



**HAL**  
open science

# Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone.

Laurent Dussault

## ► To cite this version:

Laurent Dussault. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone.. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2005. Français. NNT: . tel-00421914

**HAL Id: tel-00421914**

**<https://theses.hal.science/tel-00421914>**

Submitted on 5 Oct 2009

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

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

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE PAU  
ET  
DES PAYS DE L'ADOUR**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES  
ET DE LEURS APPLICATIONS**

PAR

**Laurent DUSSAULT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité :

**CHIMIE-PHYSIQUE**

.....  
**Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles  
lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone.**  
.....

Soutenue le 13 décembre 2005

Après avis de :

Mme. A. AUROUX.....Directeur de Recherche au CNRS  
IRC-Villeurbanne  
M. D. TICHIT.....Directeur de Recherche au CNRS  
ENSCM-Montpellier

}  
Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. M. Monthieux.....Directeur de Recherche au CNRS  
CEMES-Toulouse  
M. J. C. Dupin.....Maître de Conférences - LCTPCM  
Université de Pau et des Pays de l'Adour  
M. C. Guimon.....Directeur de Recherche CNRS - LCTPCM  
Université de Pau et des Pays de l'Adour  
M A. Monzon.....Professeur  
Université de Saragosse (Espagne)

}  
Président  
}  
Directeurs  
de thèse  
}  
Examineur



## Remerciements

*Je tiens en premier lieu à exprimer ma plus grande reconnaissance à Monsieur Claude Guimon - Directeur de Recherche au CNRS à Pau - et Monsieur Jean-Charles Dupin - Maître de Conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour - pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour avoir dirigé cette thèse. Je les remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidé dans mon travail, et surtout pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances et compétences mutuelles. Tout au long de ces trois années de thèse, j'ai également apprécié leur disponibilité et leurs qualités humaines qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*Je remercie Madame Aline Auroux, Directrice de Recherche de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir initié à la microcalorimétrie. Elle m'a fait de plus l'honneur d'évaluer ce travail, je lui en suis très reconnaissant.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Didier Tichit, Directeur de Recherche au CNRS à l'ENSCM de Montpellier, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Marc Monthieux, Directeur de recherche au CNRS au CEMES à Toulouse, pour sa participation effective à mon travail de thèse et pour toutes les discussions que nous avons eu sur les nanostructures carbonées. Je le remercie également d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. J'associe à ces remerciements Laure Noé pour la réalisation des clichés MET.*

*Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration de longue date avec le Professeur Antonio Monzon de l'Université de Saragosse en Espagne. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour avoir synthétisé avec son équipe les nanofilaments de carbone et pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Je suis redevable au Professeur Emil Dumitriu qui a été à l'origine de l'intérêt de notre laboratoire pour l'étude des oxydes doubles lamellaires et qui a élaboré une partie des catalyseurs analysés dans ce travail.*

*Je ne saurais oublier Madame Danielle Gonbeau et Hervé Martinez qui m'ont initié à la recherche scientifique ainsi que Marie-Françoise, Rémi et Jean-Bernard. Je retiens d'eux leur sympathie, leur disponibilité, leurs conseils, nos conversations. Je remercie également l'ensemble des membres du LCTPCM.*

*Je tiens également à remercier Teresa et Nieves pour leur accueil à Huesca ainsi que pour leur précieuse aide lors de ce travail de thèse. Mes remerciements s'adressent également à Gérald et Abdel du LRMP pour les analyses ATG et RMN réalisées ainsi qu'à Eve Péré et Jean-Paul Grenet pour les analyses Raman.*

*Merci à tous les étudiants du laboratoire que j'ai côtoyés au quotidien pour l'ambiance agréable qui a toujours régné. Un très grand merci à Paulo (notre vénéré président), Anass (dit l'étalon de l'atlas), la pitite Dom, Stef (le tueur de moustique garou), Abdel, les deux Virginie, Maiï, Julien (Azoteman), Steeve (wesh wesh), Martine et Yann. Je remercie également tous les étudiants de la matière molle que j'ai côtoyés durant ces trois années : La Guille (mon maître spirituel), Jules (le loup), Nico le tchetchène, Vince (tchi-tcha), Gaël, Caro, Khaled, Leïla, Farid et Adel. Comment ne pas remercier mes amis Merpiens Lolo et Fafa (les rois du 15 aout) mais aussi Chris, Julien (de la PS2), Mathieu, Raber pour tous les bons moments passés ensemble.*

*Je tiens à associer à ce travail ma petite famille : mes parents, Sébastien, Samuel et Sabrina, ma famille, mes amis, ainsi que Monsieur et Madame Destracq . Je les remercie pour avoir cru en moi ; leur soutien permanent tout au long de ce travail m'a permis d'arriver là où j'en suis.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## **PARTIE I: Propriétés acido-basiques d'oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al.**

<b>Chapitre 1: <u>Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs des oxydes mixtes</u>.....</b>	<b>9</b>
---	----------

1. Historique.....	9
2. Propriétés structurales des HDL.....	11
2.1 Structure.....	11
2.2 Nature des cations M(II) et M(III).....	13
2.3 Nature de l'anion de compensation.....	16
2.4 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire.....	17
3. Les HDL en catalyse hétérogène.....	19
4. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	23
4.1 Modes de synthèse.....	23
4.2 Conditions opératoires.....	25
4.3 Caractérisation physico-chimique des hydroxydes doubles lamellaires élaborés.....	26
4.3.1 Mesures des surfaces spécifiques.....	28
4.3.2 Structures cristallographiques .....	30
4.3.2.1 Hydroxydes doubles lamellaires ayant un rapport Mg/Al constant.....	34
4.3.2.2 Hydroxydes doubles lamellaires ayant un rapport Ni/Cu constant.....	37
4.3.3 Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (SPX).....	39
4.3.3.1 Conditions expérimentales.....	40
4.3.3.2 Résultats .....	42
5. Conclusion.....	51
6. Bibliographie.....	52

<b>Chapitre 2: <u>Etude physico-chimique et catalytique des oxydes mixtes issus de la calcination des hydroxydes doubles lamellaires</u></b> .....	<b>57</b>
1. Introduction.....	57
2. Calcination des hydroxydes doubles lamellaires.....	59
3. Caractérisation physico-chimique des oxydes mixtes.....	67
3.1 Réductibilité des oxydes mixtes par Réduction à Température Programmée (RTP).....	70
3.1.1 Conditions expérimentales.....	73
3.1.2 Résultats .....	74
3.1.2.1 Série Ni-Cu-Mg-Al avec Mg/Al constant: $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ .....	74
3.1.2.2 Série Ni-Cu-Mg-Al avec Ni/Cu constant: $(\text{NiO})_{0.4}(\text{CuO})_{0.1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .....	76
3.2 Propriétés acido-basiques des oxydes mixtes.....	78
3.2.1 Techniques utilisées.....	78
3.2.1.1 Microcalorimétrie.....	79
$\alpha$ - Appareillage.....	79
$\beta$ - Procédure expérimentale.....	81
3.2.1.2 Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.....	82
3.2.2 Basicité des oxydes mixtes .....	83
3.2.3 Acidité des oxydes mixtes.....	91
3.2.4 Conclusion: acido-basicité des oxydes mixtes tétramétalliques comparée à celles des oxydes bi-et tri-métalliques.....	97
4. Caractérisation de l'acido-basicité des oxydes mixtes par réaction test: conversion du cyclohexanol.....	99
4.1 Partie expérimentale.....	102
4.2 Résultats et discussion.....	103
4.2.1 Influence de la température.....	104
4.2.2 Influence de la composition du catalyseur.....	107
4.2.2.1 Influence du rapport Ni/Cu.....	107
4.2.2.2 Influence du rapport Mg/Al.....	108
4.3 Conclusion.....	110
5. Conclusion.....	111

6. Bibliographie.....	113
-----------------------	-----

## **PARTIE II: Application des oxydes mixtes à la synthèse de nanofilaments de carbone.**

<b>Chapitre 1: <u>Généralités sur les nanofilaments de carbone</u>.....</b>	<b>119</b>
---	------------

1. Introduction.....	119
2. Quelques applications des nanofilaments de carbone.....	122
3. Synthèse de nanofilaments de carbone.....	124

<b>Chapitre 2: <u>Caractérisation des oxydes mixtes à base de Ni, Cu, Mg et Al</u>.....</b>	<b>127</b>
---	------------

1. Synthèse des catalyseurs.....	127
1.1 Synthèse des précurseurs.....	127
1.2 Obtention et prétraitements des catalyseurs.....	129
2. Caractérisation des catalyseurs.....	130
2.1 Structure cristallographique des catalyseurs.....	131
2.2 Surfaces spécifiques des catalyseurs.....	135
2.3 Composition de surface des catalyseurs.....	136
2.4 Réductibilité des catalyseurs.....	141
3. Conclusion.....	142

<b>Chapitre 3: <u>Synthèse et caractérisation des nanofilaments de carbone</u>.....</b>	<b>143</b>
---	------------

1. Mode et conditions de synthèse des nanofilaments de carbone.....	143
2. Etude cinétique comparative de l'activité des catalyseurs.....	146
3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	
(NiO) <sub>0,8</sub> (CuO) <sub>0,2</sub> MgO(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> et NiO) <sub>0,9</sub> (CuO) <sub>0,1</sub> MgO(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> .....	150
4. Caractérisation des nanofilaments de carbone.....	155
4.1 Analyse cristallographique.....	157
4.2 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.....	159
4.3 Analyse par spectroscopie Raman.....	162

4.4 Analyse thermogravimétrique.....	166
4.5 Analyses par microscopies électronique à balayage et à transmission.....	167
5 Conclusion.....	182
6. Bibliographie.....	186
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>191</b>

# INTRODUCTION GENERALE



Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les métaux de transition sous diverses formes et différents états d'oxydation ont une place particulière. Celle-ci s'explique par leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Les catalyseurs à base de métaux de transition, notamment sous forme d'oxydes, interviennent ainsi dans de nombreux secteurs économiquement très importants comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmacochimie, l'environnement... Cette multiplicité d'applications est liée à leurs caractéristiques chimiques qui leur permet d'intervenir aussi bien en catalyse acide, qu'en catalyse basique et en catalyse d'oxydo-réduction.

La majorité des procédés catalytiques fait appel à des catalyseurs polymétalliques ou à des catalyseurs dans lesquels l'élément actif (métal) est accompagné d'autres éléments (dopants, promoteurs...). Dans ces cas, il existe souvent un effet de synergie entre métaux ou entre les métaux et les autres éléments présentant des propriétés différentes et complémentaires, souvent utiles à la réaction envisagée. L'activité du catalyseur est alors d'autant meilleure que la distribution des éléments à sa surface est plus homogène et que les interactions sont plus fortes. Le choix d'un catalyseur, qu'il soit supporté ou non, doit donc prendre en compte ces considérations.

Les oxydes métalliques mixtes (oxydes polymétalliques) peuvent être préparés par différentes voies. Dans ce mémoire, nous présentons l'étude d'une série d'oxydes mixtes à base de nickel, de cuivre, de magnésium et d'aluminium. Ces oxydes ont été élaborés par calcination d'hydroxydes doubles lamellaires ou HDL (type hydrotalcite). Ceux-ci appartiennent à la large famille des argiles anioniques. Leur formule brute peut s'écrire  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$  où M(II) et M(III) sont des cations métalliques à l'état d'oxydation +2 et +3 et  $A^{n-}$  l'anion de compensation permettant l'électroneutralité du matériau. Ces hydroxydes ont une structure de type brucite ( $Mg(OH)_2$ ) qui présente des feuillets dans lesquels les différents métaux sont distribués de façon homogène (les anions de compensation et les molécules d'eau étant localisés dans l'espace interfoliaire). Leur

calcination conduit à la formation d'oxydes mixtes par déshydratation, déshydroxylation des hydroxydes et décomposition des anions de compensation. Du fait de la structure des hydroxydes, les oxydes obtenus possèdent de très intéressantes propriétés en vue de leur utilisation en catalyse. Ils présentent, comme leurs précurseurs, une distribution régulière des différents métaux qui les composent, favorisant ainsi les interactions intermétalliques ; ils sont thermiquement stables, ce qui réduit fortement les phénomènes de frittage qui pénalisent généralement l'activité des catalyseurs ; ils possèdent des surfaces spécifiques relativement élevées ; comme la plupart des oxydes, ils possèdent un caractère acido-basique, ainsi que des propriétés rédox.

Nous avons voulu analyser et utiliser ces deux types de propriétés. L'une comme l'autre sont fonction de la composition de l'oxyde et de sa structure. Comme nous le verrons ultérieurement, cette dernière dépend essentiellement des conditions d'élaboration, en particulier de la température de calcination. Nous avons choisi deux températures, 450°C et 800°C, pour lesquelles nous observons des modifications notables de structure.

La première partie de ce travail concerne l'étude des oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al obtenus par calcination des HDL correspondants à 450°C, température couramment choisie dans le cas des catalyseurs acido-basiques. Après un bref exposé bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires et leurs principales caractéristiques (chapitre 1), nous présentons dans le deuxième chapitre une analyse détaillée de la composition et de la structure des oxydes, puis celle de leur acidité et de leur basicité en fonction de la composition. Cette étude est conduite à l'aide de deux techniques complémentaires, la microcalorimétrie d'adsorption et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X couplée à des expériences de chimisorption de molécules sondes. Ces deux techniques donnent une vision relativement complète du caractère acido-basique des solides, notamment de leur surface, en précisant la concentration, la force et la nature des sites. A l'issue de cette analyse, nous comparons les données physico-chimiques aux résultats concernant une réaction catalytique test, la conversion du cyclohexanol en cyclohexène et/ou en cyclohexanone.

La seconde partie du mémoire est consacrée à la décomposition catalytique du méthane à l'aide des mêmes oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al (calcines à 800°C) dans le but de produire des nanofibres et/ou des nanotubes de carbone. L'activité des catalyseurs à base de nickel (avec divers supports) dans les réactions de déshydrogénation est connue depuis

longtemps. De plus, la littérature montre que l'adjonction d'un second métal comme le cuivre, même s'il n'est pas actif en tant que tel, améliore, dans certaines conditions, les résultats catalytiques. Il en est de même de l'oxyde de magnésium. Les catalyseurs étudiés lors de cette thèse présentent donc en principe toutes les caractéristiques pour une bonne activité dans la synthèse de nanostructures carbonées par déshydrogénation d'hydrocarbures.

Au sein de la classe des matériaux nanostructurés, les nanofilaments, c'est-à-dire les nanotubes et les nanofibres, sont l'objet d'un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique. Parmi les diverses méthodes de synthèse possibles, la décomposition catalytique d'hydrocarbures se révèle particulièrement attrayante. Elle requiert des conditions expérimentales beaucoup plus douces que les premières méthodes utilisées et toujours appliquées (par exemple la production par arc électrique). Elle permet de moduler à volonté le type et la texture des produits carbonés en changeant à bon escient les catalyseurs ou/et les conditions de réaction. Toutefois ce contrôle est encore loin d'être une réalité car nous manquons toujours d'informations précises et fiables sur les relations existant entre la composition et la structure du catalyseur d'une part et le type (morphologie, texture, structure) des nanofilaments produits.

La finalité de ce travail a été d'apporter une contribution à l'établissement de telles corrélations. Dans ce but, nous avons choisi d'étudier, parmi les oxydes issus des hydroxydes doubles lamellaires présentés dans la première partie, la série  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Afin de faire varier à la fois la composition et la morphologie des particules catalytiques, à la méthode de synthèse classique des HDL décrite dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons ajouté un mode de synthèse légèrement différent puisque faisant appel à un moulin à colloïdes. Après avoir déterminé les conditions optimales de réaction pour la décomposition du méthane (partie réalisée par l'équipe du prof. A. Monzon à Saragosse), nous présentons la caractérisation détaillée des produits carbonés obtenus. Cette étude est également menée à l'aide de plusieurs techniques physico-chimiques complémentaires. Elle doit nous permettre la mise en lumière de certaines relations entre la composition et le mode de synthèse des précurseurs HDL, la structure et la morphologie des particules catalytiques, les conditions de prétraitement des catalyseurs, les paramètres de la réaction de décomposition du méthane et enfin la morphologie, la texture et la structure des produits carbonés obtenus.



# PARTIE I

Propriétés acido-basiques d'oxydes mixtes  
Ni-Cu-Mg-Al



## Chapitre 1

### Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs des oxydes mixtes

#### 1. Historique

Les matériaux type-hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX<sup>ième</sup> siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure<sup>1</sup>.

La composition des hydrotalcites résulte donc d'un mélange d'hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium et se trouvent dans le milieu naturel, sous forme de feuillets déformés ou de masse fibreuse. Une structure identique à celle des hydrotalcites, appelée pyroaurite, car elle a l'aspect de l'or une fois chauffée, mais composée d'hydrocarbonates de magnésium et de fer, a été découverte à la même période.

S'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè, montrèrent l'existence de deux polytypes d'hydrotalcite <sup>2</sup>, le premier de symétrie rhomboédrique (3R) appelé "hydrotalcite", le second de symétrie hexagonale (2H) appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse.

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht <sup>3,4</sup>. Il appela ces composés "doppelschichtstrukturen" (structures doubles couches) encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite Mg(OH)<sub>2</sub> et de feuillets Al(OH)<sub>3</sub>.

Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann <sup>5</sup> et Taylor <sup>6</sup> qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

Un long délai s'est écoulé entre la découverte des composés hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stoechiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X. En effet, les derniers travaux publiés par Allmann et Taylor étaient essentiellement consacrés à la structure pyroaurite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. <sup>7</sup> publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer <sup>8</sup>, puis Miyata <sup>9</sup> en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Les hydrotalcites appartiennent à la famille des argiles anioniques qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques. Cependant, les composés de type hydrotalcite ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs (hydrogénation <sup>10</sup>, polymérisation <sup>11,12</sup>), échangeurs d'ions <sup>13</sup>, absorbants <sup>14</sup>, retardateurs de flamme <sup>15</sup>, antiacides <sup>9,16</sup>, antipeptines <sup>9,17</sup>, tamis moléculaires <sup>18</sup> ou stabilisateurs en pharmacologie <sup>19</sup>.

## 2. Propriétés structurales des HDL

### 2.1 Structure

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et les sommets par des groupements hydroxyles. Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions  $\text{Mg}^{2+}$  de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex:  $\text{Al}^{3+}$  dans le cas des hydrotalcites et  $\text{Fe}^{3+}$  pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure 1).

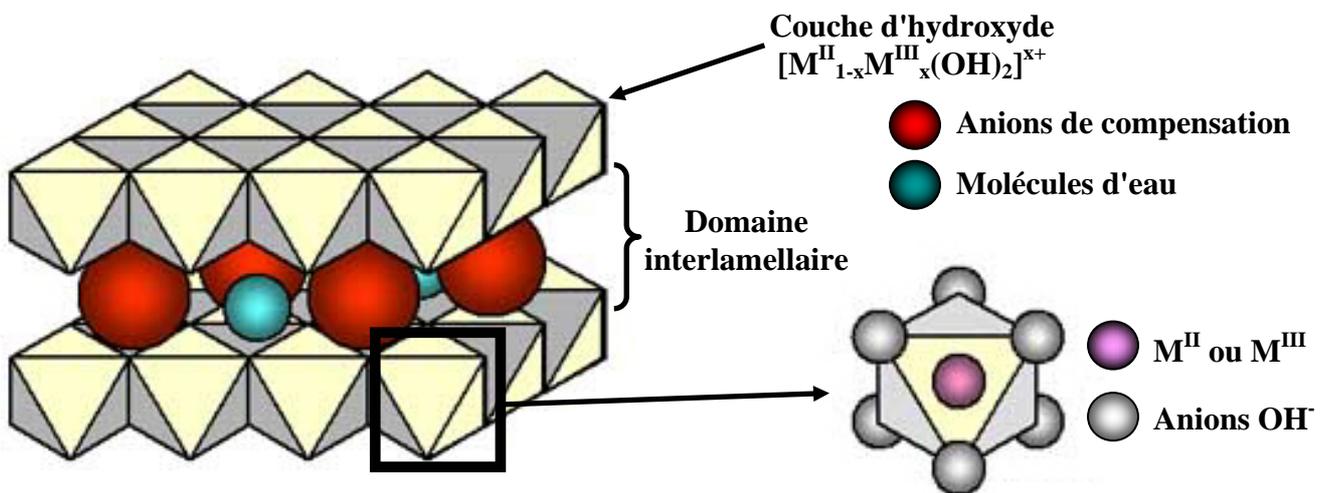


Figure 1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll. <sup>20</sup>.

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène <sup>21</sup>.

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité  $a$  et  $c$  dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre  $c$  est considéré comme étant trois fois l'épaisseur ( $c'$ ) d'une couche type brucite et d'une intercouche .

Le tableau 1 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale  $M_6 M'_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$  <sup>22</sup> ( $M$  : métal divalent ;  $M'$  : métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre  $c$  entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie	Références
	$a$ (Å)	$c$ (Å)		
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,05	22,81	3R	23
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	24
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3-4,5H_2O$	3,11	23,41	3R	21
Sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3-4,5H_2O$	3,11	15,61	2H	21
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	23,40	3R	24,25
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	24,25
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,02	22,59	3R	26
Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,08	22,77	3R	27,28

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



- M(II) un métal divalent tel  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ....
- M(III) un métal trivalent comme  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ...
- $\text{A}^{n-}$  étant l'anion de compensation ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ...).

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stoechiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33<sup>29</sup>. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases)<sup>30,31</sup>. Lorsque l'ion trivalent est  $\text{Al}^{3+}$  et l'ion divalent est  $\text{Mg}^{2+}$ , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et, inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de domaines  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

## 2.2 Nature des cations M(II) et M(III)

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'HDL. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Le tableau 2 ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type HDL, comme recensés dans la littérature et de nombreux brevets (Figure 2)<sup>32,33</sup>.

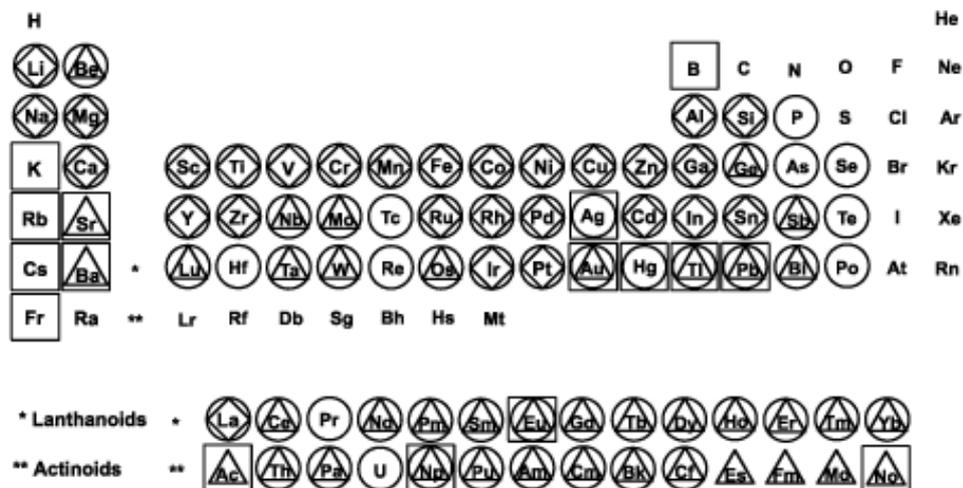


Figure 2 : Les métaux dans les couches d'HDL d'après Bravo Suarez<sup>33</sup> (◇ : reportés dans la littérature, △ : reportés dans des brevets, □ : différence de rayon ionique métal /  $Mg^{2+} > 50\%$ , ○ : différence de rayon ionique métal /  $Mg^{2+} < 50\%$ ).

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Tableau 2 : Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrocalcite.

A la lecture de ce tableau, l'ion  $Be^{2+}$  a un rayon ionique trop faible en comparaison du magnésium pour être susceptible d'occuper le centre des sites octaédriques; les rayons ioniques de  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  sont quant à eux trop importants. Ces métaux formeront donc des composés de structures différentes<sup>4,18</sup>. Cependant, des composés synthétiques et naturels de structure de type hydrocalcite possédant de petite proportion de  $Ca^{2+}$  (calumites) au sein des sites octaédriques ont été découverts par Allmann<sup>34</sup> et développés plus tard par Drits et coll..

Les HDL peuvent contenir tous les types de cations métalliques divalents (de  $Mg^{2+}$  à  $Mn^{2+}$ ), à l'exception des ions  $Cu^{2+}$  qui malgré un rayon ionique convenable ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M(II) (ex:  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ). Pour cela le rapport  $Cu^{2+} / M(II)$  doit être inférieur ou égal à 1<sup>35</sup>. Ce comportement du cuivre (comme des ions d'autres métaux:  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ) provient de l'effet Jahn Teller: les ions de configuration électronique «  $d^9$  » conduisent à la formation d'octaèdres déformés. Tant que le rapport  $Cu^{2+}/M(II)$  est inférieur ou égal à 1, les ions  $Cu^{2+}$  se placent dans les sites octaédriques non déformés de la couche de type brucite. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, une partie des ions  $Cu^{2+}$  peut se placer dans des octaèdres déformés et donner ainsi des hydroxydes de cuivre dont l'énergie est préférentielle (d'un point de vue stabilisation électronique) à celle des structures HDL<sup>36</sup>.

Concernant les cations trivalents, à l'exception de  $V^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  qui ne sont pas stables à l'air, tous les cations possédant un rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation de d'hydroxydes doubles lamellaires.

Quelques valeurs possibles de x ( $M^{II}/M^{III}$ ) recensées dans la littérature sont répertoriées dans le tableau 3.

Intervalle de valeurs de x	Composé	Auteurs
0,25-0,44	$MgAlOH-tHT^*$	Pausch et coll. <sup>37</sup>
0,23-0,33	$MgAlOH-tHT^*$	Mascolo et coll.
0,20-0,33	$MgAlClO_4-tHT^*$	Brindley et coll. <sup>38</sup>
0,17-0,33	$MgAlCO_3-HT^*$	Gastuche et coll.
0,20-0,337	$MgAlCO_3-HT^*$	Miyata et coll. <sup>39</sup>
0,10-0,34	$MgAlCO_3-HT^*$	Miyata et coll.
0,15-0,33	$MgAlCO_3-HT^*$	Sato et coll. <sup>40</sup>
0,17-0,33	$NiAlCO_3-tHT^*$	Brindley et coll.
0,25-0,34	$NiAlCO_3-tHT^*$	Kruissink et coll. <sup>41</sup>
0,20-0,41	$NiAlCO_3-tHT^*$	Sato et coll.
0,25-0,35	$ZnCrCO_3-tHT^*$	Del Piero et coll. <sup>42</sup>

\* *HT* signifiant structure hydroxalcite et *tHT* structure type hydroxalcite

Tableau 3 : Valeurs de x permettant l'obtention de phases HDL pures.

### 2.3 Nature de l'anion de compensation

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de  $\text{CO}_3^{2-}$  est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de  $\text{CO}_2$  provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL :

- Des anions inorganiques:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $(\text{ClO}_4)^-$ ,  $(\text{NO}_3)^-$ ,  $(\text{ClO}_3)^-$ ,  $(\text{IO}_3)^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ ,  $(\text{WO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  .....
- Des hétéropolyacides :  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  .....
- Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique .....
- Des composés lamellaires : le minéral chlorite  $(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6)^+ \cdot [\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$ .

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

Le tableau 4 <sup>43</sup> ci-après regroupe quelques valeurs de  $c'$  en fonction des anions de compensation. Rappelons que la valeur du paramètre de maille  $a$  est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuillets de type brucite.

D'après les valeurs de  $c'$ , l'épaisseur du domaine interlamellaire semble augmenter avec la taille de l'anion de compensation. Cependant, ce seul paramètre ne peut expliquer les faibles valeurs obtenues pour  $c'$  dans le cas des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ , les fortes valeurs pour  $\text{NO}_3^-$  et par exemple la différence notable entre  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui ont un rayon ionique équivalent.

Anion	$c'$ (Å)
OH <sup>-</sup>	7,55
(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	7,65
F <sup>-</sup>	7,66
Cl <sup>-</sup>	7,86
Br <sup>-</sup>	7,95
I <sup>-</sup>	8,16
(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	8,79
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	8,58
(ClO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	9,20

Tableau 4 : Valeur de  $c'$  en fonction de l'anion de compensation

Par ailleurs, Brindley et coll <sup>44</sup> ont montré que pour certains HDL,  $c'$  dépendait également de l'état d'hydratation du matériau. Dans le cas de l'anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sa monovalence implique une présence en plus grande quantité pour compenser la charge positive. Cependant, sa taille relativement importante entraîne un arrangement très dense dans le domaine interlamellaire et donc de fortes répulsions électroniques lorsque sa concentration augmente. Une expansion interlamellaire intervient alors naturellement.

## 2.4 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine interlamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques <sup>28,40,45,46,47,48</sup>. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximale" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine interlamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Plusieurs modes de calcul de cette estimation quantitative sont envisageables et différentes formules ont été rapportées dans la littérature et peuvent être utilisées en l'état.

Sur la base des travaux de Miyata<sup>9,48</sup>, une formule générale assez simple peut être avancée:

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n}$$

avec N = nombre de sites occupés par les anions,

n = charge de l'anion,

x = M(III)/(M(II)+M(III)) ( rapport atomique).

En considérant l'exemple d'une hydrotalcite avec des ions carbonates en tant qu'anions de compensation, la formule se simplifie à :

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2}$$

D'après Taylor , cette formule doit être extrapolée à l'aide d'une constante pour mieux rendre compte de la réalité.

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2} + d \quad \text{avec } d = 0,125$$

Mascolo et coll.<sup>31</sup> préconisent dans le cas de MgAlOH d'utiliser la relation suivante :

$$m = 0,81 - x$$

Dans tous les cas et quelle que soit la formule adoptée, une augmentation de la valeur x entraîne une diminution de la quantité d'eau dans le domaine interlamellaire.

Par exemple, en se basant sur les travaux de Miyata<sup>9,48</sup>, pour le composé  $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2CO_3$ , m est égal à 0,625. Ramené à des valeurs entières, cela donne la formule suivante:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$ . La valeur relative m calculée à partir des travaux de Miyata ( $m_{relative} = 5$ ) est donc supérieure à celle mesurée pour l'hydrotalcite naturelle  $m_{relative} = 4$ . Comme l'atteste ces résultats, ces méthodes de calcul ne sont donc pas totalement fiables et il est donc très difficile d'estimer, a priori, la quantité d'eau réelle localisée dans le domaine interlamellaire.

### 3. Les HDL en catalyse hétérogène

Les hydroxydes doubles lamellaires et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène et en trouveront sûrement d'autres dans le futur dans des domaines encore inexplorés<sup>49,50,51,52</sup>. De plus, bien que la littérature disponible les concernant soit moins importante que celles des argiles cationiques, les argiles anioniques (le plus souvent des hydrotalcites Mg-Al) sont les précurseurs prometteurs de catalyseurs multi-composants pour des réactions catalytiques d'intérêt industriel. Les hydrotalcites synthétiques Mg-Al ont été, à ce titre, souvent comparées à des solides de force basique modérée tels que les zéolithes Y, par exemple des systèmes CsY ou des sépiolites à base de Césium<sup>53</sup>.

Ces dernières années, on a pu remarquer une augmentation pratiquement exponentielle des références relatives à ces applications<sup>53-88</sup> et de nouvelles expérimentations ou améliorations de protocoles sont continuellement rapportées, concernant à la fois les compositions de catalyseurs mais aussi les réactions. Nous rappelons ci-après quelques réactions remarquables illustrant ce domaine.

C'est en catalyse basique que le plus grand nombre de travaux est encore réalisé. Les matériaux type hydrotalcite deviennent actifs en tant que catalyseurs solides basiques vers 673 K et donnent des oxydes mixtes déshydratés et déshydroxylés<sup>32,54</sup>. Les réactions à assistance basique étudiées concernent souvent les réactions de condensation:

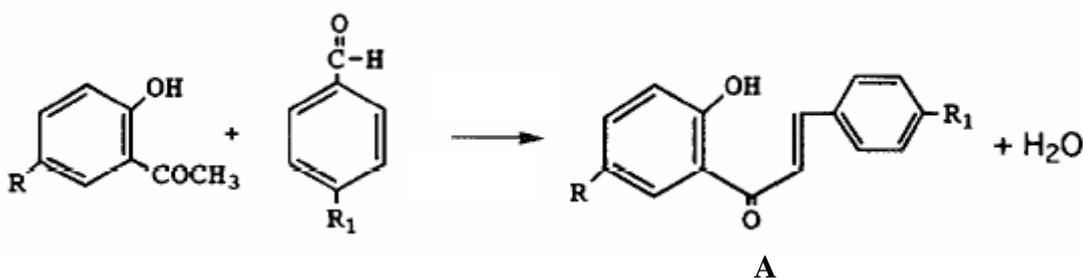
- auto-condensation de l'acétone<sup>55,56,57</sup>, de l'acétaldéhyde<sup>58</sup> ou du butyraldéhyde<sup>59</sup>,
- réactions de condensation entre aldéhydes comme le benzaldéhyde et l'acétone<sup>60</sup>, comme des acétophénones substituées<sup>61,62</sup> ou encore l'heptanal<sup>63</sup>,
- condensation de l'acétone et du citral<sup>64,65</sup>.

La réaction de condensation de l'acétaldéhyde est parmi les réactions les plus étudiées. Plusieurs travaux récents<sup>66,67</sup> traduisent la grande activité catalytique et la haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination d'hydroxydes doubles lamellaires lors de cette réaction en comparaison de catalyseurs "classiques".

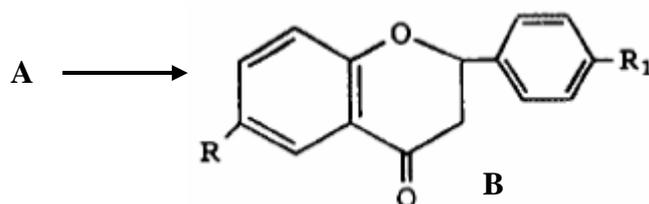
L'intérêt des hydrotalcites comme catalyseurs a été également mis en avant pour d'autres types de réaction de condensation telles que la condensation de Claisen-Schmidt, ou de Knoevenagel<sup>68</sup>. Récemment, Climent et coll.<sup>69</sup> ont étudié l'influence du mode de synthèse des hydrotalcites sur ses propriétés catalytiques en s'appuyant sur des réactions de condensation de Knoevenagel et de condensation de type citral-acétone. Ces travaux ont notamment permis de montrer que les échantillons soumis aux ultra-sons durant la synthèse puis réhydratés permettaient d'obtenir de bien meilleurs résultats à la fois au niveau de la conversion et de la sélectivité. Corma et coll. ont étudié l'activité et la sélectivité d'une hydrotalcite Mg-Al calcinée pour la condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec des composés méthylés activés de différents pKa. Ces travaux ont souligné la présence de sites basiques pour l'hydrotalcite calcinée avec des pKa de l'ordre de 16.

Les oxydes mixtes sont aussi fréquemment utilisés comme catalyseurs pour les réactions d'addition de Michael. Récemment, Choudary et coll.<sup>70</sup> ont montré que les hydrotalcites Mg-Al réhydratées étaient de très bons catalyseurs sélectifs pour ce type de réaction alors que les hydrotalcites non réhydratées restaient inactives. Cependant les travaux de Prescott et coll.<sup>71</sup> nuancent sensiblement ces premiers résultats et montrent une grande activité catalytique et une grande sélectivité des hydrotalcites qu'elles soient calcinées ou non.

Dans un domaine différent, Climent et coll. ont aussi utilisé des hydrotalcites Mg-Al calcinées en tant que catalyseurs pour des réactions de condensation de type Claisen-Schmidt (Schéma ci-dessous).



Le premier produit A est ensuite isomérisé en flavone (B) à l'air à 423K.



Selon les groupements R et R<sub>1</sub>, les taux de conversion varient fortement mais restent très intéressants pour ce type de réaction (Tableau 5).

	R	R <sub>1</sub>	Conversion (%)	Rendement (%) A	Rendement (%) B
a	H	H	78	50	28
b	H	NO <sub>2</sub>	61	16	45
c	H	Cl	35	27	8
d	H	OCH <sub>3</sub>	17	7	10
e	OCH <sub>3</sub>	H	23	16	7

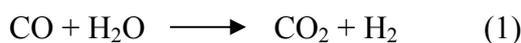
Tableau 5 : Condensation du 2-hydroxyacétophénone et de dérivés benzaldéhydiques (423K, 1h en présence d'air pour une charge de catalyseur de 5% massique)

A coté de leur caractère acido-basique utilisé dans les réactions de condensation, les oxydes mixtes issus d'HDL présentent des propriétés rédox qui sont notamment utilisées lors de réactions type "steam reforming"<sup>72,73,74,75,76,77</sup> (reformage à la vapeur d'eau, le plus souvent du méthane) pour l'éventuelle alimentation de piles à combustibles.

