dispersé : en effet, des sites isolés de fer trivalent hautement dispersés sur le support semblent catalyser la réaction de formation du formaldéhyde, mais des agrégats d'oxyde de fer (Fe_2O_3) semblent plutôt favoriser la formation de CO_x , en baissant sensiblement la sélectivité²⁵. Dans ce travail, on veut mettre en évidence l'avantage de la méthode de préparation par « adsorption-précipitation » par rapport à la méthode classique d'imprégnation à humidité naissante pour la préparation de catalyseurs Fe/SiO₂ à basse teneur en fer (de 150 ppm à 0.73 %) où le fer est présent majoritairement sous forme monodispersée. La méthode de préparation par adsorption-précipitation (A-P) consiste à mettre en contact la silice avec une solution aqueuse de fer divalent en conditions anoxiques à pH neutre ou faiblement basique. Dans ces conditions, le fer divalent s'adsorbe fortement sur la silice sans former des agrégats. Le solide est par la suite lavé, séché et calciné 600°C, ce qui permet au fer divalent fortement adsorbé de s'oxyder en fer trivalent sans former des agrégats qui sont nuisibles aux propriétés catalytiques.

Ma contribution dans cette étude a consisté à donner des outils pour mettre en évidence la présence de fer sous forme monodispersé par rapport au fer sous forme d'agrégats d'oxyde. Pour cela, nous avons décidé de caractériser par spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe et par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) plusieurs catalyseurs frais à teneurs en fer différentes préparés par A-P, et de les comparer à des échantillons similaires mais préparés par imprégnation à humidité naissante.

Les spectres Mössbauer mesurés à température ambiante et à la température de l'hélium liquide de deux catalyseurs représentatifs préparés par les deux méthodes sont présentés sur la Fig. 6. A température ambiante, les spectres des deux matériaux se ressemblent, en montrant simplement des doublets de fer trivalent. A 4.2 K, cependant, deux composantes distinctes

²⁵ a) T. Kobayashi, Catal. Today 71 (2001) 69 ; b) A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martinez-Arias, M. Lopez-Granados, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. A 202 (2002) 163.

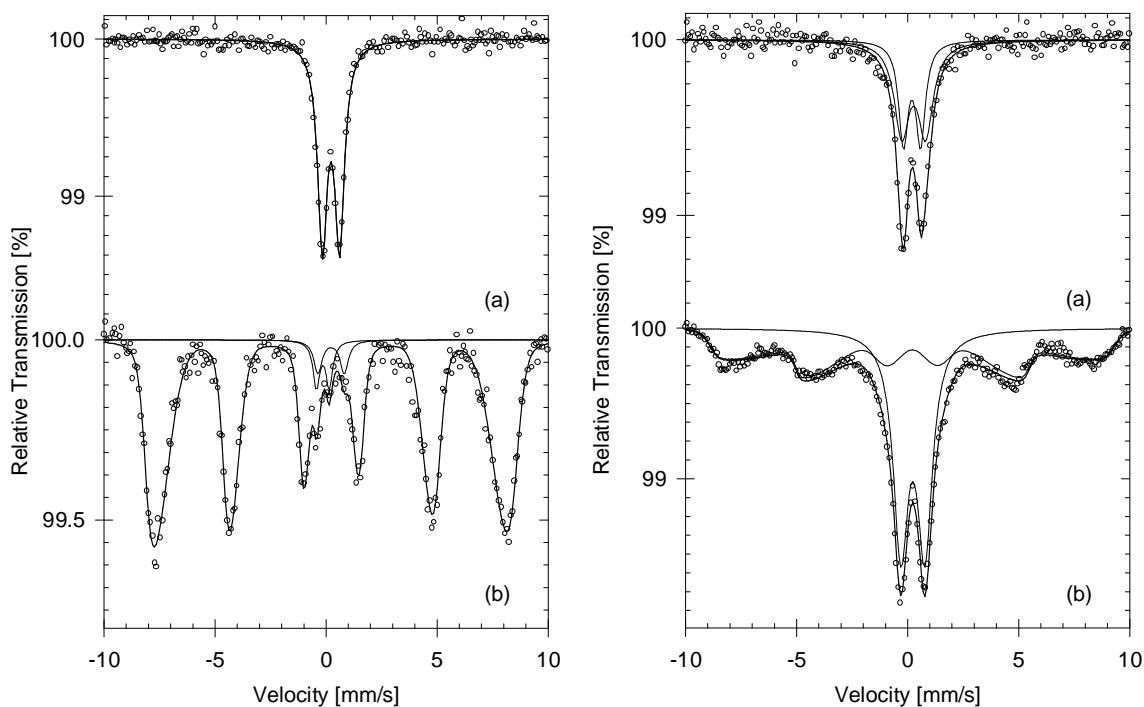


Fig. 6. Spectres Mössbauer de ^{57}Fe à température ambiante (a) et à la température de l'hélium liquide (b) de catalyseurs Fe/SiO_2 préparés par imprégnation (gauche) et adsorption-précipitation (droite).

attribuables au fer sous forme de particules d'oxyde et sous forme d'espèces hautement dispersées peuvent être distinguées dans le spectre de l'échantillon préparé par A-P. La différence entre les spectres mesurés aux deux températures est due à la petite taille des agrégats d'oxyde de fer (inférieure à 8 nm), qui à haute température deviennent superparamagnétiques et donc indiscernables des espèces ferriques hautement dispersées²⁶.

Ces résultats, corroborés par ceux de spectroscopie UV-vis et RPE, nous ont permis de confirmer que la méthode par A-P est meilleure que celle par imprégnation pour la préparation de ce type de matériaux.

3.1.2. Fer sur oxyde de tungstène et zirconium.

Récemment, j'ai participé à un projet d'un autre groupe de mon laboratoire sur la caractérisation de catalyseurs de platine supporté sur un oxyde mixte de tungstène et zirconium pour l'isomérisation des alcanes [Publication n° 35].

L'activité et la sélectivité du platine supporté sur l'oxyde mixte de tungstène et zirconium (W-Z-O) en isomérisation du *n*-pentane peuvent être augmentées considérablement si cet oxyde est modifié préalablement par l'ajout de petites quantités de fer. La préparation

²⁶ E. Murad, and J. H. Johnston, in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long Ed. (1987) pp. 507-582.

des matériaux modifiés se fait en deux étapes : le fer est introduit au tout début de la préparation de l'oxyde mixte par co-imprégnation du ZrO_2 avec du méta tungstate d'ammonium ($(NH_4)_2W_{12}O_{40}, nH_2O$) et du nitrate ou du sulfate de fer ($Fe^{III}(NO_3)_3$ ou $Fe^{II}SO_4$, respectivement). Les échantillons sont par la suite séchés et calcinés à l'air à $700^\circ C$. Le platine est introduit dans une deuxième étape par imprégnation à humidité naissante du solide obtenu préalablement avec une solution de $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. L'échantillon est ensuite calciné à nouveau à $600^\circ C$ pour décomposer le précurseur platinique et réduit *in situ* avant utilisation.

L'état du fer dans ces matériaux n'avait pas été jusque là étudié en détail, même si cette connaissance est fondamentale pour expliquer leurs propriétés catalytiques. Nous avons donc entrepris la caractérisation de l'état du fer dans ces catalyseurs avec un ensemble de techniques comprenant la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), la RPE et la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe . Les différentes techniques ont été toutes utilisées *in situ* pour nous permettre de mieux éclaircir les propriétés redox des matériaux étudiés. La spécificité envers le fer de cette étude est la raison pour laquelle elle est regroupée avec celles des systèmes monométalliques.

L'analyse par les différentes techniques des échantillons préparés par les deux précurseurs de fer fait apparaître peu de différences. L'analyse des seuils d'adsorption des rayons X, en accord avec la spectroscopie Mössbauer, montre que le fer dans ces matériaux est trivalent. De plus, d'après l'analyse du signal EXAFS, le fer est présent en majorité sous forme d'atomes isolés de fer en solution dans la matrice de zircone, en substitution des cations de Zr^{VI} dans le réseau cristallin (Fig. 7). La spectroscopie RPE confirme qu'une partie minoritaire du fer forme des agrégats d'oxyde.

La comparaison des spectres Mössbauer mesurés à température ambiante et à $4.2 K$ permet de vérifier que ces agrégats sont de petite taille [vide supra, Chapitre 3.1.1] et qu'ils correspondent à environ 10 % du fer total. De plus, en confrontant les valeurs des paramètres hyperfins du doublet du Fe^{III} isolé dans la matrice d'oxyde avec des résultats précédents²⁷ et avec des études de la surface de nanoparticules d'oxyde de fer²⁸, nous pouvons affirmer que

²⁷ a) K. Chen, Y. Fan, Z. Hu, and Q. Yan, Catal. Lett. 36 (1996) 139-144 ; b) J. M. M. Millet, M. Signoretto, and P. Bonville, Catal. Lett. 64 (2000) 135-140 ; c) Y. Okamoto, T. Kubota, Y. Ohto, and S. Nasu, J. Catal. 192 (2000) 412-422 ; d) F. R. van den Berg, M. W. J. Craje, P. J. Kooyman, A. M. van der Kraan, and J. W. Geus, Appl. Catal. A Chemical 235 (2002) 217-224.

²⁸ A. M. van der Kraan, Phys. Stat. Sol. A 18 (1973) 215-226.

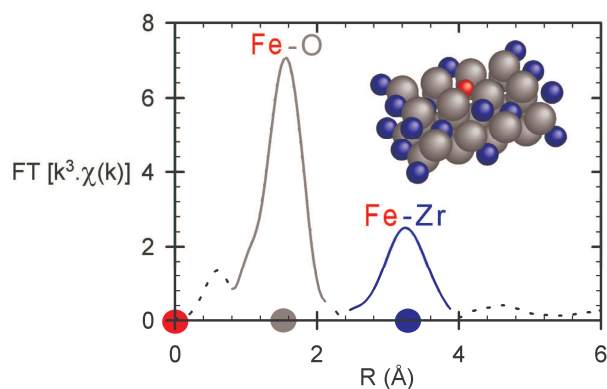


Fig. 7. Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Fe de l'oxyde W-Z-O modifié. De l'analyse du signal EXAFS est tiré le modèle, montré en haut à droite, du site du fer à la surface de la structure zircone de l'oxyde.

les ions ferriques sont majoritairement présents en surface des grains de ZrO_2 (Fig. 7).

La réduction de ces matériaux sous hydrogène à $200^\circ C$ a été suivie in situ par RPE et spectroscopie Mössbauer. Les spectres RPE montrent la disparition de la composante attribuée au fer isolé. Ces résultats sont corroborés par les spectres Mössbauer, qui montrent la transformation de la majorité du Fe^{III} en Fe^{II} . Cette réduction est réversible par simple exposition de l'échantillon à l'air à température ambiante, ce qui confirme la localisation en proximité de la surface de la majorité du Fe^{III} . Ce comportement redox des ions ferriques vraisemblablement influence les propriétés catalytiques de ces matériaux, en accord avec des investigations précédentes suggérant qu'une action synergique associant la couple redox Fe^{II}/Fe^{III} et le platine soit responsable de l'amélioration des propriétés catalytiques des catalyseurs modifiés²⁹.

3.1.3. Etain dans des silices mésoporeuses de type MSU.

En collaboration avec l'équipe de recherche du Prof. Lenarda de l'université de Venise, en 2002 j'ai entrepris l'étude d'un nouveau type de silice mésoporeuse de type MSU contenant de l'étain. Plusieurs hétéroéléments tels que le fer, le titane, le vanadium ou l'aluminium ont été introduits jusqu'à présent dans des silices mésoporeuses³⁰. L'introduction d'étain est particulièrement intéressante en raison des propriétés d'acide de Lewis de ce métal. Par exemple, dans un système similaire, Corma *et al.* ont obtenu une sélectivité de 99 % dans l'oxydation de Bayer-Villiger en utilisant des zéolithes β contenant de l'étain³¹.

²⁹ S. Kuba, P. Lukinskas, R. K. Grasselli, B. C. Gates, H. Knözinger, J. Catal. 216 (2003) 353-361.

³⁰ A. Tuel, Microporous Mesoporous Mater. 27 (1999) 151-169.

³¹ A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz and S. Valencia, Nature 412 (2001) 423-425.

A la différence d'autres silices mésoporeuses ordonnées, tels que les MCM-41 ou les SBA-15, les MSU sont des mésophases désordonnées « à trou de ver ». Une disposition des pores de ce type semble avoir un effet bénéfique sur la cinétique des réactions en phase condensée, en facilitant la diffusion et l'accès aux sites actifs de grosses molécules³².

Nous avons tenté d'introduire de l'étain dans ce matériau en suivant deux stratégies de synthèse différentes :

1. *Cogélification* : L'étain est introduit en pourcentages différents pendant la synthèse de la silice mésoporeuse sous forme d'isopropoxyde de Sn^{IV}. Le surfactant est ensuite éliminé par calcination à 620°C sous air.
2. *Greffage* : La silice mésoporeuse est synthétisée d'abord, et calcinée à 620°C sous air. L'étain est greffé ensuite sous forme de chlorure de Sn^{II} ou de Sn^{IV}, et le matériau est à nouveau calciné à 550°C sous air.

Les différents échantillons ont été caractérisés par physisorption d'hydrogène et diffraction de rayons X pour obtenir des informations sur la morphologie de l'architecture mésoporeuse, par spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn pour localiser l'étain à l'intérieur de la structure, et par désorption d'ammoniac et spectroscopie FT-IR après adsorption de pyridine pour en évaluer les propriétés acides. A ce jour, une seule publication concernant les matériaux obtenus par la première méthode est parue [Publication n° 34].

Ici, on se concentrera sur le travail de localisation de l'étain dans la mésophase, partie sur laquelle notre contribution s'est révélée spécialement novatrice. Pour la première fois³³, en effet, la spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn nous a permis de vérifier que :

1. Dans les échantillons préparés par cogélification, l'étain est présent majoritairement à l'intérieur des murs de la MSU, où il se substitue au silicium se retrouvant en coordination

³² T. R. Pauly, Y. Liu, T. Pinnavaia, S. J. L. Billinge and T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835-8842.

³³ En effet, cette technique avait déjà été utilisée pour étudier des silices mésoporeuses à l'étain : Lazar et collaborateurs [K. Lazar *et al.* *Zeolites* 19 (1997) 123 ; K. Chaudhary *et al.* *J. Catal.* 183 (1999) 281] avaient attribué une composante spectrale avec un déplacement isomérique $\delta = -0.20$ mm/s à de l'étain tétravalent en coordination tétraédrique, en substitution d'un ion silicium dans la mésostructure. Cette diminution de δ , correspondant à une diminution de la densité électronique s dans le noyau d'étain, avait été attribuée à une augmentation de la symétrie p aux dépens de la symétrie s en passant d'une coordination octaédrique à une tétraédrique (on rappelle que l'étain tétravalent a une coordination octaédrique dans la cassitérite (SnO₂) et les stannates (ASnO₃ avec A = Ca, Ba, Pb, etc.) ; les spectres Mössbauer de ces espèces ont un déplacement isomérique $0.00 < \delta < 0.04$ mm/s.) Cette explication, cependant, avait plusieurs points obscurs : en particulier, cette attribution spectrale était en contradiction avec les résultats de RMN de ¹¹⁹Sn montrés dans le même travail.

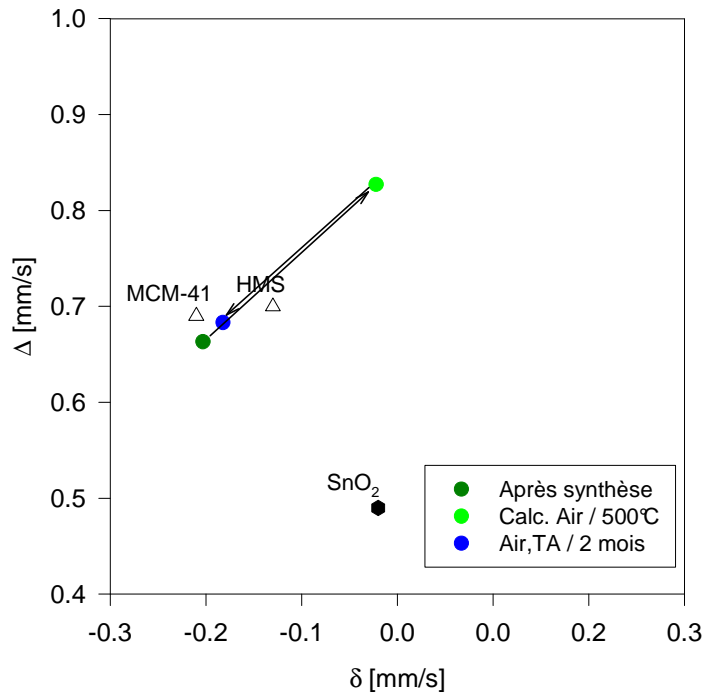


Fig. 8. Variation des paramètres hyperfins Mössbauer d'un échantillon Sn-MSU préparé par greffage dans différentes conditions d'hydratation. Les paramètres trouvés pour d'autres silices mésoporeuses sont montrés pour comparaison.

tétraédrique. Cependant, une partie non négligeable est présente à la surface des pores.

2. Dans les échantillons préparés par greffage, l'étain est majoritairement présent à la surface des pores.

Cette espèce de surface a pu être identifiée grâce aux études *in situ* des échantillons pendant des cycles de déshydratation et réhydratation. Dans l'échantillon avant déshydratation, l'étain a une coordination octaédrique. Après déshydratation, la coordination de l'étain en surface diminue, à cause du réarrangement de la surface dû à l'élimination de l'eau des pores.

Ce changement de coordination se traduit par une variation des paramètres hyperfins des spectres Mössbauer, comme montré sur la Fig. 8. Pour expliquer cette variation, il faut tenir compte qu'une diminution du nombre de ligands est liée à un raccourcissement de la liaison métal-ligand, ce qui produit une augmentation de la donation du ligand vers l'étain. En même temps, le caractère *p* et *d* des orbitales hybrides de l'étain diminue avec le nombre de coordination, diminuant l'effet d'écran de la densité électronique *s* dans le noyau. Globalement, la diminution du nombre de ligands devrait correspondre à une augmentation de la densité électronique sur l'étain, et donc du déplacement isomérique (δ). Des études sur les halogénures d'étain, en effet, montrent une augmentation de δ d'environ 0.2 mm/s en passant

de SnX_6 à SnX_4 ³⁴. Ceci veut dire qu'une diminution du nombre de ligands (de 6 à 4, par exemple) induit une augmentation de δ . Cependant, il faut tenir en compte que l'étain hexacoordonné incorporé dans des verres montre une augmentation du caractère ionique de la liaison $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-O}$, et donc une diminution de δ d'environ 0.2 mm/s par rapport à l'étain dans la cassitérite [*vide supra*, Chapitre 2.1.3].

Enfin, l'analyse de la déshydratation sous atmosphère inerte (sous He) ou oxydante (sous air) nous a permis d'étudier les propriétés redox de ces matériaux. En particulier, le Sn^{IV} de surface se réduit partiellement en Sn^{II} lors de la déshydratation sous He à 500°C, et cette réduction est complètement réversible par remise à l'air des échantillons. Cette réductibilité pourrait être reliée à la formation d'une espèce d'étain divalent à basse coordination très stable, similaire à celle normalement trouvée dans les verres où l'étain divalent est lié à trois oxygènes³⁵.