L'hydrogène est produit, soit comme sous-produit, soit spécifiquement selon des procédés visant généralement à obtenir un gaz de synthèse à partir de composés carbonés. Le mécanisme classique d'une réaction de reformage d'un hydrocarbure est le suivant :



Une fois formé, le monoxyde de carbone peut ensuite intervenir dans deux réactions:



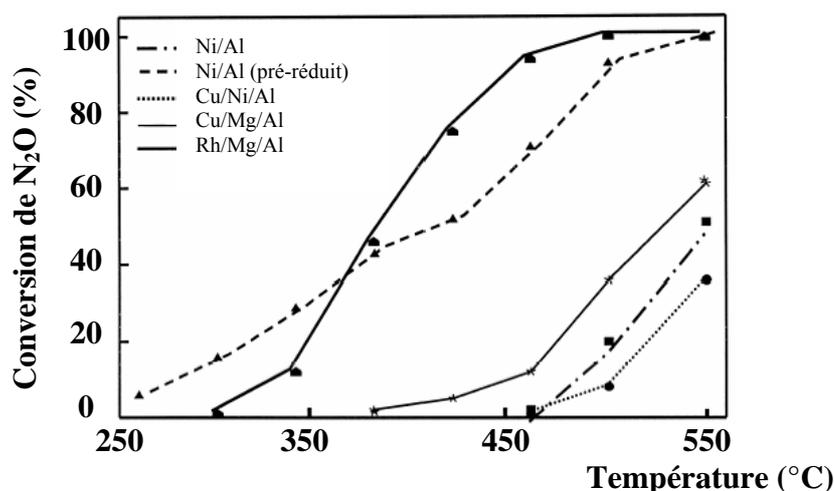
Une haute température favorise la réaction (1) avec la formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone alors qu'une basse température favorise plutôt la production de méthane (2).

Une étude comparative <sup>78</sup> entre un catalyseur classique, tel que Ni supporté sur  $Al_2O_3$ , et un oxyde mixte issu d'un HDL a indiqué une plus grande activité, ainsi qu'une plus grande stabilité et durée de vie pour le second lors de réactions de reformage. Plus récemment plusieurs études ont démontré l'excellente activité et stabilité des catalyseurs oxydes à base de Ni-Mg-Al pour des réactions d'oxydation partielles <sup>72,79,80,81</sup>. Les récents travaux de Takehira et coll. <sup>82,83</sup> ont montré que les catalyseurs de type "Egg shell type Ni loaded" (coquille d'œuf chargé en nickel) avaient une activité et une stabilité catalytique supérieure pour le "steam reforming" du méthane par rapport à d'autres catalyseurs existants.

Afin de compléter cette liste non exhaustive des principales études réalisées sur les catalyseurs issus d'HDL, citons également les réactions d'hydrogénation, en particulier celle de l'acétonitrile <sup>84</sup> et du cinnamaldehyde <sup>85</sup>, réactions largement prospectées au cours de ces dernières années.

Dans le domaine de la catalyse environnementale, au regard de l'utilisation des ressources énergétiques, de nouvelles applications très prometteuses peuvent aussi être citées comme :

- la décomposition de  $N_2O$  <sup>86,87,88</sup> (figure 3),
- la réduction sélective catalytique de NO par  $NH_3$  <sup>89,90</sup>,
- ou l'oxydation partielle du méthane <sup>72,76</sup> qui représente une alternative pour réduire les coûts de synthèse de gaz.



**Figure 3** : Comparaison de la conversion de  $N_2O$  pour différents oxydes mixtes obtenus par calcination à  $650^\circ C$  pendant 14 h d'HDL précurseurs .

## 4. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

### 4.1 Modes de synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse sont disponibles pour la préparation d'argiles anioniques <sup>91</sup>. En effet, la précipitation à pH constant <sup>78,92</sup> (également nommée coprécipitation), à pH variable <sup>3,93,94</sup>, l'échange d'anions <sup>26,95,96</sup>, la synthèse par voie sol-gel <sup>97</sup>, la méthode par chimie douce <sup>98</sup>, la croissance hydrothermale <sup>31,99</sup>, la méthode urée <sup>100,101,102</sup> ou encore la synthèse électrochimique <sup>103</sup> permettent d'élaborer des HDL. Cependant, il apparaît que la coprécipitation est la technique la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités d'argiles anioniques avec très peu de contraintes expérimentales. Pour nos travaux, ce mode de synthèse a été retenu.

Afin d'obtenir des structures pures de type hydrotalcite, les proportions en anions et cations doivent globalement répondre aux conditions suivantes :

$$0,2 \leq M(\text{III})/[M(\text{III})+M(\text{II})] \leq 0,4$$

$$1/n \leq A^{n-}/M(\text{III}) \leq 1$$

L'anion de compensation introduit dans l'HDL doit être l'espèce majoritaire dans les solutions de réactifs (afin que son insertion dans le domaine interlamellaire soit optimale) et avoir une grande affinité avec le composé lamellaire. De plus, les plus grandes précautions doivent être prises afin d'éviter que les anions des solutions métalliques (généralement des nitrates pour nos travaux) ne contaminent les HDL élaborés pour lesquels les anions de compensation sont des ions carbonates. La synthèse d'HDL devient particulièrement critique lorsque l'anion de compensation n'est pas  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . En effet, le dioxyde de carbone de l'air ambiant peut très facilement s'insérer dans la structure du fait de son fort pouvoir oxydant ; il faut donc généralement avoir recours à des techniques d'échange d'ions sous atmosphère contrôlée (flux de diazote).

Concernant la méthode de synthèse dite de coprécipitation (tous les cations précipitent simultanément), deux procédures distinctes peuvent être utilisées: l'une dite "à faible supersaturation" et l'autre "à supersaturation élevée" comme suit :

- *Méthode de coprécipitation à faible supersaturation*: cette méthode est la plus couramment utilisée pour la synthèse d'HDL. Les agents de précipitation basiques (NaOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont lentement mélangés aux sels métalliques, le pH étant maintenu constant. Les conditions généralement retenues sont les suivantes: la gamme de pH entre 7 et 10 avec la température pouvant varier entre  $25^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$  et des débits d'écoulement des solutions qui restent très faibles. Ces conditions de synthèse favorisent des structures mieux cristallisées, les cristallites finales étant de relativement petite taille <sup>104,105,106</sup>. A titre d'exemple, Bröcker et coll. <sup>78</sup> réalisèrent par cette méthode une des toutes premières synthèses de l'HDL  $\text{NiAlCO}_3$  en 1972 ou encore Woltermann qui synthétisa  $\text{ZnAlNO}_3$  dans les mêmes conditions.

- *Méthode de coprécipitation à supersaturation élevée*: les nitrates métalliques sont ajoutés aux agents de précipitation très rapidement à pH constant. Les synthèses réalisées dans ces conditions donnent généralement des matériaux peu cristallisés. Il y a une vingtaine d'années, Marchi et coll. <sup>104,105</sup>, lors de la préparation d'un composé trimétallique (Cu-Co-Al), ont obtenu un précipité amorphe par addition de sels de nitrates à une solution contenant  $\text{NaHCO}_3$  alors que dans des conditions de synthèse à faible supersaturation, ils obtenaient une structure type HDL. Malgré ces résultats très différents, les premiers matériaux HDL ont été synthétisés en utilisant des conditions de supersaturation élevée <sup>107</sup>.

Le tableau 6 ci-dessous résume les facteurs prédominants lors des synthèses d' HDL et les caractéristiques intrinsèques importantes de ces matériaux. Le mauvais contrôle d'un de ces paramètres a des conséquences sensibles sur l'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré.

Facteurs liés à la structure	Facteurs liés à la préparation
Taille du cation	pH
Rapport des concentrations relatives M(II)/M(III)	Méthode de précipitation
Stéréochimie du cation	Concentration des réactifs
Mélange de cations	Température et vieillissement
Nature de l'anion	Lavage, séchage et élimination d'impuretés

Tableau 6 : Facteurs influençant l'architecture de type hydroxycarbonate <sup>32,51</sup>.

## 4.2 Conditions opératoires

Une partie des échantillons utilisés au cours de ce travail de thèse a été synthétisée dans le laboratoire de Catalyse de l'Université Technique de Iasi (équipe du Pr. E. Dumitriu) en utilisant la méthode de coprécipitation à faible supersaturation. La deuxième partie des échantillons a été élaborée dans notre laboratoire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour en suivant la même procédure.

La solution de nitrates métalliques contenant M(II) et M(III) est placée dans une ampoule à brome. La solution contenant les agents basiques, c'est-à-dire la soude (NaOH) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), est placée dans une seconde ampoule à brome. Les deux solutions sont ajoutées sous convection, dans un ballon tricol, le pH étant contrôlé à l'aide d'une sonde et maintenu constant à une valeur de  $9,3 \pm 0,2$  (cf figure 4).

Afin d'obtenir des composés purs, les précipités sont ensuite maintenus sous reflux à  $75^\circ\text{C}$  (figure 5), puis sont filtrés et lavés à l'eau distillée afin de supprimer toute trace d'ions nitrates et d'ions sodium. Par la suite, le précipité est placé à l'étuve pendant 16 heures à  $80^\circ\text{C}$ .

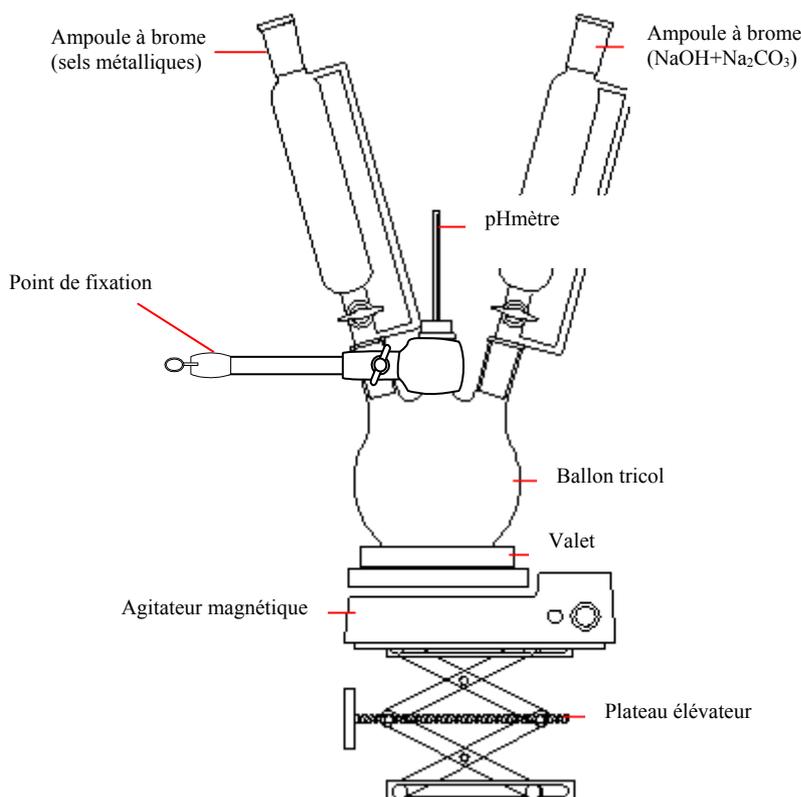


Figure 4 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

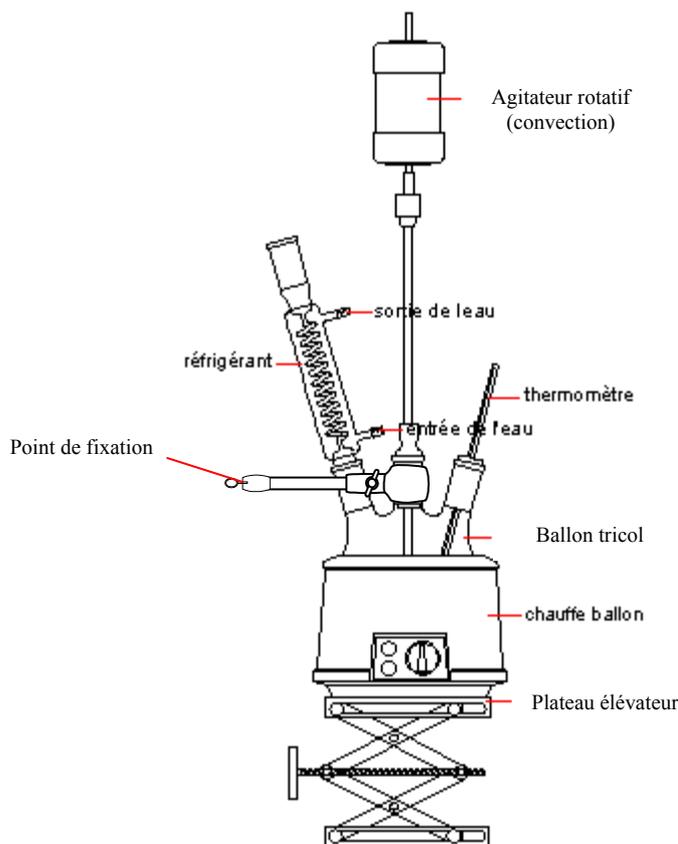


Figure 5 : Montage de convection sous reflux

### 4.3 Caractérisation physico-chimique des hydroxydes doubles lamellaires élaborés

Notre étude est focalisée sur les matériaux de type hydrotalcite quaternaire contenant les éléments Mg, Al, Ni et Cu. Pour plus de clarté, chaque matériau sera désigné, dans la suite du travail, par les proportions atomiques relatives de chaque métal dans le mélange réactionnel (par exemple Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1). Pour l'ensemble des produits élaborés, l'analyse élémentaire a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison. Dans le tableau 7, sont reportées les compositions chimiques des échantillons élaborés et leur nomenclature. Ces compositions serviront à identifier les matériaux analysés dans la suite du travail.

Nomenclature utilisée Ni/Cu/Mg/Al	Composition chimique
0/1/1/1	$[\text{Cu}_{0,29}\text{Mg}_{0,22}\text{Al}_{0,29}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,20} \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
0,2/0,8/1/1	$[\text{Ni}_{0,06}\text{Cu}_{0,21}\text{Mg}_{0,24}\text{Al}_{0,27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,22} \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$
0,5/0,5/1/1	$[\text{Ni}_{0,14}\text{Cu}_{0,14}\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{0,29}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,21} \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$
0,8/0,2/1/1	$[\text{Ni}_{0,24}\text{Cu}_{0,06}\text{Mg}_{0,22}\text{Al}_{0,29}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,20} \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
0,9/0,1/1/1	$[\text{Ni}_{0,24}\text{Cu}_{0,03}\text{Mg}_{0,27}\text{Al}_{0,28}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,17} \cdot 0,34\text{H}_2\text{O}$
0,95/0,05/1/1	$[\text{Ni}_{0,26}\text{Cu}_{0,01}\text{Mg}_{0,28}\text{Al}_{0,28}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,16} \cdot 0,49\text{H}_2\text{O}$
0,4/0,1/1/2	$[\text{Ni}_{0,09}\text{Cu}_{0,02}\text{Mg}_{0,22}\text{Al}_{0,46}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,21} \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$
0,4/0,1/1.5/2	$[\text{Ni}_{0,07}\text{Cu}_{0,02}\text{Mg}_{0,29}\text{Al}_{0,40}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,20} \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$
0,4/0,1/1/1	$[\text{Ni}_{0,13}\text{Cu}_{0,04}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,32}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,18} \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$
0,4/0,1/1.5/1	$[\text{Ni}_{0,11}\text{Cu}_{0,03}\text{Mg}_{0,41}\text{Al}_{0,28}(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{0,17} \cdot 0,49\text{H}_2\text{O}$

Tableau 7 : Composition chimique des matériaux type hydrotalcite élaborés obtenue par spectrométrie d'émission atomique.

Une comparaison systématique du rapport atomique M(II)/M(III) des cations métalliques dans le mélange réactionnel (proportion théorique) avec celui déduit par ICP-AES (proportion expérimentale) est proposée dans le tableau 8. Les compositions expérimentales sont très proches de celles calculées à partir des proportions dans le mélange réactionnel. Un léger déficit en magnésium est cependant à noter pour les échantillons 0/1/1/1 et 0,8/0,2/1/1 puisque le rapport Mg/Al normalement attendu à 1 est mesuré à 0,75.

Echantillons Ni/Cu/Mg/Al	Mg/Al exp.	Mg/Al théor.	Ni/Cu exp.	Ni/Cu théor.	Ni/Al exp.	Ni/Al théor.	Cu/Al exp.	Cu/Al théor.
0/1/1/1	0,75	1	/	/	/	/	1	1
0,2/0,8/1/1	0,9	1	0,3	0,25	0,2	0,2	0,8	0,8
0,5/0,5/1/1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
0,8/0,2/1/1	0,75	1	4	4	0,8	0,8	0,2	0,2
0,9/0,1/1/1	1	1	8	9	0,9	0,9	0,1	0,1
0,95/0,05/1/1	1	1	17,1	19	0,9	0,95	0,04	0,05
0,4/0,1/1/2	0,5	0,5	3,7	4	0,2	0,2	0,04	0,05
0,4/0,1/1.5/2	0,75	0,75	3,8	4	0,2	0,2	0,05	0,05
0,4/0,1/1/1	1	1	3,6	4	0,4	0,4	0,1	0,1
0,4/0,1/1.5/1	1,5	1,5	3,7	4	0,4	0,4	0,1	0,1

Tableau 8 : Comparaison des compositions expérimentales (ICP-AES) et théoriques

Parmi les échantillons élaborés, deux séries peuvent être différenciées selon la composition:

- une série dont les échantillons ont un rapport Mg/Al théorique constant (égal à 1) et un rapport Cu/(Ni+Cu) variable, avec  $M^{II}/M^{III} = 2$ ,
- une série pour laquelle les matériaux présentent un rapport Mg/Al variable et un rapport Cu/(Ni+Cu) constant (égal à 0,2).

Ces deux catégories doivent permettre d'apprécier le rôle spécifique des différents cations ( $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$  d'une part,  $Cu^{2+}$ - $Ni^{2+}$  d'autre part) au niveau des propriétés des HDL. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, l'acido-basicité varie fortement en fonction des proportions relatives de nickel et de cuivre, la basicité étant maximale pour un rapport Cu/(Ni+Cu) égal à 0,2.

#### 4.3.1 Mesure des surfaces spécifiques

Afin de préciser les surfaces spécifiques de chacun des échantillons étudiés, une analyse par la technique BET (Brunauer, Emmett et Teller, noms des trois initiateurs de la technique) a été réalisée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne dans l'équipe de Mme A. Auroux.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température (77 K). Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles (forces de Van Der Waals) à la surface du solide.

La méthode généralement adoptée, connue sous le sigle BET, utilisant l'adsorption physique (ou physisorption) de gaz à basse température est fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938).

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est en effet possible de mesurer le volume de gaz  $V_m$  adsorbé correspondant à une monocouche complète, puis, connaissant l'aire développée par chaque molécule ( $S_m$ ), de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique (S) du solide.

$$S \text{ (en m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = [(6 \times 10^{23} \times V_m / 22214) \times S_m] / \text{masse de l'échantillon}$$

Les valeurs de l'aire d'une molécule de gaz sont connues. Ainsi, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de  $16,2 \text{ \AA}^2$ , celle du Krypton de  $20,2 \text{ \AA}^2$  et celle de l'argon de  $16,6 \text{ \AA}^2$ , pour ne citer que les plus courantes.

Les résultats concernant nos échantillons sont présentés dans le tableau 9 ci-dessous.

Echantillons Ni/Cu/Mg/Al	Rapport théorique Cu/(Ni+Cu)	Rapport théorique Mg/Al	Rapport théorique M <sup>II</sup> /M <sup>III</sup>	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
0/1/1/1	1	1	2	84
0,2/0,8/1/1	0,8	1	2	130
0,5/0,5/1/1	0,5	1	2	142
0,8/0,2/1/1	0,2	1	2	227
0,9/0,1/1/1	0,1	1	2	147
0,95/0,05/1/1	0,05	1	2	162
0,4/0,1/1/2	0,2	0,5	0,75	76
0,4/0,1/1.5/2	0,2	0,75	1	98
0,4/0,1/1/1	0,2	1	1,5	191
0,4/0,1/1.5/1	0,2	1,5	2	118

Tableau 9 : Surfaces spécifiques des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés en fonction de la composition.

A la lecture de ces valeurs, il apparaît que, pour un rapport Mg/Al constant, la surface spécifique augmente avec la teneur en nickel en atteignant un maximum pour  $x = 0,8$  (0,8/0,2/1/1). Pour un rapport Cu/(Ni+Cu) de 0,2, l'examen des surfaces spécifiques en fonction du rapport Mg/Al montre clairement que la surface spécifique augmente avec le rapport Mg/Al pour atteindre un maximum pour Mg/Al = 1, les deux échantillons riches en aluminium présentant des surfaces relativement faibles. Ces données seront reliées ultérieurement à celles déduites de microcalorimétrie dans la description des sites surfaciques acido-basiques des hydrotalcites.

#### 4.3.2 Structures cristallographiques

Après avoir établi l'évolution de la surface spécifique des HDL en fonction de la composition, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée afin de s'assurer de la structure cristallographique et de la cristallinité des matériaux élaborés.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à compteur automatique INEL CPS 120 calibré avec une poudre référence de Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub> dont la structure fine est déterminée

précisément sur la base d'un diffractogramme très dense, sur une large gamme d'angles de diffraction. Les enregistrements ont été effectués en mode réflexion (mode angulaire) avec une pseudo-focalisation dite de "Bragg-Brentano". Le faisceau incident monochromatique (radiation d'une anode de cuivre  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), issu de la ligne focale du tube de rayons X, éclaire la surface plane de l'échantillon. Celle-ci est placée au centre du diffractomètre, sur le cercle de focalisation comme représenté sur la figure 6.

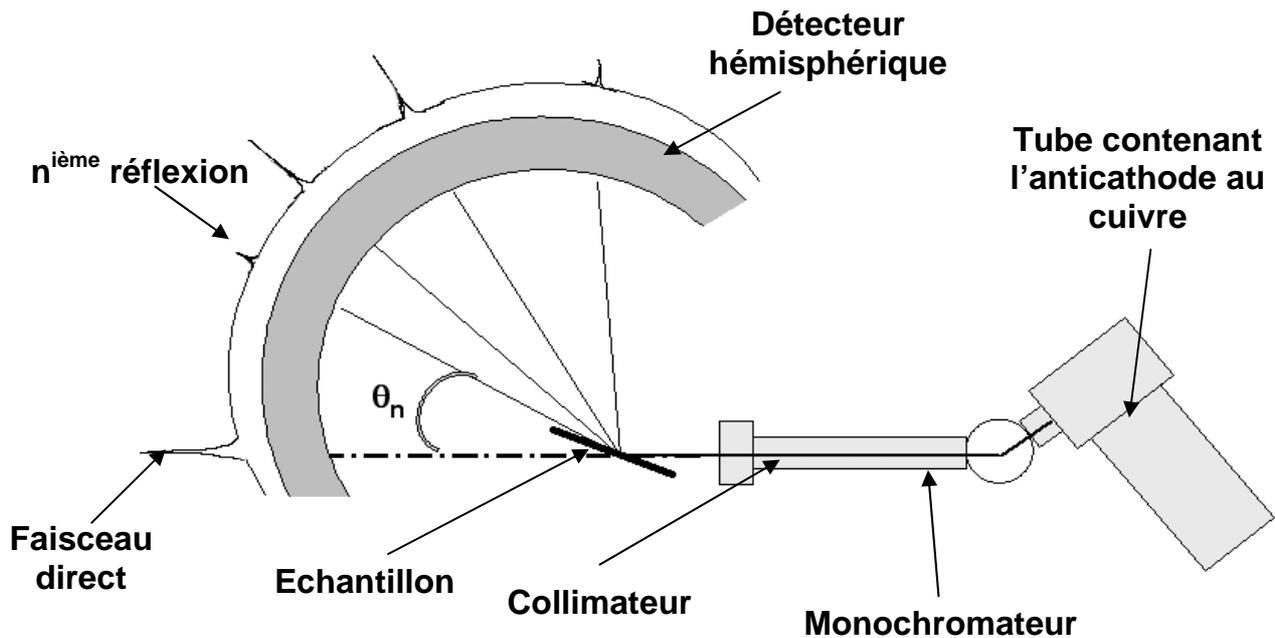


Figure 6 : Principe du diffractomètre INEL CPS 120.

Compte tenu de la géométrie instrumentale utilisée et de la nature lamellaire des composés étudiés, une distribution d'orientation préférentielle des cristallites selon l'axe d'empilement influence naturellement les intensités mesurées. Afin de s'affranchir de cette contrainte, un broyage et un tamisage fins de l'échantillon à caractériser sont systématiquement réalisés.

Cette étude n'a pas pour but d'effectuer un affinement des paramètres structuraux par la méthode dite de type Rietvelt<sup>108</sup> (étude nécessitant la mesure précise de l'intensité de chaque raie), mais de s'assurer seulement de la structure cristallographique de chaque échantillon et de préciser globalement les paramètres de maille pour la structure étudiée. Pour cela, la connaissance des positions des raies de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$  est suffisante et permet d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indice de Miller  $hkl$  caractéristique du plan diffracté.

Les paramètres de maille sont ensuite déduits de l'indexation automatique des raies affinées par la méthode dite des moindres carrés. Pour les hydrotalcites, le paramètre  $c$  est déduit de la position de la raie (003) tandis que les paramètres  $a$  et  $b$  découlent de la position de la raie (110).

Le diffractogramme d'un composé de type hydrotalcite présente de nombreuses réflexions fines, intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  pour les plans (003), (006), (110), (113) et plus larges, moins intenses et asymétriques aux grands angles  $2\theta$  pour les plans (102), (105) et (109)<sup>32,51</sup>. Afin d'illustrer ceci, nous reportons dans la figure 7 le diffractogramme d'une hydrotalcite Mg-Al (avec Mg/Al = 2).

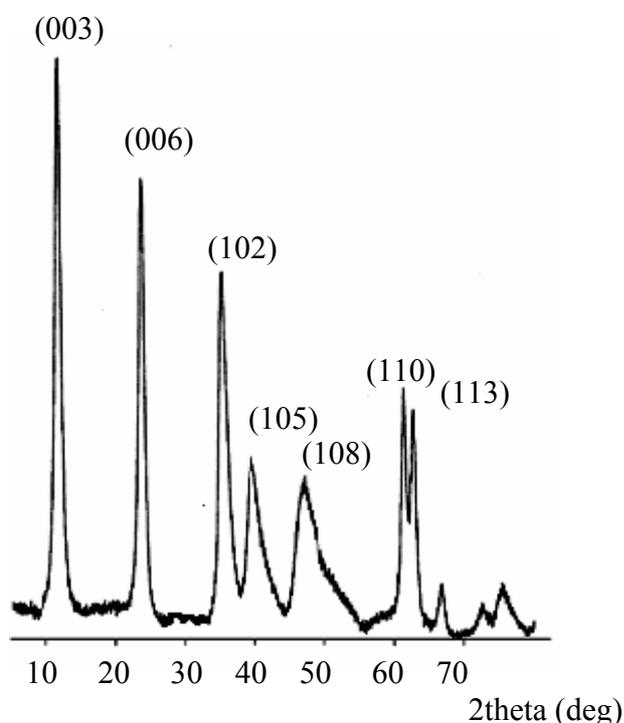


Figure 7 : Diffractogramme d'une l'hydrotalcite pure Mg-Al (2/1).

La première réflexion (plan (003)) est caractéristique de l'empilement successif des couches suivant l'axe  $c$ . Le paramètre de maille  $c$  est calculé simplement puisqu'il est égal à  $3c'$  ( $c'$  correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite (4,8 Å) et du domaine inter lamellaire, soit la distance inter réticulaire des plans de la famille (003)). Le paramètre  $c'$  est fonction de l'empilement des couches mais aussi de la taille de l'anion de compensation<sup>109,110,111</sup>, de la valeur de  $x$  (quantité relative de  $M^{III}$ ) dans la nomenclature de l'HDL<sup>31,40,112</sup> et pour quelques anions de compensation du degré d'hydratation<sup>38,44,93,96</sup>. Dans le cas où le domaine interlamellaire

est composé de deux anions, il est possible d'observer deux raies de diffraction différenciées pour le plan (003), caractéristique chacune d'un anion.

La raie intense située vers  $2\theta = 60^\circ$  ( $d_{hkl} = 1,52 \text{ \AA}$ ) est communément assimilé au plan (110). Cette réflexion est indépendante du type d'empilement des couches et est utilisée pour calculer le paramètre de maille  $a$ <sup>32,51</sup>. Le paramètre  $a$  correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire  $d_{110}$  ( $a = 2 \times d_{110}$ ). Ainsi, un changement de cation, ainsi qu'une modification de la valeur de  $x$  entraînent une évolution du paramètre  $a$ .

Dans le cas de l'hydrotalcite MgAl (avec Mg/Al = 2), la valeur du paramètre  $a$  (3,05 Å) est inférieure à celle de la brucite Mg(OH)<sub>2</sub> ( $a = 3,14 \text{ \AA}$ ). Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique de l'aluminium est inférieur à celui du magnésium; la substitution isomorphique des ions magnésium par des ions aluminium entraîne alors une diminution du paramètre  $a$ . Ceci est en accord avec la loi de Vegard<sup>32</sup> qui envisage une variation linéaire du rayon atomique moyen avec  $x$  pour une solution solide de substitution A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>.

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions de synthèse ont souvent des répercussions notables sur la structure cristalline finale. A ce titre, Gastuche et coll. ont mené une étude comparative entre les diffractogrammes d'argiles naturelles et synthétiques. Le tableau 10 ci-dessous reporte les valeurs des distances réticulaires enregistrées pour ces argiles. Les composés synthétiques présentent plus de raies de diffraction que l'hydrotalcite naturelle, ce qui est en accord avec de précédents travaux de D. M. Roy et coll.<sup>113</sup>. Ces résultats s'expliquent par les moyens d'investigation moins sophistiqués à l'époque et de leur faible sensibilité. Avec les premières synthèses dans les années 70, les techniques de caractérisation ont beaucoup évolué. La faible pureté des matériaux naturels est aussi une des raisons pouvant expliquer ces observations. Toutefois et malgré quelques disparités, les raies les plus intenses de l'argile naturelle sont également observées avec des intensités identiques dans les HDL synthétiques.

Hydrotalcite naturelle <sup>30,113</sup>			Hydrotalcite synthétique			Hydrotalcite synthétique <sup>69</sup>		
d(Å)	intensité relative	hkl	d(Å)	intensité relative	hkl	d(Å)	intensité relative	hkl
7,63	100	003	7,63	100	003	7,69	100	003
3,82	100	006	4,57	5		3,88	70	006
2,56	10	102	3,81	100	006	2,58	20	102
2,28	5	105	2,6	75	101	2,30	20	105
1,94	10	108	2,53	10	012	1,96	20	108
1,52	5	110	2,36	27	105	1,85	10	106
1,49	5	113	2,01	22	108	1,75	10	1,0,10
			1,90	5	00,12	1,65	10	0,1,11
			1,52	60	110	1,53	20	110
			1,49	60	113	1,50	20	113
			1,41	13	116	1,28	10	
			1,32	5				
			1,27	8				
			1,21	5				
			1,0	6				
			0,98	10				
			0,95	5				

**Tableau 10** : Comparaison des réflexions obtenues par diffraction des rayons X pour des hydrotalcites naturelles et synthétiques.

#### 4.3.2.1 Hydroxydes doubles lamellaires ayant un rapport Mg/Al constant

Les diffractogrammes de cette série (Mg/Al = 1) sont reportés dans la figure 8. La présence de raies fines et différenciées est caractéristique de composés bien cristallisés. La substitution du magnésium par le nickel et le cuivre dans la composition même des matériaux n'a pas d'influence sur la cristallinité, ceci en accord avec les travaux de Prinetto et coll<sup>114</sup>. De façon naturelle, l'ion Mg<sup>2+</sup> est remplacé isomorphiquement par Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> dans les couches de type brucite.

Cependant pour les composés riches en cuivre, on observe l'apparition de nouvelles raies situées vers  $2\theta = 45^\circ$ ,  $54^\circ$  et  $57^\circ$  (correspondant respectivement à  $d_{hkl} = 2,1$ ;  $1,68$  et  $1,60 \text{ \AA}$ ) qui sont caractéristiques de phases de type malachite  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (fichier JCPDS 41-1390) \*. Un mélange de phases existe donc pour ces composés dont le degré de pureté est dès lors affaibli.

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  sont rapportées pour chaque composition dans le tableau 11 à titre comparatif.

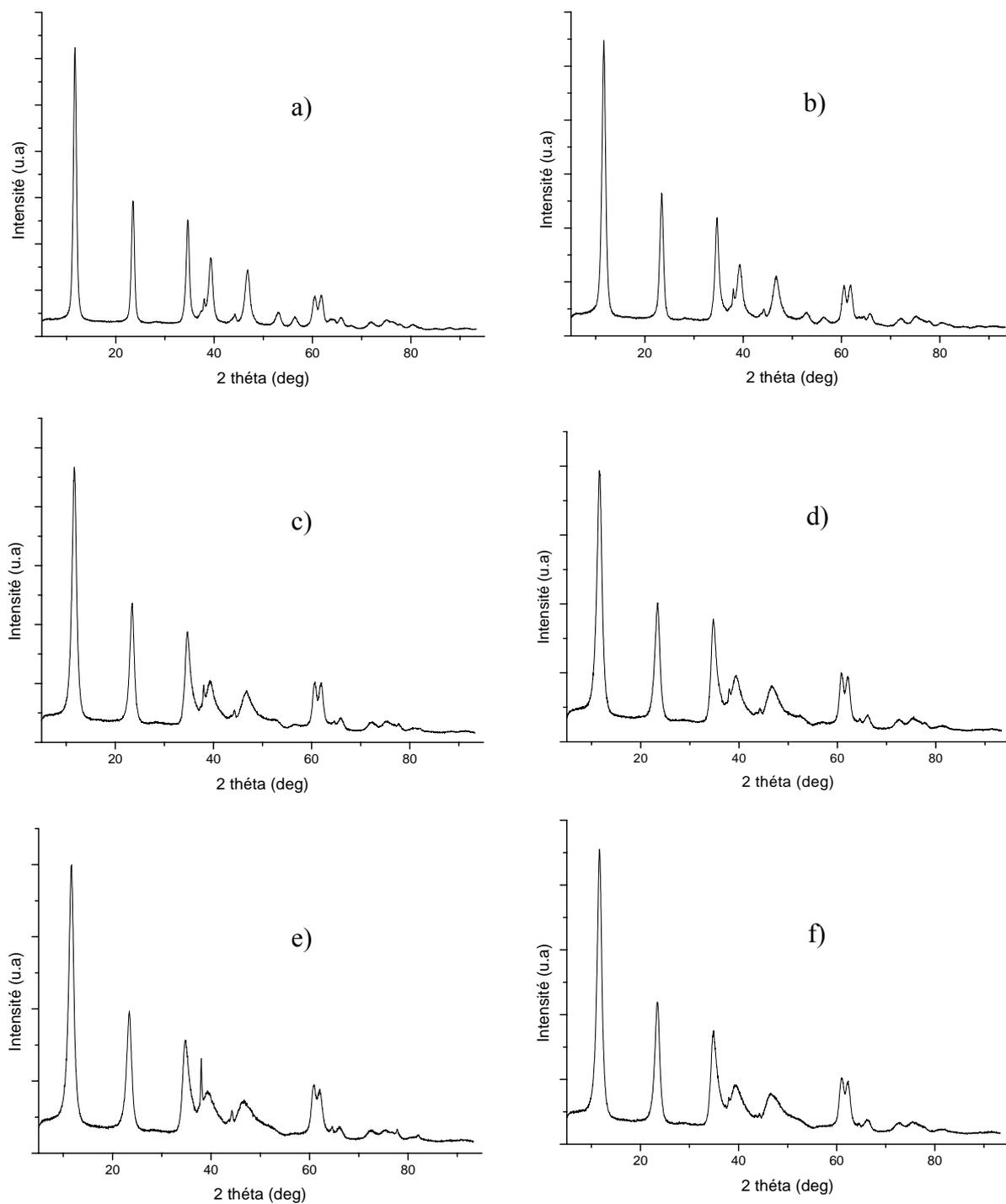
De façon générale, le paramètre  $c$  varie de façon aléatoire avec le taux de nickel et de cuivre alors que le paramètre  $a$  diminue avec la quantité de nickel. Ce résultat est très surprenant,  $\text{Ni}^{2+}$  ayant un rayon ionique supérieur à  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce phénomène peut être expliqué en partie par l'effet Jahn Teller selon lequel les ions  $\text{Cu}^{2+}$  conduisent à la formation d'octaèdres de groupements hydroxyles déformés, entraînant par là même une augmentation du paramètre  $a$ .