En confirmation de ces hypothèses, nous avons établi que la quantité de ces espèces d'étain de surface est directement proportionnelle à l'acidité de Lewis de ces matériaux, évaluée par désorption d'ammoniac et FT-IR après adsorption de pyridine.

3.2. Catalyseurs bimétalliques I : Travaux de thèse

L'objectif de ma thèse était d'étudier les interactions mises en jeu dans trois types de catalyseurs bimétalliques supportés (interactions métal-métal et métal-support) en tirant partie, en particulier, d'une approche Mössbauer utilisant des isotopes peu communs, comme le ^{197}Au , le ^{99}Ru et le ^{193}Ir . En particulier, pour chacun des trois systèmes étudiés, deux isotopes Mössbauer différents ont été utilisés simultanément. Le travail expérimental a été effectué en grande partie au Département de Physique de la Technische Universität München (Allemagne) sous l'encadrement du Prof. Friedrich. E. Wagner. Les trois chapitres de la thèse, rédigée en anglais, sont succinctement résumés ici.

³⁴ P. A. Flinn, in *Mössbauer Isomer Shifts*, G. K. Shenoy and F. E. Wagner Eds., North-Holland, Pays-Bas (1978) p. 593.

³⁵ J. F. Bent, A. C. Hannon, D. Holland, and M. M. A. Karim, *J. Non-Cryst. Solids* 232-234 (1998) 300 ; J. A. Johnson, C. E. Johnson, D. Holland, A. Sears, J. F. Bent, P. G. Appleyard, M. F. Thomas and A. C. Hannon, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 213.

3.2.1. *Catalyseurs Au/Fe-oxydes pour l'oxydation du CO.*

En collaboration avec l'équipe du Prof. S. Galvagno de l'université de Messina (Italie), nous avons préparé des catalyseurs à base d'or et d'oxyde de fer connus pour catalyser l'oxydation de CO à basse température. L'étude par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe et de ^{197}Au a montré que les propriétés chimiques et physiques des solides sont fortement influencées par les conditions de préparation (imprégnation, coprécipitation, coprécipitation inverse à partir de solutions de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et HAuCl_4). En particulier, les catalyseurs préparés par coprécipitation sont majoritairement constitués de ferrihydrite dont la quantité augmente avec la teneur en or.

Ces résultats montrent que la transformation de la ferrihydrite (produit de précipitation initial) en hématite et goethite (produits thermodynamiquement plus stables) est inhibée par l'incorporation de Au(III). La présence de ferrihydrite augmente la surface spécifique des catalyseurs expliquant ainsi leur meilleure activité catalytique (tests menés en parallèle). Ce travail a été publié [Publication n° 6], et à la suite d'une conférence invitée, résumé avec des travaux plus récents dans une revue [Revue n° 3].

3.2.2. *Catalyseurs Ru-Sn supportés sur charbon actif.*

En collaboration avec l'équipe du Prof. S. Galvagno de l'université de Messine (Italie), nous avons étudié des catalyseurs mono- et bimétalliques à base de ruthénium et d'étain, actifs en hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde en alcool insaturé. Les catalyseurs ont été préparés par co-imprégnation de charbon actif avec des solutions aqueuses de sels inorganiques des deux métaux et réduction sous hydrogène à 400°C.

L'étude par spectroscopie Mössbauer *in situ* du ^{99}Ru et du ^{119}Sn a montré une ségrégation de l'étain sur la surface des particules de ruthénium métallique, et la présence d'oxydes d'étain et d'oxydes mixtes ruthénium-étain. La présence d'étain semble augmenter fortement la force d'interaction entre les particules de ruthénium et le support. Un des résultats plus importants pour expliquer l'activité catalytique est que de très faibles pressions d'air ou de vapeur d'eau suffisent à provoquer l'oxydation en Sn^{IV} de l'étain de surface. Ce résultat suggère que l'étain passe de l'état réduit à l'état actif pendant la période d'induction observée en début de réaction. Les principaux résultats de cette étude ont été publiés [Publication n° 13]. Cette étude a été poursuivie ultérieurement dans le cadre d'une nouvelle collaboration [*vide infra*, Chapitre 3.3.1, pour un résumé plus détaillé sur le fonctionnement de ce type de catalyseurs].

3.2.3. *Catalyseurs Fe-Ir supportés sur MgO.*

En collaboration avec l'équipe du Dr. R. Psaro du CNR de Milan (Italie), nous avons préparé des catalyseurs à base d'iridium et/ou de fer par imprégnation du MgO à partir de sels inorganiques de Fe et d'Ir ou d'agrégats carbonyliques monométalliques et bimétalliques.

Dans ce cas, l'étude par spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe et ^{193}Ir a été complétée par d'autres techniques d'analyse, telles que la réduction en température programmée (TPR), la spectroscopie IR, la chimisorption, la spectroscopie d'absorption X et la microscopie électronique. Les différents comportements catalytiques dans la transformation du gaz de synthèse en méthanol ont permis de modéliser la structure du site actif dans ces catalyseurs. Des particules bimétalliques, enrichies en fer à la surface et en iridium à l'intérieur sont présentes dans les catalyseurs les plus actifs. En proximité des particules bimétalliques, une partie du fer diffuse dans le support sous forme de Fe^{2+} se substituant aux cations Mg^{2+} dans le réseau cubique de MgO. Plusieurs parties de cette étude ont déjà été publiées [Publications n° 9, 18, 21 et 33]. Ce travail a été aussi inclus dans une revue invitée [Revue n° 1].

3.3. *Catalyseurs bimétalliques II : Travaux ultérieurs*

Ces travaux ont été tous développés après ma thèse, au cours de séjours postdoctoraux dans différents laboratoires en Italie, France et Allemagne. Etant donné la diversité des sujets traités, ces derniers sont simplement résumés par ordre chronologique.

3.3.1. *Catalyseurs Pt-Sn et Rh-Sn.*

J'ai profité de la période précédant la soutenance de mon doctorat pour consolider ma collaboration avec l'équipe du Dr. R. Psaro du CNR de Milan (Italie). Dans ce cadre, nous avons développé des catalyseurs à base de rhodium ou de platine promus par l'étain, pour l'hydrogénation sélective d'aldéhydes α,β -insaturés. Cette étude suit celle de catalyseurs Ru-Sn pour le même type de réaction [*Vide supra*, Chapitre 3.2.2], mené pendant ma thèse.

Les propriétés de catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII et de métaux électropositifs, tels que l'étain ou le rhénium, dans des réactions d'hydrogénation d'aldéhydes α,β -insaturés en alcools insaturés, ont été souvent expliquées dans la littérature par un modèle où les propriétés des deux métaux se combinent³⁶ :

36 P. Claus, Topics in Catal., 5 (1998) 51.

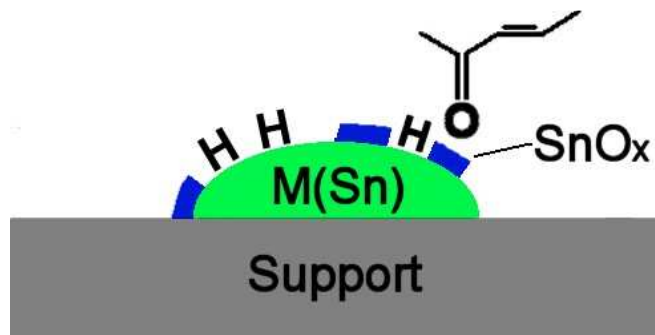


Fig. 9. Schématisation de la structure d'un catalyseur à base de métaux nobles du groupe VIII et d'étain.

1. Le métal noble utilisé (qu'il soit Pt, Rh ou Ru) a toujours un fort pouvoir hydrogénant. S'il était utilisé pur, le catalyseur ne serait pas sélectif et le métal hydrogénerait à la fois la fonction aldéhydique et la double liaison ;
2. Si la préparation du catalyseur est convenablement maîtrisée, les deux métaux se retrouvent en « forte interaction ». Ce terme assez vague veut dire que le métal le plus électropositif est contigu au métal noble : il peut soit former un alliage³⁷, soit former des petites particules d'oxyde qui décorent la surface de la particule métallique (Fig. 9). Dans les deux cas, qui évidemment peuvent coexister, l'étain bloque les sites de surface du métal noble et cause une baisse de sa capacité hydrogénante ;
3. Dans le cas de formation d'un alliage, l'étain peut modifier les propriétés électroniques des particules métalliques, et donc faire varier les propriétés catalytiques des atomes de platine par rapport au platine seul.
4. En même temps, l'étain sous forme oxydé décorant la surface des particules métalliques peut fonctionner comme acide de Lewis et donc adsorber l'aldéhyde préférentiellement par le groupe carbonyle. Ce groupe peut donc être sélectivement hydrogéné par la suite.

En optimisant la quantité d'étain dans le catalyseur, et subséquemment à la surface des particules métalliques, la sélectivité envers l'alcool peut être améliorée remarquablement tout en gardant des conversions acceptables.

Sur cette base, différents catalyseurs ont été préparés par coimprégnation de SiO₂ ou MgO soit à partir de précurseurs inorganiques, soit à partir de composés organométalliques. Les résultats de spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn *in situ* ont permis de montrer que la structure des matériaux, et en conséquence leurs propriétés catalytiques, dépendent fortement de la méthode de préparation, du support et de la teneur en métal. En particulier, des catalyseurs Pt-Sn/MgO très actifs et sélectifs, contenant une quantité significative de différents alliages et des petites quantités d'oxyde d'étain divalent et tétravalent, ont été

³⁷ Il faut rappeler que, du point de vue thermodynamique, dans des particules d'alliage d'étain et Pt, Rh ou Pt, l'étain tend toujours à se concentrer à la surface.

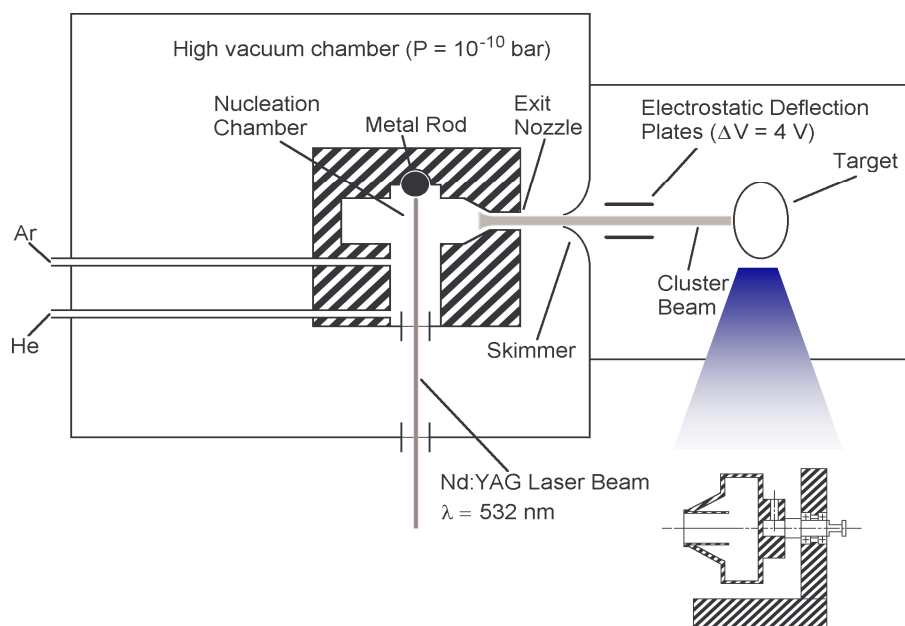


Fig. 10. Schéma du montage de vaporisation laser avec, en bas à droite, la « bétonnière », système développé pour déposer les agrégats sur des poudres de grande surface.

obtenus par chimie organométallique de surface. Cette méthode se base sur la réaction sélective de certains composés organométalliques d'étain, tels que le $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ avec la surface des nanoparticules de Pt métallique préformées sur le support³⁸. De cette manière, on peut éviter la ségrégation des deux métaux, qui peut souvent survenir par des méthodes de préparation plus courantes, comme l'imprégnation à humidité naissante.

Seule une partie de cette étude a été publiée jusqu'à maintenant [Publication n° 17], alors que plusieurs autres parties ont été présentées à des congrès.

3.3.2. Catalyseurs Pd-Pt supportés préparés par vaporisation laser.

Cette recherche post-doctorale a été menée entre 1999 et 2000 à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC -Villeurbanne) dans le groupe du Dr. Albert Rénouprez. Mon objectif principal était de développer une méthode de préparation de catalyseurs bimétalliques supportés permettant un excellent contrôle de la stœchiométrie et de la distribution en tailles des particules.

La technique proposée pour le dépôt du métal était la vaporisation laser de barreaux d'alliages : cette méthode, issue de la science des surfaces, était très prometteuse, car elle avait permis d'obtenir en phase gazeuse des agrégats bimétalliques très homogènes en taille

³⁸ J.-P. Candy, B. Didillon, E. L. Smith, T. B. Shay, and J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 179-204.

(quelques nanomètres) ayant exactement la même composition que le barreau vaporisé³⁹. Jusqu'à mon arrivée, cependant, elle avait été seulement utilisée pour étudier ces particules en phase gazeuse ou déposées sur des surfaces planes. Nous avons donc mis au point un dispositif original de brassage qui nous a permis de déposer des agrégats d'alliages de Pd et Pt de différentes compositions sur des oxydes de grande surface (Fig. 10). Les meilleurs résultats quant à la dispersion et l'homogénéité des échantillons, ont été obtenus en utilisant de l'alumine comme support⁴⁰.

La quantité de métal ou d'alliage déposée par cette méthode était encore faible par rapport à des échantillons préparés par des voies classiques (quelques dixièmes de pourcent de métal total), mais suffisante pour donner des conversions acceptables dans des tests catalytiques standards. En conséquence, l'activité catalytique des matériaux préparés a été étudiée dans deux réactions différentes d'hydrogénation des aromatiques : l'hydrogénation du toluène [Publication n° 24] et l'hydrogénation de la tétraline en présence de H₂S [Publications n° 19, 26 et 27].

3.3.2.1. Catalyseurs Pd-Pt/Al₂O₃ dans l'hydrogénation du toluène

L'hydrogénation du toluène, tout comme celle du benzène, est une réaction test avec une cinétique simple (dépendent seulement de la pression partielle d'hydrogène) qui est souvent utilisée pour tester des catalyseurs d'hydrogénation. Premièrement, dans cette réaction nous avons pu vérifier que les catalyseurs monométalliques Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ obtenus par voie laser ont les mêmes propriétés catalytiques que celles des catalyseurs obtenus par voie chimique.

Dans les catalyseurs bimétalliques, nous avons pu vérifier qu'aucune synergie n'existe entre les deux métaux : l'activité peut être simplement expliquée en sommant les activités des deux métaux une fois évaluée la composition de surface des particules, modélisée en utilisant des méthodes théoriques développées précédemment⁴¹. Pour des catalyseurs de composition molaire Pd₆₅Pt₃₅, où la surface est complètement recouverte d'atomes de palladium, le Pt sous-jacent ne semble avoir aucune d'influence électronique sur l'activité du métal en surface, et le catalyseur se comporte simplement comme un catalyseur de Pd pur. Enfin, la variation

³⁹ J. L. Rousset, A. J. Renouprez, A. M. Cadrot, Phys. Rev. B 58 (1998) 2150.

⁴⁰ Vérifié par microscopie électronique.

⁴¹ J. L. Rousset, J. C. Bertolini, and P. Miegge, Phys. Rev. B 53 (1996) 4947.

non linéaire du nombre de rotations en fonction de la composition en Pd de surface peut être interprétée en considérant un site actif composé d'une paire d'atomes de la même espèce.

3.3.2.2. Catalyseurs Pd-Pt/Al₂O₃ dans l'hydrogénation de la tétraline en présence de H₂S.

L'hydrogénation de la tétraline en décaline en présence de H₂S est une réaction test normalement utilisée pour étudier les capacités hydrogénantes d'un catalyseur en présence de soufre, un des poisons classiques des catalyseurs d'hydrogénation à base de métaux nobles. Avant notre travail, plusieurs études de la littérature avaient montré que des catalyseurs à base d'alliages de Pd et Pt sont plus tolérants au soufre que des catalyseurs contenant un seul des deux métaux. Cependant, les raisons pour expliquer cette thiorésistance étaient encore peu claires, les justifications le plus souvent avancées étant des effets électroniques entre les deux métaux, des effets des supports acides sur les métaux en général, ou la résistance à l'agglomération induite par le Pd sur le Pt.

La difficulté dans la compréhension des propriétés catalytiques de ces matériaux était principalement liée à la nécessité de contrôler parfaitement taille, composition et structure des particules bimétalliques de compositions différentes, ce qui n'est pas toujours aisé pour des catalyseurs préparés par voie chimique⁴². La forte homogénéité en taille et composition de nos catalyseurs, par contre, nous a permis de montrer que l'alliage entre Pd et Pt n'influence pas la thiorésistance, et que l'activité totale peu être décrite simplement comme la somme des activités des deux métaux, corrigées par les effets de ségrégation superficielle. Seuls des effets d'acidité du support, que malheureusement nous n'avons pu tester qu'en partie à la fin du stage post-doctoral, semblent expliquer les propriétés de résistance au soufre de ces matériaux.

3.3.3. *Catalyseurs V-Sb-O pour l'ammoxydation du propane.*

Cette étude, poursuivie pendant une brève période post-doctorale au Département de Physique de la Technische Universität München (Allemagne) en collaboration avec le Dr. Zanthoff de l'université de Bochum (Allemagne), concernait l'étude des propriétés redox, principalement par diffraction des rayons X (XRD) et par spectroscopie Mössbauer de ¹²¹Sb *in situ*, de catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et antimoine pour l'ammoxydation du propane.

⁴² B. H. Cooper, and B. B. L. Donnis, Appl. Catal. A 137 (1996) 203.



Fig. 11. Vision schématique de la structure des catalyseurs V-Sb-O préparés par la méthode « slurry ».

Les oxydes mixtes de vanadium et antimoine (V-Sb-O) sont bien connus pour être très actifs et sélectifs dans plusieurs réactions d'ammoxydation, et leurs propriétés peuvent être améliorées à l'aide de promoteurs tels que le tungstène, l'étain et le molybdène. Plusieurs études de ce type de catalyseurs ont été menées ; cependant, des interprétations discordantes sur la structure et la composition de ces catalyseurs, tirées des résultats de différentes méthodes de caractérisation, ont été avancées. Ce désaccord est probablement dû à des variations importantes de la structure des V-Sb-O selon la méthode de préparation utilisée⁴³. De plus, les propriétés catalytiques de ces matériaux changent pendant la réaction, ne se stabilisant qu'après une période initiale d'induction.

Nous avons donc entrepris cette étude pour évaluer l'effet de la méthode de préparation sur la structure des matériaux [Publication n° 23] et pour étudier comment la période initiale de la réaction catalytique influence leur composition en surface [Publication n° 28].

3.3.3.1. Effet de la méthode de préparation sur la structure de catalyseurs V-Sb-O

Nous avons préparé des catalyseurs V-Sb-O par deux voies de synthèse différentes :

1. *Synthèse à l'état solide* : Les catalyseurs sont préparés par réaction à l'état solide entre Sb_2O_3 et V_2O_5 à $600^\circ C$ sous air.
2. *Synthèse « slurry »* : Les catalyseurs sont préparés par réaction entre Sb_2O_3 et NH_4VO_3 en solution aqueuse sous reflux et ensuite séchés et calcinés à $600^\circ C$.