Ni/Cu/Mg/Al	$d_{003}^*$	$c (\text{ \AA})$	$d_{110}^*$	$a (\text{ \AA})$
0/1/1/1	7,56	22,67	1,53	3,06
0,2/0,8/1/1	7,59	22,78	1,53	3,06
0,5/0,5/1/1	7,60	22,80	1,53	3,05
0,8/0,2/1/1	7,58	22,75	1,52	3,04
0,9/0,1/1/1	7,59	22,76	1,52	3,03
0,95/0,05/1/1	7,57	22,71	1,51	3,03

\* Incertitude sur la résolution amenée par l'appareillage (détecteur) et à la largeur naturelle de la raie  $\text{CuK}\alpha$  du faisceau incident :  $\Delta d = \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Tableau 11 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL synthétisés (Mg/Al = 1).

\* Les fichiers JCPDS sont fournis par la base de données "Mineral Powders Diffraction Data Files", éditée par the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.



**Figure 8** : Diffractogrammes des HDL ayant un rapport Mg/Al = 1

a- NiCuMgAl 0/1/1/1   b- NiCuMgAl 0,2/0,8/1/1   c- NiCuMgAl 0,5/0,5/1/1  
d- NiCuMgAl 0,8/0,2/1/1   e- NiCuMgAl 0,9/0,1/1/1   f- NiCuMgAl 0,95/0,05/1/1

### 4.3.2.2 Hydroxydes doubles lamellaires ayant un rapport Ni/Cu constant

Selon la même procédure, nous avons enregistré les diffractogrammes de la série pour laquelle le rapport Ni/Cu reste constant (égal à 4), avec un rapport Mg/Al variable (de 0,5 à 1,5) (Figure 9). Deux types de composition peuvent être considérées: les HDL riches en aluminium (0,4/0,1/1/2 et 0,4/0,1/1,5/2) et ceux pauvres en aluminium (0,4/0,1/1/1 et 0,4/0,1/1,5/1).

Les diffractogrammes de ces derniers révèlent la présence d'une phase unique hydrotalcite avec les raies de réflexion typiques comme listées dans la première partie du paragraphe 4.3.2. Les valeurs du rapport  $x$  ( $M^{III}/M^{II}+M^{III}$ ) (tableau 12) sont pour ces deux compositions proches de la gamme de valeurs caractéristiques de la structure hydrotalcite.

	0,4/0,1/1/1	0,4/0,1/1,5/1	0,4/0,1/1/2	0,4/0,1/1,5/2
<b>Rapport <math>M^{III}/(M^{II}+M^{III})</math></b>	0,4	0,33	0,57	0,50

Tableau 12 : Valeurs du rapport  $M^{III}/M^{II}+M^{III}$  pour la série étudiée

Pour les compositions riches en aluminium, à côté de la phase hydrotalcite apparaît une nouvelle phase. Cette phase peut être attribuée selon les références de la base de données (fichier JCPDS 74-1775) à de l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ . En effet, pour les deux compositions concernées, la valeur du rapport  $M^{III}/M^{II}+M^{III}$  est bien supérieure à la gamme attendue du fait de la présence de l'excès d'aluminium. Cette surstœchiométrie en aluminium favoriserait une phase supplémentaire dont les réflexions sont caractéristiques de l'hydroxyde d'aluminium.

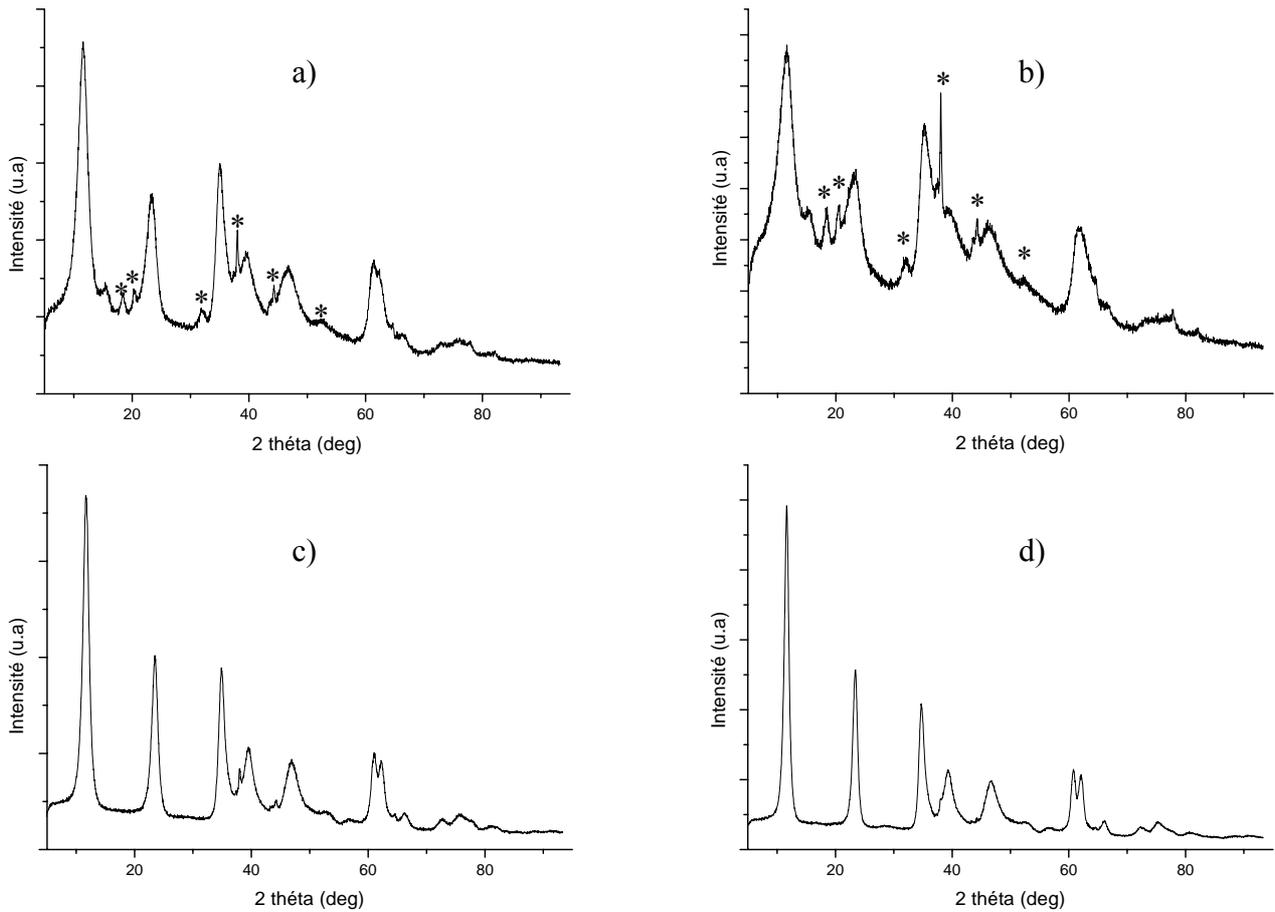
Dans le tableau 13 sont reportées les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  calculés pour chaque composition.

Ni/Cu/Mg/Al	Mg/Al	$d_{003}^*$	$c$ (Å)	$d_{110}^*$	$a$ (Å)
0,4/0,1/1/2	0,5	7,65	22,95	1,51	3,03
0,4/0,1/1,5/2	0,75	7,70	23,11	1,50	2,99
0,4/0,1/1/1	1	7,58	22,75	1,52	3,04
0,4/0,1/1,5/1	1,5	7,61	22,83	1,52	3,05

\* Incertitude de l'appareillage  $\Delta d = \pm 0,02$  (cf. page 32).

Tableau 13 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL synthétisés en respectant un rapport Ni/Cu = 4.

Comme pour la série précédente, on ne remarque pas d'évolution nette et linéaire des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction du rapport Mg/Al. La double substitution isomorphique du magnésium par le cuivre et le nickel ne semble donc pas influencer quantitativement l'architecture structurale de l'HDL pour des taux de remplacement de 30 à 50 %.



*NB : sont indexées avec des astérisques les raies relatives à la phase  $Al(OH)_3$ .*

**Figure 9** : Diffractogrammes des HDL NiCuMgAl ayant un rapport Ni/Cu = 4

a- NiCuMgAl: 0,4/0,1/1/2 b- NiCuMgAl: 0,4/0,1/1,5/2

c- NiCuMgAl: 0,4/0,1/1/1 d- NiCuMgAl: 0,4/0,1/1,5/1

### 4.3.3 Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (SPX)

Afin de compléter ces premières données de caractérisation des HDL, une analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (SPX) a été engagée, permettant ainsi de préciser l'environnement chimique des éléments. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est une technique particulièrement bien adaptée à la caractérisation de surface des matériaux ainsi qu'à la catalyse hétérogène. En effet, cette technique permet d'obtenir diverses informations concernant l'extrême surface des solides telles que :

- Les concentrations relatives de chacun des constituants de la surface du matériau étudié.
- La nature des sites actifs.
- L'environnement chimique immédiat des éléments détectés.

Avant d'aborder la présentation de nos résultats, rappelons que la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, technique d'extrême surface (la profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm), est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  du photoélectron  $k$  à l'énergie de liaison  $E_i$  ou potentiel d'ionisation par la relation:

$$h\nu + E_i k(N) = E_f k(N-1) + E_{\text{cin}}(k)$$

$$\text{d'où } E_i(k) = E_f k(N-1) - E_i k(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k)$$

$E_i$  et  $E_f$  étant les énergies totales du système dans les états initial (neutre à  $N$  électrons) et final (ionisé à  $N-1$  électrons). Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison ; d'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides.

On distingue généralement les énergies de liaison de valence ( $\approx 0$  à 30 eV) et de cœur ( $\approx$  au dessus de 30 eV). L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans leur sensibilité vis-à-vis de l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison, ou déplacement chimique, peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, sont fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, l'analyse en

haute résolution des énergies de liaison de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de cette technique, fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation...

Il convient toutefois de signaler qu'il existe deux "sondes" complémentaires dont l'exploitation, bien que moins courante, n'en est pas moins riche d'informations:

- les pics satellites (pics secondaires d'ionisation) : ils se révèlent dans certains cas mieux adaptés que les déplacements chimiques pour différencier des degrés d'oxydation.
- les bandes de valence (visualisation expérimentale des densités d'états du matériau): leur analyse requiert fréquemment le support de modélisations théoriques et nous ne les utiliserons donc pas dans le présent travail.

Par ailleurs, l'exploitation des résultats nécessite un traitement des spectres qui s'effectue sur la base de différents critères déduits de l'analyse de composés de référence.

Enfin, il est important de noter que les discussions seront menées sur la base des degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent exister mais qu'il n'est pas possible dans l'état actuel de quantifier.

#### **4.3.3.1 Conditions expérimentales**

Les analyses SPX ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra) couplé à une boîte à gants (figures 10 et 11). Ce spectromètre utilise une lentille à immersion magnétique pour augmenter les angles solides des photoélectrons, la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot: 700  $\mu\text{m}$   $\times$  300  $\mu\text{m}$ ) fonctionnant à 450 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de  $10^{-7}$  Pa. Le spectromètre est calibré en utilisant comme référence le pic de l'or ( $\text{Au}4f^{7/2} = 83,9$  eV). Les effets de charge induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 40 eV pour les spectres haute résolution et avec une énergie de 160 eV pour les spectres basse résolution.

Afin d'obtenir un état de surface homogène, et par la suite des spectres de bonne qualité avec des résultats reproductibles, les échantillons sont broyés avant chaque analyse SPX. En effet, le

broyage permet de rendre la surface plane et homogène et limite ainsi les effets de charge qui entraîneraient un élargissement des pics SPX.

Après enregistrement des spectres, la décomposition théorique des pics a été réalisée en utilisant une ligne de base non linéaire de type Shirley <sup>115</sup> sur la base de fonctions mathématiques, mélanges de Gaussienne (70%) et de Lorentzienne (30%). Les analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide des facteurs d'intensité calculés par Scofield <sup>116</sup>.

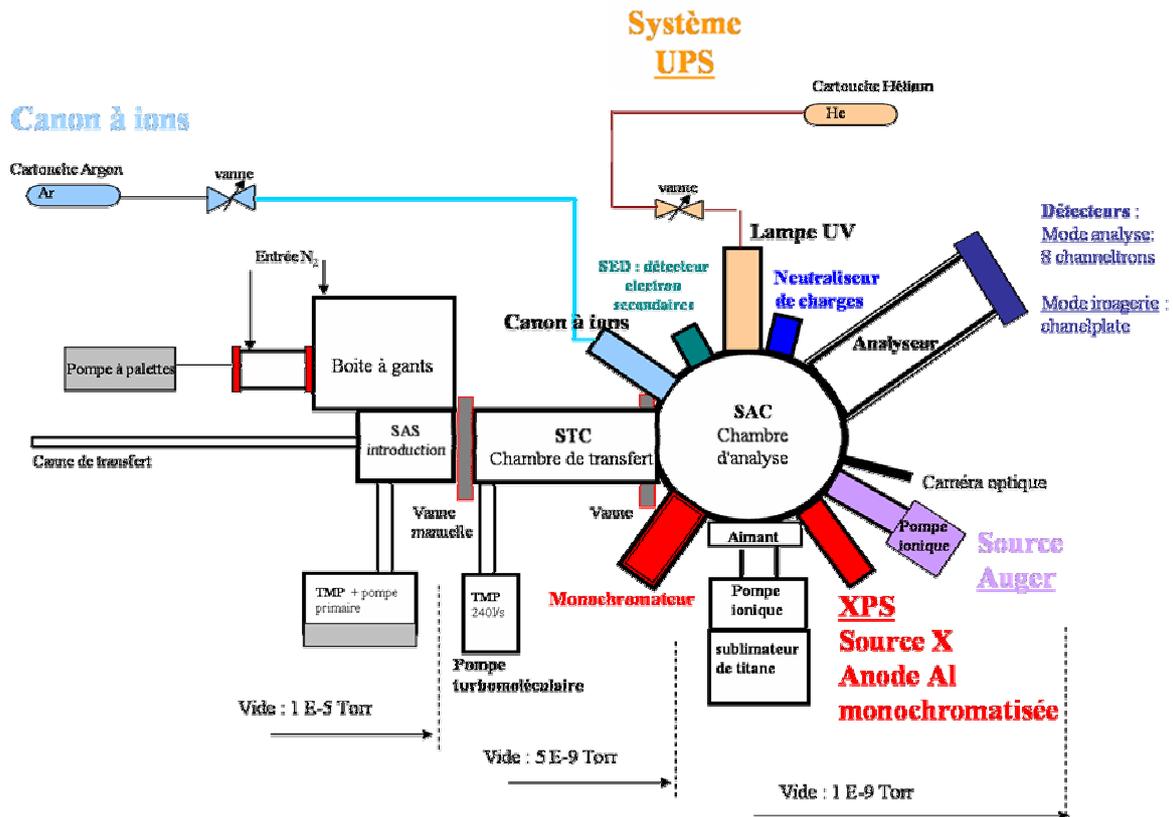


Figure 10 : Schéma du spectromètre modèle Kratos Axis Ultra.



Figure 11 : Photographie du spectromètre Kratos Axis Ultra du LCTPCM.

#### 4.3.3.2 Résultats

Les énergies de liaison des éléments constituant les hydrotalcites ont été mesurées par rapport au pic 2p de l'aluminium (référence interne) enregistré à une valeur de 75,0 eV. L'aluminium, élément commun à tous les échantillons, a été choisi comme référence en accord avec des études antérieures (Kannan et coll <sup>117</sup> et Strohmier et coll <sup>118</sup>) qui ont montré la faible influence de la composition des HDL sur l'énergie de liaison Al2p.

Les tableaux 14 et 15 regroupent les données quantitatives et qualitatives ainsi qu'une comparaison entre les résultats obtenus par SPX et par ICP-AES. Nous pouvons constater que la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X sous-estime globalement d'un facteur d'environ 2 la concentration de l'ensemble des métaux de transition par rapport à la concentration attendue. Ce résultat déjà observé dans notre laboratoire pour cette classe d'éléments s'explique à la fois par l'estimation approchée par Scofield de leurs sections efficaces de photoionisation et par l'écart énergétique important entre les énergies de liaison des différents éléments choisis pour l'analyse quantitative : Al2p  $\sim$  75 eV, Ni2p<sup>3/2</sup>  $\sim$  856 eV et Cu2p<sup>3/2</sup>  $\sim$  930 eV. D'une part cet écart implique à l'échelle atomique des zones sondées légèrement différentes du matériau (le libre parcours moyen des électrons dans la matière est, entre autres, fonction de leur énergie cinétique, donc de l'énergie de liaison associée) et d'autre part les hypothèses et les approximations faites pour les calculs de concentration des éléments (en particulier au niveau du facteur de transmission de l'appareil qui est lui aussi fonction de l'énergie cinétique du photoélectron) sont d'autant plus justes que leurs énergies de liaison sont plus proches.

Les résultats des analyses quantitatives par SPX présentés dans le tableau 14 montre clairement la présence majoritaire (environ 60 % atomique) d'atomes d'oxygène en surface des HDL étudiés. Ceci est du à la présence de groupements hydroxyles dans l'environnement proche des métaux (Cu(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>3</sub>) ainsi qu'aux ions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) du domaine interlamellaire.

La quantité totale de carbone présent dans les échantillons élaborés oscille entre 7 à 10 % hormis pour la composition 0,4/0,1/1/1 pour laquelle la teneur en carbone est, de façon exceptionnelle, sensiblement plus élevée (14 % atomique).

Ni/Cu/Mg/Al	Ni/(Ni+Cu)	% Cu	% Ni	% O	% C	% Al	% Mg
0/1/1/1	0	8,1	0,0	56,1	9,0	15,6	11,2
0,2/0,8/1/1	0,2	6,1	1,3	59,8	10,2	12,1	10,5
0,5/0,5/1/1	0,5	3,0	3,6	58,3	8,7	13,1	13,3
0,8/0,2/1/1	0,8	1,3	5,6	61,6	9,2	13,2	9,1
0,9/0,1/1/1	0,9	0,5	5,5	59,8	8,8	12,9	12,5
0,95/0,05/1/1	0,95	0,3	6,1	60,5	7,4	12,7	13,0
Ni/Cu/Mg/Al	Mg/Al	%Cu	%Ni	%O	%C	%Al	%Mg
0,4/0,1/1/2	0,5	0,6	2,0	65,7	8,2	15,6	7,9
0,4/0,1/1,5/2	0,75	0,5	1,3	64,8	8,9	14,2	10,3
0,4/0,1/1/1	1,0	0,6	2,7	54,4	14,0	13,4	14,9
0,4/0,1/1,5/1	1,5	0,5	2,3	58,4	7,2	12,3	19,3

Tableau 14 : Analyse quantitative par SPX des hydroxydes doubles lamellaires élaborés

Il est cependant très difficile de déduire des conclusions à partir de ces données quantitatives brutes (la surface des échantillons n'étant pas forcément soumise aux mêmes contraintes extérieures entre l'étape d'élaboration et l'analyse), l'analyse des rapports entre les différents pourcentages atomiques est dès lors beaucoup plus adaptée à l'étude des matériaux hydrotalcites (cf. tableau 15).

Dans le tableau 15 sont en particulier regroupées les valeurs du rapport  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}$  pour chaque composition. D'après les analyses élémentaires et en accord avec la formule théorique (déterminée sur la base des proportions initiales de réactifs), ce rapport devrait être égal à 0,5. Pour l'ensemble des compositions cette proportion n'est pas retrouvée en surface à cause d'un déficit en ions carbonates (le rapport étant compris entre 0,3 et 0,4). Cet écart entre la valeur théorique attendue et la valeur expérimentale trouve une explication dans la faible stabilité des carbonates au sein du matériau sous des conditions d'ultra vide ; les anions faiblement liés à la structure hôte se désorbent alors sous forme de dioxyde de carbone sous un vide poussé (pression résiduelle dans la chambre d'analyse SPX aux environs de  $10^{-7}$  Pa).

Une valeur des rapports  $[\text{Mg}/\text{Al}]_{\text{SPX}}/[\text{Mg}/\text{Al}]_{\text{analyse élémentaire}}$  constante et égale à 1 est retrouvée pour les échantillons analysés; il semble ainsi qu'aucune ségrégation notable de

l'aluminium ou du magnésium en fonction de la composition en nickel et en cuivre ne soit intervenue. Dans ces conditions la surface pourrait être représentative du volume du matériau. Pour les rapports  $[\text{Ni}/\text{Al}]_{\text{SPX}}/[\text{Ni}/\text{Al}]_{\text{ae}}^*$  et  $[\text{Cu}/\text{Al}]_{\text{SPX}}/[\text{Cu}/\text{Al}]_{\text{ae}}$  une même tendance est remarquée puisque une valeur quasi constante et égale à 0,5 est enregistrée sur l'ensemble des compositions.

Ces résultats quantitatifs SPX sont globalement en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse élémentaire et conforte les bonnes qualités structurales des échantillons élaborés déjà entrevues au niveau de leur pureté et cristallinité

---

\* ae = analyse élémentaire

		<b>0/1/1/1</b>	<b>0,2/0,8/1/1</b>	<b>0,5/0,5/1/1</b>	<b>0,8/0,2/1/1</b>	<b>0,9/0,1/1/1</b>
<b>M(II)/Al</b> Analyse élémentaire	Mg/Al	0,75	0,89	1,03	0,76	0,97
	Ni/Al	0	0,22	0,49	0,82	0,86
	Cu/Al	1,00	0,78	0,49	0,21	0,11
	Ni/Cu	0	0,28	1,00	3,90	7,80
<b>M(II)/Al</b> Analyse SPX	Mg/Al	0,72	0,87	1,01	0,68	0,97
	Ni/Al	0	0,11	0,27	0,42	0,42
	Cu/Al	0,52	0,50	0,23	0,10	0,04
	Ni/Cu	0	0,20	1,20	4,20	10,50
<b>%CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Al (SPX)</b>		0,28	0,34	0,36	0,36	0,36
<b>[Mg/Al]<sub>SPX</sub>/[Mg/Al]<sub>ae</sub></b>		0,96	0,98	0,98	0,89	1,00
<b>[Ni/Al]<sub>SPX</sub>/[Ni/Al]<sub>ae</sub></b>		0	0,50	0,55	0,51	0,49
<b>[Cu/Al]<sub>SPX</sub>/[Cu/Al]<sub>ae</sub></b>		0,52	0,64	0,47	0,48	0,37
		<b>0,95/0,05/1/1</b>	<b>0,4/0,1/1/2</b>	<b>0,4/0,1/1,5/2</b>	<b>0,4/0,1/1/1</b>	<b>0,4/0,1/1,5/1</b>
<b>M(II)/Al</b> Analyse élémentaire	Mg/Al	1,00	0,48	0,73	1,03	1,47
	Ni/Al	0,93	0,20	0,18	0,41	0,39
	Cu/Al	0,04	0,04	0,05	0,12	0,11
	Ni/Cu	23,20	5,00	3,60	3,40	3,50
<b>M(II)/Al</b> Analyse SPX	Mg/Al	1,02	0,51	0,72	1,10	1,57
	Ni/Al	0,48	0,13	0,09	0,20	0,19
	Cu/Al	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
	Ni/Cu	24,00	4,30	3,00	5,00	4,70
<b>%CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Al (SPX)</b>		0,36	0,33	0,36	0,43	0,35
<b>[Mg/Al]<sub>SPX</sub>/[Mg/Al]<sub>ae</sub></b>		1,02	1,06	0,99	1,07	1,06
<b>[Ni/Al]<sub>SPX</sub>/[Ni/Al]<sub>ae</sub></b>		0,52	0,65	0,50	0,49	0,49
<b>[Cu/Al]<sub>SPX</sub>/[Cu/Al]<sub>ae</sub></b>		0,50	0,75	0,60	0,33	0,36

Tableau 15 : Données quantitatives obtenues par SPX et par analyse élémentaire (ICP-AES) pour les hydroxydes doubles lamellaires élaborés.

Une étude spécifique a été menée sur les pics de cœur de chacun des constituants des HDL. Aucune différence significative n'a été remarquée sur ces pics en fonction de la composition, les valeurs des énergies de liaison relatives à chaque élément restant similaires. Un exemple des pics de cœur de l'oxygène, du carbone, de l'aluminium et du magnésium est reporté dans la figure 12 ci-dessous. Seule une légère différence au niveau des largeurs de pics SPX est observée et résulterait d'effets de charge mal compensés provoquant une perte de symétrie.

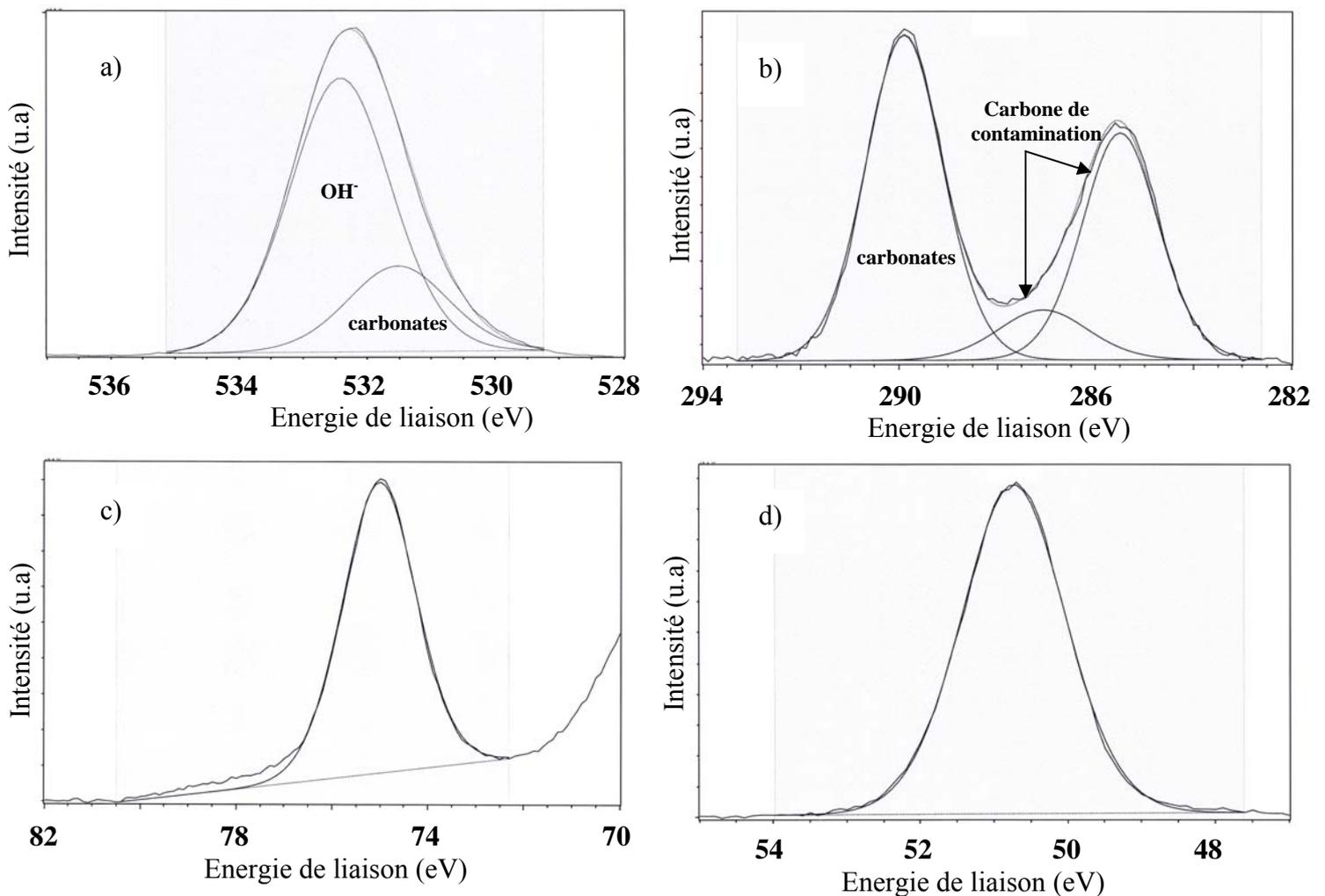


Figure 12 : Spectres SPX haute résolution des hydroxydes doubles lamellaires

a) O1s, b) C1s, c) Al2p et d) Mg2p.

Le pic de cœur relatif à l'oxygène (O1s) se décompose en deux composantes situées vers 531,5 eV et 532,5 eV. La composante située vers les basses énergies de liaison (531,5 eV) est associée à l'oxygène des groupements carbonates conformément aux études antérieures<sup>119</sup>. En effet, par exemple dans le cas de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,5/0,5/1/1, environ 50 % du carbone total est sous forme d'ions carbonates ce qui, ramené au matériau, correspond à 4,4 % des atomes détectés à la surface. Dans la composition globale de cet HDL, l'oxygène de ce groupement devrait donc correspondre à 13,2 % des atomes en considérant l'état de coordination avec le carbone. Après décomposition théorique du pic, la première composante de l'oxygène représente approximativement 14 % du pourcentage total des éléments, ce qui est en bon accord avec la proportion attendue. La deuxième composante (vers 532,5 eV) est caractéristique de l'oxygène des groupements hydroxyles. Il s'agit d'une valeur moyenne des énergies de liaison mesurées pour  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui ne peuvent être différenciées en SPX.

Le pic d'ionisation de cœur du carbone C1s se décompose en trois composantes. Les deux premières sont caractéristiques du carbone résiduel dit de "contamination" qui se retrouve en plus ou moins grande quantité dans tous les matériaux analysés. Il peut avoir des origines diverses allant de la préparation de l'échantillon à son séjour dans la chambre d'analyse où des phénomènes de désorption moléculaires parasites interviennent à l'interface des parois. La troisième composante située vers 290 eV est attribuée aux atomes de carbone des groupements carbonates.

Le pic Al2p de l'aluminium correspond à une seule composante à 75 eV, valeur identique à celle du composé référence  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Un épaulement vers les hautes énergies de liaison associé à la présence de cuivre dans les échantillons apparaît dans cette zone énergétique. En effet, le pic d'ionisation 3p du cuivre a une énergie de liaison légèrement supérieure à celle de l'aluminium 2p (77 eV contre 75 eV) et coexiste donc avec ce dernier.

L'étude du pic du magnésium Mg2p révèle une seule composante vers 50,8 eV qui traduit un environnement chimique comparable à celui du composé référence  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Les spectres 2p caractéristiques des éléments de transition nickel (composante  $\text{Ni}2p^{3/2}$ ) et cuivre (composante  $\text{Cu}2p^{3/2}$ ) sont reportés sur la figure 13. Aucune évolution de la bande associée au nickel n'apparaît avec le changement de composition (tableau 16). En effet, une seule composante située vers 856,6 eV caractéristique de l'énergie de liaison d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  comme dans

Ni(OH)<sub>2</sub> est observée. Vers les hautes énergies de liaison, apparaît un large pic satellite de type shake-up. Ce pic de forme complexe est associé à des processus à deux électrons (la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée par l'excitation d'un électron de valence vers les premiers niveaux vacants dans l'état ionique). Ce phénomène est caractéristique, entre autres, des métaux de transition à certains degrés d'oxydation.

Par contre il peut être observé une évolution sensible du pic Cu2p<sup>3/2</sup> vis à vis de la composition. Ce pic peut être décomposé en deux composantes caractéristiques de deux degrés d'oxydation +II (vers 935,2 eV)<sup>120</sup> et +I ou 0 (vers 933,3 eV), alors qu'en principe le cuivre ne devrait être présent que sous le degré +II dans les matériaux étudiés. Cependant, le cuivre II a tendance à se réduire partiellement sous l'effet conjugué de l'ultra vide et du rayonnement X. Cette réduction semble ici dépendre fortement de la composition des hydrotalcites. En effet pour les composés riches en cuivre (0/1/1/1 et 0,2/0,8/1/1), la réduction est beaucoup moins prononcée que pour les composés pauvres en cuivre pour lesquels jusqu'à 80 % de la quantité de cuivre est réduite. Ceci pourrait être corrélé à des effets de dispersion aléatoire du cuivre à la surface du matériau en fonction des proportions métalliques.

Comme pour le pic du nickel, une bande large de type shake-up située vers les hautes énergies de liaison accompagne le pic principal de photoionisation. Ce pic est caractéristique du cuivre avec un degré d'oxydation +II, alors que pour l'état réduit (+I ou 0), l'intensité des pics satellites est pratiquement nulle<sup>121</sup>.

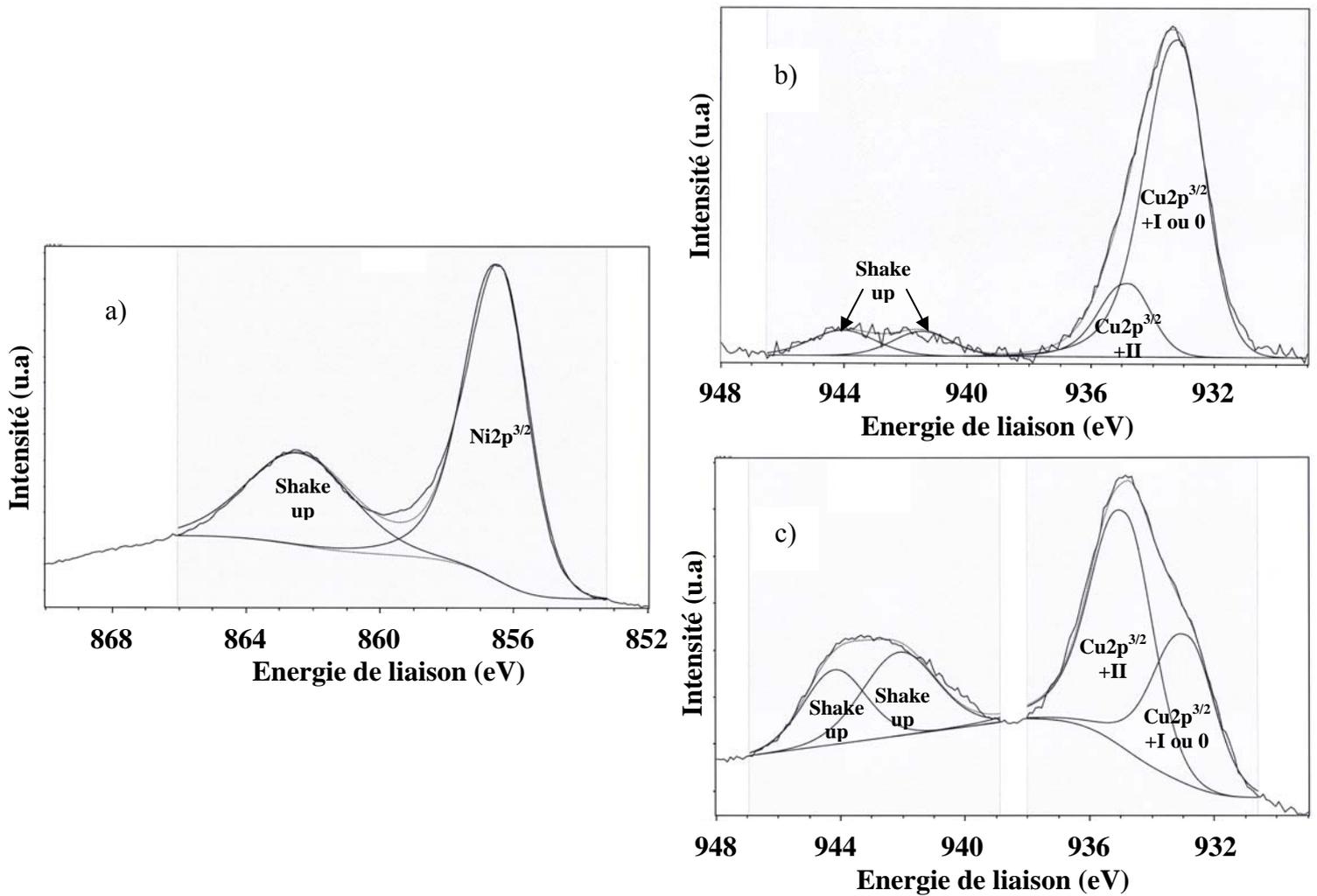


Figure 13 : Spectres SPX haute résolution des hydroxydes doubles lamellaires: a) Ni $2p^{3/2}$  et b) Cu $2p^{3/2}$  de Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1, et c) Cu $2p^{3/2}$  de Ni-Cu-Mg-Al 0,2/0,8/1/1.

Ni/Cu/Mg/Al	Cu 2p	Ni 2p	O 1s	C 1s	Al 2p	Mg 2p
<b>0/1/1/1</b>	933,4 (2,7) 50 % 935,4 (2,6) 50 %		531,7 (1,8) 30 % 532,7 (1,8) 70 %	285,5 (1,9) 35 % 287,3 (1,8) 15 % 290,0 (1,9) 50 %	75 (1,9)	50,8 (1,8)
<b>0,2/0,8/1/1</b>	933,4 (2,6) 45 % 935,3 (2,6) 55 %	856,8 (2,4)	531,5 (1,8) 30 % 532,5 (1,8) 70 %	285,2 (1,7) 30 % 286,9 (1,9) 20 % 289,9 (1,9) 50 %	75 (1,8)	50,8 (1,8)
<b>0,5/0,5/1/1</b>	933,4 (2,6) 60 % 935,1 (2,5) 40 %	856,6 (2,5)	531,4 (1,9) 25 % 532,4 (1,8) 75 %	285,3 (1,8) 40 % 286,9 (1,7) 10 % 289,9 (1,8) 50 %	75 (1,8)	50,8 (1,7)
<b>0,8/0,2/1/1</b>	933,3 (2,7) 70 % 935,2 (2,6) 30 %	856,6 (2,6)	531,6 (1,8) 25 % 532,5 (1,8) 75 %	285,6 (1,7) 35 % 287,1 (1,8) 15 % 289,9 (1,9) 50 %	75 (1,8)	50,8 (1,7)
<b>0,9/0,1/1/1</b>	933,3 (2,5) 80 % 935,1 (2,5) 20 %	856,6 (2,5)	531,6 (1,8) 30 % 532,4 (1,8) 70 %	285,5 (1,8) 35 % 287,1 (1,8) 10 % 289,9 (1,9) 55 %	75 (1,8)	50,8 (1,7)
<b>0,95/0,05/1/1</b>	933,3 (2,5) 80 % 935,1 (2,5) 20 %	856,4 (2,6)	531,4 (1,8) 25 % 532,4 (1,8) 75 %	285,5 (1,9) 30 % 287,2 (1,8) 10 % 290,0 (1,9) 60 %	75 (1,8)	50,8 (1,7)
<b>0,4/0,1/1/2</b>	933,5 (2,5) 80 % 935,2 (2,5) 20 %	856,8 (2,6)	531,6 (1,9) 25 % 532,6 (1,8) 75 %	285,5 (1,8) 30 % 287,3 (1,9) 10 % 290,1 (1,8) 60 %	75 (1,8)	50,9 (1,7)
<b>0,4/0,1/1,5/2</b>	933,4 (2,5) 80 % 935,3 (2,5) 20 %	856,7 (2,5)	531,6 (1,9) 25 % 532,6 (1,8) 75 %	285,5 (1,7) 35 % 287,1 (1,7) 10 % 290,0 (1,9) 55 %	75 (1,8)	50,9 (1,7)
<b>0,4/0,1/1/1</b>	933,3 (2,5) 75 % 935,1 (2,5) 25 %	856,6 (2,6)	531,6 (1,9) 25 % 532,4 (1,8) 75 %	285,5 (1,9) 50 % 287,3 (1,8) 10 % 290,0 (1,9) 40 %	75 (1,9)	50,8 (1,8)
<b>0,4/0,1/1,5/1</b>	933,2 (2,5) 70 % 935,1 (2,4) 30 %	856,6 (2,5)	531,5 (1,8) 30 % 532,5 (1,8) 70 %	285,5 (1,7) 40 % 287,4 (1,8) 10 % 289,9 (1,9) 50 %	75 (1,8)	50,7 (1,7)

Tableau 16 : Energies de liaison (FWHM entre parenthèses) en eV et proportions relatives des pics des HDL élaborés.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, après une brève description des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), composés homologues des hydrotalcites, de leur composition, de leur structure et de certaines de leurs propriétés, en particulier catalytiques, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de la série dont nous avons entrepris l'étude dans le cadre de ce travail de thèse. Rappelons que notre but n'était pas l'étude exhaustive des HDL en tant que tels, mais leur préparation afin d'obtenir par calcination les oxydes mixtes correspondants.

Les hydroxydes doubles lamellaires étudiés comportent deux métaux réductibles (nickel et cuivre) et deux métaux plus difficilement réductibles, le magnésium et l'aluminium. Ils peuvent être catalogués en deux groupes :

- une série dont les échantillons ont des rapports Mg/Al (égal à 1) et  $M^{II}/M^I$  (égal à 2) constants et un rapport Cu/(Ni+Cu) variable (compris entre 0 et 1).
- une série pour laquelle les matériaux présentent des rapports Mg/Al (compris entre 0,5 et 1,5) et  $M^{II}/M^{III}$  (compris entre 0,75 et 2) variables et un rapport Cu/(Ni+Cu) constant (égal à 0,2).

La synthèse de ces argiles anioniques a été conduite par la méthode de coprécipitation à faible supersaturation. La diffraction des rayons X nous a indiqué une bonne cristallinité de tous produits formés et la structure HDL attendue. Les phases semblent pures, à l'exception cependant des composés les plus riches en cuivre qui montrent la présence de phases de type malachite à côté de la phase HDL, ce qui était prévisible du fait de l'effet Jahn Teller existant dans les composés cuivriques. La surface spécifique des échantillons apparaît être dépendante de leur composition (augmentant avec le taux de nickel et de magnésium), puisque variant entre 75 et 230 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, avec toutefois un maximum pour la composition Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1.

L'analyse réalisée à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X nous a enfin montré la bonne homogénéité de composition de ces matériaux, les taux des éléments ne semblant pas varier entre la surface et le volume des cristallites.

## 6. Bibliographie

- <sup>1</sup> E. Manasse, Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- <sup>2</sup> G. Aminoff and B. Broomè, Kungl. Sven. Vetensk. Handl. 9, 3, n° 5 (1930) 23.
- <sup>3</sup> W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 131.
- <sup>4</sup> W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555.
- <sup>5</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24 (1968) 972.
- <sup>6</sup> H.F.W. Taylor, Miner. Mag., 37 (1969) 338.
- <sup>7</sup> S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori and K. Tanabe, Nippon Kagaku Zasshi, 92 (1971) 514.
- <sup>8</sup> F.J. Bröcker and K. Kaempfer, Chemie Ing. Techn., 47 (1975) 513.
- <sup>9</sup> S. Miyata, Kagaku Gijutsushi Mol., 15 (10) (1977) 32 and 15(3) (1977) 31.
- <sup>10</sup> F. J. Bröcker, L. Kainer, German Patent 2,024,282 (1970), to BASF Ag, and UK Patent 1, 342, 020 (1971), To BASF AG.
- <sup>11</sup> T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, Bull. Chem. Soc. Japan 52 (1979) 2449.
- <sup>12</sup> S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, S. Yamashita, Makromol. Chem. Rapid Commun. 2 (1981) 231.
- <sup>13</sup> W. T. Reichle, Chemtech, 16 (1986) 58.
- <sup>14</sup> M. Chanakya, US Patent 4, 656, (1987) 156.
- <sup>15</sup> B. J. Sutker, in W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Rounsaville, G. Schulz (Editors), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim (D), A11 (1987), 123.
- <sup>16</sup> S. Miyata, US Patent 4, 514, (1985) 389.
- <sup>17</sup> J. Pawlacz, Z. Kokot, A. Rafinska, Acta Pol. Pharm. 42 (1985) 153.
- <sup>18</sup> S. Miyata and T. Kumura, Chem. Letters, (1973) 843.
- <sup>19</sup> M. Ueno, H. Kubota, US Patent 4, 666, (1987) 919.
- <sup>20</sup> A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. Robson Editions, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- <sup>21</sup> R. Allmann, Chimia, 24 (1970) 99.
- <sup>22</sup> A. Drits, T.N. Sokolova and V.I. Cherkashin, Clays and Clay Minerals, 35 (1987) 401.
- <sup>23</sup> R. Allmann and H.P. Jepsen, N.Jhb. Miner. Mh., 123 (1969) 544.
- <sup>24</sup> H.F.W. Taylor, Miner. Mag., 39 (1973) 377.
- <sup>25</sup> C. Frondel, Amer. Min., 26 (1941) 295.
- <sup>26</sup> D.L. Bish and G.W. Brindley, Amer. Min., 62 (1977) 458.
- <sup>27</sup> S.A. De Wall and E.A. Viljoen, Amer. Min., 56 (1971) 1007.
- <sup>28</sup> D.L. Bish and A. Livingstone, Miner. Mag., 44 (1981) 339.

- 
- <sup>29</sup> F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- <sup>30</sup> M.C. Gastuche, G. Brown and M. Mortland, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177.
- <sup>31</sup> G. Mascalo and O. Marino, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- <sup>32</sup> F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- <sup>33</sup> J. J. Bravo-Suarez, E. A. Paez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova*, Vol 27, n°4 (2004) 601
- <sup>34</sup> R. Allmann, *N.Jhb. Miner. Mh.*, 3 (1977) 136.
- <sup>35</sup> C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.* 85 (1984) 260.
- <sup>36</sup> A. R. West, *Solid State Chemistry and its application* (1990), Wiley, New York, USA.
- <sup>37</sup> I. Pausch, H.H. Lohse, K. Scürmann and R. Allmann, *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 507.
- <sup>38</sup> G.W. Brindley and S. Kikkawa, *Amer. Min.*, 64 (1979) 836.
- <sup>39</sup> S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 50.
- <sup>40</sup> T. Sato, H. Fujita, T. Endo and M. Shimada, *React. of Solids*, 5 (1988) 219.
- <sup>41</sup> E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen and J.R.H. Ross, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 649.
- <sup>42</sup> G. Del Piero, M. Di Conca, F. Trifiro and A. Vaccari, in C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa (Editors), *Structure and Reactivity of Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, (1989), 239.
- <sup>43</sup> S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305.
- <sup>44</sup> G.W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 87.
- <sup>45</sup> V. Rives, *Mater. Chem. And Phys.*, 75 (2002) 19.
- <sup>46</sup> W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 2945.
- <sup>47</sup> D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 2086.
- <sup>48</sup> S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369.
- <sup>49</sup> F. Cavani, F. trifiro, A. vaccari, *Catal. Today*, 35 (1991) 113.
- <sup>50</sup> A. Vaccari, *Chem. Ind.*, 74 (1992) 174.
- <sup>51</sup> A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- <sup>52</sup> F. Trifiro, A. Vaccari, in Atwood J. L, Davies J. E. D, MacNicol D. D. Vögtle (Eds), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, (1996) Oxford, UK, 251.
- <sup>53</sup> A. Corma, R. M. Martin-Aranda, *Appl. Catal. A*, 105 (1993) 271
- <sup>54</sup> J. L. Lemserton, M. Touzeydio, M. Guisnet, *Appl. Catal.*, 54 (1989) 91
- <sup>55</sup> D. Tichit, N. M. Bennami, F. Figueras, R. Teissier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 401.
- <sup>56</sup> W. T. Reichle, *J. Catal.*, 63 (1980) 295.
- <sup>57</sup> J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, C. R. Apestegua, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 433.
- <sup>58</sup> J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apestegua, *J. Catal.*, 178 (1998) 499.
- <sup>59</sup> W. T. Reichle, *US Patent 4*, (1978) 188.

- <sup>60</sup> M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, (1998) 1033.
- <sup>61</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, 151 (1995) 60.
- <sup>62</sup> A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Catal. A*, 164 (1997) 251.
- <sup>63</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Mol. Catal.*, 182-183 (2002) 327.
- <sup>64</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.*, 79 (2002) 157.
- <sup>65</sup> J. C. A. A. Roelofs, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Catal. Today*, 60 (2000) 297.
- <sup>66</sup> E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Appl. Catal. A*, 178 (1999) 145.
- <sup>67</sup> D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.*, 219 (2003) 167.
- <sup>68</sup> A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, 134 (1992) 58.
- <sup>69</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.*, 225 (2004) 316.
- <sup>70</sup> B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, 146 (1999) 279.
- <sup>71</sup> H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, *J. Catal.*, 234 (2005) 119.
- <sup>72</sup> F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 329.
- <sup>73</sup> A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefish, M. S. Udovich, *U. S. Patent* 5, 399 (1995) 537.
- <sup>74</sup> A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefish, M. S. Udovich, *U. S. Patent* 5, 591 (1997) 238.
- <sup>75</sup> A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefish, M. S. Udovich, *U. S. Patent* 5, 653 (1997) 774.
- <sup>76</sup> A. Bhattacharyya, W. D. Chang, D. J. Schumacher, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 317.
- <sup>77</sup> Z. Hou, T. Yashima, *Appl. Catal. A*, 261 (2004) 205.
- <sup>78</sup> F.J. Bröcker, W. Dethlefsen, K. K. Kaempfer, L. Marosi, M. Schwarzmann, B. Triebkorn and G. Zirker, *German Patent* 2, 255 (1972) 909, to BASF AG.
- <sup>79</sup> F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinori, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.*, 173 (1998) 247.
- <sup>80</sup> F. Basile, G. Fornasari, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 64 (2001) 21.
- <sup>81</sup> F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Kiennemann, A. Vaccari, *J. Catal.*, 217 (2003) 245.
- <sup>82</sup> K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shouro, K. Takari, *J. Catal.*, 231 (2005) 92.
- <sup>83</sup> K. Takehira, T. Shishido, D. Shouro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takari, *Appl. Catal. A: General*, 279 (2005) 41.
- <sup>84</sup> B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.*, 189 (2000) 117.

- 
- <sup>85</sup> J. Barrault, A. Deroualt, G. Courtois, J. M. Maissant, J. C. Dupin, C. Guimon, H. Martinez, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A: General*, 262 (2004) 43.
- <sup>86</sup> S. Kannan, C. S. Swamy, *Appl. Cat. B*, 3 (1994) 109.
- <sup>87</sup> J. N. Armor, T. S. Farry, T. A. Brayner, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, C. S. Swamy, *App. Catal.*, 7 (1996) 397.
- <sup>88</sup> G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, A. Vaccari, *Catal. Today*, 35 (1997) 113.
- <sup>89</sup> T. Lojewski, R. Dziembaj, R. Chyzy, A. Vaccari, B. Montanari, *Polish J. Environm. Studies*, 6 (1997) 71.
- <sup>90</sup> M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montanari, A. Vaccari, *Langmuir*, 13 (1997) 4628.
- <sup>91</sup> P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberrry, In *Handbook of Layered Materials*; S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Eds.; Marcel Dekker: New York, (2004); 373.
- <sup>92</sup> E. C. Kruissink, L. E. Alzamora, S. Orr, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen, J. R. H. Ross, G. Van Veen, in B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds), *Preparation of Catalysts II*, Elsevier, Amsterdam, (1979), 143.
- <sup>93</sup> G. J. Ross and H. Kodama, *Amer. Min.*, 52 (1967) 1037.
- <sup>94</sup> Ph. Courty, Ch. Marcilly, in G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Eds), *Preparation of catalysts III*, Elsevier, Vol. 7, (1985), 1.
- <sup>95</sup> G.M. Woltermann, US Patent 4,454, (1984) 244, to Ashland Oil.
- <sup>96</sup> D. L. Bish, *Bull. Miner.*, 103 (1980) 170.
- <sup>97</sup> T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Navara, D. Acosta, F. Figueras, *Langmuir*, 12 (1996) 189.
- <sup>98</sup> C. Delmas, Y. Borthomieu, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 345.
- <sup>99</sup> E. S. Martin, A. Pearson, U. S. Patent 5, 514 (1996) 361.
- <sup>100</sup> M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1988.
- <sup>101</sup> M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir*, 18 (2002) 4240.
- <sup>102</sup> W. H. R. Shaw, J. J. Bordeaux, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4729.
- <sup>103</sup> L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *J. Power Sources*, 52 (1994) 93.
- <sup>104</sup> A.J. Marchi, A.G. Sedran and C.R. Apesteguia, in *Prepr. IVth Int. Symp. On Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve(B), (1986), H-7.
- <sup>105</sup> A.J. Marchi, J.I. Di Cosimo and C.R. Apesteguia, in F. Cossio, O. Bermudez, G. Del Angel and R. Gomez (Editors), *Proc.XI IberoAmer. Symp. on Catalysis*, IMP, Mexico D.F., Vol. 1, (1988), 25.
- <sup>106</sup> Ph. Courty, D. Durand, E. Freund and A. Sugier, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 241.

- <sup>107</sup> French Patent 2, 091, (1971) 785, to BASF AG.
- <sup>108</sup> H.M. Rietveld, *J.Appl.Cryst.*, 2 (1969) 65.
- <sup>109</sup> T. Sato, T. Wakabayashi and M. Shimada, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 89.
- <sup>110</sup> H.P. Boehm, J. Steinle and C. Vieweger, *Angew. Chem.*, 16 (1977) 265.
- <sup>111</sup> A. De Roy, J.P. Besse and P. Bondot, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091.
- <sup>112</sup> G. Mascolo, O. Marino and A. Cantarelli, *Trans. J. Brit. Ceram.*, 79 (1980) 6.
- <sup>113</sup> D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn, *Amer. J. of Science*, 251 (1953) 337.
- <sup>114</sup> F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier and B. Coq, *Catalysis Today*, 55 (2000) 103.
- <sup>115</sup> D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709.
- <sup>116</sup> J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 129.
- <sup>117</sup> S. Kannan and C.S. Swamy, *Catal. Today*, 53 (1999) 725.
- <sup>118</sup> B.R. Strohmier, D.E. Leyden, R. Scofield and D.M. Hercules, *J. Catal.*, 94 (1985) 514.
- <sup>119</sup> S. Sommer, *Amer. Mineralogist*, 60 (1975) 483.
- <sup>120</sup> C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, (1979).
- <sup>121</sup> D. Briggs, M. P. Seach, *Practical surface analysis, Vol.1 Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, (1990).

## Chapitre 2

### Etude physico-chimique et catalytique d'oxydes mixtes issus de la calcination d'hydroxydes doubles lamellaires\*

#### 1. Introduction

Après avoir examiné quelques propriétés structurales d'hydroxydes doubles lamellaires à base de nickel, de cuivre, de magnésium et d'aluminium, nous nous sommes attachés à analyser les caractéristiques physico-chimiques des oxydes mixtes issus de leur traitement thermique. Ces oxydes mixtes présentent un grand intérêt car ce sont des solides à caractère acido-basique susceptibles d'intervenir dans de nombreuses réactions catalytiques<sup>1,2,3</sup>. De plus la structure des oxydes, donc leur domaine d'application, dépend essentiellement de la température de calcination. Dans notre travail nous avons choisi deux températures, l'une relativement modérée (450°C), l'autre plus élevée (800°C). Les oxydes obtenus à 450°C font l'objet de ce chapitre, ceux obtenus à 800°C seront décrits dans la seconde partie de ce mémoire.

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles), une déshydroxylation et une perte des anions de compensation. Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être très stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes<sup>4</sup> et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface. De plus, la flexibilité de composition des HDL précurseurs, permet l'obtention d'oxydes de composition variable et donc de propriétés modulables utilisables en catalyse acide<sup>5</sup>, basique<sup>6</sup> ou d'oxydo-réduction<sup>7</sup> (dans le cas où certains des métaux sont réductibles, comme le nickel et le cuivre).

---

\* Ce chapitre a donné lieu à deux articles dans *Thermochimica Acta* (434, 93 (2005)) et dans *Surface and Interface Analysis* (sous presse)

Enfin ces oxydes possèdent un effet de mémoire, c'est à dire qu'ils peuvent retrouver par réhydratation, sous certaines conditions, leur structure lamellaire initiale. Cette particularité est par exemple utilisée dans la synthèse de composés hybrides organiques (anions organiques) – inorganiques (matrice HDL) <sup>8</sup>.

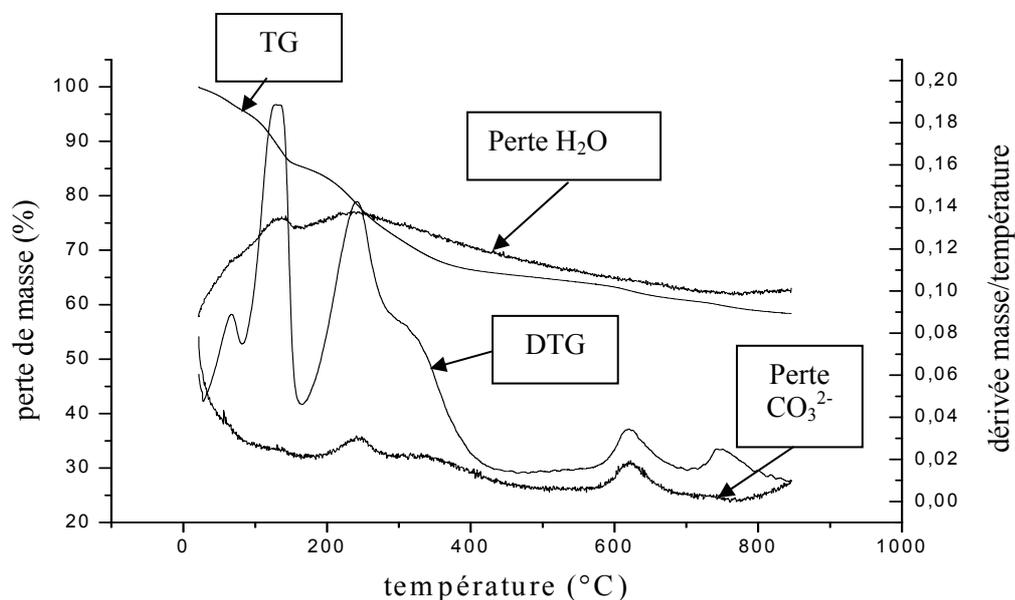
Dans ce chapitre, nous analyserons tout d'abord les modifications structurales induites par la décomposition thermique des HDL précurseurs à l'aide d'une approche multitechnique en nous appuyant notamment sur l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X, la réduction à température programmée et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Dans un deuxième temps, nous analyserons les propriétés acido-basiques des oxydes mixtes obtenus après calcination à 450°C par le biais de deux techniques: la microcalorimétrie d'adsorption et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. L'acido-basicité des solides peut être étudiée classiquement à l'aide de réactions acide – base, avec l'utilisation de techniques basées sur l'adsorption de sondes acides (dioxyde de carbone ou de soufre par exemple) ou basiques (dans notre cas l'ammoniac) gazeuses. La microcalorimétrie couplée à la volumétrie donne une évaluation quantitative de la force et de la concentration des sites acides ou basiques. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X renseigne quant à elle sur la nature de ces sites. Dans une dernière partie, les données physico-chimiques ainsi obtenues seront comparées aux résultats de tests catalytiques entrepris par l'équipe du Pr. E. Dumitriu.

## 2. Calcination des hydroxydes doubles lamellaires

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet d'apprécier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, s'avère très utile pour suivre l'évolution de la composition (et dans certains cas de la structure) des solides au cours de leur calcination. L'appareillage utilisé est une thermobalance de marque T.A. Instrument (TGA 2950) couplée à un spectromètre de masse. Les mesures ont été réalisées sous un courant d'azote entre 30°C et 850°C avec une rampe de température de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Sur chacun des graphes enregistrés (Figures 1 et 2), nous avons reporté, pour la série d'échantillons Ni-Cu-Mg-Al, à la fois la courbe de perte de masse (TG) et celle de la dérivée masse/température (DTG) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications du solide analysé.

La figure 1 reporte comme exemple le thermogramme de l'échantillon 0,5/0,5/1/1. Aux courbes habituelles (TG, DTG), ont été ajoutées celles représentant les pertes de masse associées à l'eau et à CO<sub>2</sub> venant de la décomposition des ions carbonates du domaine interfoliaire.

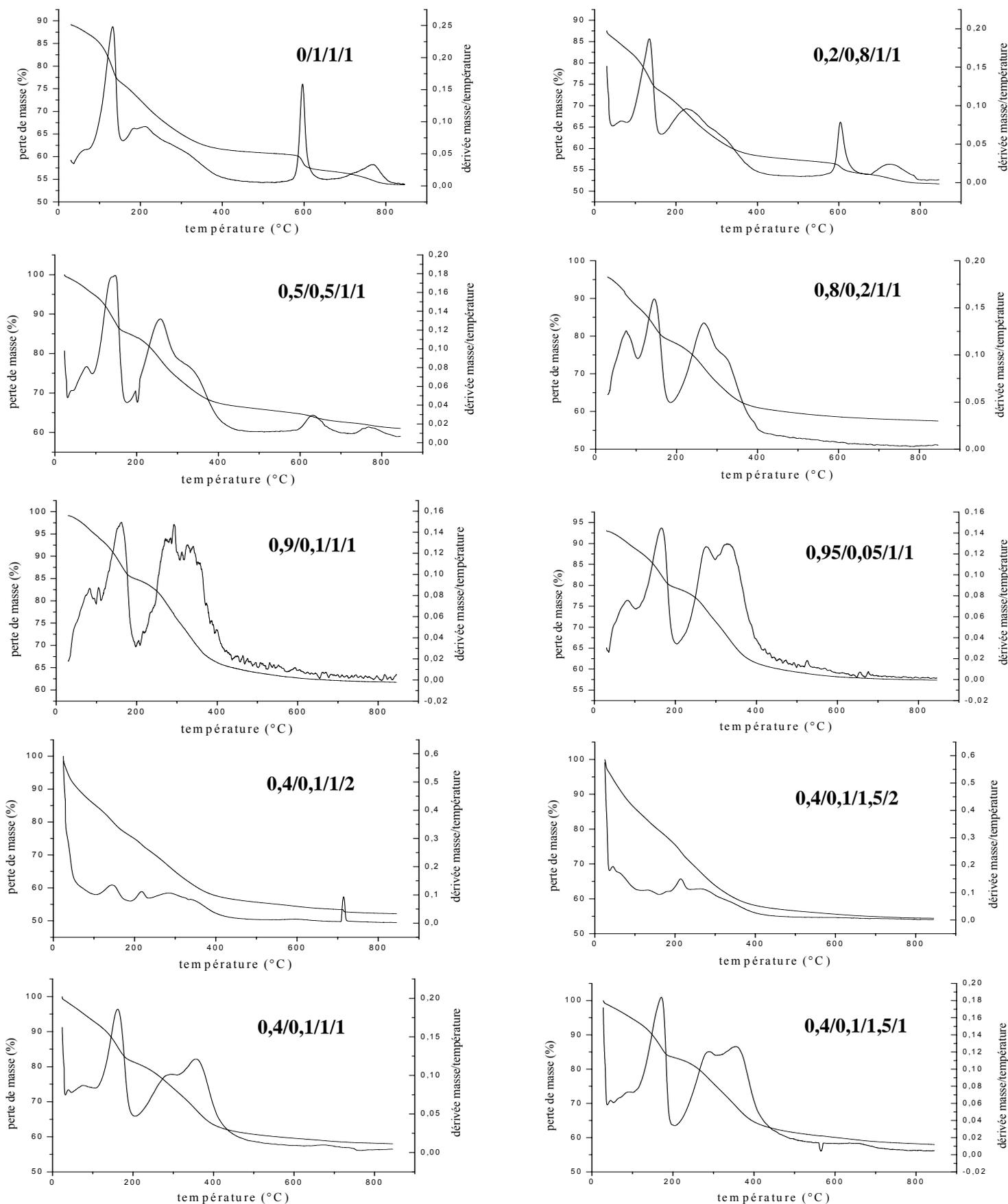


**Figure 1** : Courbes de perte de masse totale (TG), différentielle (DTG) et partielles (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,5/0,5/1/1

Chaque thermogramme présente plusieurs pertes de masse bien différenciées comme habituellement recensé dans la littérature<sup>9,10,11,12,13,14</sup>.

- La première perte de masse qui apparaît à une température inférieure à 100°C correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau. On peut remarquer que cette quantité d'eau physisorbée diminue pour les échantillons à forte teneur en cuivre (Figure 2).
- La deuxième perte de masse (vers 150°C) correspond à la perte de l'eau localisée dans le domaine interlamellaire. Il apparaît une légère diminution de la température de perte d'eau interstitielle avec l'augmentation du taux de cuivre des échantillons.
- Une troisième perte de masse est enregistrée entre 200 et 400°C et peut être associée à la décomposition des groupements hydroxyles (formation d'eau) et à celle des anions carbonates de compensation (formation de CO<sub>2</sub>). Il semble à nouveau que l'augmentation du taux de cuivre induit une diminution de la température de décomposition des ions interstitiels. Les courbes DTG et celles correspondant à la disparition des ions carbonates indiquent deux températures de perte maximale de derniers (autour de 250°C et 320°C dans la figure 1). Ces pertes de masse bien différenciées pourraient indiquer l'existence de deux types d'ions carbonates, l'un localisé vers le milieu du domaine interlamellaire et décomposé vers 250°C, l'autre proche des couches de type brucite formant des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxydes qui nécessiteraient dès lors une énergie un peu plus conséquente pour se rompre<sup>15</sup>.

Pour les composés les plus riches en cuivre, on peut noter la présence de pertes de masse à plus haute température. La première située vers 600°C, caractéristique des HDL à base de cuivre, a déjà été observée, en particulier pour des HDL Cu-Mg-Al par Auer et coll.<sup>16,17</sup>. Elle correspond au départ des derniers ions carbonates (ou polycarbonates) résiduels (résultats confirmés par spectroscopie de masse). La seconde perte de masse également observée pour ces composés riches en cuivre intervient vers 750°C. Elle pourrait traduire une réduction thermique partielle des ions Cu<sup>2+</sup> en Cu<sup>+</sup><sup>18</sup> et doit donc probablement être associée à une transformation de la structure de l'oxyde mixte (cf Partie II de ce mémoire). Des réductions similaires ont en effet été observées pour des oxydes mixtes provenant de la calcination d'hydrotalcites ternaires de type Cu-Mg-Al<sup>19,20</sup> (y compris sous atmosphère contenant de l'oxygène). Pour toute la série d'échantillons analysés, la perte de masse totale concerne environ 40 % de la masse totale prélevée pour analyse (Tableau 1).



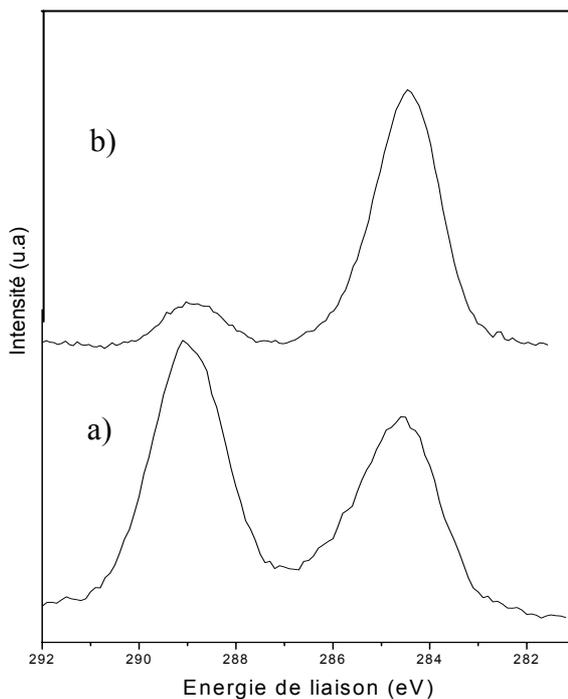
**Figure 2** : Thermogrammes des hydroxydes doubles lamellaires Ni/Cu/Mg/Al (les compositions élémentaires relatives sont indiquées sur chaque thermogramme).

Echantillons Ni-Cu-Mg-Al	Maxima de température	Perte de masse totale (%)	Echantillons Ni/Cu/Mg/Al	Maxima de température	Perte de masse totale (%)
0/1/1/1	50 -130 (A) 210 – 310 (B ,C) 590 (D) 770 (E)	46	0,95/0,05/1/1	80 – 170 (A) 280 – 340 (B,C)	43
0,2/0,8/1/1	65 -130 (A) 130 -330 (B,C) 605 (D) 725 (E)	49	0,4/0,1/1/2	65 – 145 (A) 220 – 330 (B,C) 710 (E)	48
0,5/0,5/1/1	80 -145 (A) 260 -340 (B,C) 630 (D) 770 (E)	39	0,4/0,1/1,5/2	50 – 135 (A) 220 – 315 (B,C)	46
0,8/0,2/1/1	70 -150 (A) 270 – 320 (B,C)	42	0,4/0,1/1/1	80 – 160 (A) 290 – 355 (B,C)	42
0,9/0,1/1/1	80 -160 (A) 280 – 335 (B,C)	39	0,4/0,1/1,5/1	85 – 170 (A) 285 – 355 (B,C)	42

A : départ de l'eau, B : départ des ions carbonates, C : départ des groupements hydroxyles,  
D : départ des ions carbonates (composés riches en cuivre), E : réduction thermique du cuivre

Tableau 1 : Température des pertes de masse pour les hydroxydes doubles lamellaires Ni/Cu/Mg/Al

Parallèlement à l'étude thermogravimétrique, nous avons effectué le suivi de la calcination des HDL à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (SPX). En effet l'énergie de liaison C1s de l'ion carbonate (environ 289 eV) se différencie de celle du carbone de contamination résiduel d'environ 4 eV (Figure 3). Il est ainsi aisé de quantifier la décomposition de ces ions en fonction de la température. Simultanément l'analyse quantitative SPX permet de suivre l'évolution du rapport M(II)/Al et d'estimer la migration éventuelle des différents cations lors de la calcination.



**Figure 3** : Evolution du pic C 1s de l'hydroxyde double lamellaire 0,8/0,2/1/1 en fonction de la température: a) non calciné ; b) calciné à 450°C.

Les résultats quantitatifs SPX (tableau 2) concernant la proportion d'ions carbonates résiduels après calcination corroborent ceux issus de l'analyse thermogravimétrique (tableau 1). Le rapport  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$  des HDL calcinés à 450°C (température de calcination choisie car elle permet d'obtenir les oxydes mixtes de plus grande surface spécifique) est en effet beaucoup plus important pour les échantillons riches en cuivre que pour les échantillons à forte teneur en nickel. Dans le cas extrême de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0/1/1/1, aucune évolution notable n'est observée après calcination à 450°C. L'essentiel des carbonates n'est éliminé qu'à plus haute température, vers 600°C comme précédemment indiqué par la thermogravimétrie. La proportion des ions carbonates résiduels diminue avec le taux de cuivre pour arriver à une valeur de  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$  constante autour de 0,05. Cette dépendance de la quantité des ions carbonates résiduels liée à la composition des oxydes mixtes est naturellement de première importance lorsque ces derniers sont utilisés en catalyse basique. Généralement les carbonates affectent la basicité effective du catalyseur en recouvrant les sites les plus basiques qui ne sont alors plus disponibles pour une éventuelle interaction avec un réactif acide. Ce facteur sera à intégrer ultérieurement à la réflexion qui sera menée sur la base des données physico-chimiques associées à la basicité des oxydes et aux résultats d'activité catalytique (cf. § 4).

Il est à remarquer que la proportion de magnésium (rapport Mg/Al) ne paraît pas influencer sur la teneur en carbonate au-delà de 450°C.

Echantillons Ni-Cu-Mg-Al	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]/[Al] avant calcination	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]/[Al] après calcination
0/1/1/1	0,28	0,26
0,2/0,8/1/1	0,34	0,21
0,5/0,5/1/1	0,36	0,10
0,8/0,2/1/1	0,36	0,04
0,9/0,1/1/1	0,36	0,05
0,95/0,05/1/1	0,36	0,05
0,4/0,1/1/2	0,33	0,06
0,4/0,1/1,5/2	0,36	0,06
0,4/0,1/1/1	0,43	0,06
0,4/0,1/1,5/1	0,35	0,06

**Tableau 2** : Rapports de pourcentages atomiques relatifs [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]/[Al] (SPX) dans les hydroxydes doubles lamellaires avant et après calcination (450°C)

Les résultats quantitatifs SPX associés aux métaux sont reportés dans le tableau 3. Comme précédemment signalé dans le premier chapitre, les analyses SPX sous-estiment en général le taux des métaux de transition par rapport à l'aluminium d'un facteur d'environ 2. Pour la série d'échantillons avec un rapport théorique Mg/Al constant (Mg/Al = 1), les valeurs calculées sur la base des expérimentations SPX (pour les rapports Cu/Al et Mg/Al) augmentent légèrement après calcination par rapport aux valeurs attendues, ceci d'autant plus que l'échantillon est riche en cuivre. La calcination des HDL entraînerait soit une certaine migration des ions Al<sup>3+</sup> vers le cœur du matériau, soit une migration des ions métalliques M<sup>2+</sup> (magnésium, nickel et cuivre) vers la surface.