Les catalyseurs préparés suivant les deux méthodes ont été ensuite caractérisés par un ensemble de techniques de volume et de surface (incluant, outre celles mentionnées précédemment, la microscopie électronique, la RPE, la spectroscopie de photoélectrons, la spectroscopie à diffusion d'ions, le titrage potentiométrique, la spectroscopie infrarouge et la

⁴³ G. Centi, P. Mazzoli, and S. Peratoner, Appl. Catal. A 165 (1997) 273-290.

physisorption d'hydrogène) qui nous ont confirmé que la voie de préparation et le rapport Sb/V influencent la structure finale des matériaux obtenus.

Les échantillons préparés par réaction à l'état solide sont plus homogènes que ceux préparés par la méthode slurry. Les premiers consistent quasi entièrement en VSbO₄⁴⁴ si le rapport molaire initial Sb/V = 1, ou en VSbO₄ et Sb₂O₄ si le Sb est en excès. Les deuxièmes consistent en VSbO₄ et Sb₂O₄ et V₂O₅ pour un rapport molaire Sb/V = 1 ; si le rapport Sb/V augmente, la fraction relative de V₂O₅ diminue. Dans tous les échantillons, enfin, nous avons mis en évidence la présence d'une phase amorphe d'oxyde de V^V en surface des particules de Sb₂O₄ et de VSbO₄ (Fig. 11).

Pendant la réaction catalytique, la structure de surface des catalyseurs change : on observe une baisse de la concentration en vanadium en surface, et une réduction du V^V à V^{IV}. Pour expliquer ces variations, nous avons proposé deux mécanismes possibles :

- a. Réaction à l'état solide entre V^V-oxyde et Sb₂O₄ pour former plus de VSbO₄ ; une partie de l'antimoine change d'état d'oxydation de 3 à 5.
- b. Les espèces V^V-oxyde s'agglomèrent pour former des particules cristallines de V₂O₅ ; dans ce cas, l'état chimique de l'antimoine reste inchangé.

La compréhension de ces changements structuraux est importante pour arriver à connaître la structure du site actif dans ces matériaux.

3.3.3.2. Etat chimique et propriétés redox du Sb dans de catalyseurs V-Sb-O

Pour vérifier quel mécanisme, entre les deux proposés à la fin du paragraphe précédent, nous permet d'expliquer le changement de structure des catalyseurs pendant l'ammoxydation du propane, nous avons décidé d'étudier ces catalyseurs en conditions de réaction par spectroscopie Mössbauer de ¹²¹Sb *in situ*. En effet, les deux mécanismes proposés prévoient un comportement redox différent de l'antimoine, qui peut être aisément mis en évidence par cette méthode spectroscopique.

En effet, nous n'avons pu identifier aucun changement significatif de l'état d'oxydation de l'antimoine dans des catalyseurs mis préalablement en contact avec le mélange réactionnel. Ceci nous permet d'affirmer qu'une agglomération des espèces amorphes de vanadium pour

⁴⁴ VSbO₄ est un solide qui cristallise avec une structure rutilé et contiens du Sb^V, du vanadium dans des états d'oxydations variables entre 3 et 5, et des sites cationiques non occupés pour équilibrer la charge négative des oxygènes [T. Birchall, and A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 868].

former des particules cristallines de V_2O_5 reste l'interprétation la plus probable pour expliquer le changement de structure de surface de ces catalyseurs. Cette affirmation est confortée par une étude ultérieure dans des conditions redox différentes, *e.g.*, sous hydrogène, où la phase la moins réactive dans ces matériaux est indubitablement Sb_2O_4 .

3.3.4. *Stabilisation d'espèces platiniques à l'intérieur de zéolites Cs β .*

En 2001, je menais un projet de recherche post-doctoral dans mon laboratoire actuel, sous la direction du Dr. Pascale Massiani. Ce projet s'intégrait dans un contrat de collaboration trilatérale France - Italie - Portugal (projet CERC3) et concernait la stabilisation d'espèces platiniques à l'intérieur de zéolites Cs β . L'interaction entre platine et césium dans ces matériaux justifie leur classification parmi les systèmes catalytiques bimétalliques.

Le but du projet était la compréhension de la modification de la structure et des propriétés catalytiques du Pt en fonction du caractère acido-basique des supports zéolithiques. La réaction étudiée était la déshydrocyclisation des alcanes, effectuée industriellement sur des catalyseurs au Pt supporté sur zéolithe basique KL⁴⁵. Plus récemment, des supports différents comme la zéolithe β se sont révélés prometteurs s'ils sont préalablement modifiés⁴⁶. En particulier, il apparaît qu'une augmentation de la basicité de la zéolithe β permet d'obtenir des catalyseurs particulièrement sélectifs pour la réaction étudiée.

Dans ce cadre, nous avons préparé et caractérisé des échantillons de zéolithe β contenant du platine et des quantités croissantes de césium. L'augmentation de la teneur en Cs, présent d'abord sous forme de contre-ions échangés avec les protons de la zéolithe, et ensuite en excès par rapport à la capacité d'échange de la zéolithe et donc sous forme d'espèces basiques supportées, entraîne une augmentation de la basicité de la zéolithe. En particulier, nous avons pu mettre en évidence comment les propriétés structurales et donc catalytiques de ces matériaux changent en modifiant les caractéristiques de cristallinité de la zéolithe de départ [Publication n° 30] et le rapport Cs/Al [Publication n° 31 et 44, soumise].

En parallèle, j'ai aussi participé à l'étude de systèmes zéolithiques similaires par le développement d'outils techniques novateurs, comme la spectroscopie d'adsorption X dispersive [Publication n° 39].

⁴⁵ D. Barthomeuf, Catal. Rev.-Sci. Eng. 38 (1996) 521.

⁴⁶ T. Becue, F. J. Maldonado-Hodar, A. P. Antunes, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, P. Massiani, M. Kermarec, J. Catal. 181 (1999) 244.

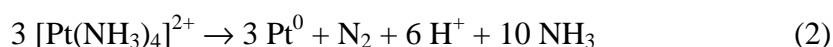
3.3.4.1. Effet de la cristallinité de la zéolithe β sur la structure des catalyseurs PtCs β

Des échantillons de zéolithe β contenant du platine et des quantités croissantes de césium ont été préparés à partir de zéolithes β ayant des cristallinités différentes⁴⁷. La voie de préparation comportait 4 étapes :

1. Le césium est d'abord introduit par échange ionique de la zéolithe, initialement sous forme protonée, avec des solutions de CsCl. La procédure d'échange est répétée trois fois pour assurer la substitution totale des protons par des cations Cs⁺.
2. Le platine est introduit ensuite par échange avec des solutions de [Pt(NH₃)₄]²⁺.
3. Des quantités additionnelles de césium, en excès par rapport à la capacité d'échange de la zéolithe, sont introduites par imprégnation à humidité naissante avec des solutions de CsOH.
4. Les échantillons sont ensuite calcinés à 400°C pour décomposer le précurseur platinique, et enfin réduits *in situ* pour donner le catalyseur actif.

La première étape devrait produire des échantillons avec un rapport molaire Cs/Al = 1, ce qui implique un échange complet des protons avec des ions Cs⁺. En effet, le rapport Cs/Al s'approche de 1 pour des zéolithes de bonne cristallinité, alors qu'il reste très bas (moins de 0.5) pour des échantillons peu cristallins. En conséquence, des échantillons préparés avec une zéolithe peu cristalline gardent, après échange, une acidité résiduelle qui peut être supprimée seulement après la troisième étape d'imprégnation.

Cette acidité influence fortement la voie de décomposition du précurseur platinique, comme il a été révélé par le suivi de la calcination par spectrométrie de masse. En effet, en présence d'acidité résiduelle, la décomposition du complexe [Pt(NH₃)₄]²⁺ supporté se fait avec une « auto-réduction » du platine selon la réaction :



Cette réaction entraîne la formation de très grosses particules de platine métallique, ce qui affecte négativement la dispersion du platine et en conséquence l'état final du catalyseur.

3.3.4.2. Effet de la teneur en Cs (rapport Cs/Al) sur la structure et l'activité des catalyseurs PtCs β

L'influence du césium sur la structure des catalyseurs pendant les différentes étapes de préparation a été étudiée par plusieurs techniques, telles que la XRD, la physisorption d'azote,

⁴⁷ La cristallinité a été étudiée par XRD, physisorption d'azote, microscopie électronique et RMN du ²⁷Al.

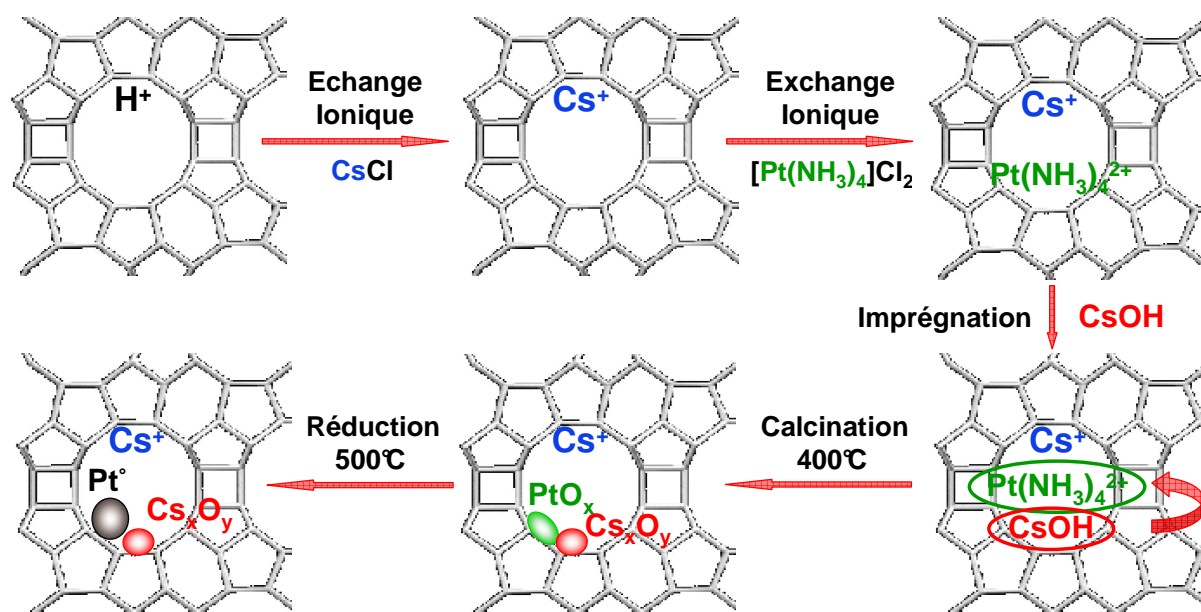


Fig. 12. Suivi de la préparation de catalyseurs $PtCs\beta$ contenant des excès de Cs par rapport à la capacité d'échange ionique de la zéolithe. Les espèces produites pendant les différentes étapes sont mises en évidence.

la microscopie électronique, la chimisorption d'hydrogène, la réduction en température programmée, l'EXAFS au seuil $L_{2,3}$ du Pt et au seuil K du Cs, et la spectroscopie IR après adsorption du CO et de l'ammoniac.

L'augmentation de la quantité de césium au-delà de la capacité d'échange ionique de la zéolithe produit des échantillons contenant des clusters d'oxyde de césium qui décorent l'intérieur des porosités. La présence de ces espèces très basiques influence la réductibilité des précurseurs platiniques, et fait augmenter considérablement la dispersion du métal après réduction (Fig. 12). Les propriétés des particules de Pt ont été mises en évidence par chimisorption d'hydrogène et par spectroscopie IR après adsorption du CO : en effet, le déplacement de la bande du CO avec la teneur en césium nous montre une augmentation de la densité électronique sur les particules métalliques, due à la fois à la haute dispersion et la présence d'interactions entre nanoparticules de Pt et clusters d'oxyde de césium.

La diminution de la taille des particules de Pt, ainsi que leurs interactions avec les espèces basiques, ont un effet bénéfique sur la sélectivité des catalyseurs pour la production d'aromatiques pendant la conversion du *n*-hexane⁴⁸.

⁴⁸ Tests catalytiques réalisés au Portugal, dans l'équipe de M. F. Ribero.

4. Etudes de surfaces et d'interfaces

Mes connaissances en chimie des surfaces ont notablement progressé depuis que j'ai intégré le groupe de recherche du Prof. Jean-François Lambert au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'université Pierre et Marie Curie de Paris. Ce groupe est issu de celui du Prof. Michel Che, où l'on étudie depuis plusieurs années les phénomènes chimiques à l'échelle moléculaire en jeu pendant les premières étapes de préparation d'un catalyseur⁴⁹. Plus précisément, les études du groupe du Prof. Che portent sur des différentes opérations unitaires nécessaires à la préparation d'un catalyseur (dépôt du précurseur de la phase active sur le support, séchage, calcination et/ou réduction, modifications au cours de la réaction), en soulignant que toutes ces étapes, qui impliquent normalement deux types d'interface (solide-liquide et solide-gaz), influencent les propriétés structurales et catalytiques du matériau fini.

C'est donc pendant mon travail avec Jean-François que j'ai pu affiner mes connaissances sur la chimie aux interfaces. Ceci m'a permis de me sensibiliser aux interactions à l'échelle moléculaire entre, par exemple, un complexe en solution aqueuse et un solide, en prenant en compte des concepts comme la théorie de la double couche⁵⁰, ou la chimie de coordination interfaciale⁵¹. En effet, dans les travaux sur les catalyseurs que j'ai présentés jusqu'ici, on s'était concentré sur l'étude du matériau fini, sans caractériser, au niveau moléculaire, les matériaux pendant les différentes étapes de préparation. Avec mon entrée dans le groupe de Jean-François, j'ai pu élargir mes compétences en étendant l'application d'outils spectroscopiques aussi à l'étude à l'échelle moléculaire de la réactivité de surface d'un matériau.

Cependant, mon initiation aux surfaces et aux interfaces, de façon peut-être moins approfondie, avait débuté précédemment avec deux études sur des nanoparticules d'or et sur l'utilisation d'un complexe d'or comme sonde pour l'étude de la surface ou de la porosité d'un solide. C'est pour cette raison que j'ai décidé de regrouper mes travaux réalisés au LRS et ces deux travaux plus anciens, bien qu'ils aient été réalisés dans un autre cadre. L'ordre

⁴⁹ M. Che, and L. Bonneviot, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1369.

⁵⁰ Brièvement, la théorie de la double couche électrique (Gouy et Chapman, 1910) repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée immergée dans une solution, d'une *couche diffuse* de liquide possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dans cette couche diffuse, la distribution des ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution.

⁵¹ J.-F. Lambert, and M. Che, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 162 (2000) 5-18.

dans lequel je présente ces travaux est un ordre apparent de complexité croissante, mesuré en nombre de partenaires participants aux interactions de surface :

- ✓ Une étude de nanoparticules d'or, n'interagissant pas avec la matrice dans laquelle elles sont englobées, est présentée tout d'abord. Dans l'ordre de complexité, nous nous sommes intéressés aux propriétés de la surface nue des particules (un seul partenaire en jeu).
- ✓ Je présente ensuite un travail sur la synthèse de catalyseurs Ni/SiO₂ par dépôt en phase vapeur d'un complexe volatil de Ni sur la silice ; cette étude n'est pas groupée avec les autres travaux sur des matériaux d'intérêt catalytique parce qu'ici, comme j'ai déjà précisé, nous avons utilisé une approche de recherche différente : en l'occurrence, ici on s'est intéressé surtout à la chimie d'interface entre le précurseur et le support, et à comment cela influence la structure du catalyseur final. Dans l'ordre de complexité, nous avons l'interaction entre la surface d'un solide et un complexe en phase gazeuse (deux partenaires en jeu).
- ✓ Un travail sur l'analyse spectroscopique d'un complexe d'or adsorbé sur des solides différents est présenté ensuite. Dans l'ordre de complexité, nous avons l'interaction entre la surface d'un solide et un complexe après séchage. Par conséquent, dans ce cas, l'eau utilisée dans l'étape d'imprégnation et/ou présente sur les surfaces (ou à l'intérieur de la porosité, dans le cas d'un solide poreux) augmente, au moins théoriquement, le nombre de partenaires en jeu, qui passe à trois. En réalité, comme on verra, les espèces effectivement en jeu dans ce système sont seulement deux (complexe et substrat).
- ✓ Je présente enfin une étude sur un composé d'intercalation obtenu par l'adsorption d'un polycation ferrique dans l'espace interfoliaire d'une argile. Ce travail, qui a comme but ultime l'obtention d'une argile pontée avec des piliers ferriques, est classé en dernier dans l'ordre de complexité vu le grand nombre d'espèces en jeu (quatre au moins, prenant en compte la surface des feuillettes, les cations d'échange, le polycation et le solvant).

4.1. Caractérisation de nanoparticules d'or dans une matrice de mylar.

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Prof. Sandro Santucci de l'université de L'Aquila (Italie), en parallèle à mes travaux de thèse, j'ai effectué l'étude, par spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷Au et par XRD, de nanoparticules d'or englobées dans une matrice de mylar obtenue par évaporation sous vide de couches alternées d'or et de mylar [Publication n° 8].

Les études précédentes de nanoparticules d'or par spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷Au avaient été effectuées sur des colloïdes ou sur des clusters moléculaires, tels que

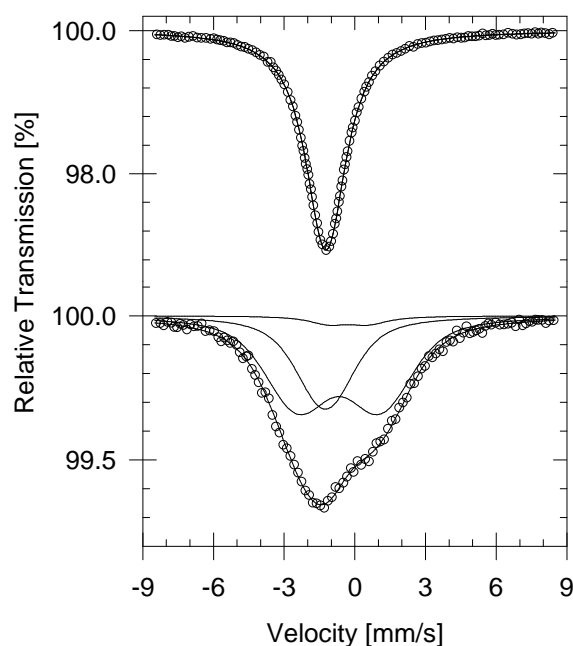


Fig. 13. Spectres Mössbauer de ^{197}Au de l'or métallique (haut) et de nanoparticules d'or de 1.5 nm de diamètre dans une matrice de mylar (bas).

$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, où la surface est stabilisée par des surfactants ou des ligands⁵². En revanche, l'intérêt d'étudier des nanoparticules d'or englobées dans une matrice de mylar venait du fait que, dans des caractérisations précédentes par spectroscopie d'absorption X, on avait montré que les dépôts de vapeur d'or se condensent sur la surface de mylar sous forme de particules séparées de taille nanométrique, ayant la structure cubique à faces centrées (*fcc*) de l'or métallique, et qu'aucune interaction entre les particules d'or et le substrat de mylar ne peut être mise en évidence⁵³. Ceci a donc permis d'étudier pour la première fois la structure électronique de la surface nue de nanoparticules par spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au , ces dernières étant simplement englobées dans un substrat solide en absence de liaisons chimiques entre substrat et particules. Ce travail est un bon exemple montrant comment la spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au peut constituer une technique pour l'étude des surfaces, et fournir des informations importantes sur la densité électronique et sur la symétrie de l'environnement des atomes d'or.