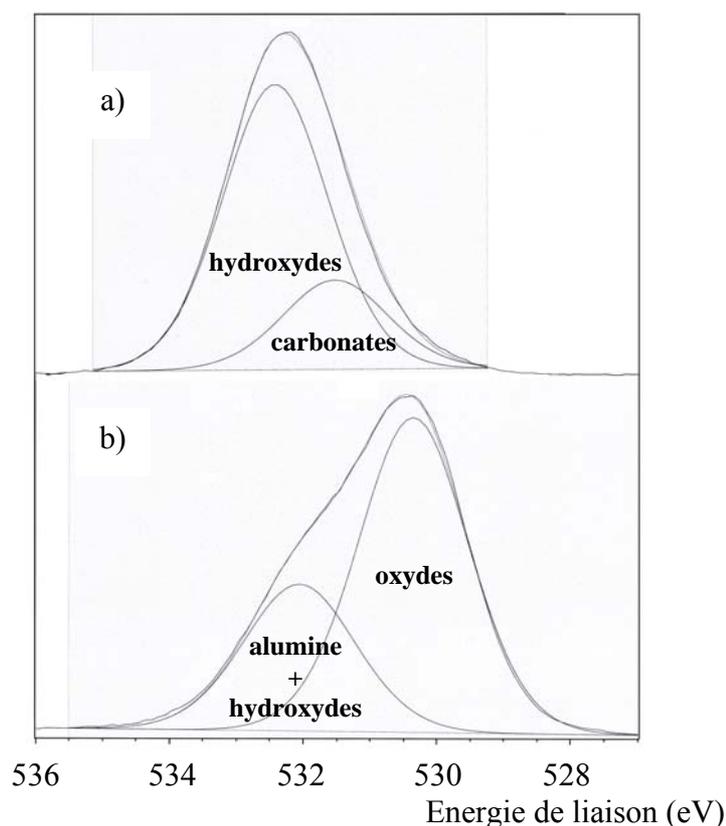
Ni-Cu-Mg-Al	0/1/1/1	0,2/0,8/1/1	0,5/0,5/1/1	0,8/0,2/1/1	0,9/0,1/1/1
M(II)/Al brut	Mg/Al 0,72	Mg/Al 0,87	Mg/Al 1,01	Mg/Al 0,68	Mg/Al 0,97
	Ni/Al /	Ni/Al 0,11	Ni/Al 0,27	Ni/Al 0,42	Ni/Al 0,42
	Cu/Al 0,52	Cu/Al 0,50	Cu/Al 0,23	Cu/Al 0,10	Cu/Al 0,04
M(II)/Al calciné à 450°C	Mg/Al 0,96	Mg/Al 0,99	Mg/Al 1,13	Mg/Al 0,77	Mg/Al 1,01
	Ni/Al /	Ni/Al 0,13	Ni/Al 0,21	Ni/Al 0,41	Ni/Al 0,41
	Cu/Al 0,60	Cu/Al 0,58	Cu/Al 0,28	Cu/Al 0,14	Cu/Al 0,06
Ni-Cu-Mg-Al	0,95/0,05/1/1	0,4/0,1/1/2	0,4/0,1/1,5/2	0,4/0,1/1/1	0,4/0,1/1,5/1
M(II)/Al brut	Mg/Al 1,02	Mg/Al 0,51	Mg/Al 0,72	Mg/Al 1,10	Mg/Al 1,57
	Ni/Al 0,48	Ni/Al 0,13	Ni/Al 0,09	Ni/Al 0,20	Ni/Al 0,19
	Cu/Al 0,02	Cu/Al 0,03	Cu/Al 0,03	Cu/Al 0,04	Cu/Al 0,04
M(II)/Al calciné à 450°C	Mg/Al 1,03	Mg/Al 0,48	Mg/Al 0,71	Mg/Al 1,17	Mg/Al 1,62
	Ni/Al 0,42	Ni/Al 0,09	Ni/Al 0,08	Ni/Al 0,25	Ni/Al 0,23
	Cu/Al 0,03	Cu/Al 0,03	Cu/Al 0,03	Cu/Al 0,08	Cu/Al 0,06

**Tableau 3** : Rapports atomiques M(II)/AL obtenus après analyse quantitative SPX pour les hydroxydes doubles lamellaires bruts et calcinés à 450°C

L'évolution du pic O1s de l'oxygène après calcination des HDL témoigne de la transformation des hydroxydes métalliques en oxydes (Figure 4, tableau 4). Dans le cas des HDL bruts, ce pic présente une première composante (environ 30 % de la quantité totale d'oxygène) vers 531,5 eV attribuable aux atomes d'oxygène des groupements carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>21</sup>. La deuxième composante (532,5 eV) correspond aux différents groupements hydroxydes, à savoir  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>22,23</sup> (qui sont difficilement différenciables par SPX), et représente environ 70% de la quantité totale en oxygène. Après calcination à 450°C, les spectres O1s présentent une évolution sensible. Une première composante avec une intensité relative assez importante est observée vers 530,1 eV – 530,7 eV. Cette gamme de valeurs est caractéristique des oxydes MgO, CuO et NiO. La deuxième composante située vers 532 eV est quant à elle associée à l'oxygène de l'alumine<sup>24,25,26</sup> dont la présence est détectée par RMN (voir figure 5).

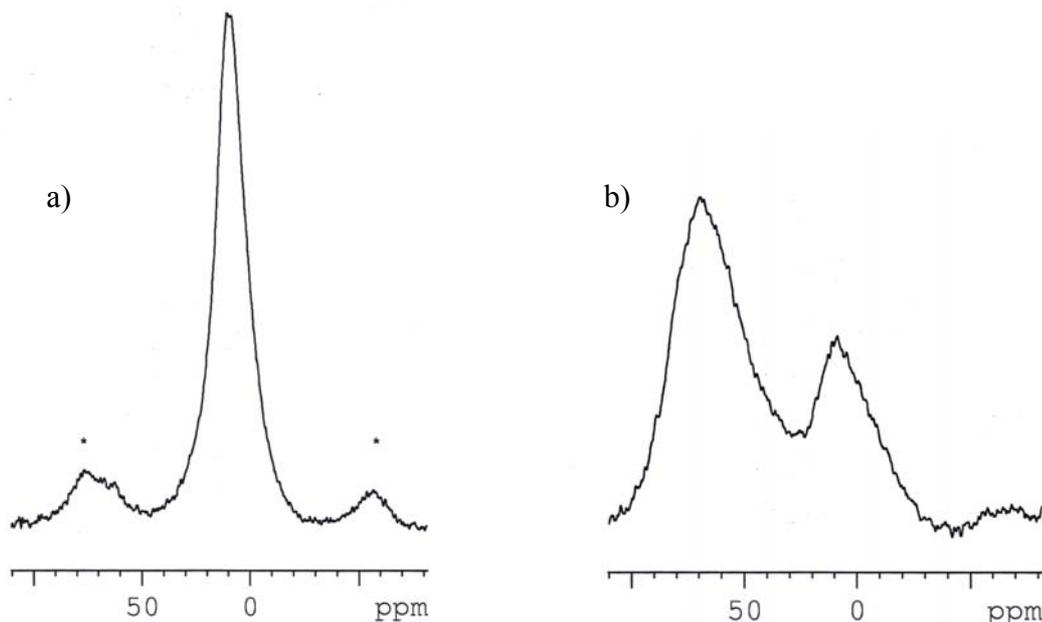
Ni-Cu-Mg-Al	0/1/1/1	0,2/0,8/1/1	0,5/0,5/1/1	0,8/0,2/1/1	0,9/0,1/1/1
Echantillon brut	531,70 28% 532,7 72%	531,5 30% 532,5 70%	531,4 26% 532,4 74%	531,6 25% 532,5 75%	531,6 28% 532,4 72%
Echantillon calciné	530,7 69% 532,3 31%	530,4 68% 532,1 32%	530,5 71% 532,2 29%	530,2 70% 531,8 30%	530,1 66% 531,8 34%
Ni-Cu-Mg-Al	0,95/0,05/1/1	0,4/0,1/1/2	0,4/0,1/1,5/2	0,4/0,1/1/1	0,4/0,1/1,5/1
Echantillon brut	531,4 25% 532,4 75%	531,6 24% 532,6 76%	531,6 23% 532,6 77%	531,6 25% 532,4 75%	531,5 28% 532,5 72%
Echantillon calciné	530,1 67% 531,8 33%	530,5 65% 531,9 35%	530,6 75% 532,2 25%	530,3 63% 531,8 37%	530,3 69% 531,9 31%

**Tableau 4:** Analyse du pic O1s des hydroxydes doubles lamellaires bruts et calcinés à 450°C



**Figure 4 :** Pic O1s de l'hydroxyde double lamellaire 0,2/0,8/1/1  
a) non calciné, b) calciné à 450°C.

Les modifications structurales induites par la calcination sont illustrées par les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  (Figure 5) enregistrés au sein du LRMP de l'Université de Pau par A. Khouk : l'échantillon non calciné présente une seule bande de résonance située à 9 ppm, caractéristique d'atomes d'aluminium en environnement octaédrique <sup>27</sup>, comme attendu dans la structure de type brucite ; après calcination à 450°C, le pic supplémentaire vers 75 ppm est caractéristique d'atomes d'aluminium en coordination tétraédrique . Ce changement de symétrie traduit bien le phénomène de déshydroxylation des hydroxydes et leur transformation partielle en oxydes <sup>4, 28,29,30,31</sup>.



\* : bande de rotation

**Figure 5** : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1

a) avant calcination, b) après calcination.

### 3. Caractérisation physico-chimique des oxydes mixtes

Selon la démarche adoptée pour les échantillons non calcinés, nous avons déterminé la surface spécifique des oxydes mixtes par la méthode BET. Les conditions de calcination sont les suivantes : calcination à 400°C sous vide (équivalent approximativement à 450°C sous pression atmosphérique) pendant 2 heures avec une rampe de montée de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 5 ci-dessous et comparés à ceux des matériaux précurseurs.

Echantillons Ni-Cu-Mg-Al	Surfaces spécifiques des HDL précurseurs ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surfaces spécifiques des oxydes mixtes ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
0/1/1/1	84	108
0,2/0,8/1/1	130	196
0,5/0,5/1/1	142	214
0,8/0,2/1/1	228	316
0,9/0,1/1/1	147	272
0,95/0,05/1/1	162	289
0,4/0,1/1/2	76	289
0,4/0,1/1,5/2	98	294
0,4/0,1/1/1	191	284
0,4/0,1/1,5/1	118	209

Tableau 5: Surfaces spécifiques des HDL avant et après calcination à 450°C.

A l'examen des données, la calcination induit une nette augmentation de la surface spécifique des échantillons. En général, la surface spécifique des oxydes évolue de la même manière que celle des hydroxydes<sup>32</sup>. Pour un rapport Mg/Al = 1, elle augmente avec la teneur  $x_{\text{Ni}}$  en nickel pour atteindre un maximum pour  $x_{\text{Ni}}$  égal à 0,8. Alors que les deux HDL à forte proportion d'aluminium ( $x_{\text{Al}} = 2$ ) ont une faible surface spécifique en relation avec une structure hydrotalcite peu pure (ou mal cristallisée), les oxydes correspondants présentent une surface spécifique du même ordre que les autres oxydes de la série. Ceci confirme donc que la pureté et la cristallinité des HDL précurseurs n'influencent que relativement peu les caractéristiques structurales et morphologiques des oxydes.

Ces observations sont corroborées par les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les oxydes mixtes (Figures 6 et 7). Les diffractogrammes enregistrés pour les oxydes sont sensiblement différents de ceux des HDL précurseurs qui présentaient de nombreux pics fins. Les larges raies observées dans le cas des oxydes sont caractéristiques de composés faiblement cristallisés. Les positions enregistrées correspondent aux réflexions principales d'oxydes de magnésium (MgO - JCPDS 78-0430), de nickel (NiO - JCPDS 78-0643), de cuivre (CuO - JCPDS 80-1916) et d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - JCPDS 82-1468). Ces résultats sont en bon accord avec des travaux réalisés sur des oxydes issus d'hydrotalcites de compositions diverses<sup>17,33,34,35</sup>.

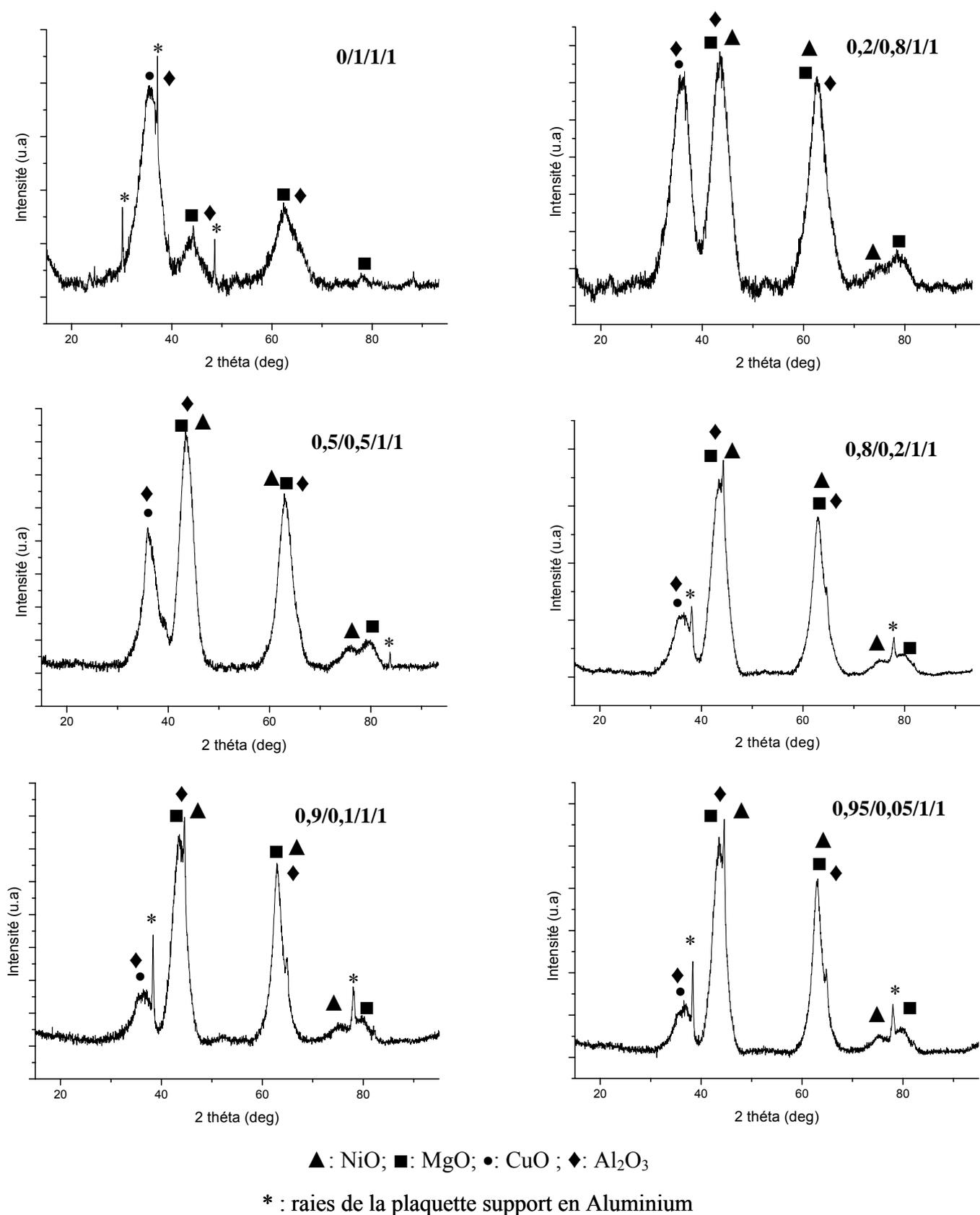
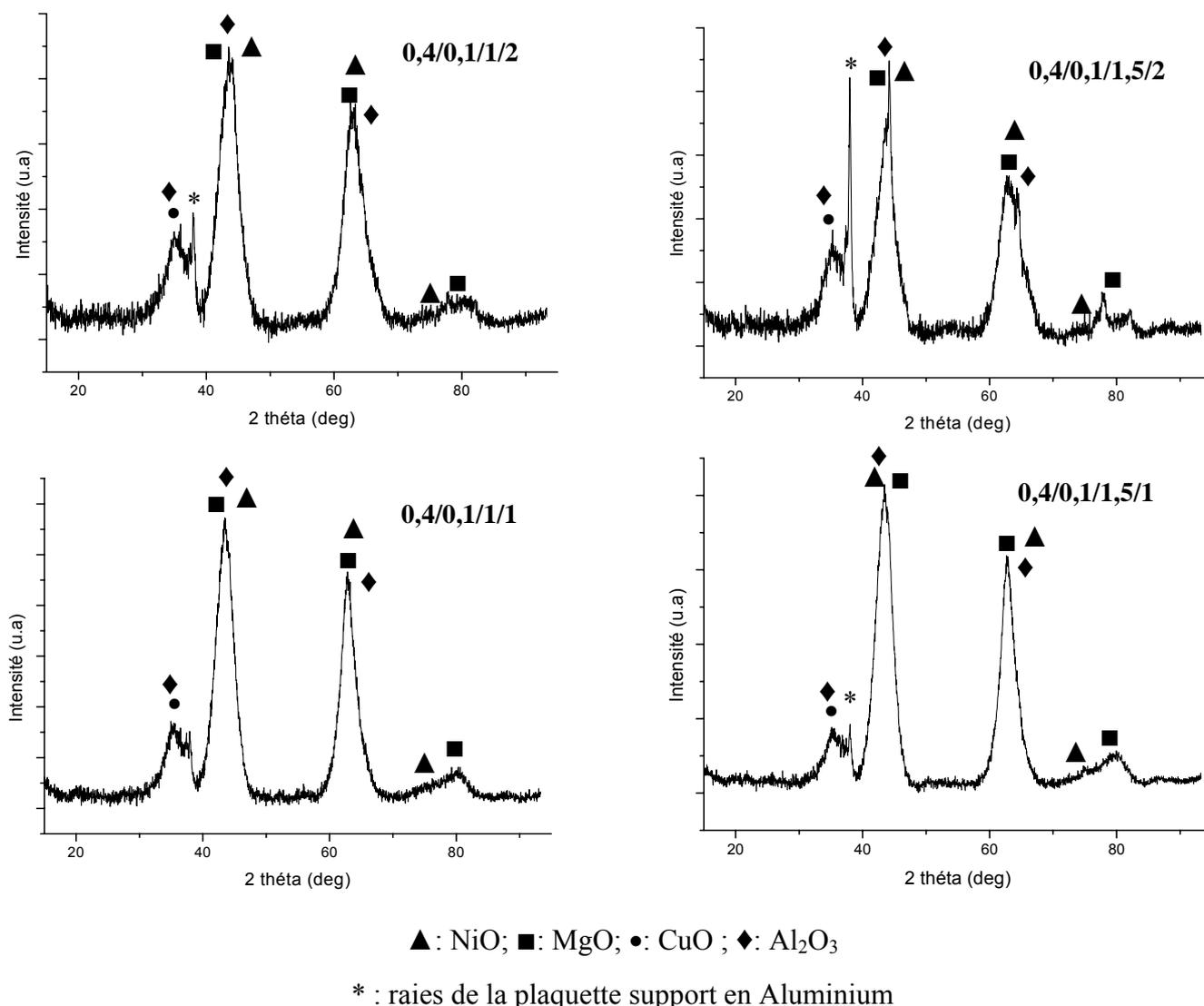


Figure 6: Diffractogrammes des oxydes mixtes Ni/Cu/Mg/Al obtenus par calcination à 450°C des HDL correspondants.



**Figure 7:** Diffractogrammes des oxydes mixtes Ni/Cu/Mg/Al obtenus par calcination à 450 °C des HDL correspondants.

### 3.1 Réductibilité des oxydes mixtes

De part la présence de cations métalliques réductibles, les oxydes mixtes obtenus après la calcination à 450°C présentent des propriétés rédox intéressantes en catalyse hétérogène. Pour appréhender ces propriétés, une donnée fondamentale est la température de réduction des métaux constitutifs des catalyseurs déterminée par la technique de Réduction à Température Programmée.

L'appareil utilisé pour ces mesures RTP est le modèle Xsorb-(S) de GIRA (Figure 8).

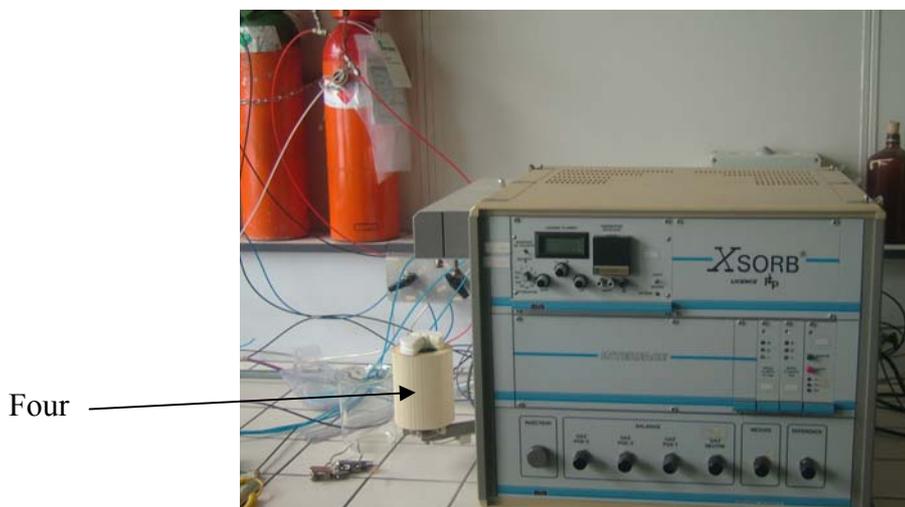


Figure 8 : Appareillage RTP (Réduction à Température Programmée) du LCTPCM.

Il est composé de quatre parties principales :

- le circuit fluide,
- un détecteur à conductivité thermique (DCT),
- un four de faible inertie,
- un piège à tamis moléculaire.

Le circuit fluide (Figure 9) est composé de trois voies principales:

- la voie référence,
- la voie mesure,
- la voie balayage qui permet d'injecter automatiquement des pulses de gaz de volume connu sur la voie de mesure à l'aide d'une Vanne Rotative Porte Echantillon (VRPE).

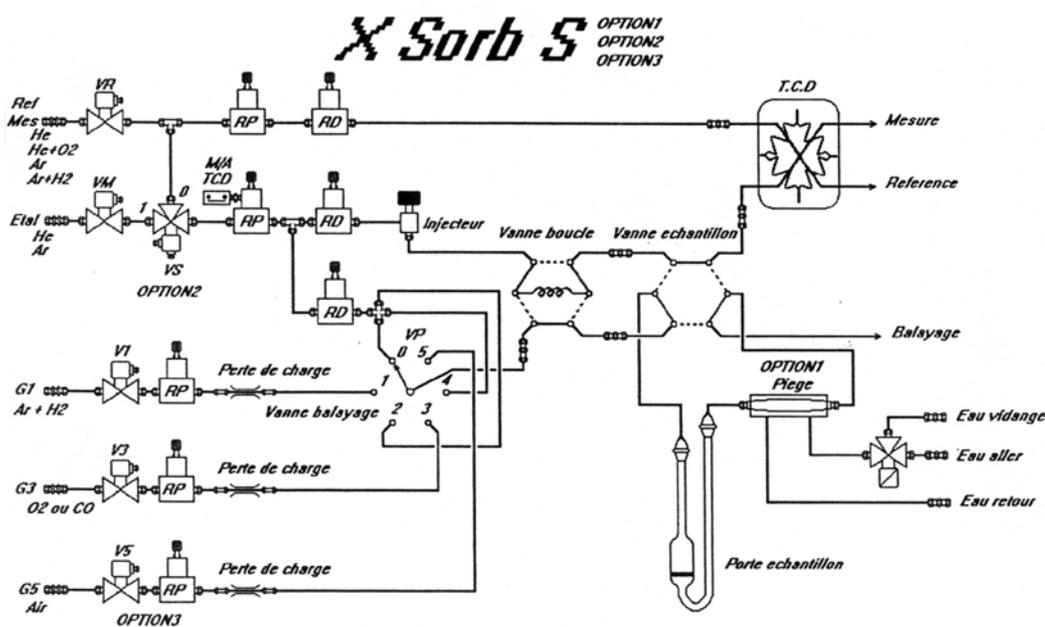


Figure 9 : Schéma du circuit fluide de l'appareillage de Réduction à Température Programmée

Le détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) est constitué de deux voies de gaz (référence et mesure) et de quatre filaments qui forment un pont de Wheatston (Figure10).

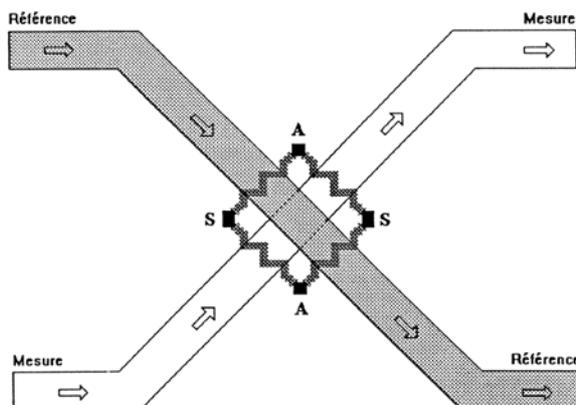


Figure 10 : Détecteur à conductibilité thermique (catharomètre)

Un courant d'intensité variable selon le gaz vecteur utilisé (100 mA pour l'argon et 200 mA pour l'hélium) alimente les filaments entre les points notés A sur la figure. Ce courant entraîne un échauffement des filaments par effet Joule. Chaque voie étant balayée par un gaz, celui va échanger avec une paire de filament une certaine quantité de chaleur selon sa composition et son débit. Ces échanges calorifiques vont modifier la température et donc la résistivité des filaments et il sera alors possible de lire aux bornes S un signal qui sera représentatif du débit et de la nature du gaz analysé.

Le four à faible inertie utilisé permet d'obtenir une température maximale de 1000°C avec une rampe de montée de température de 1 à 20°C/min.

Le piège à tamis moléculaire situé entre le réacteur et le détecteur absorbe l'eau libérée lors de la calcination et surtout lors de la réduction, évitant ainsi qu'un signal parasite ne se superpose à celui des gaz analysés par le détecteur. Avant chaque analyse, le piège est régénéré par chauffage à 200°C durant deux heures.

### 3.1.1 Conditions expérimentales

Préalablement à chaque analyse RTP, les échantillons sont calcinés à 450°C sous courant d'argon avec un gradient de montée de température de 1°C/min. Après retombée à température ambiante, l'analyse par RTP proprement dite est réalisée de celle-ci à 800°C, avec un gradient de montée de température de 4°C/min. Un mélange Ar + H<sub>2</sub> (5 % d'hydrogène et 95 % d'argon, débit de 20 ml.min<sup>-1</sup>) est utilisé pour la réduction de l'échantillon. La quantité d'échantillon analysé est identique pour toutes les analyses, à savoir 100 ± 1mg. Notons que l'échantillon est déposé sur un fritté d'un réacteur en quartz (Figure 11), afin que le balayage s'effectue de façon homogène sur toute la surface des grains, le gaz traversant la poudre.

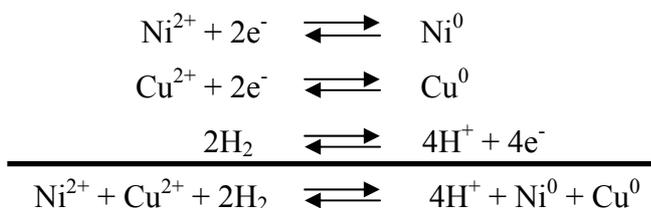


Figure 11 : Réacteur utilisé pour les analyses RTP

Finalement, la consommation expérimentale de H<sub>2</sub> est calculée à partir de l'intensité du signal associée à une circulation d'argon pur de même débit circulant dans le circuit mesure (calibration réalisée en fin d'analyse).

### 3.1.2 Résultats

Dans les conditions expérimentales utilisées, seuls les cations de nickel et de cuivre peuvent être réduits. De façon globale, ces phénomènes de réduction associent la combinaison de plusieurs processus électroniques n'intervenant pas simultanément:



#### 3.1.2.1 Série Ni-Cu-Mg-Al avec Mg/Al constant:



Les courbes de réduction (consommation d'hydrogène) présentées dans la figure 12 présentent deux zones de consommation d'hydrogène bien distinctes. Une première zone située entre 200°C et 300°C et la deuxième associée à un large massif entre 400°C et 800°C.

La bande relativement étroite située entre 200°C et 300°C est associée à la réduction du cuivre ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ )<sup>16,36,37,38,39</sup>, en accord avec l'évolution de son intensité qui suit le taux de ce métal dans l'échantillon.

Dans le cas de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0/1/1/1, ce pic est caractéristique de la réduction d'atomes de cuivre II ayant une très faible interaction avec leur environnement. En effet, la forme et la température de réduction (240°C) de ce type d'atomes sont assez similaires à l'oxyde de cuivre CuO pur (température de réduction de 230°C<sup>40</sup>).

Lorsque une quantité modérée de nickel est introduite (0,2/0,8/1/1 et 0,5/0,5/1/1), cette bande caractéristique de la réduction d'oxyde de cuivre est déplacée d'environ 40°C vers les hautes températures et présente de plus un épaulement vers les basses températures (240°C). Le déplacement du maximum pourrait correspondre à du cuivre en plus forte interaction avec les métaux voisins.

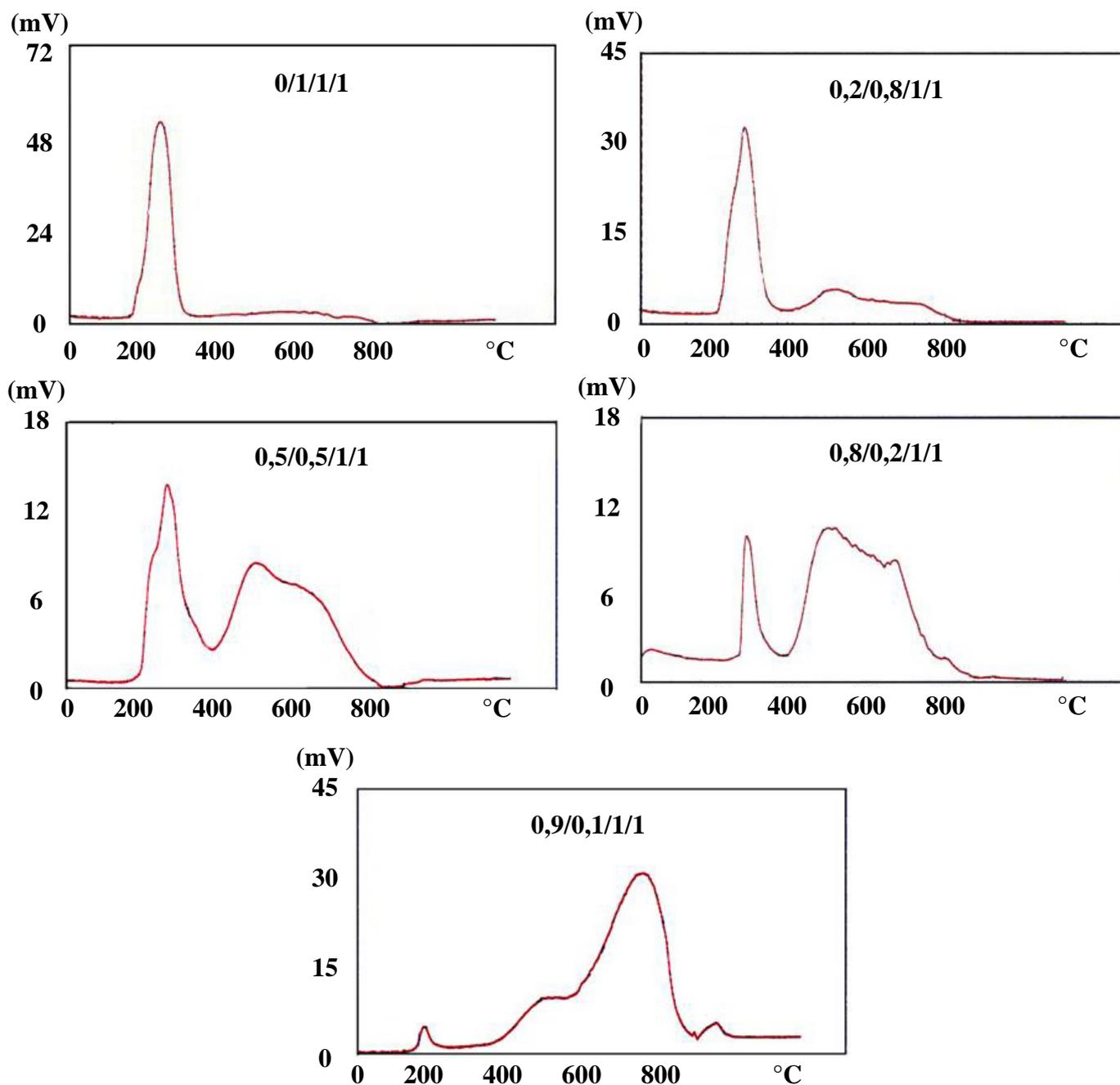


Figure 12 : Courbes de réduction (signal du catharomètre proportionnel à la consommation de  $H_2$ ) des oxydes mixtes  $(NiO)_{1-x}(CuO)_xMgO(Al_2O_3)_{0.5}$  en fonction de la température.

Quand le taux de nickel devient supérieur à celui du cuivre (Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1), l'épaule disparaît. La faible largeur du pic centré à 240°C est caractéristique de particules de cuivre de taille homogène et relativement faible (clusters de faibles dimensions).

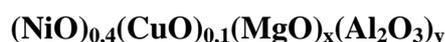
Dans le cas de l'échantillon à plus haut taux de nickel (0,9/0,1/1/1), ce pic est déplacé vers les faibles températures (190°C), ce qui pourrait signifier une réduction significative de la taille des particules.

La deuxième bande localisée entre 400°C et 800°C, caractéristique des courbes de réduction obtenues pour les composés contenant du nickel<sup>41,42,43,44</sup>, peut être décomposée en deux pics vers 500°C et 700°C, du fait de sa largeur importante.

Le premier pic (entre 450°C et 500°C) doit résulter de la réduction des carbonates encore présents après la calcination à 450°C. Selon la littérature<sup>36,43,44</sup> en effet, les ions carbonates peuvent être décomposés par le gaz réducteur. Leur concentration étant sensiblement similaire (dans le cas des composés riches en nickel), l'intensité de ce pic reste constante quelque soit l'échantillon réduit.

Le deuxième pic situé vers les hautes températures de réduction dont l'intensité croît avec le taux de nickel correspond à la réduction de l'oxyde de nickel ( $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^0$ ), les oxydes de magnésium et d'aluminium n'étant pas réductibles en dessous de 900°C<sup>45</sup>. La température de réduction observée est bien supérieure à celle obtenue pour la réduction de NiO pur (400°C<sup>46</sup>), ce qui traduit de très fortes interactions avec les autres métaux, en particulier avec l'aluminium<sup>47</sup>.

### 3.1.2.2 Série Ni-Cu-Mg-Al avec Ni/Cu constant:



Le pic de réduction du cuivre se situe vers 200°C (Figure 13). Pour les quatre compositions de la série étudiée, le pic associé à la réduction du cuivre est comparable à celui de l'échantillon de composition Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1 (pic unique relativement fin et centré autour de 200°C). Il semblerait donc que les caractéristiques structurales et morphologiques des particules (ou clusters) de cuivre dépendent principalement du taux de ce métal, plus que de sa proportion relative par rapport aux autres métaux, en particulier le nickel (les quatre échantillons avec un rapport Ni/Cu = 4 comme l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1 n'ont pas exactement les mêmes caractéristiques). Une taille réduite et homogène des clusters de cuivre, accompagnée d'une certaine interaction avec les autres métaux semble ainsi être la caractéristique principale des oxydes mixtes comportant moins de 7 % de cuivre (pourcentage atomique).

Le deuxième massif situé entre 300°C et 800°C peut être décomposé en trois composantes : une centrée aux alentours de 380°C, une deuxième vers 550°C et enfin une dernière plus intense vers 700°C. Les deux composantes à haute température sont, comme précédemment, caractéristiques respectivement de la réduction des carbonates résiduels et de l'oxyde de nickel en forte interaction avec les autres métaux. La composante à plus basse température (380°C) peut être comparée à celle de l'oxyde de nickel pur (400°C) et pourrait donc venir de la réduction de particules d'oxyde de nickel sans interaction avec le milieu. Cette bande de faible intensité apparaît également sur certains spectres des échantillons de la série précédente.

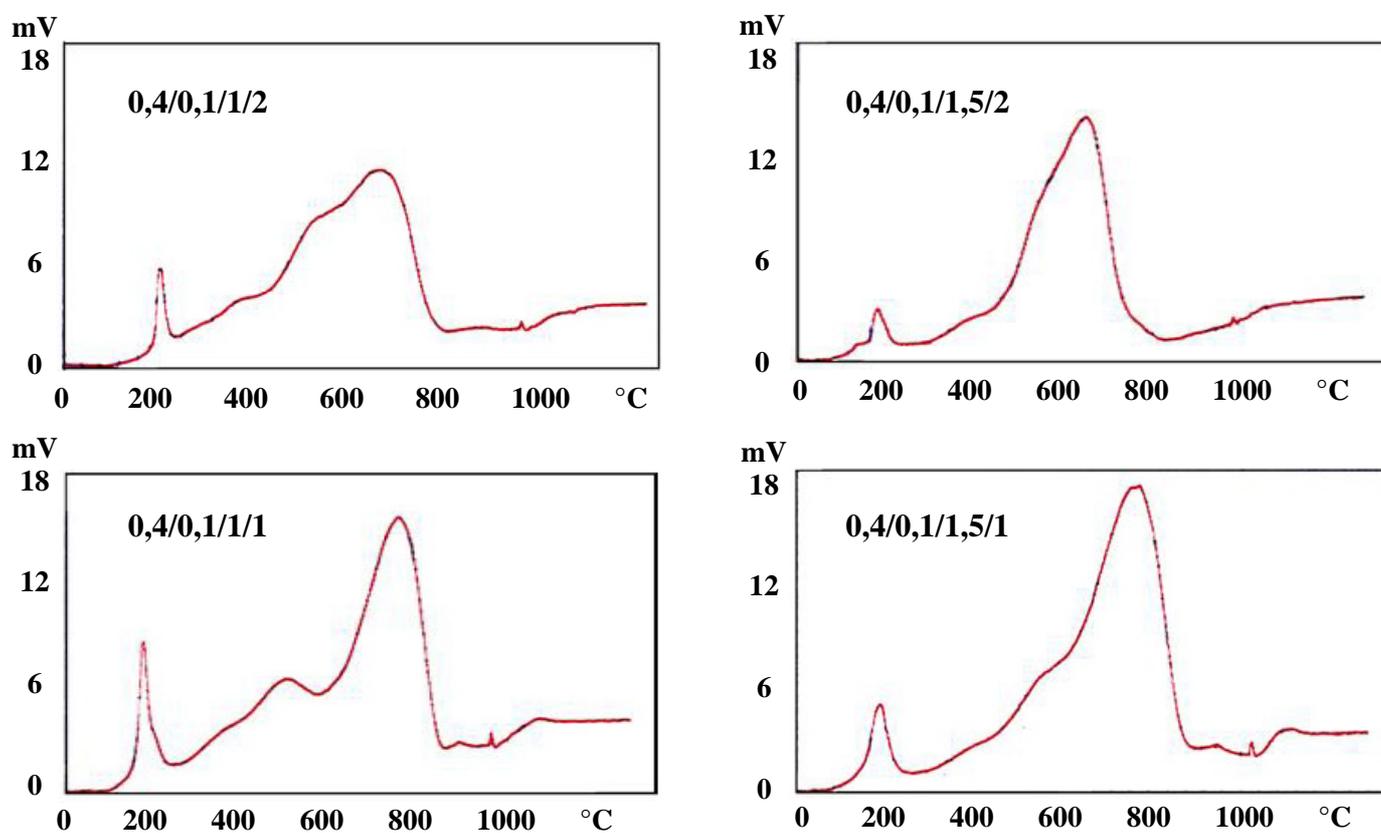


Figure 13: Courbes de réduction (signal du catharomètre proportionnel à la consommation de  $H_2$ ) des oxydes  $(NiO)_{0,4}(CuO)_{0,1}(MgO)_x(Al_2O_3)_y$  en fonction de la température.

### 3.2 Propriétés acido-basiques des oxydes mixtes

Les propriétés d'acidité et de basicité des oxydes mixtes ont fait l'objet de nombreuses études <sup>13,48,49,50,51,52</sup>. Elles dépendent directement de la composition des hydroxydes doubles lamellaires précurseurs (nature du cation et de l'anion de compensation). Afin de compléter les premiers travaux engagés sur le caractère rédox des oxydes, une étude complémentaire de leur acido-basicité semblait appropriée en relation avec les tests catalytiques initiés. Une approche multitechnique s'imposait alors avec la microcalorimétrie d'adsorption associée à la volumétrie et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X couplée à l'adsorption de gaz sondes.

#### 3.2.1 Techniques utilisées

La microcalorimétrie d'adsorption est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des propriétés acido-basiques car elle permet d'évaluer directement la concentration et la force des sites du matériau étudié alors que la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X nous renseigne essentiellement sur la nature de ces sites (Lewis ou Brönsted) <sup>53</sup>.

Le caractère acide des catalyseurs est généralement étudié à l'aide de l'adsorption de sondes basiques contenant de l'azote, comme l'ammoniac ou la pyridine <sup>54,55</sup>. Nous avons choisi d'utiliser l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) car cette molécule possède l'avantage d'être de petite taille et d'une basicité assez forte, ce qui doit nous permettre de doser la majorité de sites acides.

Le dioxyde de carbone est la sonde la plus communément utilisée dans l'étude des propriétés basiques des solides. Cependant, du fait de la présence de carbonates résiduels après calcination dans les oxydes mixtes analysés dans ce travail, nous avons choisi le dioxyde de soufre comme gaz sonde, l'atome de soufre n'étant pas initialement présent dans les échantillons. De plus, SO<sub>2</sub> est un acide plus fort que CO<sub>2</sub> et ne se désorbe pratiquement pas dans les conditions d'ultra-vide des analyses SPX. Il aura cependant tendance à déplacer une partie des carbonates résiduels, facteur à prendre en compte lors des comparaisons entre les résultats des techniques physico-chimiques (microcalorimétrie, SPX) et des tests catalytiques.

Comme précédemment, nous avons choisi d'étudier l'évolution de l'acido-basicité des oxydes mixtes en fonction du rapport Ni/Cu (Mg/Al constant) et Mg/Al (Ni/Cu constant).

Dans un premier temps, nous allons présenter brièvement les techniques et appareillages utilisés.

### 3.2.1.1 Microcalorimétrie <sup>56,57,58</sup>

Cette technique est basée sur la mesure de la chaleur d'adsorption (enthalpie de réaction négative) qui est dégagée lorsque les molécules sondes sont en contact avec la surface réactive. Cette chaleur d'adsorption (ou chaleur de réaction) est directement dépendante de la force des liaisons formées entre les molécules sondes et la surface. Dans le cas d'un solide acide (ou basique), cette chaleur quantifie la force de l'acidité (ou de la basicité). De plus, lorsque cette technique est couplée à la volumétrie (détermination des volumes adsorbés irréversiblement), elle permet d'accéder à la concentration des sites (à l'exception toutefois des plus faibles).

Nous avons effectué les mesures calorimétriques à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, au sein de l'équipe du Dr. Aline Auroux. L'appareillage utilisé est un microcalorimètre à flux de type Tian Calvet (Sétaram C80) couplé à une rampe volumétrique reliée à un groupe de pompage secondaire.

#### *$\alpha$ – Appareillage*

L'élément calorimétrique (Figure 14) est l'élément principal de l'appareillage, il est constitué d'une thermopile et d'une cellule cylindrique dans laquelle se produit la réaction.

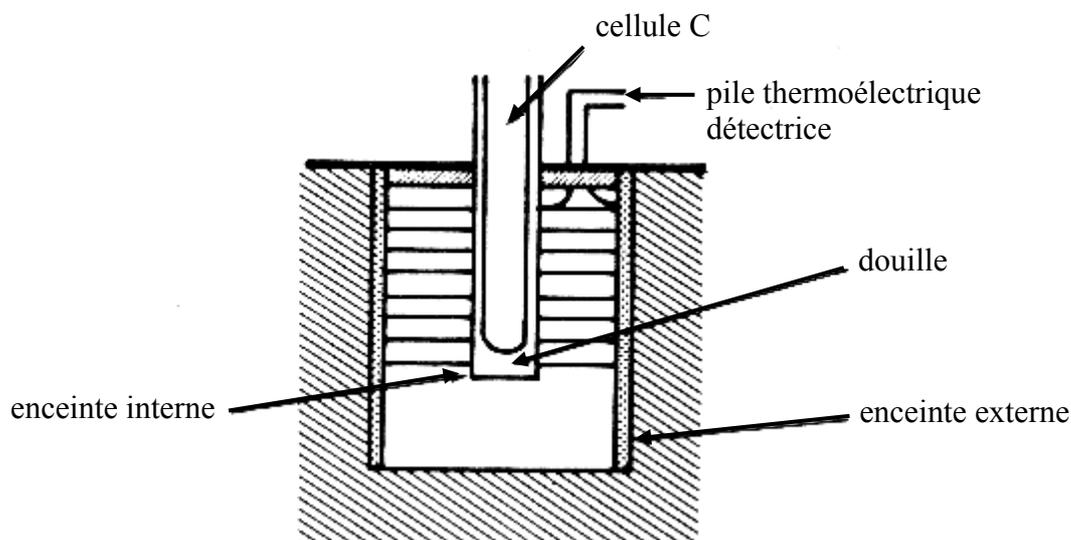


Figure 14 : Élément microcalorimétrique

Cet élément microcalorimétrique comprend :

- un bloc compact et thermostaté, d'inertie réduite (gamme de température de 20 à 300°C),
- deux fluxmètres "mesure" et "référence" entourant les cellules,
- une gaine protégeant le bloc thermostaté,
- un calorifuge limité par la paroi extérieure entourant la gaine.

La zone de la cellule expérimentale est reliée au bloc thermostaté par le fluxmètre thermique qui mesure en permanence la puissance échangée entre la cellule et le bloc. Ce fluxmètre est constitué de thermocouples radiaux montés en série. L'enthalpie d'adsorption est ensuite transformée en signal électrique, amplifié et enregistré en fonction du temps (l'incertitude sur les mesures des enthalpies d'adsorption est de  $\pm 4$  kJ/mol). L'étalonnage est réalisé par effet Joule.

L'association d'un appareil volumétrique à un microcalorimètre va permettre l'étude des interactions gaz-solide grâce à la mesure des quantités de gaz réactif adsorbé (Figure 15). La détermination volumétrique des quantités de gaz adsorbé se fait dans une enceinte à volume constant reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa.

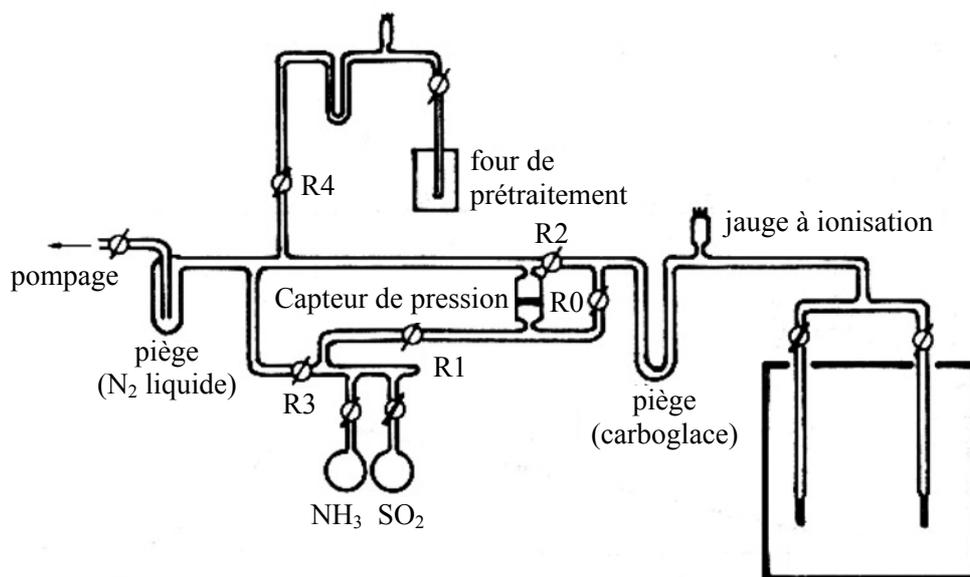


Figure 15: Microcalorimètre couplé à une rampe volumétrique

La rampe volumétrique est composée de deux parties :

- une partie *mesure* (entre les robinets R0 et R1) où se trouve un capteur de pression différentielle,
- une partie *cellule* (entre les robinets R0 et R2) qui comprend les cellules placées dans le calorimètre dont l'une contient le catalyseur, l'autre servant de témoin.

Des volumes successifs (pulses) de gaz réactif sont envoyés sur le catalyseur par l'intermédiaire d'une vanne: l'adsorption de molécules sondes sur les sites actifs est ainsi réalisée. Au cours de l'adsorption, on enregistre simultanément les variations de pression et de flux de chaleur dans la cellule de travail en fonction du temps. Le but est de minimiser le volume des doses adsorbées afin de suivre d'aussi près que possible l'évolution de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement. L'adsorption est considérée comme complète quand une augmentation sensible de la pression ne correspond plus à un dégagement de chaleur.

Afin de déterminer précisément la concentration des sites de force moyenne et élevée, il est utile d'effectuer une mise sous vide (en général secondaire) lorsque la surface est saturée (il y a alors eu à la fois chimisorption et physisorption). Les molécules physisorbées sont alors évacuées. Le volume mesuré lors d'une deuxième adsorption donnera la quantité du gaz physisorbé. Ainsi la différence entre les quantités de gaz adsorbé lors des deux expériences correspondra à la quantité de gaz chimisorbé initialement. Cette quantité est appelée volume irréversible.

### *$\beta$ - Procédure expérimentale*

Elle s'établit en quatre étapes:

- le prétraitement des HDL (environ 80 mg) à 400°C sous vide durant 12 heures,
- l'adsorption de molécules sondes (SO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) à 80°C (température choisie afin de limiter la physisorption),
- la désorption obtenue par mise sous vide de l'échantillon,
- la réadsorption à 80°C afin de mesurer le volume adsorbé irréversiblement.

L'acquisition et le traitement des données (pressions, volumes adsorbés, chaleurs intégrales et différentielles dégagées) et cinétiques (flux de chaleur et variations de pression en fonction du temps) sont informatisés.

Les grandeurs thermodynamiques mesurées sont :

- l'évolution des enthalpies différentielles d'adsorption en fonction du volume de gaz adsorbé,
- la variation de la chaleur intégrale en fonction du taux de recouvrement,
- la distribution en force des sites d'adsorption, c'est à dire la variation du nombre de moles de gaz adsorbé en fonction de l'enthalpie d'adsorption,
- les mesures de pression d'équilibre qui permettent le tracé de l'isotherme d'adsorption.

On traduit généralement la force des sites par la courbe de chaleur différentielle en fonction de la quantité de gaz adsorbé. Les sites étant recouverts par réactivité décroissante, plus le taux de recouvrement est grand, plus la valeur des chaleurs différentielles d'adsorption diminue.

### **3.2.1.2 Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X**

Comme pour l'étude menée par microcalorimétrie, l'analyse des propriétés acido-basiques par SPX est basée sur l'étude de l'adsorption de gaz sondes. L'étude du caractère acide repose sur l'adsorption d'ammoniac et celle des propriétés basiques sur l'adsorption de dioxyde de soufre. Comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons choisi de tester les propriétés acides avec l'ammoniac comme gaz sonde car celui-ci de part sa faible taille et sa forte basicité va nous permettre de doser la majorité des sites. Le choix du dioxyde de soufre comme gaz sonde acide en lieu et place du dioxyde de carbone s'imposait à nous, du fait de la présence de carbonates résiduels dans les oxydes mixtes. De plus le dioxyde de soufre, acide plus fort que le dioxyde de carbone, déplace une grande partie des carbonates résiduels et permet ainsi un dosage plus précis des sites basiques (basicité intrinsèque).

Les HDL précurseurs sont tout d'abord calcinés à 450°C sous flux d'air avec une rampe de montée de température de 5°C/min et un pallier d'une heure, puis stabilisés à cette même température sous flux d'hélium pendant deux heures. L'adsorption de gaz sonde est réalisée à 80°C. L'échantillon est ensuite balayé pendant une heure à cette même température par un courant

d'hélium afin d'éliminer le plus possible les molécules physisorbées. Le réacteur contenant l'échantillon est alors transféré dans la boîte à gants couplée au spectromètre afin de s'affranchir de toute exposition à l'atmosphère avant son analyse.

Les énergies de liaison enregistrées sont mesurées en prenant comme étalon interne le pic Al2p de l'aluminium à la valeur 74,1 eV (énergie de liaison caractéristique de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 3.2.2 Basicité des oxydes mixtes

Les deux figures 16 et 19 reportent les chaleurs d'adsorption différentielle en fonction du recouvrement de SO<sub>2</sub>, respectivement pour la série d'oxydes mixtes ayant un rapport Mg/Al constant et pour la série des oxydes mixtes ayant un rapport Ni/Cu constant.

Pour la première série (Mg/Al constant), les courbes de chaleurs différentielles présentent un plateau dès les premières doses de SO<sub>2</sub> injectées (Figure 16). Un tel plateau entre 150 kJmol<sup>-1</sup> et 180 kJmol<sup>-1</sup> représente une famille des sites basiques relativement forts et homogènes. Après ce plateau, on observe une chute des valeurs de chaleurs différentielles plus ou moins importante selon la composition. Cette chute est caractéristique de la présence de sites de faible basicité. On peut remarquer que la force (caractérisé par la valeur de la chaleur différentielle d'adsorption) et le nombre de ces sites (quantité totale de gaz adsorbé) augmente avec la concentration en nickel dans l'échantillon.

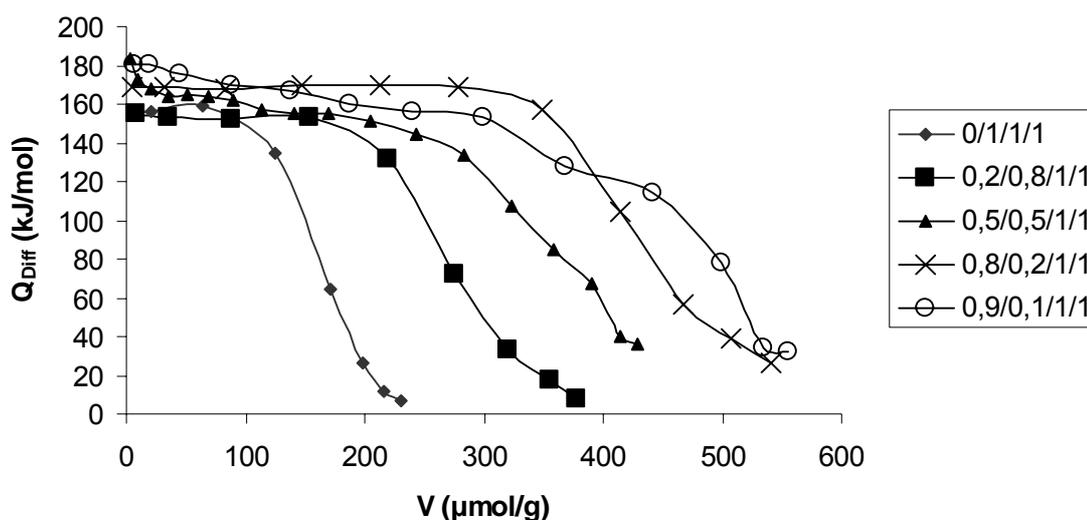


Figure 16 : Chaleurs différentielles d'adsorption de SO<sub>2</sub> sur les échantillons de composition (NiO)<sub>1-x</sub>(CuO)<sub>x</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub>.

La figure 17 représente la quantité de SO<sub>2</sub> irréversiblement adsorbée (tableau 6), quantité proportionnelle à la concentration de sites de basicité moyenne et forte. Ces résultats sont en accord avec les observations de la figure 16, à savoir que le nombre des sites moyens et forts croît avec la concentration en nickel de l'échantillon. En effet, si on prend l'exemple de Ni-Cu-Mg-Al 0/1/1/1, le pallier observé sur la figure 16 est pratiquement trois fois plus petit que celui obtenu pour Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1. Les valeurs de volume irréversible mesurées pour ces deux compositions respectent bien ce rapport proche de trois.

Ni-Cu-Mg-Al	V <sub>irréversible</sub> (SO <sub>2</sub> ) (μmol.g <sup>-1</sup> )
0/1/1/1/1	168
0,2/0,8/1/1	293
0,5/0,5/1/1	361
0,8/0,2/1/1	449
0,9/0,1/1/1	478

Tableau 6 : Volumes irréversibles de SO<sub>2</sub> adsorbé sur les oxydes de composition

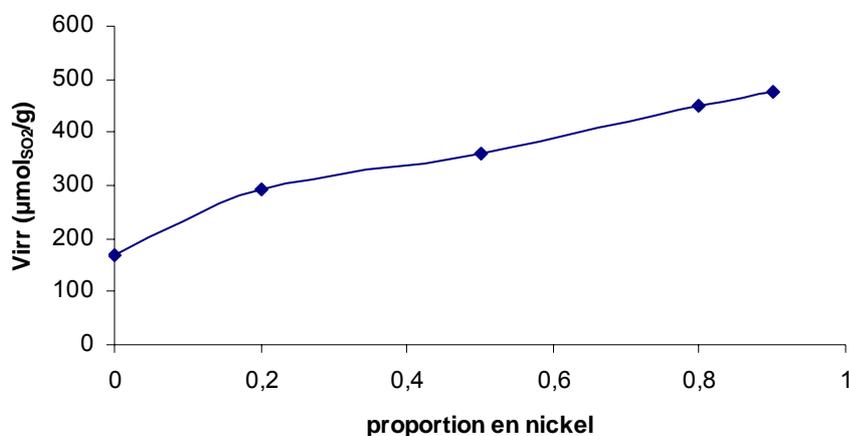


Figure 17 : Volume irréversible de SO<sub>2</sub> adsorbé sur les oxydes de composition



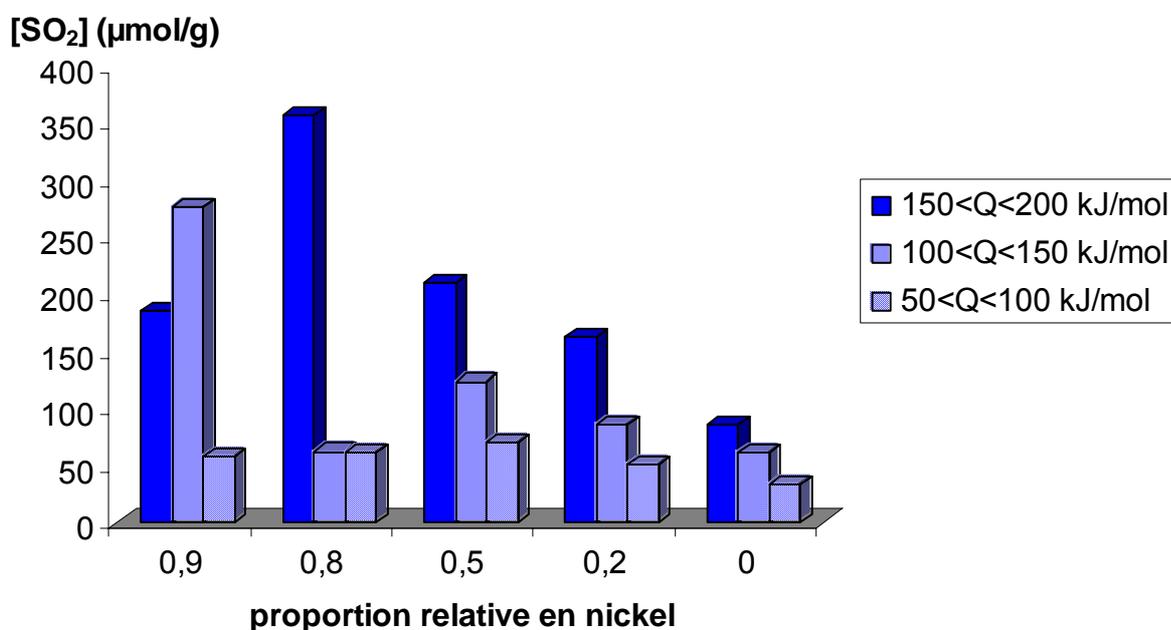
Les données du tableau 7 et de la figure 18 qui résument la distribution en force des sites basiques traduisent la concentration limitée des sites basiques faibles. Ceci est en accord avec la décroissance rapide des chaleurs différentielles d'adsorption après le plateau (légèrement moins nette toutefois dans le cas de l'oxyde Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1) observée sur la figure 16. Ces sites

peuvent être répartis arbitrairement en trois catégories en fonction de leur force caractérisée par leur valeur de chaleur d'adsorption : sites forts (chaleur supérieure à  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sites moyens (chaleur comprise entre  $100$  et  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et enfin sites faibles pour lesquels la chaleur d'adsorption est comprise entre  $50$  et  $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Comme souligné précédemment, les échantillons riches en nickel sont dotés d'une large majorité de sites forts et/ou moyennement forts. Ceci se vérifie particulièrement pour l'échantillon  $\text{NiO}_{0,8}\text{CuO}_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  qui possède une quantité importante de sites forts à hauteur de  $75 \%$  des sites sondés. Pour les échantillons riches en cuivre la basicité est nettement inférieure, avec des concentrations en sites forts moins élevées.

Ni-Cu-Mg-Al	$200 > Q_{\text{diff}} > 150$	$150 > Q_{\text{diff}} > 100$	$100 > Q_{\text{diff}} > 50$	Total
0/1/1/1/1	$87 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$62 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$34 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$182 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,2/0,8/1/1	$163 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$87 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$301 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,5/0,5/1/1	$211 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$124 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$71 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$405 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,8/0,2/1/1	$357 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$63 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$62 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$482 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,9/0,1/1/1	$187 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$278 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$58 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$522 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

Tableau 7 : Concentration des sites basiques des oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  en fonction de leur force ( $Q_{\text{diff}}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



fonction de la proportion en nickel (1-x).

L'influence du rapport Mg/Al (avec Ni/Cu constant et égal à 4, c'est-à-dire le rapport correspondant à l'oxyde le plus basique dans la série précédente) sur la basicité des oxydes mixtes est représentée dans la figure 19. Les courbes de chaleurs différentielles d'adsorption qui sont relativement semblables quelque soit le rapport Mg/Al, présentent à nouveau le plateau au dessus de  $150 \text{ kJmol}^{-1}$  caractéristique des sites basiques forts. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, le nombre de sites basiques n'augmente pas avec le taux de magnésium puisqu'il est en fait minimal pour le rapport Mg/Al le plus élevé.

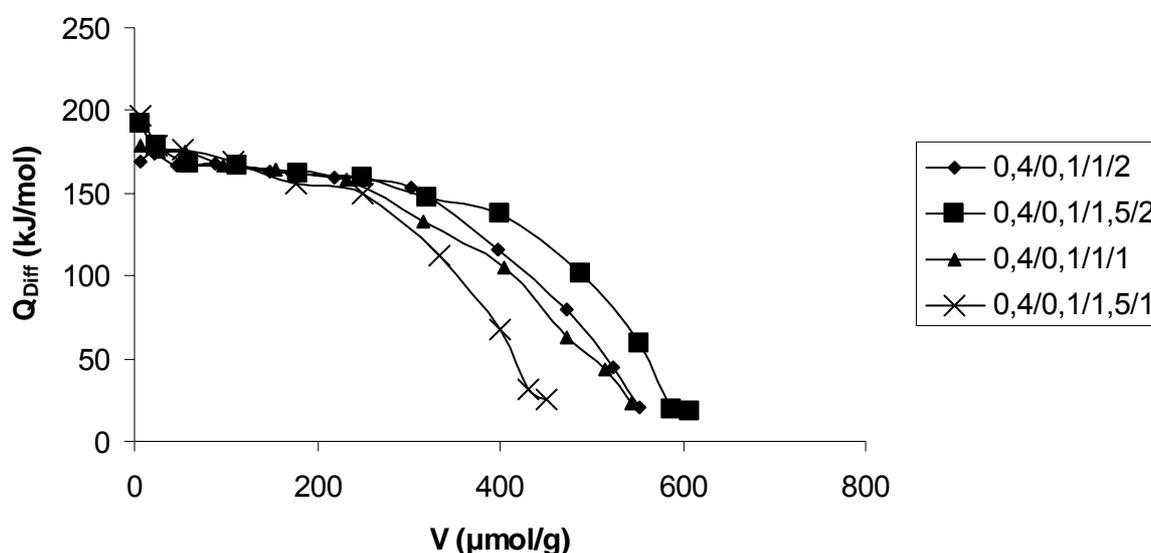
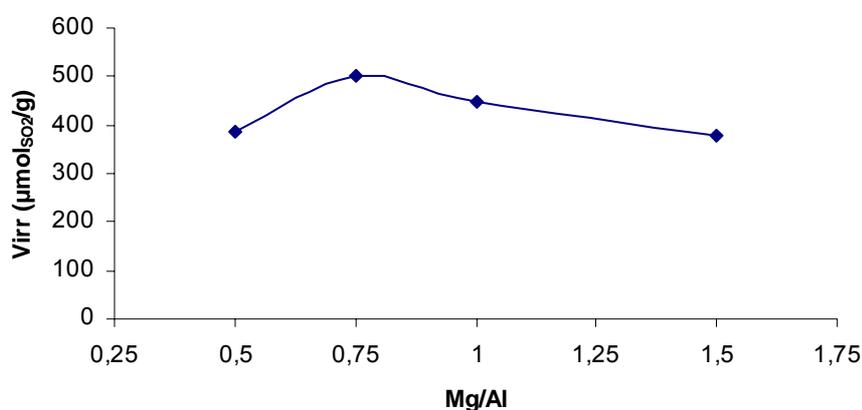


Figure 19 : Chaleurs différentielles d'adsorption de  $\text{SO}_2$  sur  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .

Les mesures de volume adsorbé irréversiblement pour la série d'échantillons avec des rapports Ni/Cu constant et Mg/Al variable (Tableau 8 ; Figure 20) montrent des variations de moindre amplitude comparativement à la série précédente. La basicité maximale en nombre de sites est obtenue pour un rapport Mg/Al = 0,75.

Ni-Cu-Mg-Al	Mg/Al	V <sub>irréversible</sub> (SO <sub>2</sub> ) ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
0,4/0,1/1/2	0,5	386
0,4/0,1/1,5/2	0,75	502
0,4/0,1/1/1	1	447
0,4/0,1/1,5/1	1,5	378

**Tableau 8** : Volumes irréversibles de SO<sub>2</sub> adsorbés sur les oxydes (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> en fonction du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ).

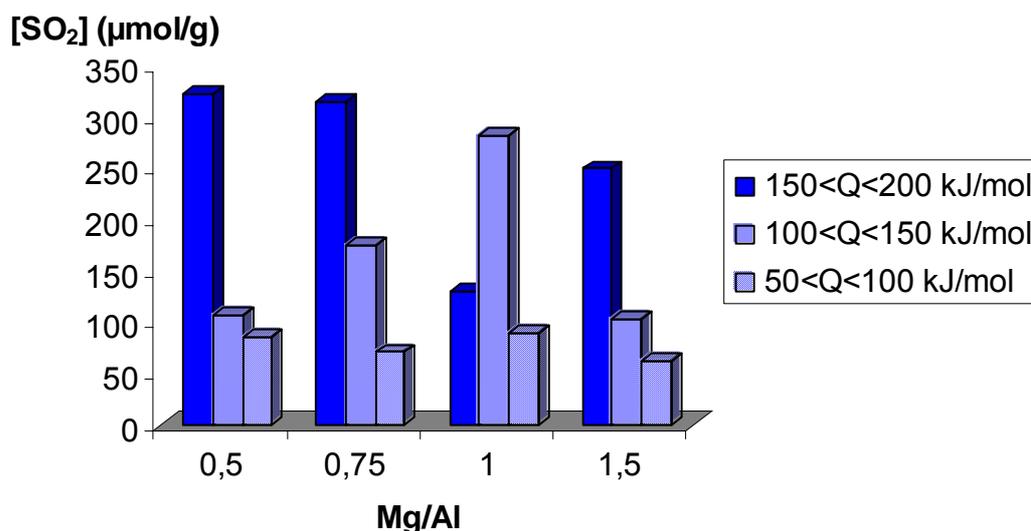


**Figure 20** : Volume irréversible de SO<sub>2</sub> adsorbé sur les oxydes (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> en fonction du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ).

Ce résultat est en accord la répartition des sites en fonction de leur force (Tableau 9 ; Figure 21). On peut noter la présence largement majoritaire de sites forts pour les deux rapports Mg/Al les plus petits, en particulier pour celui égal à 0,75.

Ni-Cu-Mg-Al	Mg/Al	200 > Q <sub>diff</sub> > 150	150 > Q <sub>diff</sub> > 100	100 > Q <sub>diff</sub> > 50	Total
0,4/0,1/1/2	0,5	323 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	107 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	86 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	516 $\mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1,5/2	0,75	315 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	175 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	71 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	561 $\mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1/1	1	130 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	282 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	89 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	501 $\mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1,5/1	1,5	250 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	103 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	62 $\mu\text{mol.g}^{-1}$	415 $\mu\text{mol.g}^{-1}$

**Tableau 9** : Distribution des sites basiques des oxydes mixtes (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> en fonction de leur force (Q<sub>diff</sub> en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).



**Figure 21** : Répartition de la force des sites basiques de  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  en fonction du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ).

La basicité de l'échantillon variant relativement peu en fonction du rapport Mg/Al, il apparaît que cette basicité est majoritairement gouvernée par la substitution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans les couches brucites par les cations divalents ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) et non par le cation trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ).

Parallèlement à ces analyses de microcalorimétrie, nous avons mené une étude par SPX dont les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Les rapports  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$  mesurés après calcination et adsorption de  $\text{SO}_2$  confirment que les échantillons riches en cuivre retiennent une quantité de carbonates supérieure à celle des oxydes riches en nickel. Ces rapports sont toutefois inférieurs à ceux mesurés avant l'adsorption de  $\text{SO}_2$ , ce qui est en accord avec la force acide supérieure de cette sonde par rapport à  $\text{CO}_2$  et à la substitution partielle des ions carbonates résiduels par des ions sulfites et/ou sulfates.

Pour la série  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ , le rapport atomique S/Al a tendance à augmenter avec la quantité de nickel. Bien que les écarts entre les différentes valeurs soient relativement limités au regard des incertitudes expérimentales, ce résultat confirme les conclusions tirées des données de microcalorimétrie, à savoir que la basicité de surface augmente en même temps que le taux en nickel.

Ni-Cu-Mg-Al	0/1/1/1	0,2/0,8/1/1	0,5/0,5/1/1	0,8/0,2/1/1	0,9/0,1/1/1
Mg/Al	0,80	0,94	1,10	0,72	1,09
Ni/Al	0	0,12	0,17	0,54	0,42
Cu/Al	0,66	0,58	0,24	0,17	0,05
Ni/Cu	0	0,20	0,70	3,20	8,40
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Al	0,20	0,15	0,05	0,03	0,04
SO <sub>2</sub> /Al	0,16	0,17	0,15	0,20	0,24
E <sub>1</sub> S2p <sup>3/2</sup> (eV)	167,5 (60%)	167,3 (60%)	167,3 (50%)	167,2 (50%)	167,2 (60%)
(% relatif)	168,8 (40%)	168,7 (40%)	168,5 (50%)	168,5 (50%)	168,7 (40%)
Ni-Cu-Mg-Al	0,4/0,1/1/2	0,4/0,1/1,5/2	0,4/0,1/1/1	0,4/0,1/1,5/1	
Mg/Al	0,55	0,71	1,2	1,55	
Ni/Al	0,11	0,11	0,27	0,22	
Cu/Al	0,04	0,04	0,05	0,07	
Ni/Cu	2,80	2,80	5,40	3,10	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Al	0,03	0,04	0,02	0,03	
SO <sub>2</sub> /Al	0,23	0,23	0,20	0,28	
E <sub>1</sub> S2p <sup>3/2</sup> (eV)	167,5 (60%)	167,4 (40%)	167,4 (50%)	167,3 (50%)	
(% relatif)	168,9 (40%)	169,0 (60%)	168,9 (50%)	168,7 (50%)	

Tableau 10 : Analyses SPX des oxydes mixtes après adsorption de SO<sub>2</sub>.