Deux spectres illustratifs de cette étude (celui de l'or métallique massique et celui d'un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 1.5 nm de diamètre) sont montrés en Fig. 13. Si le spectre de l'or métallique est très simple et consiste en une seule composante avec un

⁵² R. C. Thiel, R. E. Benfield, R. Zaroni, H. H. A. Smit, and M. W. Dirken, *Struct. Bonding* 81 (1993) 1.

⁵³ a) A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini, and S. Mobilio, *Surf. Sci.* 156 (1985) 206 ; b) A. Balerna, S. Mobilio, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 2293 ; c) A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini, S. Mobilio, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5058.

déplacement isomérique $\delta = -1.23$ mm/s, le spectre des nanoparticules d'or est plus complexe et consiste en au moins deux composantes, attribuables respectivement aux atomes à l'intérieur et sur la première couche atomique de surface de la nanoparticule.

La composante centrale, moins intense, est une raie simple avec un $\delta = -1.31$ mm/s, attribuable aux atomes d'or à l'intérieur de la nanoparticule. Si le manque de séparation pour cette composante montre une conservation de la symétrie cubique autour de l'atome d'or, la diminution de δ par rapport à l'or métallique est due à un transfert électronique du centre vers la surface de la particule.

La perte de symétrie cubique pour les atomes de surface est bien cohérente avec la séparation de la composante représentant les atomes de surface en un doublet de quadrupole. Le mécanisme de transfert électronique du centre vers la surface de la particule, issu de la valeur de δ des atomes à l'intérieur de la particule, est confirmé par la haute valeur du déplacement isomérique de la composante de surface ($\delta = -0.68$).

La variation des intensités relatives des deux composantes avec la taille des particules nous a permis de les relier, et d'utiliser la première pour évaluer la taille moyenne des nanoparticules d'or dans les verres à l'or [*vide supra* Chapitre 2.1.3].

4.2. Catalyseurs Ni/SiO₂ préparés par dépôt en phase vapeur d'un complexe de nickel.

4.2.1. La préparation de catalyseurs par dépôt en phase vapeur

Dans ce travail, mené au LRS jusqu'en 2004, nous nous sommes intéressés à comprendre, au niveau moléculaire, le mécanisme d'interaction entre un complexe de métal de transition et une surface d'oxyde, sans la médiation du solvant. Ce travail s'inscrivait dans le prolongement des études sur les différentes étapes de la préparation d'un catalyseur. Dans ce cas, cependant, on ne passait pas par des étapes comme l'imprégnation ou l'échange d'un support avec une solution aqueuse contenant le précurseur du métal, mais on effectuait le dépôt du métal sur le support en vaporisant un complexe organométallique précurseur sous flux de gaz inerte ou sous vide et en le déposant sur le substrat à partir de la phase gazeuse.

Cette méthode, connue sous le nom de *Chemical Vapour Deposition* (CVD) et couramment appliquée surtout à la préparation de couches minces, est utilisée parfois pour la

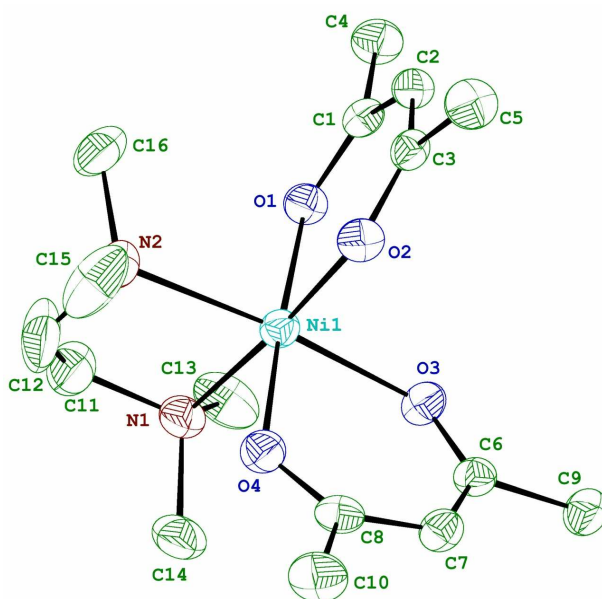


Fig. 14. Image ORTEP du complexe $Ni(tmen)(acac)_2$.

synthèse de catalyseurs⁵⁴. Pour pouvoir l'effectuer, le complexe à déposer doit être suffisamment volatil à basse température et suffisamment stable pour ne pas se dégrader lors de la sublimation.

La situation est simplifiée par rapport aux méthodes de préparation classiques car, comme il a déjà été expliqué dans l'introduction, ce type de système compte seulement deux partenaires en interaction. De plus, les matériaux obtenus par cette voie ont souvent des caractéristiques différentes de ceux normalement obtenus par les voies classiques. Dans ce cadre, nous avons développé et mis au point des outils pour effectuer ce type de préparation et caractériser les échantillons ainsi obtenus.

4.2.2. Dépôt en phase vapeur et réactivité de $Ni(tmen)(acac)_2$ sur silice

Parmi les différents systèmes que nous avons testés, celui que nous a donné les résultats les plus complets et convaincants est celui concernant la préparation de catalyseurs Ni/SiO_2 par dépôt en phase vapeur du complexe neutre de nickel $Ni(tmen)(acac)_2$ ⁵⁵ ($NiTA_2$, Fig. 14) sur de la silice non poreuse, que nous avons récemment publié [Publication n° 37].

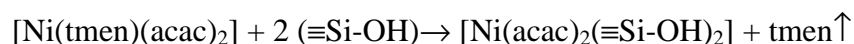
L'approche suivie ici, appelée couramment « Metal-Organic Chemical Vapour Deposition » (MOCVD), permet de déposer des espèces bien définies sur des surfaces

⁵⁴ P. Serp, P. Kalck, and R. Feurer, Chem. Rev. 102 (2002) 3085-3128.

⁵⁵ tmen = tétraméthyléthanediamine ; acac = acétylacétonate

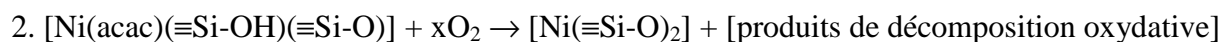
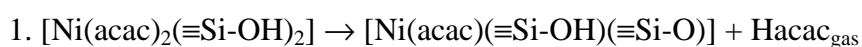
d'oxydes⁵⁶. Dans cette approche, le complexe précurseur contient une base de Lewis ancillaire suffisamment labile pour être facilement échangée avec des groupements de surface du support. De plus, ce type de ligand augmente la volatilité et la stabilité du complexe à vaporiser⁵⁷.

En effet, la spectroscopie IR et l'analyse élémentaire montrent que le dépôt du complexe sur silice à 165°C implique la formation d'un complexe de surface de sphère interne, avec l'échange du ligand (tmen) avec des groupements de surface de la silice (probablement des silanols), selon la réaction suivante :



La spectroscopie UV-vis montre que cette coordination avec les silanols dans cette espèce provoque aussi une distorsion importante de la symétrie de coordination du Ni, qui cependant reste en coordinence 6 (géométrie octaédrique déformée).

L'étude par thermogravimétrie et désorption en température programmée suivie par spectrométrie de masse (TPD-MS) de la décomposition du complexe greffé $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\equiv\text{Si}-\text{OH})_2]$ en milieu oxydant nous montre que cette décomposition se fait entre 200° et 320°C, en deux étapes :



L'espèce de nickel formée après cette décomposition est différente de celles obtenues par des techniques de préparation classiques, comme l'imprégnation ou l'échange. En effet, les méthodes aqueuses produisent inévitablement une dissolution partielle de la silice, et en conséquence la précipitation d'un phyllosilicate de nickel à la surface qui est notoirement difficile à réduire (la réduction se fait au-dessus de 600°C)⁵⁸.

Notre préparation, au contraire, nous permet de réduire complètement le Ni à une température relativement basse (maximum à environ 340°C, avec l'achèvement de la réduction de la totalité du nickel à une température inférieure à 500°C), tout en produisant des nanoparticules de nickel métallique supportées de seulement 1.8 nm de taille moyenne, avec une distribution en tailles extrêmement étroite.

⁵⁶ a) M. Lindblad, L. P. Lindfors and T. Suntola, *Catal. Lett.* 27 (1994) 323 ; b) P. Voort, M. B. Mitchell, E. F. Vansant and M. G. White, *Interface Sci.* 5 (1997) 169.

⁵⁷ Dans le cas présent, un ligand comme le (tmen) détruit partiellement le caractère polymérique des acétylacétonates massiques, en les rendant conséquemment plus volatils.

⁵⁸ P. Burattin, M. Che and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10482.

Il faut noter que des particules de Ni métallique aussi bien dispersées sur silice ne sont obtenues qu'avec difficulté par des méthodes aqueuses, ce qui souligne l'intérêt de l'utilisation de la méthode de dépôt en phase vapeur pour la préparation de nanomatériaux supportés avec des caractéristiques morphologiques bien définies.

4.3. Etude du complexe $[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$ dans différents environnements chimiques.

En collaboration avec l'équipe de recherche du Prof. Lenarda de l'université de Venise, pendant mes travaux de thèse, j'ai entrepris l'étude du complexe d'or $[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$ (AuT_2^+) sous forme cristalline, en solution aqueuse et sous forme adsorbée sur différents types de matériaux poreux. Ce complexe est bien connu pour la métallurgie extractive de l'or. En effet, bien qu'elle soit plus chère que les cyanures, la thio-urée est utilisée industriellement pour la lixiviation de l'or car elle forme un complexe d'or monovalent très stable⁵⁹. Pour pouvoir récupérer l'or d'une solution de lixiviation, il faut adsorber le complexe sur un solide approprié comme une résine ou du charbon actif. Cette étude avait comme but la compréhension des mécanismes d'adsorption du complexe sur les solides, afin de pouvoir optimiser la récupération de l'or après lixiviation. Ce travail a mené à une publication [Publication n° 10], qui ne couvre que partiellement l'étude réalisée.

Le complexe d'or AuT_2^+ est un complexe d'or monovalent ayant une géométrie de coordination linéaire, typique pour l'or monovalent, avec deux soufres liés directement au centre métallique. Le spectre Mössbauer de ^{197}Au du perchlorate de AuT_2^+ est un doublet de quadrupole avec une séparation de quadrupole Δ de 7.16 mm/s et un déplacement isomérique δ de 1.94 mm/s, en accord avec les valeurs typiques de l'or monovalent en coordination linéaire.

Toutefois, quand on l'adsorbe sur le charbon actif, AuT_2^+ donne des spectres Mössbauer avec des paramètres hyperfins légèrement différents de ceux obtenus pour le sel inorganique. Pour mieux comprendre la variation de ces paramètres, ce complexe a été étudié aussi en solution aqueuse gelée et sous forme adsorbée à l'intérieur des porosités de solides de nature différente. La variation des paramètres Mössbauer de AuT_2^+ sous ces différentes formes est résumée en Fig. 15.

Séparation de quadrupole et déplacement isomérique augmentent en allant de la solution aqueuse gelée à la beidellite, en passant par la montmorillonite et le charbon actif. En effet,

⁵⁹ R. G. Schulze, J. Met. 36 (1984) 62.

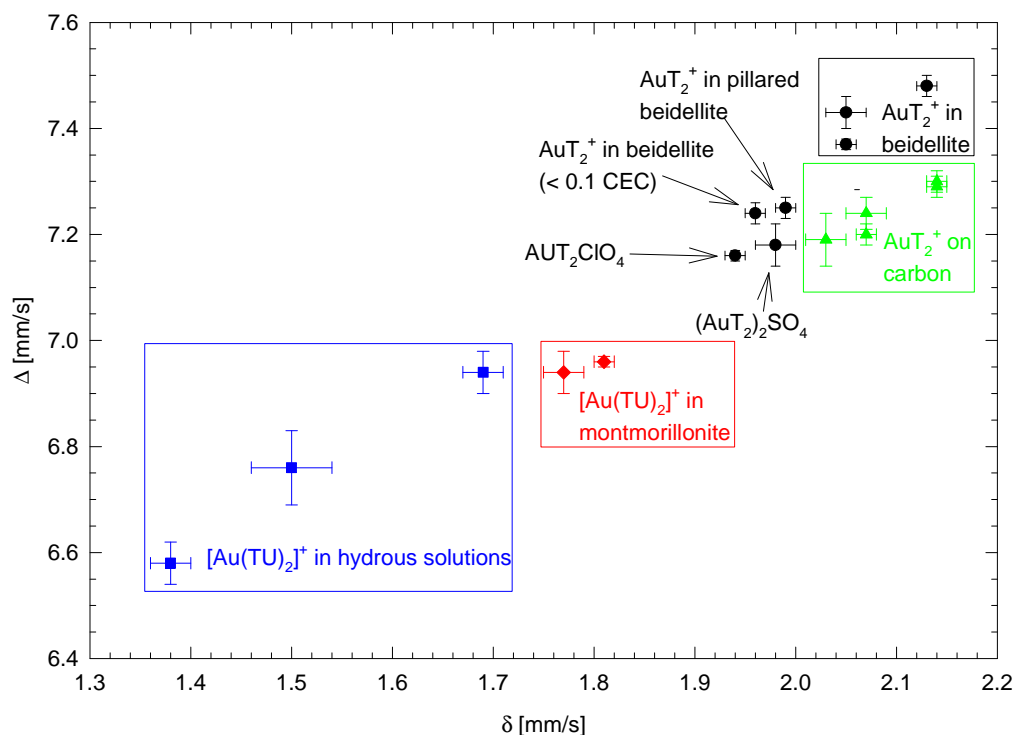
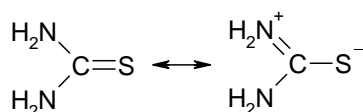


Fig. 15. Paramètres hyperfins Mössbauer de AuT_2^+ sous forme cristalline et adsorbé sur différents solides.

pour des complexes d'or monovalent, des variations des paramètres hyperfins peuvent être reliées à des différences de dureté des ligands, *i.e.*, de leur capacité à donner des électrons au centre métallique. L'augmentation de Δ et δ dans cette série de complexes reflète l'augmentation de la capacité donatrice de la thio-urée.

Dans le cas du complexe en solution aqueuse, la baisse importante des paramètres peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre les azotes de la thio-urée et les molécules d'eau. En effet, deux formules de résonance peuvent être écrites pour la thio-urée :



La formation d'une liaison par le soufre devrait faire augmenter la contribution de la forme polaire. En présence de liaisons hydrogène fortes (ou de protonation du groupe amine), les doublets sur les azotes sont moins disponibles pour le groupe $\text{C}=\text{S}$ et en conséquence la capacité donatrice du soufre vers l'or diminue. Ceci provoque une baisse de la densité électronique sur l'or et donc une diminution des valeurs des paramètres hyperfins.

A l'inverse, la formation de liaisons hydrogène entre les groupes amine de la thio-urée et les sites porteurs de charge négative présents dans la couche tétraédrique des feuillets de la beidellite, peut expliquer l'augmentation des paramètres hyperfins par rapport aux valeurs

obtenues pour le composé cristallin ; cette coordination produit un arrangement des molécules de AuT_2^+ en diagonale par rapport à l'arrangement des feuillets, qui est perdu si on diminue la quantité de ces molécules échangées dans l'argile⁶⁰. Des états intermédiaires avec des liaisons hydrogènes plus ou moins fortes ont été identifiés pour la montmorillonite, où la charge négative est distribuée dans la couche octaédrique des feuillets, ou dans l'argile pontée, où il n'y a plus de charge résiduelle après le pontage. Dans le cas du charbon actif, par contre, l'adsorption semble s'effectuer selon des mécanismes différents.

Avec ce travail, nous avons montré que, d'un part, une technique comme la spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au est suffisamment sensible dans l'étude des propriétés électroniques des composés d'or pour arriver à discerner l'influence de différents environnements chimiques sur un complexe d'or, et, d'autre part, qu'un complexe comme AuT_2^+ pourrait être utilisé, en combinaison avec la spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au , comme sonde pour étudier la force des liaisons hydrogène avec des surfaces de nature différente.

4.4. Intercalation de l'aimant moléculaire $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}(\text{tactn})_6]^{8+}$ dans l'espace interfoliaire de la saponite.

Avec ce travail, mené au LRS depuis deux ans, nous nous sommes intéressés à la préparation d'argiles à piliers ferriques en utilisant une approche originale : le pontage à travers l'intercalation de polycations de structure précisément définie stabilisés par un agent complexant organique. Cette approche, développée au LRS par le Prof. Jean-François Lambert, a été utilisée précédemment avec succès pour la synthèse d'argiles pontées à l'aluminium en utilisant le polycation $[\text{Al}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{12}(\text{heidi})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ stabilisé par des ligands « heidi » (*N*-(2-hydroxyéthyle)-iminodiacétate)⁶¹. Ce travail qui n'est pas encore terminé, a mené jusqu'à maintenant à une publication [Publication n° 42] récemment soumise.

4.4.1. Les argiles à piliers ferriques

Les argiles à piliers constituent une classe importante de matériaux nanocomposites, associant dans leur structure deux composantes aux propriétés chimiques très différentes, les feuillets de phyllosilicates et les piliers polycationiques, qui peuvent être considérés comme une forme

⁶⁰ L'arrangement de AuT_2^+ dans l'espace interfoliaire des argiles a aussi été vérifié par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR.

⁶¹ M. A. Vicente, and J.-F. Lambert, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 1633-1639.

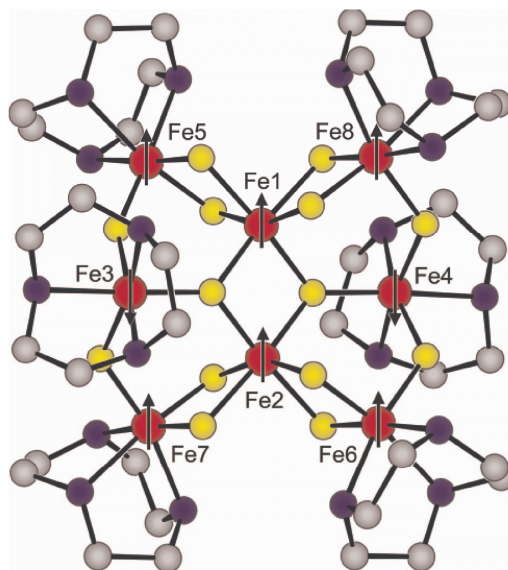


Fig. 16. Vue schématique du polycation Fe_8-tacn .

originale d'oxyhydroxydes ultradispersés. De nombreux éléments, parmi lesquels le fer, peuvent entrer dans la composition des piliers.

La préparation d'argiles à piliers nécessite plusieurs opérations unitaires, de la purification de l'argile de départ jusqu'au matériau mésoporeux final. Une des étapes les plus critiques est l'intercalation de gros polycations par échange ionique des cations compensateurs de charge de l'argile avec une solution aqueuse contenant les polycations. Pourtant, la caractérisation précise de la structure des polycations contenus dans la solution d'intercalation est rarement menée avec succès, et, par conséquent, les argiles à piliers sont souvent des systèmes hétérogènes contenant des mélanges de polycations et d'espèces polydispersées.

En particulier, l'intercalation de « piliers ferriques » dans les argiles a souvent été mentionnée dans la littérature, mais la nature exacte des espèces intercalées est en général inconnue vu la complexité de la chimie du Fe(III) en phase aqueuse⁶². Au contraire, l'utilisation de l'approche susmentionnée, consistant dans l'intercalation par des solutions de polycations préstructurés stabilisés par un complexant organique, nous permet en théorie de connaître parfaitement l'espèce en solution qui est ensuite intercalée en préservant sa structure.