Les oxydes (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>, conservent une concentration en carbonates faible et identique au sein de la série. Les valeurs obtenues sont proches de celle obtenues pour l'oxyde (NiO)<sub>0,8</sub>(CuO)<sub>0,2</sub>(MgO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub>, c'est-à-dire pour lequel le rapport Ni/Cu est identique.

Les valeurs du rapport Ni/Cu en surface (SPX) et surtout leur évolution dans la série (NiO)<sub>1-x</sub>(CuO)<sub>x</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> sont relativement proches de celles des HDL précurseurs. Au contraire, pour les oxydes de la série (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>, ce rapport évolue assez considérablement (du simple au double), alors qu'il aurait du être constant. Ceci pourrait provenir d'une certaine hétérogénéité de surface; il est donc difficile d'avancer des conclusions définitives sur l'évolution de la basicité de surface en fonction du rapport Mg/Al, ceci d'autant plus que le

rapport Ni/Cu influe apparemment fortement sur la basicité. Il semblerait toutefois que le rapport Mg/Al ait une influence moindre sur le caractère basique des oxydes que le rapport Ni/Cu.

Afin de mieux appréhender l'interaction du gaz sonde  $\text{SO}_2$  avec les oxydes, un examen spécifique du pic SPX S2p enregistré après adsorption de  $\text{SO}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  a été réalisé (Figure 22). Nous avons reporté ici, comme exemple représentatif, les résultats de l'oxyde  $\text{NiO}_{0,9}\text{CuO}_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ . Le pic est décomposé en deux doublets (avec deux composantes par doublet du fait du couplage spin-orbite), quelle que soit la composition de l'oxyde mixte étudié. La première composante  $\text{S}2\text{p}^{3/2}$  du premier doublet apparaît à une énergie située vers  $167,0\text{ eV}$  et la seconde ( $\text{S}2\text{p}^{1/2}$ ) vers  $168,2\text{ eV}$ . Ce doublet peut être attribué aux groupements  $\text{SO}_3\text{H}^-$ , produit de la réaction entre  $\text{SO}_2$  et les groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) de surface (sites de type Brönsted). En effet, après adsorption de  $\text{SO}_2$  sur des HDL non calcinés (le dioxyde de soufre ne réagit alors qu'avec les groupements hydroxyles de surface), le spectre 2p du soufre ne présente qu'un seul doublet avec une première composante  $\text{S}2\text{p}^{3/2}$  centrée à  $167,2\text{ eV}$  <sup>59</sup>. Le deuxième doublet doit correspondre alors à des atomes de soufre de type sulfate associé à l'interaction entre  $\text{SO}_2$  et les anions oxygènes  $\text{O}^{2-}$  (sites de Lewis) dont l'énergie de liaison  $\text{S}2\text{p}^{3/2}$  se situe vers  $169,0\text{ eV}$  <sup>60</sup>.

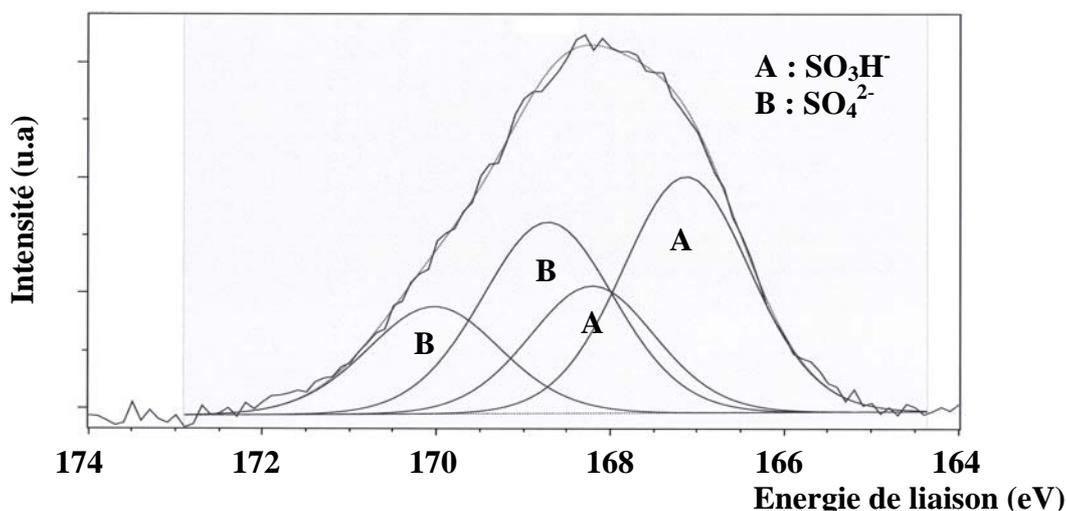


Figure 22 : Spectre SPX du pic 2p du soufre après adsorption de  $\text{SO}_2$  sur l'oxyde mixte  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ .

Les proportions relatives de chacun des doublets (60-40 % ou 50-50 % suivant la composition de l'oxyde) semble indiquer que la basicité des oxydes mixtes vient en bonne partie, sinon en majorité, des groupements hydroxyles basiques présents malgré la calcination à  $450^\circ\text{C}$ . Ceci peut s'expliquer par une déshydroxylation incomplète des HDL.

### 3.2.3 Acidité des oxydes mixtes

Nous avons suivi une démarche similaire pour la caractérisation de l'acidité des oxydes mixtes à l'aide de l'ammoniac. Les courbes des chaleurs différentielles d'adsorption de  $\text{NH}_3$  en fonction du recouvrement pour la série  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  sont reportées dans la figure 23. A partir des chaleurs initiales d'adsorption (vers  $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), les courbes montrent une décroissance rapide jusqu'à  $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (limite approximative entre la chimisorption et la physisorption). Ces oxydes présentent donc une très faible concentration de sites acides forts par rapport aux sites de force moyenne et faible. Contrairement à l'étude précédente sur la basicité des oxydes, aucun plateau n'est observé, ce qui indique une hétérogénéité prononcée des sites acides en terme de force. Parmi tous les matériaux analysés, les échantillons les plus riches en nickel sont les plus acides, autant en concentration de sites qu'en force.

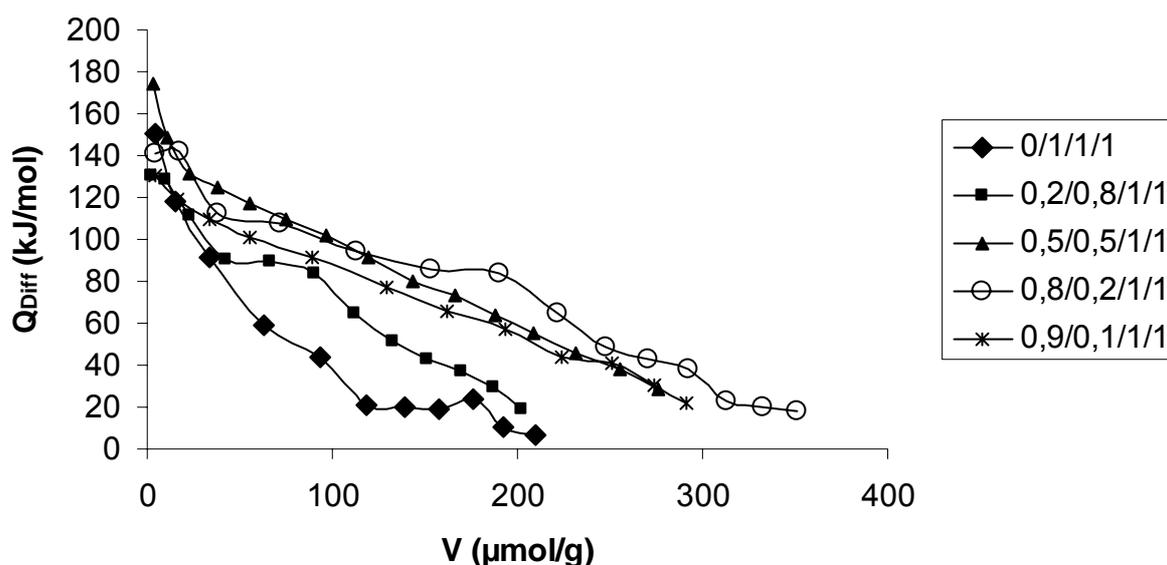


Figure 23 : Chaleurs différentielles d'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur les oxydes mixtes



L'évolution de l'acidité des oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  en fonction du rapport Mg/Al est visualisée dans la figure 24. On peut noter un comportement similaire pour les quatre compositions étudiées. Les chaleurs initiales d'adsorption ne dépassant pas  $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ces oxydes mixtes ne comportent pas de sites acides forts. Les chaleurs d'adsorption diminuent rapidement (absence de plateau comme dans le cas précédent). Il apparaît enfin que l'échantillon  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)$  ( $\text{Mg}/\text{Al} = 1$ ) adsorbe le plus grand volume d'ammoniac, ce qui correspond donc à une concentration des sites de force intermédiaire un peu plus élevée.

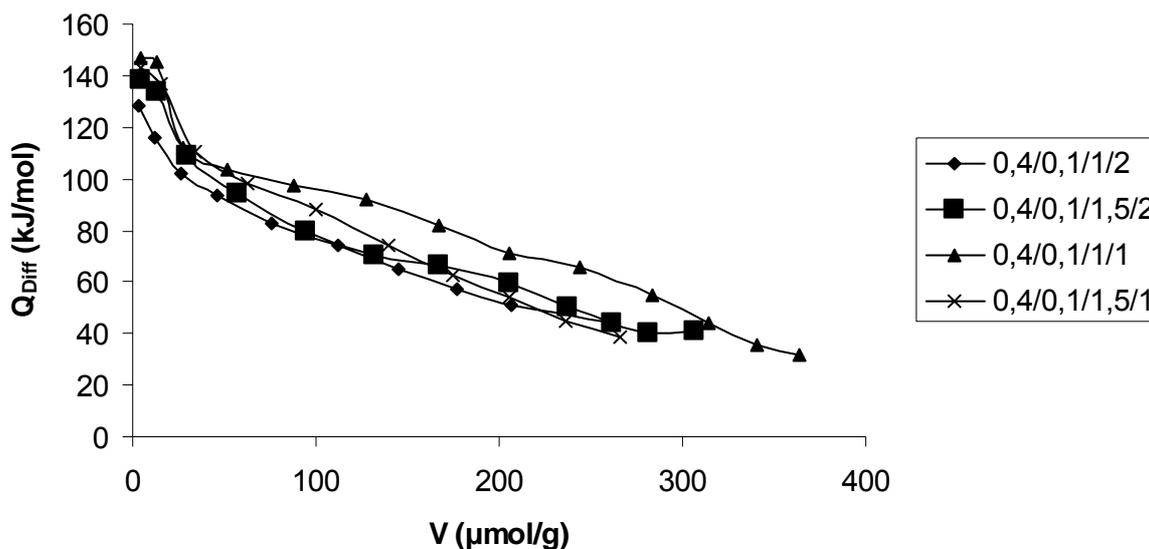


Figure 24 : Chaleurs différentielles d'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur les oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .

Comme noté précédemment, la répartition des sites en fonction de leur force (Tableaux 9 et 10 ; Figures 25 et 26) montre un caractère faiblement acide pour ces oxydes mixtes et ceci quelque soit la composition de l'échantillon analysé.

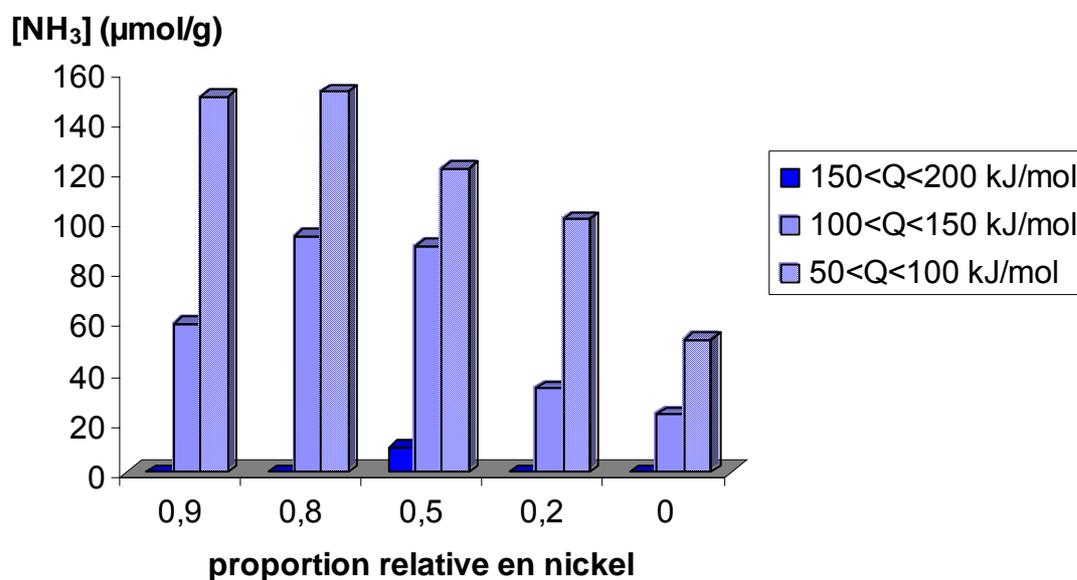
Ni-Cu-Mg-Al	$200 > Q_{\text{diff}} > 150$	$150 > Q_{\text{diff}} > 100$	$100 > Q_{\text{diff}} > 50$	Total
0/1/1/1	0	$23 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$53 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$76 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,2/0,8/1/1	0	$34 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$101 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$135 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,5/0,5/1/1	$10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$90 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$121 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$222 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,8/0,2/1/1	0	$94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$152 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$246 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0,9/0,1/1/1	0	$59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$150 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$209 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

Tableau 9 : Distribution des sites acides en fonction de leur force et de la composition des oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $Q_{\text{diff}}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Ni-Cu-Mg-Al	$200 > Q_{\text{diff}} > 150$	$150 > Q_{\text{diff}} > 100$	$100 > Q_{\text{diff}} > 50$	Total
0,4/0,1/1/2	0	$31 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$185 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$216 \mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1,5/2	0	$47 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$193 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$240 \mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1/1	0	$72 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$224 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$296 \mu\text{mol.g}^{-1}$
0,4/0,1/1,5/1	0	$59 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$160 \mu\text{mol.g}^{-1}$	$219 \mu\text{mol.g}^{-1}$

**Tableau 10** : Distribution des sites acides en fonction de leur force et de la composition des oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  ( $Q_{\text{diff}}$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).

En effet, l'analyse de la répartition du nombre (concentration) de sites acides en fonction de leur force, ne révèle pas de sites forts (hormis quelques uns dans le cas de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,5/0,5/1/1). Comme lors de l'étude de la basicité de ces oxydes, les sites peuvent être répartis en trois catégories en fonction de leur force et caractérisés par la valeur de chaleur différentielle d'adsorption associée : sites forts (chaleur supérieure à  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), sites intermédiaires (chaleur comprise entre  $100$  et  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et enfin sites faibles pour lesquels la chaleur d'adsorption est comprise entre  $50$  et  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A la lumière de ces analyses, nous pouvons donc clairement affirmer le caractère faiblement acide de ces composés, puisque la grande majorité des sites correspondent à des chaleurs différentielles d'adsorption comprises entre  $50$  et  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En outre, il apparaît que le nombre de sites pour chaque catégorie évolue de façon parallèle.



**Figure 25** : Répartition de la force des sites acides des oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  en fonction de la proportion en nickel  $(1-x)$ .

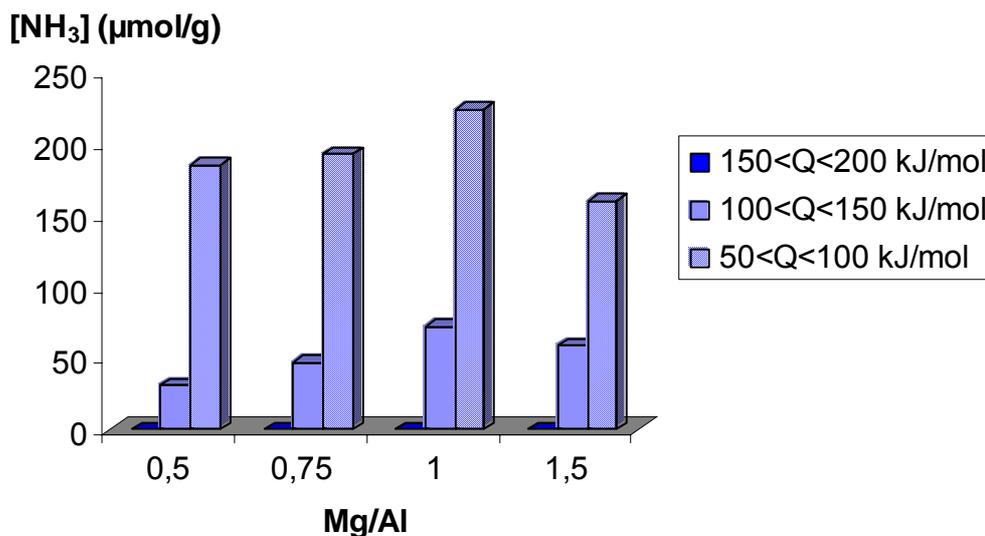


Figure 26 : Répartition de la force des sites acides des oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  en fonction du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ).

L'évolution des volumes irréversibles (Tableau 11 ; Figure 27) adsorbés sur les oxydes mixtes de la série  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  confirme bien que l'acidité, comme la basicité, croit lorsque le taux de nickel augmente, avec un maximum pour la composition 0,8/0,2/1/1. Cependant, pour une teneur en nickel de 0,9 ( $x = 0,1$ ), une diminution du volume irréversible de  $\text{NH}_3$  adsorbé est notée. La plus faible surface spécifique ( $272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour l'oxyde concerné comparativement à celle de l'oxyde avec une teneur en nickel de 0,8 ( $x = 0,2$ ) ( $316 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) serait un premier élément de réponse.

Ni-Cu-Mg-Al	$V_{\text{irréversible}}(\text{NH}_3)$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
0/1/1/1	80
0,2/0,8/1/1	86
0,5/0,5/1/1	116
0,8/0,2/1/1	159
0,9/0,1/1/1	119

Tableau 11 : Volumes irréversibles de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur les oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$

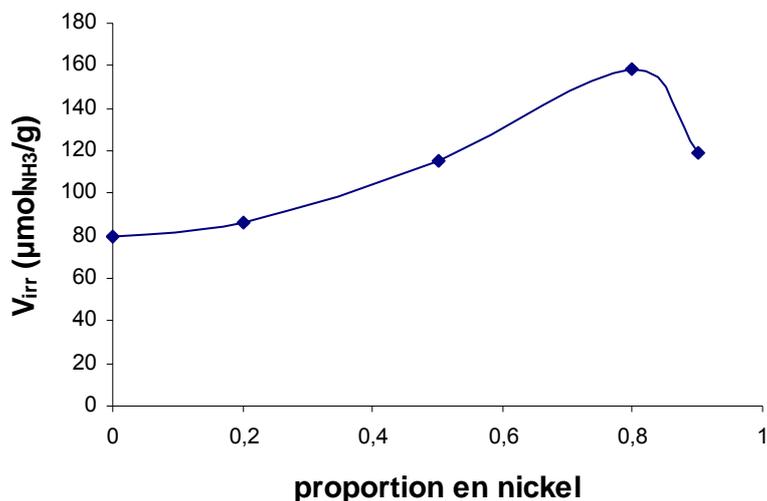


Figure 27 : Volumes irréversibles de  $\text{NH}_3$  adsorbés sur les oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  en fonction de la teneur en nickel (1-x).

Dans la série  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  l'influence du rapport Mg/Al sur l'acidité est relativement limitée, comme dans le cas de la basicité, le maximum d'acidité étant obtenu pour la rapport Mg/Al égal à 1 (tableau 12, figure 28).

Ni/Cu/Mg/Al	$V_{irréversible}(\text{NH}_3)$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
0,4/0,1/1/2	88
0,4/0,1/1,5/2	104
0,4/0,1/1/1	153
0,4/0,1/1,5/1	109

Tableau 12 : Volumes irréversibles de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur les oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .

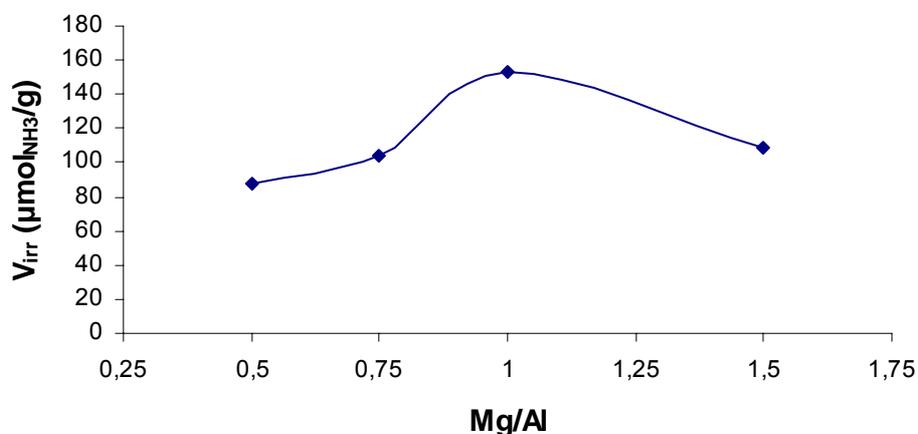


Figure 28 : Volumes irréversibles de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur les oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  en fonction du rapport Mg/Al ( $x/2y$ ).

Afin de mieux apprécier la nature des sites acides des oxydes mixtes, une analyse XPS a été réalisée après adsorption de  $\text{NH}_3$ . Rappelons que dans le cas d'un site de Brønsted (B) donneur de proton, la formation d'un ion ammonium se traduit en SPX <sup>61,62</sup> par une énergie de liaison N1s élevée (supérieure à 402 eV). Dans le cas d'un site de type Lewis (L) qui est une espèce susceptible d'accepter le doublet électronique de l'ammoniac, avec la formation du complexe  $\text{L}:\text{NH}_3$ , l'énergie de liaison N1s est en général inférieure à 401 eV.

Un exemple de spectre SPX du pic N 1s est reporté dans la figure 29. Ce spectre reste identique quelle que soit la composition de l'oxyde mixte étudié. La composante unique autour de 400 eV permet de conclure avec certitude sur le caractère de type Lewis pour tous les sites acides.

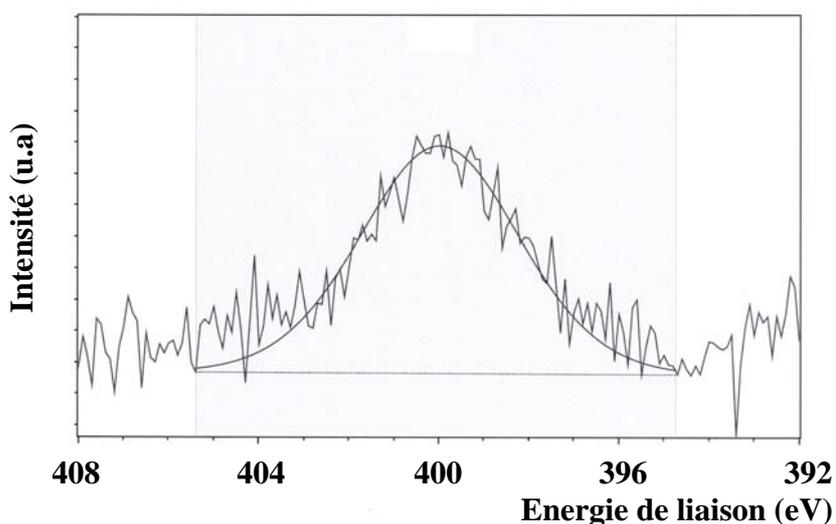
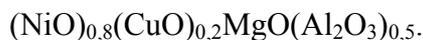


Figure 29 : Spectre SPX N1s après adsorption de  $\text{NH}_3$  sur l'oxyde mixte



Les valeurs du rapport N/Al obtenues par SPX sont rapportées dans le tableau 13. Ces valeurs illustrent la très faible acidité des oxydes observée par microcalorimétrie. Toutefois il n'est pas possible d'exploiter ces données SPX car les différences minimales relevées restent dans le domaine des incertitudes expérimentales.

Ni-Cu-Mg-Al	0/1/1/1	0,2/0,8/1/1	0,5/0,5/1/1	0,8/0,2/1/1	0,9/0,1/1/1
N/Al	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Ni-Cu-Mg-Al	0,4/0,1/1/2	0,4/0,1/1,5/2	0,4/0,1/1/1	0,4/0,1/1.5/1	
N/Al	0,02	0,02	0,05	0,04	

**Tableau 13** : Rapports N/Al obtenus par SPX pour les séries  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  et  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .

### 3.2.4 Conclusion : acido-basité des oxydes mixtes tétramétalliques comparée à celles des oxydes bi- et tri-métalliques.

Le tableau 14 récapitule les surfaces spécifiques (BET) et les volumes irréversibles ( $V_{\text{irr}}$ ) d'ammoniac et de dioxyde de soufre adsorbés sur les oxydes mixtes. Ces données sont comparées à un travail précédent réalisé au laboratoire sur des oxydes bi- et trimétalliques <sup>63</sup>.

L'oxyde bimétallique  $(\text{CuO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 0/2/0/1) possède la concentration de sites acides comme basiques la plus faible.  $(\text{MgO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 0/0/2/1) issu de l'hydrotalcite  $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}]^{2+}\text{CO}_3^{2-}$  présente également un nombre particulièrement restreint (bien qu'un peu plus élevé) de sites acides et basiques. Le cuivre a ainsi visiblement comme effet de diminuer l'acido-basité générale des oxydes, alors que le nickel tend au contraire à augmenter à la fois l'acidité et la basicité des oxydes, la basicité étant toujours très nettement supérieure à l'acidité. Cette dernière reste relativement faible et hétérogène en terme de force, à l'exception des échantillons à très forte teneur en nickel comme  $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 2/0/0/1) pour lequel le volume irréversible d'adsorption d'ammoniac est de  $343 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . (Cette valeur est importante si l'on se réfère aux valeurs obtenues pour les oxydes tétramétalliques qui n'excèdent guère  $200 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ).

Contrairement à leur caractère acide, les oxydes possèdent des sites basiques relativement forts et homogènes, associés à un large plateau sur les courbes d'adsorption différentielle de  $\text{SO}_2$  vers  $150 \text{kJ.mol}^{-1}$ . Comme nous l'avons déjà noté, la concentration et la force de ces sites augmentent avec le taux de nickel lorsque le magnésium est présent dans l'échantillon. La variation

de la basicité des oxydes  $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 2/0/0/1) ( $V_{\text{irr}}(\text{SO}_2) = 490 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ),  $(\text{NiO})(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 1/0/1/1) ( $V_{\text{irr}}(\text{SO}_2) = 543 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ), ainsi que celle de l'échantillon  $(\text{CuO})(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 0/1/1/1) ( $V_{\text{irr}}(\text{SO}_2) = 168 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) met en évidence la synergie entre le nickel, le cuivre et le magnésium, ce dernier jouant le rôle de promoteur du système Ni-(Cu)-Al.

Echantillon Ni-Cu-Mg-Al	Ni/Cu	Mg/Al	$V_{\text{irr}}$ NH <sub>3</sub>	$V_{\text{irr}}$ SO <sub>2</sub>	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
0/0/2/1	0	2	55	120	250
0/2/0/1	0	0	44	56	140
0/1/1/1	0	1	80	168	108
0,2/0,8/1/1	0,25	1	86	293	196
0,5/0,5/1/1	1	1	116	361	214
0,8/0,2/1/1	4	1	159	449	316
0,9/0,1/1/1	9	1	119	478	272
1/0/1/1	0	1	200	543	250
2/0/0/1	0	0	343	490	240
0,4/0,1/1/2	4	0,5	88	386	289
0,4/0,1/1,5/2	4	0,75	104	502	295
0,4/0,1/1/1	4	1	153	447	284
0,4/0,1/1,5/1	4	1,5	109	378	209

**Tableau 14** : Volumes irréversibles d'adsorption ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) de NH<sub>3</sub> et SO<sub>2</sub> sur les oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires de composition Ni-Cu-Mg-Al.

Alors que l'acidité et la basicité évolue de façon similaire avec le rapport Ni/Cu, il n'en est pas de même lorsqu'on considère le rapport Mg/Al. Si la concentration des sites acides augmente avec ce rapport (avec un maximum pour Mg/Al = 1), celle des sites basiques semble diminuer (à l'exception toutefois de Ni-Cu-Mg-Al 0,4/0,1/1/2). Si l'on prend en compte la surface spécifique des échantillons, il est difficile d'établir des tendances générales quant à l'évolution de la basicité vis-à-vis de ce rapport, d'autant plus que la force elle-même des sites reste pratiquement constante quelque soit la valeur de Mg/Al (entre 160 et 170 kJ.mol<sup>-1</sup> - voir la figure 18).

Enfin les valeurs quasiment identiques des volumes irréversibles concernant les oxydes  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  et  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  indiquent que le caractère acido-basique des oxydes mixtes ne dépend visiblement pas de la quantité globale de métaux réductibles (Ni, Cu), mais seulement de la proportion relative de ceux-ci.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X a révélé deux environnements du soufre à la surface des échantillons après adsorption de  $\text{SO}_2$ . Le premier est caractéristique de l'interaction de  $\text{SO}_2$  avec les groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  (sites basiques de type Brönsted) et le second correspond à l'interaction de  $\text{SO}_2$  avec les anions oxygènes  $\text{O}^{2-}$  (sites de Lewis). Les intensités relatives de ces deux doublets (respectivement de 60 % - 40 % ou 50 % - 50 %) montrent une hydroxylation partielle relativement importante de la surface des oxydes mixtes calcinés à 450°C.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X a également confirmé la faible acidité des oxydes (faible rapport N/Al), et a révélé sans ambiguïté que tous les sites acides étaient des sites de type Lewis.

#### **4. Caractérisation de l'acido-basité des oxydes mixtes par réaction catalytique test: conversion du cyclohexanol**

Parallèlement aux analyses spectroscopiques et thermiques, les tests catalytiques sont un moyen relativement peu coûteux et rapide permettant de tester un catalyseur dans les conditions habituelles de réaction. Le caractère acido-basique des catalyseurs jouent un rôle important au niveau de leur activité et de leur sélectivité. Tanabe et coll.<sup>64,65</sup> ont notamment montré, au travers d'expériences assez simples, l'importance des paires de sites acido-basiques dans bon nombre de processus catalytiques.

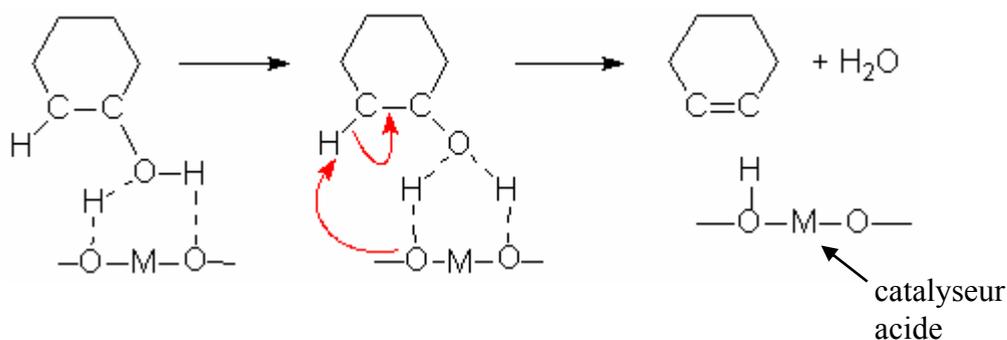
Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, différents moyens existent pour caractériser les sites acides et basiques des catalyseurs :

- les méthodes thermiques et spectroscopiques telles que celles utilisées dans notre travail et qui sont basées sur l'adsorption de molécules sondes en phase gazeuse.

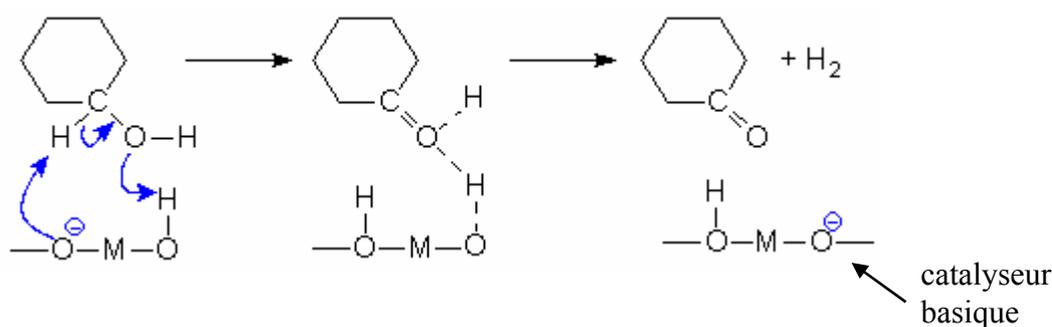
- les méthodes de titration qui nécessite l'utilisation d'indicateurs colorés en phase liquide <sup>66,67</sup>; ces méthodes ne sont pas vraiment adaptées à l'étude des catalyseurs solides généralement assez hétérogènes.

- les réactions tests qui renseignent sur les propriétés acido-basiques des catalyseurs en fonction du comportement catalytique de ces derniers dans des réactions modèles. La grande majorité de ces réactions tests sont associées à l'acidité des catalyseurs <sup>68,69,70,71</sup> ( l'isomérisation d'alcènes est le plus souvent utilisée en tant que test). Les réactions modèles capables de caractériser la seule basicité sont relativement rares, alors que des réactions caractérisant à la fois l'acidité et la basicité sont un peu plus fréquentes .

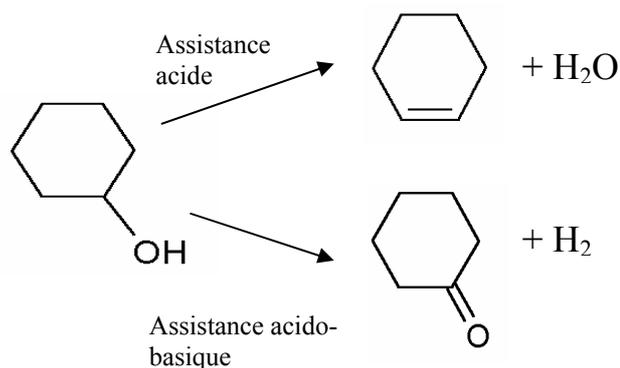
Nous avons choisi d'utiliser la réaction de conversion du cyclohexanol comme réaction test. Cette réaction doit en principe permettre de mettre en évidence à la fois les propriétés acides et les propriétés basiques des oxydes mixtes. En effet, comme le démontrent les travaux de Ai et coll. <sup>72</sup> et ceux reportés plus tard <sup>73,74,75,76,77</sup>, la déshydratation du cyclohexanol, catalysée par les centres acides, conduit au cyclohexène selon le mécanisme suivant:



Par contre la déshydrogénation du cyclohexanol mène, *via* un mécanisme concerté <sup>78</sup>, (co-activité des sites acides et basiques) à la formation de cyclohexanone.

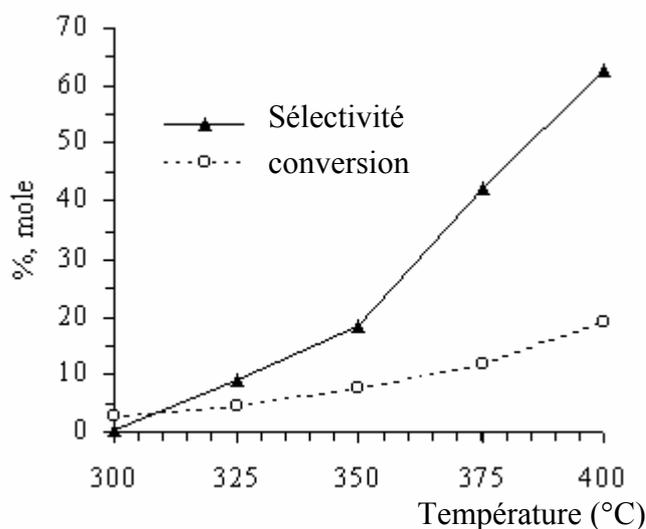


Dès lors, la conversion du cyclohexanol peut s'orienter selon deux voies :



Les sites acides du catalyseur intervenant dans les deux réactions possibles, la sélectivité vers l'une ou l'autre d'entre elles n'est pas réellement une mesure directe de l'acidité ou de la basicité du catalyseur. Cependant, la conversion du cyclohexanol en cyclohexène devrait dépendre essentiellement de l'acidité relative des catalyseurs tandis que l'évolution des propriétés basiques pourrait être analysée en suivant l'évolution du rapport entre la conversion de cyclohexanol en cyclohexanone ( $\alpha_{CH_{one}}$ ) et la conversion de cyclohexanol en cyclohexène ( $\alpha_{CH_{ene}}$ ).