Sur ces fondements, nous avons essayé de procéder au pontage d'une saponite naturelle par l'intercalation du polycation $[(tacn)_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_{12}]^{8+}$ (Fe_8-tacn , Fig. 16), une entité

⁶² J.-P. Jolivet, C. Chanéac, and E. Tronc, Chem. Commun. (2004) 481-487.

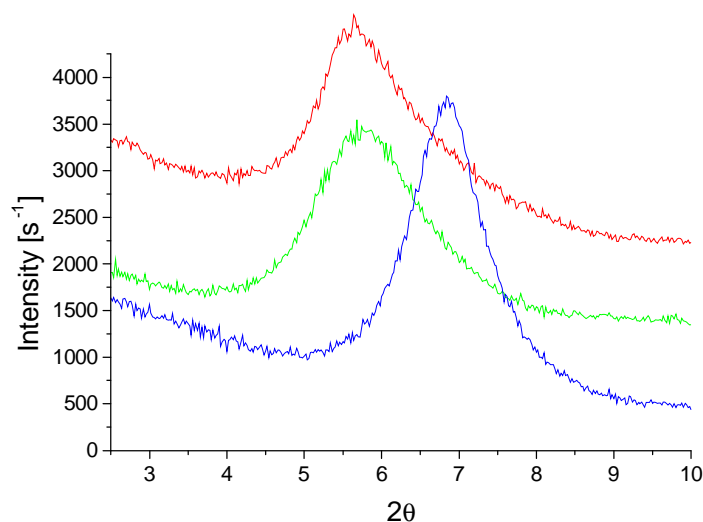


Fig. 17. Diffractogrammes de rayons X, correspondant à la raie d_{001} de la saponite de Ballarat sous sa forme sodique (bleu), et des échantillons obtenus après intercalation par les voies ultrason (vert) et micro-onde (rouge).

complexe contenant un cœur inorganique à huit atomes de Fe(III), stabilisée par le ligand (tacn) (triazacyclononane)⁶³. $\text{Fe}_8\text{-tacn}$, qui est aussi très connu pour ses propriétés magnétiques, étant un des plus notoires « aimants moléculaires », possède une charge de +8 compensée à l'état solide par des anions Br^- , ce qui en fait un candidat intéressant pour l'intercalation dans l'espace interfoliaire des smectites.

Pour l'instant, seule l'étape d'intercalation de ce polycation dans une argile de type saponite a été optimisée, et seuls les résultats relatifs à cette étape sont présentés ici. L'étude de l'étape ultérieure, qui doit permettre la décomposition thermique contrôlée du polycation et la formation de liaisons covalentes entre les piliers et les surfaces des feuillets, est en cours.

4.4.2. Intercalation de $\text{Fe}_8\text{-tacn}$ dans la saponite de Ballarat.

Comme déjà précisé auparavant, l'intercalation du polycation dans l'espace interfoliaire de l'argile est une des premières étapes de préparation des argiles pontées. Nous avons essayé l'intercalation de $[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}]^{8+}$ dans de la saponite naturelle de Ballarat, préalablement purifiée et échangée complètement au sodium, par la voie classique d'échange ionique, mais aussi par des voies alternatives assistées par ultrasons ou micro-ondes. Ces deux voies alternatives sont connues pour améliorer sensiblement la vitesse et l'homogénéité de l'intercalation car les deux procédures d'activation désolidarisent efficacement les feuillets, en

⁶³ C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, and D. Hanke, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3099-3103.

produisant ainsi une augmentation sensible de la surface spécifique des matériaux obtenus et en rendant les cations interfoliaires directement accessibles pour l'échange⁶⁴.

Nous avons effectué une analyse morphologique des argiles après intercalation par XRD, analyse chimique et physisorption d'azote. Les résultats de cette analyse sont en bon accord avec l'adsorption des polycations Fe₈-tacn intacts entre les feuillets de l'argile, surtout dans les échantillons préparés par les voies ultrason et micro-onde, alors que l'échange est moins efficace pour ceux préparés par voie classique. La valeur de l'espace interfoliaire, mesurée par XRD (fig. 17), est légèrement inférieure à celle attendue par rapport à la taille du polycation, ce qui peut être dû à une légère déformation de la structure du polycation dans l'espace interfoliaire.

L'analyse moléculaire des polycations adsorbés a été effectuée par spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe et par spectroscopie d'absorption X. Cette analyse donne des résultats en accord avec la rétention substantielle de la structure du polycation pendant l'intercalation. De petites variations des paramètres Mössbauer et une diminution du facteur de Debye-Waller dans les fits des spectres EXAFS nous indiquent une augmentation du désordre et suggèrent un réarrangement du polycation entre les feuillets de la saponite.

Enfin, nous avons procédé, en collaboration avec Cyril Train du Laboratoire CIM² de l'UPMC de Paris, à une étude préliminaire des propriétés magnétiques de ces matériaux. La mesure de la variation de la susceptibilité molaire avec la température, faite pour le polycation sous sa forme massique, pour l'argile sous sa forme sodique et pour les échantillons préparés par la voie ultrason, montre l'apparition d'une espèce magnétique additionnelle au signal de l'argile naturelle⁶⁵ et à celui du polycation Fe₈-tacn, ferrimagnétique. Ce comportement pourrait être dû à la formation de composés mixtes de Fe^{II} et Fe^{III}, qui cependant ne sont pas visibles par spectroscopie Mössbauer. Des études ultérieures, sur des argiles de synthèse ne contenant pas de fer, et donc magnétiquement « innocents », sont en cours pour mieux comprendre la nature de cette espèce.

⁶⁴ a) G. Fetter, G. Heredia, A. M. Maubert, P. Bosch, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1857 ; b) G. Fetter, G. Heredia, L. A. Velázquez, A. M. Maubert, P. Bosch, Appl. Catal. A: Gen. 162 (1997) 41.

⁶⁵ L'argile naturelle de Ballarat contient environ 0.5 % de fer, équitablement partagé en divalent et trivalent, dans la couche octaédrique des feuillets, et donc non échangeable.

5. L'interface entre matériau inorganique et petites molécules d'intérêt biologique

5.1. Genèse du sujet

Lors de mon arrivée dans le groupe du Prof. Jean-François Lambert à la fin de l'année 2001, le sujet de recherche concernant l'adsorption de petites molécules d'intérêt biologique sur des surfaces d'oxydes était l'un des axes de recherche proposés, au même titre que les travaux sur le dépôt en phase vapeur pour la préparation de catalyseurs [Chapitre 4.2] et sur la préparation d'argiles à piliers ferriques [Chapitre 4.4]. Ce sujet est issu naturellement des études antérieures sur la préparation des catalyseurs, car l'adsorption de petites molécules telles que les acides aminés sur des surfaces d'oxydes procède selon des mécanismes semblables à ceux impliqués dans l'adsorption et le greffage de complexes de métaux de transition sur un support. De plus, des travaux précédents sur les premières étapes de préparation de catalyseurs en utilisant des complexes contenant des ligands organiques, tels que les diamines, ont montré que le mécanisme d'adsorption du métal ne s'explique pas seulement par la formation de liaisons directes entre le centre métallique et le support, mais comprend des interactions additionnelles entre ligands et surface par des liaisons hydrogène⁶⁶. En conséquence, l'adsorption sur des oxydes de molécules telles que les acides aminés ou des diamines, fournit des systèmes de référence qui sont nécessaires pour mieux comprendre et modéliser l'adsorption de complexes de métaux de transition.

L'émergence du nouveau thème « Réactivité de surfaces métalliques ou oxydées en milieu biologique »⁶⁷ au LRS, coïncidant avec l'arrivée de Claire-Marie Pradier à la direction du laboratoire en 2004, nous a permis d'y adhérer en recentrant notre recherche sur le sujet concernant l'adsorption de petites molécules d'intérêt biologique sur des surfaces d'oxydes. Ceci nous a permis de lui donner une vie propre, indépendante de la thématique de préparation de catalyseurs. Les différents enjeux de cette thématique et les résultats obtenus

⁶⁶ S. Boujday, J.-F. Lambert, and M. Che, *Topics Catal.* 24 (2003) 37-42.

⁶⁷ Ce thème comprend trois sujets principaux, avec des forts échanges entre eux :

1. Adsorption d'acides aminés et de protéines sur des surfaces métalliques ou oxydées ;
2. Modification des surfaces solides et réactivité en milieu biologique ;
3. Elaboration de capteurs par fonctionnalisation.

Le premier sujet représente sûrement la partie la plus fondamentale des recherches du thème, mais il peut fournir des informations qui peuvent être utilisées ensuite pour la compréhension de l'adsorption de molécules plus complexes, comme les protéines, avec des enjeux aussi dans l'ingénierie de capteurs.

sur le premier système que nous avons étudié [Glycine/silice, Publications n° 32-36-40] seront présentés dans les paragraphes suivants, ainsi que les perspectives pour le futur.

5.2. Adsorption d'acides aminés et d'oligopeptides : enjeux scientifiques.

L'étude systématique de l'adsorption d'acides aminés et d'oligopeptides sur des surfaces peut avoir une importance fondamentale et pratique dans plusieurs domaines, soit directement, soit en tant que modèle de l'adsorption de protéines :

1. Tout d'abord, en chimie prébiotique et en exobiologie, un des problèmes essentiels pour comprendre l'origine de la biochimie est l'explication de la formation initiale de biopolymères tels que les peptides à partir des monomères correspondants. Dans ce domaine, en effet, si beaucoup de travail a été fait pour arriver à mieux définir les conditions prébiotiques de synthèse d'acides aminés et de bases nucléiques, on sait peu de choses sur la synthèse primordiale de polypeptides et de l'ARN à partir de monomères simples⁶⁸. Depuis longtemps, les biochimistes intéressés à la chimie prébiotique ont proposé que la synthèse de ces polymères se soit effectuée en phase adsorbée⁶⁹. Des tests expérimentaux de cette hypothèse ont donné des résultats prometteurs⁷⁰, mais les mécanismes moléculaires de cette polymérisation interfaciale restent inconnus. Ces questions ont connu un regain d'intérêt avec le développement récent des recherches en exobiologie, visant à détecter des traces d'activité biologique hors du milieu terrestre.
2. Des matériaux hybrides organiques/inorganiques peuvent être fabriqués à partir d'acides aminés ou de polypeptides, et d'oxydes dispersés. Par exemple, des nanocomposites comme ceux constitués d'oxydes lamellaires et de polylysine montrent des propriétés mécaniques intéressantes⁷¹. Il est connu d'autre part que la mise au point de matériaux biocompatibles nécessite d'éviter les phénomènes de rejet par l'organisme, qui débutent par l'adsorption d'une couche de protéines et de sucres⁷² : là aussi, le contrôle de l'adsorption des protéines (voir ci dessous) peut se révéler crucial.

⁶⁸ J. W. Schopf, *Life's Origin: the Beginnings of Biological Evolution*, University of California Press, Los Angeles (2002).

⁶⁹ D. Bernal, *The Physical Basis of Life*, Routledge & Kegan Editions, London (1951).

⁷⁰ a) J. Bujdák, and B. M. Rode, *Catal. Lett.* 91 (2003) 149. b) J. Bujdák, and B. M. Rode, *J. Inorg. Biochem.* 90 (2002) 1.

⁷¹ E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* 8 (1995) 29-35.

⁷² B. Kasemo, *Surf. Sci.* 500 (2002) 656.

3. L'adsorption de protéines (polypeptides de masse moléculaire élevée) est en effet un problème de grande importance appliquée. En particulier, d'autres programmes de recherche actuellement développés au laboratoire de Réactivité de Surface visent à rationaliser l'adsorption de protéines afin de contrôler la formation de biofilms ou, au contraire, d'induire l'adsorption sans dénaturation d'anticorps sur des surfaces de biocapteurs. Un échange est en cours avec les personnes responsables de ces thématiques, de façon notamment à sélectionner un certain nombre d'oligopeptides pouvant constituer des modèles raisonnables des domaines protéiques responsables de l'adsorption.
4. Un autre domaine intéressé par la réactivité des acides aminés sur des surfaces est celui de la synthèse de polypeptides à l'état solide. Les méthodes chimiques de synthèse de polypeptides non naturels impliquent en première étape l'adsorption, probablement sur un hydroxyle de surface, de N-carboxyanhydrides (NCAs)⁷³. Bien que les phases solides soient généralement des résines ou des polymères, on a récemment rapporté des synthèses efficaces par dépôt en phase vapeur (CVD) de NCAs sur des plaques de silicium superficiellement oxydées, dont la chimie de surface est analogue à celle de la silice⁷⁴. Des oxydes modifiés, comme des alumines traitées par le 2-EAOP, ont aussi été utilisés⁷⁵. Sans aller jusqu'à la synthèse de polypeptides, on sait que le dépôt de monomères d'acides aminés, en phase vapeur comme en solution aqueuse, peut représenter, dans des conditions expérimentales bien définies, une voie sélective valorisable d'obtention de dimères cycliques d'acides aminés (dikétopipérazines)⁷⁶.
5. Enfin, des nombreuses méthodes de séparation par chromatographie HPLC, se basent sur les différences d'interaction d'oligopeptides avec des surfaces oxydées, principalement des silices ou des silices modifiées. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de ces molécules ont donc été mesurés précisément⁷⁷. Toutefois, on n'obtient de cette façon que des informations macroscopiques, sans rationalisation à l'échelle moléculaire. De plus,

⁷³ a) H.-A. Klok, in *Highlights in Bioorganic Chemistry*, C. Schmuck and H. Wennemers Eds., Wiley VCH (2004) p. 554 ; b) M. Amblard, J.-A. Fehrentz, J. Martinez, and G. Subra, in *Methods in Molecular Biology*, vol. 298 Humana Press (2005) pp. 3-24.

⁷⁴ N. H. Lee, and C. W. Frank, *Langmuir* 19 (2003) 1295.

⁷⁵ E.-L. Ticu, D. Vercaigne-Marko, R. Froidevaux, A. Huma, V. Artenie, And D. Guillochon, *Process Biochemistry* vol. 40, Oxford University Press, United Kingdom (2005) 2841.

⁷⁶ V. A. Basiuk, T. Y. Gromovoy, A. A. Chuiko, V. A. Soloshonok, and V. P. Kukhar, *Synthesis* (1992) 449.

⁷⁷ a) V. A. Basiuk, and T. Y. Gromovoy, *Acc. Chem. Res.* 59 (1994) 1721 ; b) V.A. Basiuk, *Surfact. Sci. Ser.* 75 (1998) 55.

l'adsorption sur d'autres oxydes n'a quasiment pas été étudiée de cette façon. Par exemple, l'adsorption sur alumine implique des liaisons nettement plus fortes que sur silice, ce qui en fait un mauvais choix comme phase stationnaire chromatographique mais peut présenter des avantages pour d'autres applications.

Jusqu'à présent, l'adsorption des acides aminés a fait l'objet de nombreuses études de science des surfaces, partiellement résumées dans un article de revue récent⁷⁸. Il s'agit toutefois essentiellement d'études structurales effectuées sur des surfaces idéales métalliques (monocristaux), sous vide poussé et en absence d'eau. Cependant, les applications mentionnées ci-dessus nécessitent pour la plupart la compréhension de l'adsorption des acides aminés à partir de solutions aqueuses ou en présence d'eau, sur surfaces totalement ou partiellement oxydées. Les données obtenues dans ces conditions sont plus rares, de nature essentiellement macroscopique (peu ou pas d'information au niveau moléculaire) et limitées aux oxydes pulvérulents à de rares exceptions près⁷⁹.

Nous avons donc décidé de combler ce manque, en envisageant une étude systématique de l'adsorption d'acides aminés et oligopeptides sur des surfaces d'oxyde, mettant l'accent sur la compréhension moléculaire des phénomènes impliqués. Du point de vue méthodologique, nous avons choisi de coupler deux approches complémentaires : une approche expérimentale, en utilisant tout un ensemble de techniques physico-chimiques disponibles au LRS, et une approche théorique⁸⁰, qui nous a permis de modéliser les sites d'adsorption, et de les valider en comparant les paramètres spectroscopiques calculés avec les résultats expérimentaux.

Un bon exemple de complémentarité entre ces deux approches est donné naturellement par les résultats de nos études sur le système glycine/silice qui est présenté ci-dessous. Dans ce cas, les deux approches conjointes nous ont effectivement fourni des modèles moléculaires précis de la glycine adsorbée et de son interaction avec des sites d'adsorption spécifique en surface de la silice.

5.3. Adsorption et réactivité de la glycine sur silice.

Au début de notre implication dans ce sujet, nous avons choisi d'étudier d'abord le système glycine/silice car il est sûrement le plus simple parmi les nombreux systèmes acide

⁷⁸ S. M. Barlow, and R. Raval, Surf. Sci. Rep. 50 (2003) 201-341.

⁷⁹ G. J. Fleming, and H. Idriss, Langmuir 20 (2004) 7540.

⁸⁰ En collaboration étroite avec notre collègue Dominique Costa, experte de modélisation moléculaire.

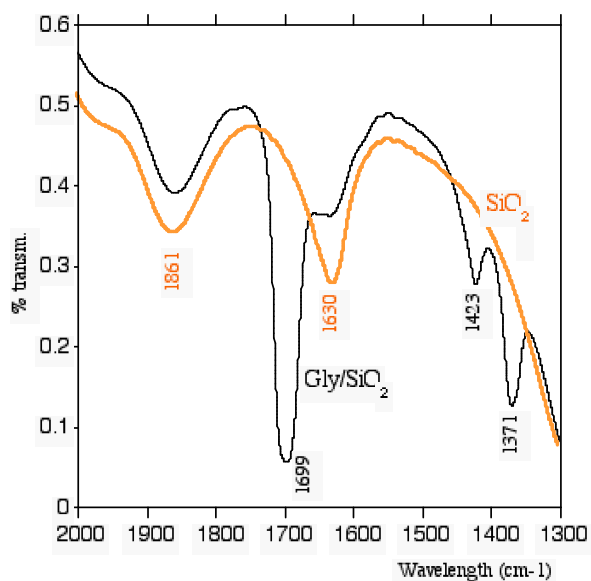


Fig. 18. Spectre FT-IR d'un échantillon de glycine/silice obtenu par dépôt en phase vapeur ; le spectre de la silice seule est montré comme référence.

aminé/oxyde envisageables. En effet, d'une part, la glycine est le plus simple des acides aminés, et d'autre part, la surface de la silice amorphe reste une des surfaces d'oxyde les mieux connues et étudiées, en vue de ses vastes applications, notamment en catalyse et en science des matériaux⁸¹.

Nous avons adsorbé de la glycine sur la surface de la silice amorphe non poreuse suivant deux voies principales : une voie sèche (la glycine est déposée sur la silice en phase vapeur, seulement deux partenaires sont présents pendant l'adsorption) et une voie humide (la silice est mise au contact d'une solution aqueuse de glycine, il y a alors trois partenaires impliqués dans l'adsorption). Les résultats obtenus pour ces deux systèmes sont résumés dans les paragraphes suivants.

5.3.1. Adsorption de la glycine en phase vapeur (voie sèche).

Le spectre infrarouge d'un échantillon obtenu par dépôt en phase vapeur de glycine à 155°C sur silice préalablement déshydratée est montré en Fig. 18. Ce spectre, qui présente des bandes à 1371, 1423, 1630 (interférant avec la bande δ_{OH} de l'eau adsorbée sur la silice nue) et 1699 cm⁻¹, est sensiblement différent de celui de la glycine massique, qui est normalement zwitterionique. En particulier, la bande à 1699 cm⁻¹ est typique d'une vibration d'élongation du groupe C=O dans une conformation de la glycine neutre non zwitterionique, cette

⁸¹ A. P. Legrand, *The Surface Properties of Silicas*, Wiley & Sons Ltd, Chichester (1998).

fréquence étant trop élevée pour être attribuée à un groupe carboxylate. Cela signifie que, sur la silice non hydratée, la glycine est adsorbée sous sa forme neutre.

Des calculs d'énergie d'interaction et des fréquences de vibration infrarouge ont été effectués pour plusieurs configurations du site d'adsorption, pour lesquelles la glycine est adsorbée, sous sa forme neutre, respectivement sur un, deux ou trois groupements silanols. Les valeurs des énergies de stabilisation des différentes configurations et la comparaison des fréquences IR calculées avec celles obtenues expérimentalement nous ont permis d'éliminer la plupart des configurations envisagées, et d'en retenir seulement quelques-unes. Toutes ces configurations représentent la glycine adsorbée par des liaisons hydrogène entre le groupement carboxyliques et un, ou mieux deux groupements silanols, éventuellement vicinaux.

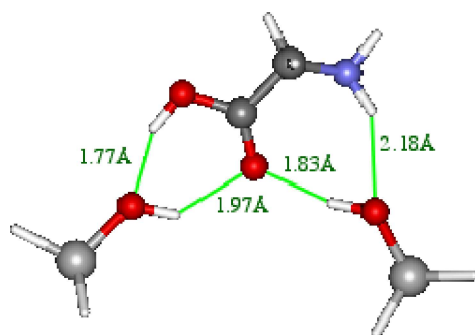


Fig. 19. Géométrie optimisée de l'adsorption de la glycine sur deux silanols vicinaux en absence d'eau.

En particulier, une des configurations les plus stables, montrée en Fig. 19, nous permet de souligner la présence d'une coopération dans la formation de liaisons hydrogène entre les silanols vicinaux et le groupe carboxylique. Globalement, la présence simultanée de deux groupements capables de former des liaisons hydrogène permet à la glycine d'interagir de façon optimale avec la silice. Ceci est donc un cas de « complémentarité interactionnelle », un phénomène très commun en chimie supramoléculaire qui a été mis récemment en évidence pour l'adsorption de complexes de nickel sur des surfaces de silice⁸².

5.3.2. Adsorption de la glycine en solution aqueuse (voie humide).

En solution aqueuse, la chimie de l'adsorption de la glycine sur silice est compliquée par la présence de l'eau, qui peut d'une part influencer la spéciation de la glycine en solution aqueuse, et de l'autre faire varier la charge de surface de la silice, le point de charge nulle de

⁸² S. Boujday, J.-F. Lambert, and M. Che, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 651.

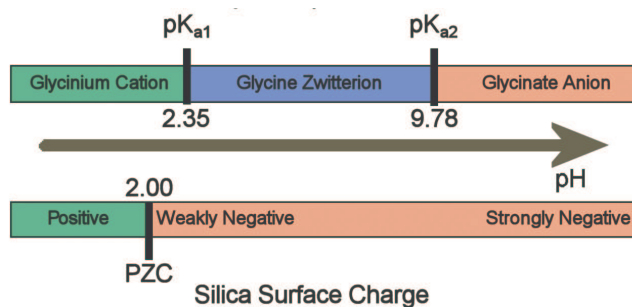


Fig. 20. Spéciation de la glycine et variation des propriétés électrostatiques de la surface de la silice avec le pH.

cette dernière étant aux alentours de 2 dans l'échelle de pH (Fig. 20). De plus, en l'absence de sites d'adsorptions spécifiques à la glycine, l'eau est en compétition avec cette dernière pour l'adsorption à la surface.

Les isothermes d'adsorption de la glycine ont été mesurées à des valeurs de pH différentes, de façon à évaluer le comportement de la glycine sous ses trois formes (cationique à pH acide, zwitterionique à pH neutre et anionique à pH basique, facilement discriminables par spectroscopie infrarouge). A basses concentrations, et contrairement aux résultats obtenus pour la glycine adsorbée par voie sèche, la glycine semble être adsorbée spécifiquement sur des sites de surface de la silice par le groupement ammonium. La quantité maximale de glycine adsorbée (environ 0,6 molécules/nm²) est obtenue à pH = 6, avec la glycine sous forme zwitterionique et la silice chargée négativement à la surface. La dépendance au pH de la courbe d'adsorption suggère que cette dernière se fait probablement sur des groupements silanolate ($\equiv\text{Si-O}^-$). Pour des solutions de glycine trop concentrées, la glycine précipite à la surface sous forme des cristaux de β -glycine, détectables par XRD⁸³.

A pH acide, des cations glycinium sont présents à la surface de la silice, en accord avec la spéciation en solution aqueuse. A pH basique, par contre, des zwitterions sont présents à la surface, alors qu'à ce pH la glycine devrait s'adsorber sous sa forme anionique. Des effets de double couche, produisant une diminution locale du pH au voisinage de la surface, peuvent être invoqués pour expliquer ce résultat.

Comme pour le système préparé par voie sèche, la modélisation nous permet également dans ce cas de calculer les meilleures configurations d'adsorption. En accord avec les résultats

⁸³ Il est intéressant de noter que la glycine précipite normalement à partir de solutions aqueuses sous sa forme cristalline α . La formation de β -glycine dans nos échantillons est donc due à l'influence de la silice, qui possiblement favorise la précipitation de cette forme sur la surface. La nucléation et la croissance du polymorphe β peut être attribuée à l'influence de l'intense champ électrique présent en surface, qui est généré par la double couche électrique [I. Danielewicz-Ferchmin, and A. R. Ferchmin, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17281-17286].

expérimentaux, l'adsorption se fait par liaison hydrogène et n'est énergétiquement favorable que si le site d'adsorption est un groupement silanolate. De plus, les configurations d'adsorption les plus stables impliquent aussi, dans le modèle du site d'adsorption, au moins une molécule d'eau.

En conclusion, en tenant compte aussi qu'à pH neutre la forme stable de la glycine est zwitterionique et que la majorité des sites de surface de la silice sont des hydroxyles neutres, nos résultats montrent que les propriétés électrostatiques globales de surface ne sont pas suffisantes pour expliquer l'interaction entre glycine et silice, et qu'il est nécessaire de considérer la présence de sites d'adsorption spécifiques.

5.3.3. Réactivité de la glycine adsorbée sur la silice.

La réactivité de la glycine adsorbée sur silice avec la température a été étudiée par desorption/dégradation thermique couplée à la spectrométrie de masse (TD-MS) et par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) *in situ*. Les résultats de cette analyse montrent que, entre 155° et 195°C, toute la glycine adsorbée réagit en produisant quantitativement le dimère cyclique dikétopipérazine (DKP). Cette transformation se fait à une température notablement plus basse que celle observée pour la glycine massique (entre 220° et 270°C) et de façon plus sélective. L'efficacité de la polymérisation semble dépendre aussi du pH de préparation de l'échantillon. Le DKP produit ainsi est aussi adsorbé spécifiquement sur la surface de la silice.

Ces résultats mettent en évidence l'importance du mécanisme d'adsorption initial sur l'activation de la glycine par le support d'oxyde. Cette importance est soulignée aussi par des résultats préliminaires montrant que la désorption en solution aqueuse du DKP spécifiquement adsorbé sur la silice semble se faire avec des réactions successives d'ouverture du cycle et repolymérisation, pour donner finalement des oligomères linéaires.

6. Conclusions et perspectives.

Dans ce document, je pense avoir pu montrer ma forte implication dans des sujets de recherche et des collaborations très différents tout au long de mon parcours scientifique. En effet, j'ai essayé de profiter au maximum des nombreux domaines de connaissance avec lesquelles je me suis familiarisé, ce qui m'a sans aucun doute permis d'acquérir des compétences dans plusieurs disciplines de la science des matériaux inorganiques.

Ce parcours pluridisciplinaire m'a finalement conduit au dernier des sujets présentés, l'adsorption de molécules d'intérêt biologique sur des surfaces d'oxyde, qui est graduellement devenu mon intérêt majeur au sein du LRS. On pourrait penser que ce sujet s'éloigne de mes expériences en caractérisation des matériaux, qui ont largement structuré la première partie de mon parcours scientifique. Cependant, je crois que toutes mes expériences précédentes, ainsi que mon approche relativement récente de la réactivité de surface, m'ont fourni des outils techniques, méthodologiques et intellectuels qui me seront précieux pour le développement de ce sujet.

Plus généralement, les quelques résultats présentés dans les derniers paragraphes devraient être suffisants pour montrer que le contrôle opérationnel de l'adsorption de petites molécules sur surfaces d'oxydes, ainsi que la compréhension de leur réactivité, passe par l'identification moléculaire du mécanisme d'adsorption. L'expérience acquise au LRS nous montre que ce mécanisme peut impliquer plusieurs types d'interactions adsorbat/surface, comme les interactions électrostatiques non spécifiques, les liaisons hydrogène, les interactions covalentes adsorbat/surface (greffage), les interactions hydrophobes, etc. Pour une molécule de complexité suffisante, comme un acide aminé, et *a fortiori* une protéine, plusieurs types d'interaction avec la surface peuvent coexister, et l'on peut assister à l'apparition d'une complémentarité interactionnelle adsorbat/surface. La compréhension de ces mécanismes au niveau moléculaire est nécessaire, par exemple, pour arriver à une connaissance précise des mécanismes impliqués dans l'activation de la liaison peptidique sur la surface d'oxydes.

Cependant, comme il a été déjà spécifié dans le Chapitre 5.2, parmi les deux types d'approche de ce sujet possibles, c'est-à-dire celui de la science de surface (qui s'intéresse essentiellement à l'étude d'acides aminés sublimés sur des monocristaux métalliques sous vide poussé et en l'absence d'eau) et celui des oxydes divisés (qui concerne l'adsorption d'acides aminés à partir de solutions aqueuses sur des solides de haute surface spécifique), seulement le premier a permis d'arriver à un degré de connaissance satisfaisant des

mécanismes d'adsorption au niveau moléculaire. De plus, et comme c'était le cas dans le monde de la catalyse, il existe entre ces deux approches un « material gap » et un « pressure (hydration) gap », c'est-à-dire des différences importantes entre les matériaux utilisés et les conditions d'adsorption qui empêchent d'utiliser les résultats obtenus sur systèmes *modèles* pour une rationalisation et une systématisation des mécanismes d'adsorption et de réactivité dans les systèmes *réels*. La distance entre ces deux approches est due essentiellement à la spécialisation scientifique différente des communautés impliquées dans les deux types d'études. Si dans le monde de la catalyse, depuis un certain nombre d'années, plusieurs travaux visent spécifiquement à combler ce fossé (*bridging the gaps*), comme, par exemple, notre étude sur les catalyseurs modèle Pd-Pt présentée précédemment [*vide supra*, Chapitre 3.3.2], ceci ne s'est pas encore vérifié dans la communauté, beaucoup plus réduite, impliquée dans l'étude de l'adsorption de petites molécules d'intérêt biologique.

Enfin, plus spécifiquement, aucune étude d'autres groupes de recherches parue jusqu'à maintenant n'est basée sur une approche méthodologique intégrée expérimentale et de modélisation, comme celle qui nous prévoyons d'utiliser dans notre travail et qui est bien illustrée dans les résultats présentés au Chapitre 5.3. Dans ce cas aussi, cette absence est probablement due à un manque de collaboration entre la communauté impliquée dans les études de modélisation et les chercheurs engagés dans les études expérimentales.

Sur la base de ces considérations, nous avons l'intention de développer ce sujet, qui n'est que dans sa phase initiale, en suivant différentes directions originales. Certains, parmi les axes de développement réalisables dans le court ou le moyen terme, peuvent directement s'appuyer sur le savoir-faire, les outils d'investigation et les collaborations déjà existantes dans notre thème « Réactivité de surfaces métalliques ou oxydées en milieu biologique » au LRS. Ceci nous permet d'envisager une étude intégrée de l'adsorption de molécules biologiques selon trois axes indépendants (Fig. 21), tout en mettant l'accent sur la compréhension moléculaire des phénomènes impliqués :

- ✓ Premièrement, en alliant l'étude de la surface idéale (monocristaux) à celle de la surface d'oxydes pulvérulents, en ce qui concerne l'adsorbant ; comme déjà spécifié plus haut, de telles études intégrées sont rares, et quasi inexistantes en ce qui concerne les molécules biologiques. La comparaison entre le monde des surfaces planes et celui de la matière divisée constitue en effet un des axes thématiques principaux du groupe « Réactivité de surfaces métalliques ou oxydées en milieu biologique » du LRS.
- ✓ Deuxièmement, pour en ce qui concerne les conditions d'adsorption, en passant de la sublimation sous vide poussé au dépôt sous flux de gaz, puis aux milieux aqueux

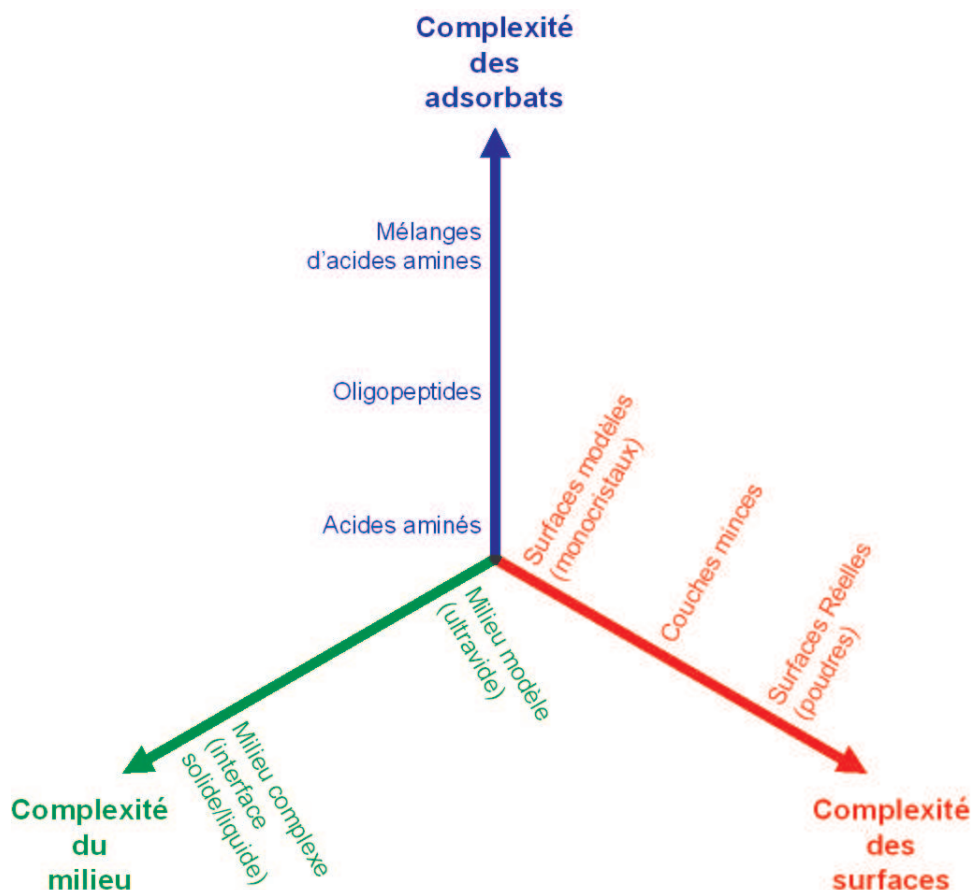


Fig. 21. Axes prévisibles de développement du sujet concernant l'adsorption de petites molécules d'intérêt biologique au LRS.

complexes. Les travaux précédents au LRS ont montré que la méthode de dépôt d'un complexe de métaux de transition sur un support d'oxyde lors des premières étapes la préparation de catalyseurs est sûrement fondamentale pour les caractéristiques du matériau final ; l'exemple de notre étude de l'adsorption de la glycine sur silice [vide supra, Chapitre 5.3] montre que les conditions de dépôt jouent aussi un rôle clef dans le cas des molécules d'intérêt biologiques.

✓ Enfin, en allant des acides aminés simples aux systèmes plus complexes, pour ce qui concerne l'adsorbat. Une fois étudiée l'adsorption d'acides aminés naturels « représentatifs », c'est à dire portant des groupes fonctionnels chimiquement différents (par exemple : lysine (chaîne basique, normalement ionisée positivement), acide aspartique (chaîne acide), leucine (chaîne hydrophobe), cystéine (rôle du groupe thiol), etc.), on peut s'intéresser :

1. A l'adsorption de mélanges d'acides aminés : la sélectivité d'adsorption et de réactivité de mélanges d'acides aminés sur des solides peut fournir des indications très importantes pour la compréhension de la formation, en chimie prébiotique, de peptides

« utiles » pour le développement de la vie sur la terre. En effet, les protéines contiennent des chaînes très longues formées par environ une vingtaine d'acides aminés différents ordonnés en séquences précises ; du point de vue statistique, la probabilité d'obtention de telles séquences est négligeable, à moins qu'il y ait une sélectivité dans l'ordre de réaction entre acides aminés différents, qui pourrait être dirigée topotactiquement par le solide sur lequel les molécules sont adsorbées.

2. A l'adsorption d'oligopeptides : il est en effet possible de sélectionner certains dipeptides et tripeptides qui présentent des analogies avec des sites réactionnels de protéines spécifiques, ou qui sont impliqués dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire de ces mêmes protéines, comme le dimère Arg-Cys, qui a été utilisé comme analogue d'un site de reconnaissance moléculaire du système GPCR (G-Protein Coupled Receptor)⁸⁴. D'autres oligopeptides communs et ubiquitaires, tels que le glutathion ((γ -Glu-Cys-Gly, GSH), par exemple, peuvent aussi être utilisés pour obtenir des systèmes de référence pour l'étude de la formation de biofilms⁸⁵.

En suivant de façon systématique les différentes conditions de dépôt et d'analyse prévues suivant ces trois axes, nous espérons pouvoir arriver à une connaissance rationalisée des mécanismes d'adsorption et de réactivité des petites molécules d'intérêt biologique sur les surfaces d'oxyde.

A l'intérieur de notre thème de recherche « Réactivité de surfaces métalliques ou oxydées en milieu biologique » du LRS, d'autres membres sont impliqués dans l'étude de l'adsorption des protéines sur surfaces métalliques ou oxydées, afin de réaliser des biocapteurs ou de contrôler la formation des biofilms. Les résultats obtenus sur l'adsorption des petites biomolécules seront aussi valorisés dans ce cadre.

Enfin, je pense pouvoir affirmer avec confiance que notre approche est globalement originale : en effet, malgré l'intérêt des retombées appliquées possibles [*vide supra*, Chapitre 5.2] aucune autre équipe de recherche à notre connaissance n'est actuellement positionnée sur cette thématique précise avec des approches intellectuelles et méthodologiques similaires.

⁸⁴ K. Uvdal, and T. P. Vikinge, *Langmuir* 17 (2001) 2008.

⁸⁵ M. Bieri, and T. Bürgi, *Langmuir* 21 (2005) 1354-1363

Dossier Administratif

1. Curriculum vitae

- Date de Naissance : 24.09.1969
- Lieu de Naissance : Montebelluna (Italie)
- Résidence : 2, rue de la Lieue, 91720 Valpuiseaux (France)

1.1. Formation

- **« Laurea » (DEA) en Chimie Industrielle (note : 110 sur 110 cum laude)**

Titre : *Applicazioni Chimiche della Spettroscopia Mössbauer* (rédigée en Italian).

De : Università "Ca' Foscari" di Venezia (Italie).

Soutenue à : Venezia (Italie)

Le : 15 mars 1995.

- **« Dottorato di Ricerca » (Doctorat) en Sciences Chimiques**

Titre : *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy with Common and Less-Common Isotopes* (rédigée en Anglais).

De : Università degli Studi de Ferrara (Italie).

Soutenue à : Ferrara (Italie)

Le : 5 février 1999.

1.2. Expérience professionnelle

- **Entre 1996 et 1998 : Chercheur Associé (plusieurs stages lors de ma thèse, pour une période totale de 2 ans.)**

Lieu : Physik-Department E15, Technische Universität München, Garching (Allemagne).

- **Mai 1999 – Juillet 2000 : Bourse post-doctorale CNRS**

Lieu : Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS, Villeurbanne.

- **Octobre 2000 – Décembre 2000 : Chercheur Associé (3 mois)**

Lieu : Physik Department E15, Technische Universität München, Garching (Allemagne).

- **Janvier 2001– Septembre 2001 : Bourse post-doctorale CNRS**

Lieu : Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7609, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

- **Depuis Septembre 2001 : Maître de Conférences**

Lieu : Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7609, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

1.3. *Honneurs et prix*

- **Young Scientist Prize**

Par : International Association of Catalytic Societies,

Lieu : XII International Congress on Catalysis, Granada (Espagne), 2000.

2. Liste de publications

2.1. *Articles de revue*

- (1) L. Stievano, S. Calogero, R. Psaro, and F. E. Wagner,
Advances in the application of Mössbauer spectroscopy with less-common isotopes for the characterisation of bimetallic supported nanoparticles: ^{193}Ir Mössbauer spectroscopy
Comments on Inorganic Chemistry, 22/5 (2001) 275-292.
- (2) L. Stievano, M. Bertelle, and S. Calogero,
Application of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy for the characterisation of materials of archaeological interest: the work performed in Italy,
Hyperfine Interactions, 150 (2003) 13-31.
- (3) L. Stievano, and F. E. Wagner,
Investigation of catalytic materials using ^{197}Au Mössbauer spectroscopy,
AIP Conference Proceedings, 765 (2005) 3-12.

2.2. *Autres publications dans des revues à comité de lecture*

- (1) S. Calogero, L. Stievano, G. Gioia Lobbia, A. Cingolani, P. Cecchi and G. Valle,
Mössbauer and X-ray Structural Studies on Chloro(Organo)tin(IV) poly(pyrazolyl)borates.
Polyhedron, 14/13 (1995) 1731-1740.
- (2) G. Gioia Lobbia, P. Cecchi, S. Calogero, G. Valle, M. Chiarini and L. Stievano,
Organotin(IV) polypyrazolylborates. VIII. Hydridotris(4-Chloro-3,5-dimethyl-1*H*-Pyrazol-1-yl) Borates. Characterisation, Mössbauer study and X-ray crystal structures of $\text{SnCl}_3[\text{HB}(4\text{-Cl-3,5-Me}_2\text{Pz})_3]$ and $\text{PhSnCl}_2[\text{HB}(4\text{-Cl-3,5-Me}_2\text{Pz})_3]$.
Journal of Organometallic Chemistry, 503 (1995) 297-305.
- (3) S. Calogero, G. Valle, G. Gioia Lobbia, C. Santini, P. Cecchi and L. Stievano,
Organotin(IV) polypyrazolylborates. XIII. Hydridotris(4-Bromo-1*H*-Pyrazol-1-yl) Borates. Characterisation, Mössbauer study and X-ray crystal structures of $\text{MeSnCl}_2[\text{HB}(4\text{-Br-Pz})_3]$.
Journal of Organometallic Chemistry, 526 (1996) 269-277
- (4) L. Stievano, M. Bertelle, B. Fabbri and S. Calogero,
 ^{57}Fe Mössbauer study of the firing temperature of Renaissance ceramics from Faenza,
Science and Technology for Cultural Heritage, 5/2 (1996) 37-46.
- (5) S. Calogero, L. Stievano, L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabajanu and G. Valle,
X-ray crystal structures and Mössbauer studies of some tris(malonato)ferrate(III) compounds,
Polyhedron, 16/23 (1997) 3953-3966.
- (6) F. E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A. M. Visco, L. Stievano, and S. Calogero,
Mössbauer characterisation of gold-iron oxide catalysts,
Journal of The Chemical Society, Faraday Transaction, 93/18 (1997) 3403-3409.
- (7) S. Calogero, L. Stievano, and G. Rampazzo,
A Mössbauer Study of Gursum meteorite.
Terra Antarctica Reports, 1 (1997) 143-146.
- (8) L. Stievano, S. Santucci, L. Lozzi, S. Calogero and F. E. Wagner,
 ^{197}Au Mössbauer study of gold nanoparticles obtained by evaporation of metallic gold on mylar.
Journal of Non-Crystalline Solids, 232-234 (1998) 644-649.

- (9) S. Marengo, R. De Castro, R. Psaro, C. Dossi, R. Della Pergola and L. Stievano, Developing highly active iridium catalysts for methanol synthesis
Studies in Surface Science and Catalysis, 119 (1998) 503.
- (10) L. Stievano, S. Calogero, L. Storaro, M. Lenarda, and F. E. Wagner, Metal complexes in a constrained environment: ^{197}Au Mössbauer study and chemical behaviour of the $\text{Au}[\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ cation exchanged in unpillared and aluminum pillared synthetic beidellite clay,
Journal of The Chemical Society, Faraday Transaction, 94/17 (1998) 2627.
- (11) F. v. Nussbaum, P. Spitteller, M. RÜth, W. Steglich, G. Wanner, B. Gamblin, L. Stievano, and F. E. Wagner, An Iron(III)-Catechol Complex as Mushroom Pigment
Angewandte Chemie International Edition in English, 37/23 (1998) 3292-3295.
- (12) L. Stievano, M. Bertelle, G. Leotta, S. Calogero, S. Constantinescu, and M. Oddone Characterisation of some Antarctic lacustrine sediments from Northern Victoria Land,
a) Romanian Journal of Mineralogy, 79 (1999) 159-169.
b) Romanian Reports in Physics, 51 (1999) 941-954.
- (13) L. Stievano, S. Calogero, F. E. Wagner, S. Galvagno, and C. Milone, Mössbauer Characterisation of Carbon Supported Ruthenium-Tin Catalysts,
Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 9545-9556.
- (14) S. Calogero, L. Stievano, and P. Benoit, Mössbauer and Thermoluminescence Studies of Meteorites from Frontier Mountain, Antarctica,
Journal of Geophysical Research - Planets, 104/E12 (1999) p. 30817-30824.
- (15) M. Bertelle, L. Stievano, G. Leotta, R. Salerno, R. Segnan, and S. Calogero, Firing techniques of the impasti from the protohistoric site of Concordia Sagittaria (Venice),
a) Journal of Cultural Heritage, 1 (2000) 261-279.
b) Journal of Archaeological Science, 28/2 (2001) 197-211.
- (16) S. Calogero, G. Leotta, M. Bertelle, L. Stievano, and M. Oddone, ^{57}Fe Mössbauer and NAA Studies of the Core Anta91-8 from the Ross Sea,
Terra Antarctica Reports, 4 (2000) 229-239.
- (17) L. Stievano, F. E. Wagner, S. Calogero, S. Recchia, C. Dossi and R. Psaro, ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy investigation and catalytic properties of magnesia-supported platinum-tin catalysts prepared by Surface Organometallic Chemistry.
Studies in Surface Science and Catalysis, 130D (2000) 3903-3908.
- (18) L. Stievano, ^{193}Ir and ^{57}Fe Mössbauer characterisation of iridium/iron bimetallic catalysts for methanol synthesis.
Hyperfine Interactions, 126 (2000) 101-106.
- (19) J. L. Rousset, F. J. Cadete Santos Aires, F. Bornette, M. Cattenot, M. Pellarin, L. Stievano, and A. J. Renouprez, Characterization and reactivity of Pd-Pt bimetallic supported catalysts obtained by laser vaporization of bulk alloy,
Applied Surface Science, 164 (2000) 163-168.
- (20) J. C. Fernandez Caliani, L. Stievano, G. Leotta, S. Calogero, and E. Galan, Caracterizacion mediante espectroscopia Mössbauer de los oxidos de hierro y hierro-titanio de los placeres costeros del suroeste de espana,
Boletin de la Sociedad Espanola de Mineralogia, 22-A (1999) 45-46.

- (21) L. Stievano, S. Calogero, R. Psaro, M. Guidotti, R. Della Pergola, and F. E. Wagner, Iron-iridium mixed-metal carbonyl clusters: A Mössbauer study of the structure and of the adsorption of $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$, **Journal of Cluster Science**, 12/1 (2001) 123-137.
- (22) F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, and K. P. Martinek, Before Striking Gold in Gold Ruby Glass **Nature**, 407/6805 (2000) 691-692.
- (23) H. W. Zanthoff, W. Grünert, S. Buchholz, M. Heber, L. Stievano, F. E. Wagner, and G. U. Wolf, Bulk and Surface Structure and Composition of V-Sb Mixed-oxide Catalysts for the Ammoxidation of Propane **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 162 (2000) 443-462.
- (24) J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, M. Pellarin, C. Geantet, and A. J. Renouprez, Hydrogenation of toluene over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Pd, Pt and Pd-Pt model catalysts obtained by laser vaporization of bulk metals, **Journal of Catalysis**, 197/2 (2001) 335-343.
- (25) P. Cecchi, M. Berrettoni, M. Giorgetti, G. Gioia Lobbia, S. Calogero, and L. Stievano, The effect of the 3-trifluoromethyl substituent in polypyrazolylborato complexes on the iron(II) spin state; X-ray diffraction and absorption and Mössbauer studies, **Inorganica Chimica Acta**, 318 (2001) 67-76
- (26) J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, and M. Pellarin, Hydrogenation of tetralin in presence of sulfur over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Pd, Pt and Pd-Pt model catalysts, **Journal of Catalysis**, 202/1 (2001) 163-168.
- (27) A. J. Renouprez, J. L. Rousset, A. M. Cadrot, Y. Soldo, and L. Stievano, Structure and catalytic activity of palladium-platinum aggregates obtained by laser vaporisation of bulk alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, 328/1-2 (2001) 50-56.
- (28) L. Stievano, F. E. Wagner, H. W. Zanthoff, and S. Calogero, A ^{121}Sb Mössbauer study of the chemical state of antimony in V-Sb-O mixed-oxide catalysts for the ammoxidation of propane, **Hyperfine Interactions**, 141-142 (2002) 397-402.
- (29) L. Stievano, M. Bertelle, S. Calogero, and F. E. Wagner, The application of ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy to the investigation of glass coatings: evolution of the tin species in lead rich white glazes, **Hyperfine Interactions**, 154 (2004) 83-94.
- (30) L. Stievano, C. Caldeira, M. F. Ribeiro, and P. Massiani, Influence of Cs loading and carbonates on TPR profiles of PtCsBEA, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 142A (2002) 359-366.
- (31) C. Bisio, C. Caldeira, V. Dal Santo, G. Martra, P. Massiani, R. Psaro, M. F. Ribeiro, J. M. Silva, and L. Stievano, Nanocomposite catalytic materials: synthesis, characterisation and reactivity of Pt/Cs-BEA zeolites, **Inorganica Chimica Acta**, 349 (2003) 227-238.

- (32) M. Meng, L. Stievano, and J.-F. Lambert,
Adsorption and thermal condensation mechanism of amino acids on oxide supports: I. Glycine on silica,
Langmuir, 20 (2004) 914-923.
- (33) L. Stievano, R. della Pergola and F. E. Wagner,
Mössbauer spectroscopy in the characterisation of polymetallic cluster compounds: a triple Mössbauer study of $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}\{\mu^3\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}]$,
Hyperfine Interactions, 156-157 (2004) 365-370.
- (34) M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, J. Gersich, L. Stievano, and F. E. Wagner,
Synthesis and structural characterization of ordered supermicroporous MSU type silica-tin molecular sieves,
Journal of Materials Chemistry, 14/6 (2004) 1010-1016.
- (35) X. Carrier, P. Lukinskas, S. Kuba, L. Stievano, F. E. Wagner, M. Che, and H. Knözinger
The state of the iron promoter in tungstated zirconia catalysts,
ChemPhysChem, 5/8 (2004) 1191-1199.
- (36) C. Lomenech, G. Bery, D. Costa, L. Stievano, and J.-F. Lambert,
Theoretical and experimental study of the adsorption of neutral glycine on silica from the gas phase,
ChemPhysChem, 6/6 (2005) 1061-1070.
- (37) L. Stievano, N. Kemache, N. Chakroune, and J.-F. Lambert,
Synthesis and characterisation of highly dispersed Ni/SiO₂ catalysts prepared by Gas-Phase Impregnation/Decomposition (GPI/D) of a Ni(II) β -diketonate precursor,
Catalysis Letters, 100 (2005) 169-176.
- (38) F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari, and A. Parmaliana,
Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeO_x/SiO₂ catalysts,
Journal of Catalysis, 231 (2005) 365-380.
- (39) J.-F. Groust, C. Pommier, L. Stievano, F. Villain, C. Giorgetti, F. Baudelet, and P. Massiani,
Monitoring by in situ Dispersive-EXAFS of real time evolution of Ni²⁺ environment in faujasite upon rehydration,
Catalysis Letters, 102/3-4 (2005) 257-260.
- (40) M. Meng, L. Stievano, and J.-F. Lambert,
Adsorption and thermal condensation of glycine on silica,
Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis), 26(5) (2005) 393-398.
- (41) K. Flogeac, E. Guillon, M. Aplincourt, E. Marceau, L. Stievano, P. Beauquier and Y.-M. Frapart,
Characterization of soil particles by X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM),
Agronomy for Sustainable Development, 25 (2005) 345-353.
- (42) L. Stievano, K. Mbemba, C. Train, F. E. Wagner, and J.-F. Lambert,
Intercalation of $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ Single Molecule Magnets in Saponite Clay,
Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2005) submitted.
- (43) S. Haslbeck, K. P. Martinek, L. Stievano, and F. E. Wagner,
Formation of gold nanoparticles in Gold Ruby Glass: The influence of tin.
Hyperfine Interactions, (2005) submitted.
- (44) C. Bisio, P. Massiani, K. Fajerweg, L. Sordelli, L. Stievano, E. R. Silva, S. Coluccia, and G. Martra,
Identification of cationic and oxidic caesium species in basic Cs-overloaded BEA zeolites.
Microporous and Mesoporous Materials, (2005) submitted.

- (45) L. Y. Piao, M. Meng, L. Stievano, J.-F. Lambert, and D. Costa, Mechanisms of amino acids adsorption on oxide surfaces, **Biosensors and Bioelectronics**, (2005) submitted.

2.3. Communications orales :

(L'auteur qui a présenté le travail oralement est souligné.)

- (1) L. Stievano and S. Calogero, Studio Mössbauer di alcune ceramiche rinascimentali di Faenza, **Le Scienze della Terra e l'Archeometria**, Savona, Italy, February 16-17th 1996.
- (2) S. Haslbeck, F. E. Wagner, L. Stievano and S. Calogero, The state of gold in gold ruby glasses, **39th Meeting of the Mössbauer Spectroscopy Discussion Group, The Royal Society of Chemistry**, Nottingham, UK, September 14-15th 1998.
- (3) M. Bertelle, S. Calogero, G. Leotta, R. Salerno and L. Stievano, Gli impasti del sito protostorico di Concordia Sagittaria, **6^a Giornata "Le Scienze della Terra e l'Archeometria"**, Este (PD), Italy, February 26-27th 1999.
- (4) L. Stievano, ¹⁹³Ir and ⁵⁷Fe Mössbauer characterisation of iridium/iron bimetallic catalysts for methanol synthesis. **ICAME-99, International Conference on the Application of the Mössbauer Effect**, Garmisch, Germany, August 29th - September 3rd 1999.
- (5) J. C. Fernandez Caliani, L. Stievano, G. Leotta, S. Calogero and E. Galan, Caracterizacion mediante espectroscopia Mössbauer de los oxidos de hierro y hierro-titanio de los placeres costeros del suroeste de España. **XIX Meeting of the Spanish Mineralogical Society**, Madrid, Spain, September 27-29th, 1999.
- (6) F. J. Cadete Santos Aires, F. Bornette, M. Cattenot, M. Pellarin, A. J. Renouprez, L. Stievano and J. L. Rousset, Characterisation and reactivity of Pd-Pt bimetallic catalysts obtained by laser vaporization of bulk alloys. **Les Ateliers "Surfaces-Interfaces" de Porquerolles 1999 : Le Role de la Science des Surfaces en Micro- et Nanotechnologie**, Ile de Porquerolles, France, September 27th - October 1st, 1999.
- (7) A. J. Renouprez, J. L. Rousset, A. M. Cadrot, Y. Soldo and L. Stievano, Structure and catalytic activity of palladium-platinum aggregates obtained by laser vaporisation of bulk alloys. **5th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS)**, Ustro-Jaszowiec, Poland, June 12th-17th, 2000.
- (8) L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, A. J. Renouprez and J. L. Rousset, Catalyseurs Pd-Pt/Al₂O₃ produits par vaporisation laser : reactivité en hydrogénation du toluene. **JMC7-2000, 7emes Journées de la Matière Condensée, Société Française de Physique**, Poitiers, France, August 29th – September 1st, 2000.
- (9) L. Stievano, M. Bertelle, and S. Calogero, ¹¹⁹Sn Mössbauer and X-ray diffraction investigation of the evolution of tin species in the formation of lead-rich white glazes. **5.a Giornata di Archeometria della Ceramica**, Castelnovo del Friuli, Italy, April 12th, 2001.

- (10) L. Stievano, F. E. Wagner, H. W. Zanthoff, and S. Calogero,
A ^{121}Sb Mössbauer study of the chemical state of antimony in V-Sb-O mixed-oxide catalysts for the ammoxidation of propane
ICAME-2001, International Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Oxford, UK, September, 2nd-7th, 2001.
- (11) L. Stievano, M. Bertelle, and S. Calogero,
Caratterizzazione delle specie stanniche nei rivestimenti vetrosi opachi delle maioliche: una nuova applicazione per la spettroscopia Mössbauer.
LXXXVII Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, Milano, Italy, September, 24th-29th, 2001.
- (12) C. Pommier, L. Stievano, C. Caldeira, F. Villain and P. Massiani
Préparation contrôlée de nanoparticules de Pt dans les zéolithes : rôle de l'environnement basique.
GeCat 2002, Aussois, France, May, 27th-30th, 2002.
- (13) C. Pommier, L. Stievano, F. Villain, M. J. Peltre, D. Costa and P. Massiani
Stabilisation d'espèces métalliques par les réseaux zéolitiques : rôle de l'environnement basique
Concoord - Gecom 2002, Paris, France, May, 13th-17th, 2002.
- (14) K. Fajerwerg, E. Ribeiro Silva, L. Stievano, M. F. Ribeiro, J. M. Silva and P. Massiani
Etat du Pt dans les zéolithes Na-BEA et Cs-BEA en présence de Cs_2O : caractérisations *in situ* et réactivité catalytique
GeCat 2003, Autrans, France, May, 12th-15th, 2003.
- (15) L. Stievano, M. Casagrande, J. Gersich, M. Lenarda, L. Storaro and F. E. Wagner,
 ^{119}Sn Mössbauer investigation of tin in mesoporous silica molecular sieves: coordination and redox properties of the tin species,
44th Meeting of the Mössbauer Spectroscopy Discussion Group, The Royal Society of Chemistry, London, UK, September 4th, 2003.
- (16) L. Stievano, M. Casagrande, J. Gersich, M. Lenarda, L. Storaro and F. E. Wagner,
Tin-substituted mesoporous silica molecular sieves: a ^{119}Sn Mössbauer study of the coordination and the redox properties of tin species,
GFSM 2004, Colloque 2004 du Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer, Piriac-sur-Mer, France, May 26th-28th, 2004.
- (17) R. Psaro, L. Sordelli and L. Stievano,
EXAFS, Mössbauer and HRTEM characterisation of Ir-Fe/MgO catalysts highly active in the synthesis of methanol.
13-ICC, The 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, July 11th-16th, 2004.
- (18) J.-F. Lambert, L. Stievano, D. Costa, M. Meng and C. Lomenech,
Glycine on silica: A model system for the study of adsorption and reactivity of aminoacids on extraterrestrial particulate,
COSPAR 2004, 35th Committee on Space Research Scientific Assembly, Paris, France, July 18th-25th, 2004.
- (19) L. Stievano and F. E. Wagner,
The study of catalytic materials using Mössbauer spectroscopy with common and less common isotopes (*conférence invitée*).
ISIAME'04, International Symposium on Industrial Application of the Mössbauer Effect, Madrid, Spain, October 4th-9th, 2004.
- (20) J.-F. Groust, D. Costa, L. Stievano, F. Villain, C. Giorgetti, F. Baudalet and P. Massiani,
Mise en évidence du potentiel de l'EXAFS-Dispersif pour suivre en temps réel l'évolution de l'environnement d'un métal de transition dans les zéolithes.
GeCat 2005, La Rochelle, France, May 30th-June 2nd, 2005

- (21) L. Stievano and J.-F. Lambert,
Intercalation of molecular magnets in saponite clays.
ISIC-13, 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand,
France, June 6th-9th, 2005.
- (22) S. Haslbeck, K.-P. Martinek, L. Stievano and F. E. Wagner,
Formation of Gold Nanoparticles in Gold Ruby Glass: The influence of Tin.
ICAME-2005, International Conference on the Application of the Mössbauer Effect,
Montpellier, France, September, 5th-9th, 2005.

2.4. Communications par affiche

- (1) S. Calogero, L. Stievano, and G. Rampazzo,
Studio Mössbauer della meteorite Gursum.
Progetto di ricerca "Glacialogia e Paleontologia", PNRA, ENEA Casaccia, Italy, June 20-
21st 1994.
- (2) G. Gioia Lobbia, P. Cecchi, S. Calogero, A. Cingolani, L. Stievano, and G. Valle,
Characterization and Mössbauer study of organotin(IV) polypyrazolylborates. The X-ray crystal
structures of [HB(pz)₃]SnPh₂Cl, [HB(3,5-Me₂pz)₃]SnPh₂Cl and [HB(pz)₃]SnCl₃.
XIII° Congresso Nazionale di Chimica Inorganica, Bressanone, Italy, 1994.
- (3) S. Calogero, M. Oddone, and L. Stievano,
INAA, ¹⁹⁷Au, ¹²¹Sb, ¹¹⁹Sn Mössbauer Studies of some "Rosso Della Magna" Glasses Found in
Venice.
I° Congresso Nazionale Associazione Nazionale Musei Scientifici, Bologna, Italy, October
12-14th 1994.
- (4) L. Stievano, S. Calogero, F.E. Wagner, C. Milone, and S. Galvagno,
¹⁹⁷Au Mössbauer studies for gold supported on alumina, silica, and magnesia.
ICAME-95, International Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Rimini,
Italy, 10-16 September 1995.
- (5) M. Bertelle, L. Stievano, I. Calliari, M. Oddone, and S. Calogero,
The protohistoric site of Concordia Sagittaria.
**1st International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural
Heritage in the Mediterranean Basin**, Catania, Italy, November 28th 1995, p. 171.
- (6) L. Stievano, M. Bertelle, B. Fabbri, and S. Calogero,
A ⁵⁷Fe Mössbauer study of the firing temperature of some Renaissance ceramics from Faenza.
**1st International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural
Heritage in the Mediterranean Basin**, Catania, Italy, November 28th 1995.
- (7) M. Bertelle, L. Stievano, and S. Calogero,
Characterisation of some sediments by NAA and Mössbauer spectroscopy.
4° Convegno Nazionale »Contaminazione Ambientale", Venezia, Italy, December 6-7th 1995.
- (8) G. Leotta, M. Bertelle, L. Stievano and S. Calogero,
Studio di una carota lagunare mediante spettroscopia Mössbauer,
Progetto Sistema Lagunare Veneziano, Relazioni Sottoprogetto 4, Venezia, Italy, May 27-
31st 1996.
- (9) L. Stievano, F.E. Wagner, S. Calogero, S. Galvagno and R. Milone,
Mössbauer studies of ruthenium and ruthenium-tin catalysts supported on carbon,
10° Congresso Nazionale di Catalisi, L'Aquila, Italy, September 8-11st 1996.
- (10) L. Stievano and S. Calogero,
Mössbauer studies of gold supported iron oxide catalysts,
Congresso Nazionale di Chimica Fisica 1997, Pisa, Italy, February 10-14th 1997.

- (11) M. Bertelle, G. Leotta, L. Stievano and S. Calogero,
Caratterizzazione di una carota sedimentaria del Lago n. 2° di Tarn Flat (Antartide),
5° Convegno Nazionale “Contaminazione Ambientale”, Venezia, Italy, February 11-12th
1997.
- (12) L. Stievano, S. Calogero, S. Santucci, L. Lozzi and F. E. Wagner,
¹⁹⁷Au Mössbauer study of gold nanoparticles obtained by evaporation of metallic gold on mylar,
7th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Cagliari, Italy,
September 15-19th 1997.
- (13) L. Stievano, M. Bertelle, G. Leotta, S. Calogero, S. Constantinescu, and M. Oddone,
Characterisation of some Antarctic lacustrine sediments from northern Victoria Land,
4th Symposium on Mineralogy, Iasi, Rumania, October 3-8th 1997.
- (14) G. Leotta, M. Bertelle, L. Stievano and S. Calogero,
A ⁵⁷Fe Mössbauer study of some Antarctic meteorites,
Convegno Nazionale GEOITALIA 1997, Rimini, Italy, October 5-9th 1997.
- (15) E. Argese, C. Bettiol, F. Delfino, L. Stievano and L. Gobbo,
Characterisation of heavy metal pollution in the sediments of the lagoon of Venice by sequential
selective extractions,
8th Annual SETAC Europe Meeting, Bordeaux, France, April 14-18th 1998.
- (16) L. Stievano, S. Calogero and F. E. Wagner,
¹⁹⁷Au Mössbauer study of the [Au(SC(NH₂)₂)₂]⁺ complex in different chemical environments.
XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Firenze, Italy, August 30th -
September 4th 1998.
- (17) S. Calogero, G. Leotta, M. Bertelle, L. Stievano and M. Oddone,
Mössbauer and NAA studies of the marine core Anta 91-8,
**Workshop “Ricostruzioni paleoclimatiche dei sedimenti marini del mare di Ross
(Antartide) e dell'Oceano Meridionale”**, Trieste, Italy, November 26-27th 1998, p. 12-13.
- (18) L. Stievano, F. E. Wagner, S. Calogero, R. Psaro, L. Sordelli and S. Marengo,
¹⁹³Ir and ⁵⁷Fe Mössbauer characterisation of magnesia supported iridium-iron bimetallic
catalysts for methanol synthesis.
EUROPACAT-IV, 4th European Congress on Catalysis, Rimini, Italy, September 5-10th,
1999.
- (19) L. Stievano, F. E. Wagner, S. Calogero, S. Recchia and L. Sordelli,
¹¹⁹Sn Mössbauer and EXAFS investigation of supported rhodium-tin catalysts for the selective
hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes.
EUROPACAT-IV, 4th European Congress on Catalysis, Rimini, Italy, September 5-10th,
1999.
- (20) L. Stievano, F. E. Wagner, S. Calogero, S. Recchia, C. Dossi and R. Psaro,
¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy investigation and catalytic properties of magnesia-supported
platinum-tin catalysts prepared by Surface Organometallic Chemistry.
XII International Congress on Catalysis, Granada, Spain, July, 2000.
- (21) C. Pommier, L. Stievano, M.-J. Peltre, J.-M. Krafft and P. Massiani,
Decomposition of [Pt(NH₃)₄]²⁺ and formation of Pt nanoparticles in alkali- β and alkali-faujasite:
influence of the zeolite basicity.
Pre-Conference School “Zeolites for Cleaner Technologies”, Poitiers, France, July 5th-8th,
2001.
- (22) L. Stievano and P. Massiani,
Influence of Carbonates in Basic Pt/Cs-BEA on TPR Profiles.
**2nd FEZA (Federation of the European Zeolite Associations) Conference on Impact of
Zeolites and Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New
Millennium**, Taormina, Italy, September 1st-5th, 2002.

- (23) M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, J. Gersich, and L. Stievano,
Synthesis by Neutral Templating and structural characterization of Si/Sn mesoporous molecular sieves.
XXI Congresso della Società Chimica Italiana, Torino, Italy, June 22nd-27th, 2003.
- (24) C. Bisio, G. Martra, P. Massiani, L. Stievano and S. Coluccia,
Metal nanoparticles entrapped in zeolites: effect of the interaction with basic sites of the porous host framework.
XXI Congresso della Società Chimica Italiana, Torino, Italy, June 22nd-27th, 2003.
- (25) C. Pommier, L. Stievano, D. Costa, F. Villani and P. Massiani,
Environment of Pt cations in basic zeolites: An EXAFS, UV-Vis and theoretical study.
EUROPACAT-VI, 6th European Congress on Catalysis, Innsbruck, Austria, August 31st - September 05th, 2003.
- (26) C. Bisio, E. R. Silva, V. Dal Santo, G. Martra, S. Coluccia, P. Massiani, M. F. Ribeiro, J. M. Silva, L. Stievano and R. Psaro,
Growth of metal particles within zeolite pores: The effect of the presence of basic additives.
EUROPACAT-VI, 6th European Congress on Catalysis, Innsbruck, Austria, August 31st - September 05th, 2003.
- (27) L. Stievano, R. Della Pergola and F. E. Wagner,
Mössbauer spectroscopy in the characterisation of polymetallic cluster compounds: a triple Mössbauer study of $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}\{\mu^3\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}]$.
ICAME-2003, International Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Muscat, Oman, September 21st-25th, 2003.
- (28) D. Costa, S. Dzwigaj, E. Kassab, P. Massiani, C. Pommier, L. Stievano and F. Villain,
Combined experimental and theoretical study of the influence of basicity on the states of Pt and Ni in FAU and BEA zeolites.
14-IZC, 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, April 25th-30th, 2004.
- (29) C. Bisio, S. Coluccia, G. Martra, L. Sordelli, P. Massiani, K. Fajerweg, L. Stievano and F. Villain
Pt nanoparticles dispersed in BEA zeolite: role of the basic phase on the metal properties.
14-IZC, 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, April 25th-30th, 2004.
- (30) C. Bisio, S. Coluccia, G. Martra, K. Fajerweg, P. Massiani, L. Stievano and M. F. Ribeiro,
Role of basic phases in Pt/Cs-BEA catalysts: effects on the growth of Pt particles.
13-ICC, The 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, July 11th-16th, 2004.
- (31) L. Stievano, M. Casagrande, J. Gersich, M. Lenarda, L. Storaro and F. E. Wagner,
Synthesis and characterisation of supermicroporous silica-tin molecular sieves: a ^{119}Sn Mössbauer investigation of the coordination and the redox properties of the tin species.
13-ICC, The 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, July 11th-16th, 2004.
- (32) L. Stievano, N. Kemache and J.-F. Lambert,
Gas Phase Impregnation - Decomposition as a tool for single-site supported catalyst design: Ni/SiO₂.
13-ICC, The 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, July 11th-16th, 2004.
- (33) M. Casagrande, E. Moretti, L. Storaro, M. Lenarda, J. Gersich, L. Stievano and F. E. Wagner,
Preparation and structural characterization of ordered supermicroporous MSU-type silica-tin molecular sieves obtained via grafting reaction with tin chlorides.
XXXII Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Inorganica, Roma, Italy, September 20th-24th, 2004.

- (34) J.-F. Groust, D. Costa, L. Stievano, F. Villain, C. Giorgetti, F. Baudelet and P. Massiani, Suivi par EXAFS-dispersif de l'environnement de Ni²⁺ dans la Faujasite en cours de réhydratation.
21^{ème} Réunion Annuelle du GFZ, Sevrier (Lac d'Annecy), France, March 16th-18th, 2005.
- (35) J.-F. Groust, D. Costa, L. Stievano, F. Villain, C. Giorgetti, F. Baudelet and P. Massiani, Evolution of Ni²⁺ environment in faujasite upon rehydration assisted by both Dispersive-EXAFS and theoretical studies.
EUROPACAT-VII, 7th European Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, August 28th - September 01st, 2005.
- (36) C. Bisio, G. Martra, S. Coluccia, P. Massiani, C. Fajerweg, J. M. Krafft and L. Stievano, Metal support interaction in Pt/Cs-BEA catalysts and related effects on the formation and properties of Pt particles.
EUROPACAT-VII, 7th European Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, August 28th - September 01st, 2005.
- (37) J.-F. Lambert, L. Stievano, D. Costa, M. Meng and L. Piao, Mechanism of amino acids adsorption on oxide surfaces.
Synthetic Receptors 2005, 2nd World Congress on Synthetic Receptors, Salzburg, Austria, September 07th-9th, 2005.
- (38) L. Stievano, J.-F. Lambert, C. Train and F. E. Wagner, Intercalation of [Fe₈(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₁₂(tacn)₆]⁸⁺ Single Molecule Magnets in Saponite Clay.
SEA05 - XIX Reunión Científica, Sociedad Española de Arcillas, Salamanca, Spain, September 26th-28th, 2005.
- (39) C. Gourlaouen, H. Gérard, D. Costa, L. Stievano, J.-F. Lambert, B. Diawara, P. Marcus and O. Parisel, Modélisations théoriques de l'adsorption d'acides aminés sur des surfaces SiO₂, Cr₂O₃ et Al₂O₃.
1^{ères} Journées Thématiques du Réseau National Biofilms, Lorient, France, October 27th-28th, 2005.

3. Activités d'enseignement et d'encadrement de recherche

3.1. Enseignement supérieur

Maître Assistant, Università Ca' Foscari, Venezia (Italie) :

- De 1996 à 1998 : *Chimie du solide*. Cours de diffraction de rayons X et de spectroscopie Mössbauer.
- De 1997 à 1998 : *Archéométrie*. Cours préliminaire de chimie générale.
Méthodes d'analyse en chimie inorganique. Cours de spectroscopie Mössbauer.
- En 1998 : *Chimie de Matériaux*. Travaux pratiques (TP) de spectroscopie Mössbauer.

Maître Assistant (en Anglais), Technische Universität München, Garching (Allemagne) :

- En 1998 : *Laboratoire de Spectroscopie Mössbauer*. TP de spectroscopie Mössbauer.

Maître de Conférences, université Pierre et Marie Curie, Paris (France) :

- De 2001 à 2004 : *Chimie Minérale, en Licence de Chimie (L2)*. Travaux dirigés (TD) et TP.
- Depuis 2002 : *Chimie Inorganique, en Licence de Chimie (L3)*. TD et TP.
- Depuis 2002 : *Cursus d'Etudes en Restauration d'Ouvres d'Art*. TP de chimie générale de niveau L2.
- Depuis 2004 : *Chimie Organométallique, en Master de Chimie (M1)*. TP.
- Depuis 2004 : *Du solide au matériau, en Licence de Chimie (L3)*. TD et TP.
- Depuis 2004 : *Histoire de la Chimie dans les modules de Culture Générale (L1)*. Cours magistraux.

3.2. Direction de recherches et formation par la recherche.

3.2.1. Participation à l'encadrement de thèses de doctorat.

- 1) Chiara BISIO : « Complexes moléculaires et nanophases métalliques à l'intérieur de solides micro- et mésoporeux : synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs pour hydrogénation et déshydrogénation. » Thèse dirigée par le Dr. Pascale MASSIANI, en cotutelle avec l'université de Torino (Italie), soutenue le 15/07/2005.
- 2) Jean-François GROUST : « Influence de la basicité sur les propriétés morphologiques et catalytiques de matériaux à base des métaux dispersés sur des supports zéolitiques. » Thèse dirigée par le Dr. Pascale MASSIANI, en cours depuis octobre 2003.

3) Irène LOPES : « Adsorption de molécules biologiques sur des surfaces oxydées : Applications à l'ingénierie des surfaces et à la chimie prébiotique. » Thèse dirigée par Jean-François LAMBERT, en cours depuis octobre 2005.

3.2.2. Stages de diplômés d'études approfondies (DEA).

1) Julien DELAUTIER : « Matériaux nanocomposites en catalyse hétérogène : Nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs Métaux nobles/argiles pontées. » DEA de cinétique, juin 2002.

2) Kiele M'BEMBA : « Catalyseurs nanocomposites : Intercalation de polycation ferriques dans des argiles. » DEA de cinétique, juin 2002.

3.2.3. Autres stages.

◆ Stages ingénieur ESCOM : Antoine HUGON (juin-septembre 2002), Baykar ORANCI (juin-septembre 2003)

◆ Stages IST : Mélanie AMAR (avril-juillet 2005).

◆ Stages de maîtrise de chimie : Nassima KEMACHE (avril-juin 2003), Olivier DARGAUD (en collaboration avec la Manufacture de Porcelaines de Sèvres, avril-juillet 2005).

◆ Stages de Magistère de l'ENS de Lyon : Stéphanie DRURE (mai-juillet 2003), Elodie SALAGER (mai-juillet 2004)

◆ Stages DUT et BTS : Sylvain DIA (avril-juin 2004), Ahmed BENAMANE (avril-juin 2004), Fatoumata MEITE (avril-juillet 2004), Elodie PETIT (avril-juillet 2005).

◆ Stages volontaires : Camille DE LA PORTE DES VAUX (Ecole de Biologie Industrielle, juillet-aout 2003), Hélène PAIMBAULT (Licence de Chimie, septembre 2004).

◆ Stages de chercheurs étrangers :

i. Contrat CERC3 franco-italo-português : Carla CALDEIRA (dans le cadre d'un doctorat de 3^{ème} cycle, octobre-décembre 2001), Elisabete RIBEIRO SILVA (dans le cadre d'un doctorat de 3^{ème} cycle, novembre-décembre 2002).

ii. Programme PICASSO franco-espagnol : Carolina BELVER (dans le cadre d'un doctorat de 3^{ème} cycle, mai-juillet 2002).

◆ Stagiaires étrangers postdoctoraux : Ming MENG (juin 2002-mai 2003), Ling-Yu PIAO (mai 2004-avril 2005).

3.3. *Autres activités professionnelles.*

- ◆ Depuis 2004, membre titulaire élu de la commission de spécialistes (32^{ème} section CNU) de l'université Pierre et Marie Curie.
- ◆ Depuis 2004, participation au Groupement de Recherche « Biosalissures Marines » (GdR 2614).