Cependant, la réaction étant fortement sensible à la température (la sélectivité vers le cyclohexène augmente avec la température de réaction), les résultats obtenus à des températures différentes ne sont pas comparables (Figure 30).



**Figure 30** : Evolution de la conversion du cyclohexanol et de la sélectivité en cyclohexène en fonction de la température de réaction (exemple du catalyseur MgAl<sub>3</sub> calciné à 450°C).

#### 4.1 Partie expérimentale

Les réactions catalytiques de conversion du cyclohexanol ont été réalisées par l'équipe du Professeur E. Dumitriu de l'Université de Iasi en Roumanie. L'appareillage utilisé (Figure 31) est constitué d'un microréacteur catalytique pulsé couplé à un chromatographe en phase gazeuse. Les échantillons de catalyseur sont calcinés directement dans le réacteur sous un courant d'air (débit de  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pendant 3 heures à  $420^\circ\text{C}$  avec une rampe de montée de température de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le gaz vecteur utilisé est l'azote (débit  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Lorsque la température de réaction désirée est atteinte, des pulses ( $0,1 \mu\text{l}$ ) de cyclohexanol sont introduits par injection dans la chambre de vaporisation placée avant le réacteur. L'analyse des produits de réaction est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur utilisé est un détecteur à ionisation de flamme (FID) et la colonne est de type Carbowax-20M.

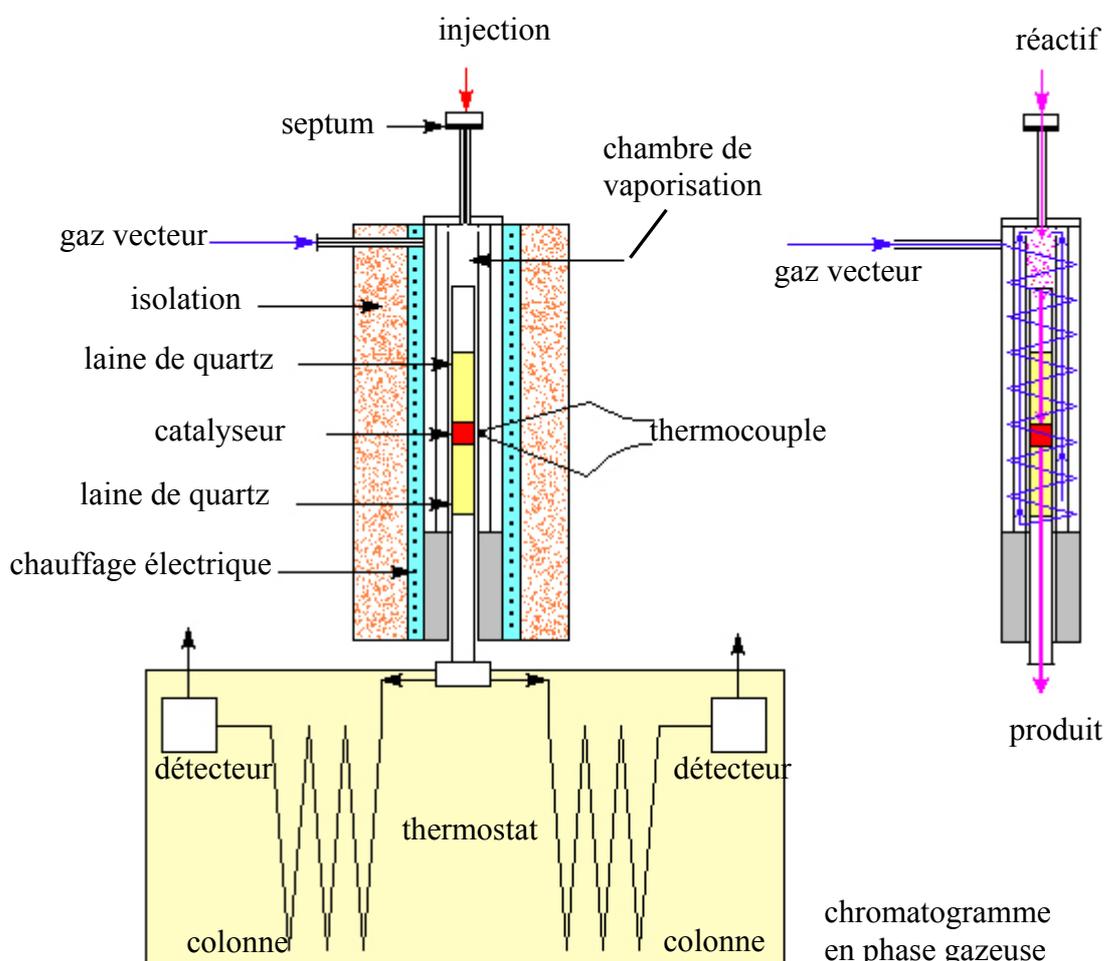


Figure 31 : Schéma simplifié du système injection-détection utilisé pour les réactions tests catalytiques.

## 4.2 Résultats et discussion

La réaction test de conversion du cyclohexanol selon le mécanisme décrit en introduction de ce paragraphe a été testée sur toute la gamme d'oxydes étudiée précédemment.

Différents tests ont tout d'abord été menés afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales. Ainsi l'évolution de la conversion en fonction du nombre de pulses dans le cas de l'oxyde (NiO)(MgO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> (Ni-Cu-Mg-Al 1/0/1/1) est présentée dans la figure 32 ci-dessous (température de réaction de 250°C).

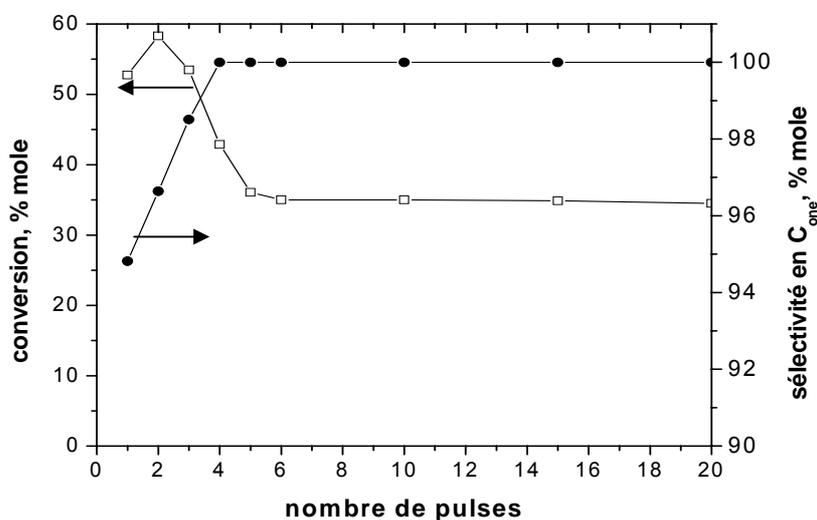


Figure 32 : Variation de la conversion du cyclohexanol et de la sélectivité en cyclohexanone sur l'oxyde (NiO)(MgO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> en fonction du nombre de pulses.

L'évolution générale de la courbe est classique : l'activité diminue jusqu'à arriver à une valeur constante (35 %) au bout du sixième pulse. La sélectivité en cyclohexanone augmente également jusqu'à la valeur maximale de 100 %. Il apparaît donc que les sites acides responsables de la conversion du cyclohexanol en cyclohexène, mais également responsables de la génération de coke, sont progressivement bloqués.

La figure 33 montre l'influence du temps de contact (ou temps de séjour) sur la conversion et la sélectivité en cyclohexanone. Pour cela, nous avons fait varier la quantité de catalyseur en gardant constant le débit gazeux (cyclohexanol + gaz vecteur). L'allure de ces courbes indique que la conversion augmente avec la quantité de catalyseur utilisée, donc avec le temps de séjour, pour

devenir pratiquement constante à partir d'une masse de 25 mg. Par contre la sélectivité en cyclohexanone décroît lentement avec le temps de contact. Cette valeur de 25 mg pour laquelle la conversion est maximale sera choisie pour toutes les expériences réalisées.

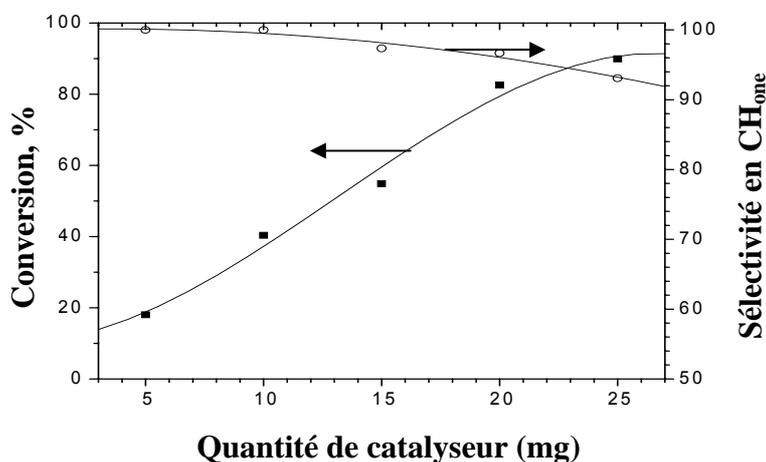


Figure 33 : Influence de la quantité de catalyseur (exemple de  $(\text{CuOMgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5})$ ).

#### 4.2.1 Influence de la température

L'étude a été menée en premier lieu sur la série  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$  (Ni/Cu variable). Nous avons reporté sur la figure 34 l'évolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction et de la composition des matériaux.

L'exemple du catalyseur  $\text{CuOMgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$  (Ni-Cu-Mg-Al 0/1/1/1) (Figure 34-a) montre que la température de réaction influence fortement les propriétés acido-basiques de surface, l'acidité de celle-ci augmentant fortement avec la température de réaction. Ce résultat est conforme aux résultats reportés dans la littérature<sup>51,79,80</sup> selon lesquels, la sélectivité en cyclohexène augmente avec la température de réaction. Cette augmentation de l'acidité peut être due à différents processus de déshydroxylation et de réorganisation structurale de la surface du catalyseur provoqués par une augmentation de température.

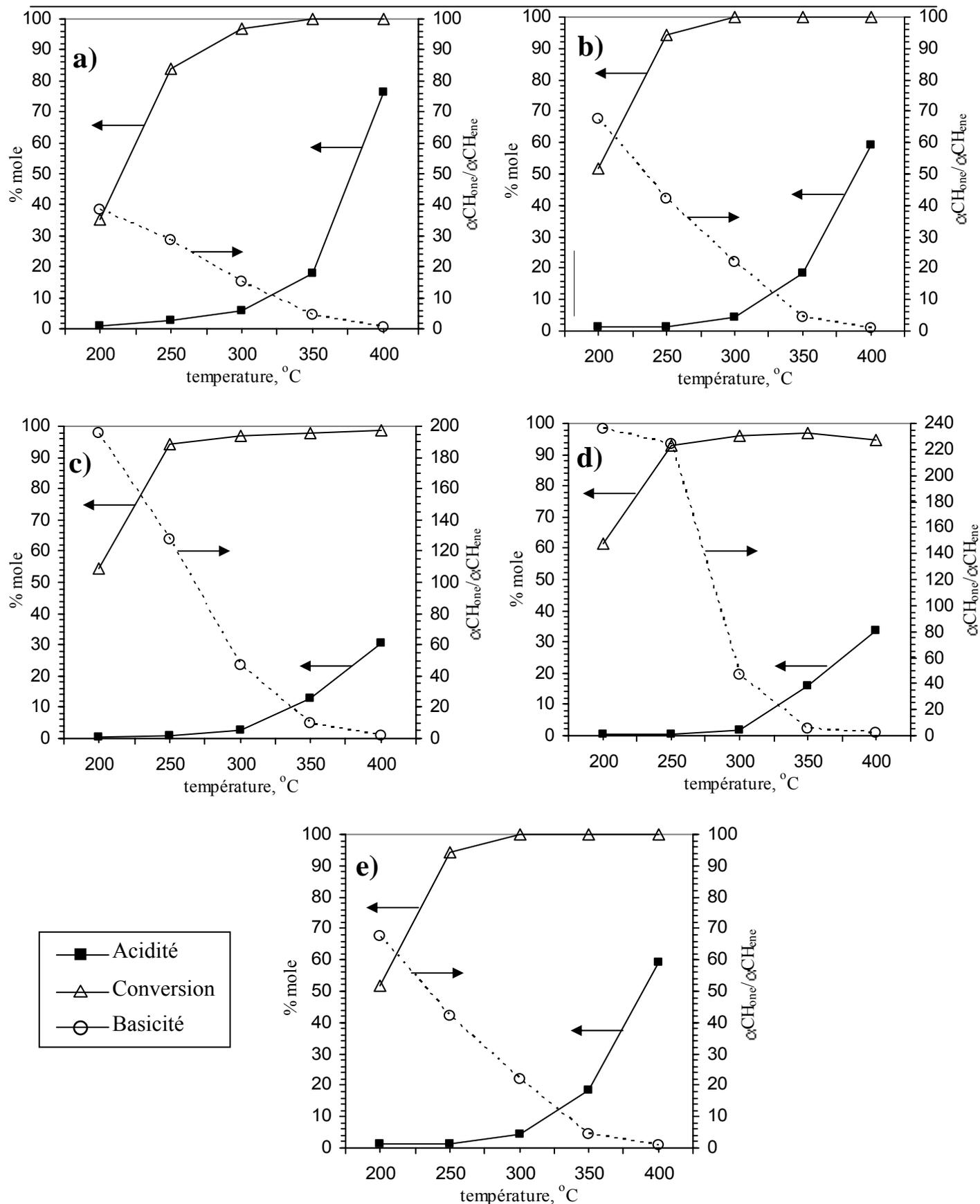


Figure 34 : Influence de la température de réaction selon la composition du catalyseur Ni-Cu-Mg-Al

a) 0/1/1/1, b) 0,2/0,8/1/1, c) 0,5/0,5/1/1, d) 0,8/0,2/1/1 et e) 0,9/0,1/1/1.

Un comportement identique est observé lorsqu'une faible quantité de nickel est ajoutée dans la composition du catalyseur (Ni-Cu-Mg-Al 0,2/0,8/1/1 Figure 34-b). Cependant la basicité est plus forte aux faibles températures de réaction que celle observée pour le catalyseur ne comprenant pas de nickel. Ce comportement s'accroît avec l'augmentation du taux de nickel, l'acidité restant quant à elle quasiment constante (jusqu'à près de 300°C) lorsque la quantité de nickel devient majoritaire par rapport au cuivre dans la composition du catalyseur (Figures 34-c, 34-d et 34-e).

D'une manière générale, l'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution de la sélectivité en cyclohexanone, c'est-à-dire de la basicité des catalyseurs.

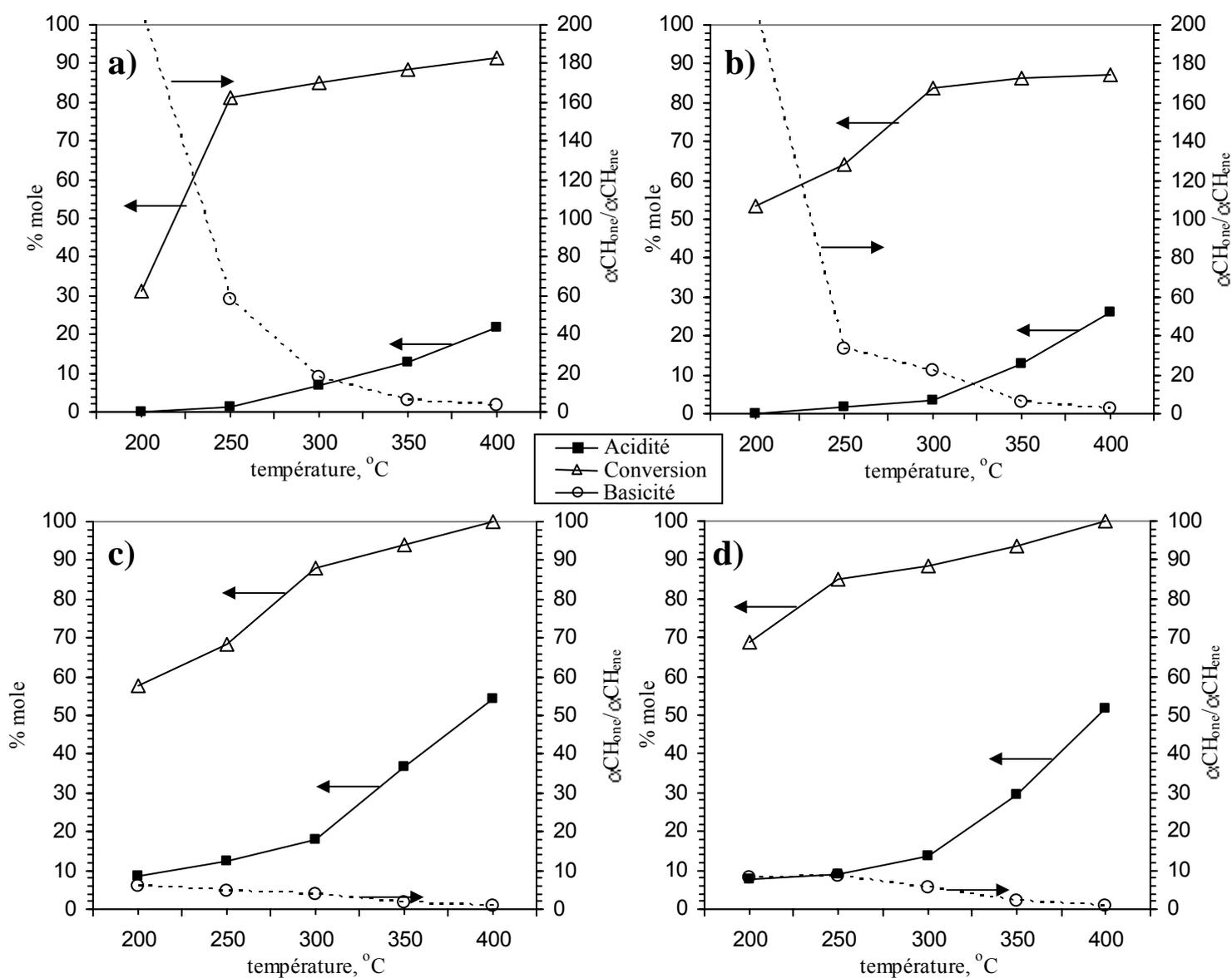


Figure 35 : Influence de la température de réaction selon la composition du catalyseur Ni-Cu-Mg-Al  
a) 0,4/0,1/1/2, b) 0,4/0,1/1,5/2, c) 0,4/0,1/1/1 et d) 0,4/0,1/1,5/1.

Les oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (Mg/Al variable) présentent un comportement similaire vis-à-vis de la température de réaction, une augmentation de celle-ci provoquant également une augmentation de l'acidité et, en sens inverse, une diminution de la basicité des catalyseurs (Figure 35).

La température de réaction ayant une forte influence sur les résultats catalytiques, nous avons choisi deux températures de réaction relativement basses (250 et 300°C), c'est-à-dire dans la plage où les variations de sélectivité sont les plus marquées.

## **4.2.2 Influence de la composition du catalyseur**

### **4.2.2.1 Influence du rapport Ni/Cu**

La composition des oxydes mixtes influence fortement la sélectivité. La production en cyclohexène traduisant le caractère acide des catalyseurs est reportée sur la figure 36; le rapport des proportions des deux produits, cyclohexanone / cyclohexène caractérisant leur basicité relative est reporté quant à lui sur la figure 37. Nous pouvons constater que l'acidité diminue avec l'augmentation du taux de nickel, alors que la basicité augmente fortement en même temps que la quantité de nickel pour arriver à un maximum pour la composition 0,8/0,2/1/1. Ceci est vérifiée aux deux températures de réaction choisies, les composés étant plus acides à 300°C et plus basiques à 250°C comme observé dans le paragraphe précédent.

Cette augmentation de la basicité avec le taux de nickel est également à rapprocher de la teneur d'ions carbonates des oxydes mixtes calcinés à 450°C. En effet rappelons que cette teneur est d'autant plus faible que le rapport Ni/Cu est plus élevé. Il s'en suit que, pour les oxydes à haute teneur en nickel, la plupart des sites basiques sont disponibles et efficaces dans la formation de cyclohexanone, ce qui n'est pas forcément le cas des sites des oxydes à haute teneur en cuivre. La basicité apparente des oxydes mixtes suit ainsi à la fois leur basicité intrinsèque évaluée par micocalorimétrie et SPX et la teneur de carbonates observée en thermogravimétrie et SPX.

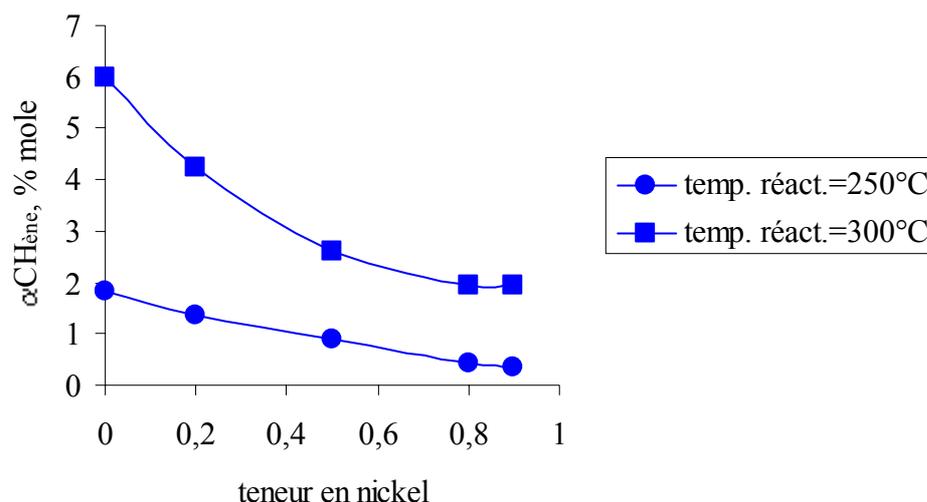


Figure 36 : Influence de la teneur en nickel sur l'acidité des oxydes  $(NiO)_{1-x}(CuO)_xMgO(Al_2O_3)_{0.5}$ .

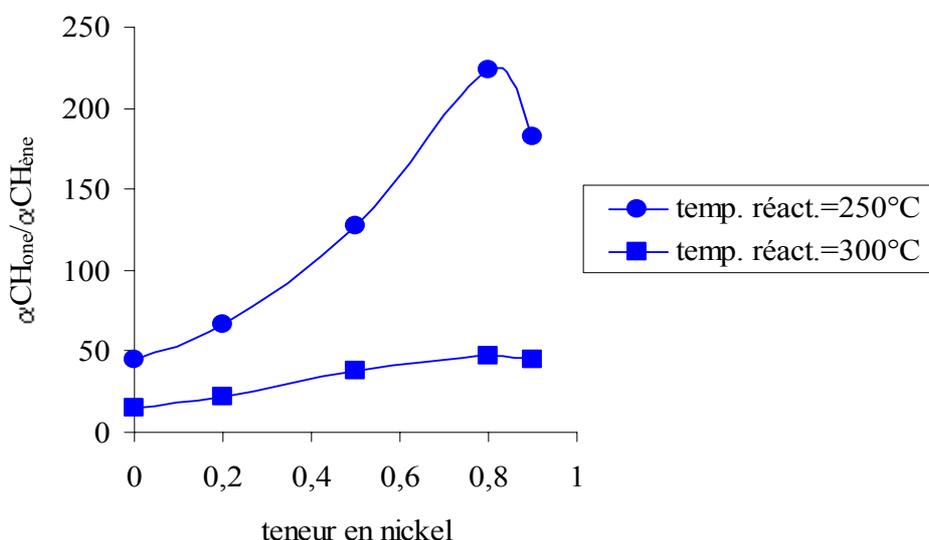
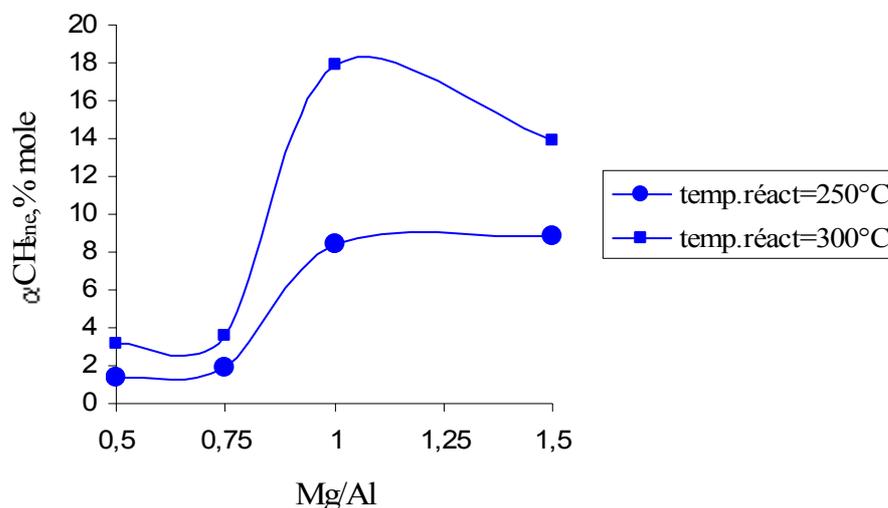


Figure 37 : Influence de la teneur en nickel  $(1-x)$  sur la basicité des oxydes  $(NiO)_{1-x}(CuO)_xMgO(Al_2O_3)_{0.5}$ .

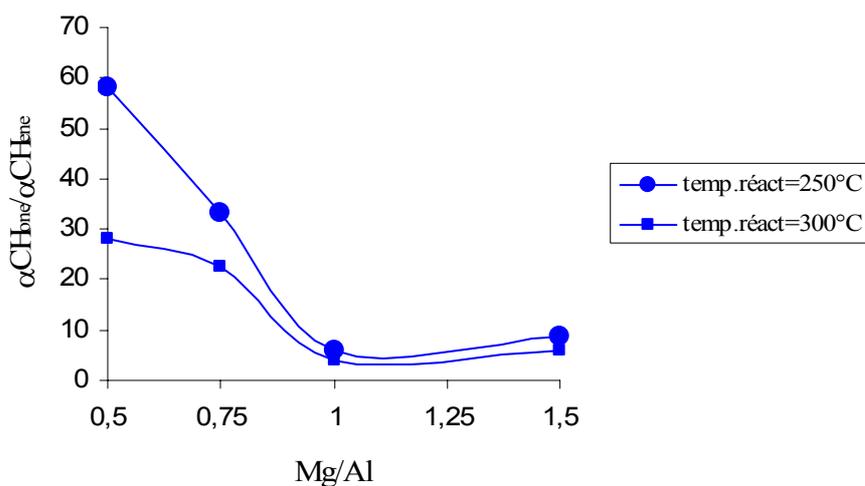
#### 4.2.2.2 Influence du rapport Mg/Al

Les résultats obtenus pour l'étude de l'acidité (Figure 38) et ceux concernant la basicité (Figure 39) montrent que l'acidité des catalyseurs augmente avec le rapport Mg/Al pour atteindre un maximum pour Mg/Al égal à 1. Ce résultat est en parfait accord avec les données de microcalorimétrie précédentes (Figure 28). Par contre la basicité diminue lorsque Mg/Al augmente, résultat qui est plutôt en contradiction avec les données de microcalorimétrie (Figure 20), bien que ces dernières n'indiquaient à ce niveau que d'assez faibles différences entre les échantillons.

Ce comportement assez inattendu pourrait dépendre d'une réorganisation de la surface du catalyseur associée à la dispersion du cuivre et du nickel, aussi bien qu'à la nature et à la force des interactions.



**Figure 38** : Influence du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ) sur l'acidité des oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .



**Figure 39** : Influence du rapport Mg/Al ( $x / 2y$ ) sur la basicité des oxydes  $(\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ .

### 4.3 Conclusion

L'étude de l'acido-basicité des oxydes mixtes MgNiCuAl par réaction de conversion du cyclohexanol (température de réaction inférieure ou égale à 300°C) montre que :

- 1- les sites basiques sont plus forts et plus nombreux que les sites acides,
- 2- l'acidité et la basicité des oxydes mixtes étudiés dépend du rapport Ni/Cu (à Mg/Al constant) et du rapport Mg/Al (à Ni/Cu constant),
- 3- pour un rapport Mg/Al constant, lorsque le rapport Ni/Cu augmente:
  - a) l'acidité diminue,
  - b) la basicité augmente,
- 4- pour un rapport Ni/Cu constant, lorsque le rapport Mg/Al augmente:
  - a) l'acidité a tendance à augmenter et atteint un maximum pour un rapport Mg/Al égal à 1,
  - b) la basicité diminue.

Ces résultats sont globalement en accord avec les données physico-chimiques ci-dessus (1, 2, 3b, 4a et 4b). Toutefois, au niveau du point 3a, il apparaît une discordance. Ceci pourrait venir en partie du fait que l'acidité et la basicité sont estimées par la même réaction et sont donc associées à des données complémentaires (si l'une baisse, l'autre augmente). L'analyse de l'acidité et de la basicité par réaction catalytique serait certainement plus aisée et plus fiable si l'on utilisait des réactions totalement spécifiques de l'un ou de l'autre caractère. Une réaction comme la conversion du cyclohexanol qui fait intervenir les deux caractères en même temps ne peut, au mieux, donner que des conclusions d'ordre qualitatif. Il faut également rappeler que les résultats catalytiques sont fortement dépendants de la température de réaction (l'acidité apparente augmente avec la température), ce qui peut fausser certaines conclusions.

## 5. Conclusion

Les hydroxydes doubles lamellaires décrits dans le chapitre précédent ont été calcinés afin d'obtenir des oxydes mixtes possédant des surfaces spécifiques relativement élevées (jusqu'à près de  $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et des propriétés intéressantes pour des applications en catalyse acido-basique.

Dans un premier temps, nous avons suivi la transformation des hydroxydes en oxydes mixtes en fonction de la température de calcination. La thermogravimétrie et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X ont permis de quantifier le départ de l'eau (déshydratation, déshydroxylation) et surtout la décomposition des ions carbonates en dioxyde de carbone. Ainsi il s'est avéré que cette décomposition n'est pas totale lors d'une calcination à  $450^\circ\text{C}$  et que la teneur en carbonates résiduels dépend de la composition de l'oxyde, plus précisément du taux de cuivre : plus ce taux est élevé, plus il reste de carbonates dans le solide.

D'après la diffraction des rayons X, les oxydes ainsi générés ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont pauvrement cristallisés. La taille de cristallites semblent dépendre de leur composition : plus la teneur en cuivre est faible, plus la taille de particules semble réduite. Ils paraissent relativement homogènes (surface / volume) surtout dans le cas des basses teneurs en cuivre. Cette homogénéité est certainement à relier aux interactions intermétalliques importantes traduites par les données de réductibilité (RTP). Ainsi dans le cas du nickel, ces interactions sont associées à une augmentation de la température de réduction de près de  $300^\circ\text{C}$ . Toutefois, à la température de calcination choisie, il ne se forme pas encore des aluminates métalliques de structure spinelle comme il peut s'en former à des températures supérieures (cf. Partie II de ce mémoire).

L'analyse des caractéristiques acido-basiques des oxydes mixtes a été menée à l'aide de deux techniques physico-chimiques complémentaires, la microcalorimétrie d'adsorption et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X couplée à des expériences de chimisorption de molécules sondes ( $\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$ ), et d'un test catalytique, la conversion du cyclohexanol. A la lumière des données de ces diverses techniques, il apparaît que l'ensemble des oxydes mixtes ont un caractère acido-basique affirmé. Si, dans tous les cas, l'acidité (de type Lewis) reste relativement faible et hétérogène, la basicité par contre s'avère assez forte et homogène. Elle est associée à la fois à des sites de type Brønsted ( $\text{OH}^-$ ) et de type Lewis ( $\text{O}^{2-}$ ), pratiquement à parts égales, ce qui montre un état d'hydroxylation des surfaces de grains assez conséquent.

Le suivi de l'acidité et de la basicité des oxydes en fonction de leur composition a essentiellement montré que la basicité évolue fortement avec la teneur en nickel (dans le même sens) et en cuivre (en sens contraire), alors qu'elle paraît moins sensible au rapport Mg/Al.

Nous avons pu toutefois remarquer quelques désaccords partiels entre les conclusions tirées à partir des données physico-chimiques et les résultats catalytiques concernant la conversion du cyclohexanol. Plusieurs causes peuvent être invoquées :

- Les diverses techniques utilisées n'utilisent pas les mêmes sondes ( $\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$  pour la microcalorimétrie et la SPX, cyclohexanol pour les tests catalytiques) qui diffèrent à la fois par leurs caractéristiques chimiques et par surtout par leur taille. De plus elles fonctionnent dans des conditions de pression (de la pression atmosphérique à l'ultra-vide) et de température (de  $250^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$ ) relativement différentes.
- La présence d'ions carbonates (ou polycarbonates) résiduels, dont le taux varie avec la composition des oxydes, neutralise une partie des sites basiques.
- La composition de surface évolue apparemment légèrement avec le traitement thermique et en fonction de la composition, ce qui peut provoquer une distorsion des résultats.
- La réaction catalytique a la particularité d'être dépendante à la fois de l'acidité et de la basicité du catalyseur ce qui peut compliquer l'analyse des résultats. Idéalement il faudrait des réactions spécifiques pour chaque caractère étudié.

## 6. Bibliographie

- <sup>1</sup> D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.*, 151 (1995) 50.
- <sup>2</sup> A. Monzon, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F. M. Labajos, V. Rives, *Appl. Catal. A : General*, 185 (1999) 53.
- <sup>3</sup> J. Barrault, A. Deroualt, G. Courtois, J. M. Maissant, J. C. Dupin, C. Guimon, H. Martinez, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A : General*, 262 (2004) 43.
- <sup>4</sup> W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Everhardt, *J. Catal.*, 101 (1986) 352.
- <sup>5</sup> J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguia, M. J. L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.*, 190 (2000) 261.
- <sup>6</sup> A. Beres, I. Palinko, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Appl. Catal. A : General*, 182 (1999) 237.
- <sup>7</sup> G. Carja, G. Delahay, *Appl. Catal. B : Env.*, 47 (2004) 59.
- <sup>8</sup> J.C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, *Appl. Clay Science*, 27 (2004) 95.
- <sup>9</sup> F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- <sup>10</sup> J. Latwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle (eds), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, OXFORD vol.7 (1996) 251.
- <sup>11</sup> A. Vaccari, M. Gazzano, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91 (1995) 893.
- <sup>12</sup> D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, M. Gazzano, O. Clause, *Materials Science Forum*, 152-153 (1994) 391.
- <sup>13</sup> S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu, *Thermochim. Acta*, 379 (2001) 85.
- <sup>14</sup> S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, E. Dumitriu, *J. Therm. Anal. Cal.*, 72 (2003) 191.
- <sup>15</sup> S. Kannan, A. Narayanan, C.S. Swamy, *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 2353.
- <sup>16</sup> S.M. Auer, R. Wandeler, U. Gobel, A. Baiker, *J. Catal.*, 169 (1997) 1.
- <sup>17</sup> S.M. Auer, S.V. Gredig, R.A. Koppel, A. Baiker, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 141 (1999) 193.
- <sup>18</sup> L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Applied Catalysis B : Environmental*, 35 (2002) 195.
- <sup>19</sup> B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Kassner, H. Papp, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski, *Applied Catalysis B : Environmental*, 20 (1999) 257.
- <sup>20</sup> L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Lojewski, D. Olszewska, A. Wegrzyn, *Polish J. Environ. Study*, 9 (2000) 17.

- 
- <sup>21</sup> S. Sommer, *Amer. Mineralogist*, 60 (1975) 483.
- <sup>22</sup> K.S. Kim, W.E. Baitinger, J.W. Amy and N. Winograd, *J. Elect. Spectros.*, 5 (1974) 351.
- <sup>23</sup> J.C. Fuggle, L.M. Watson, D.J. Fabian and S. Affrossman, *J. Phys. F. : Metal Phys.*, 5 (1975) 375.
- <sup>24</sup> F. Trifiro, A. Vaccari, O. Clause, *Catalysis Today*, 21 (1994) 185.
- <sup>25</sup> P. Beccat, J.C. Roussel, O. Clause, A. Vaccari, F. Trifiro, *Catalysis and Surface Characterization*, T.J. Dines, C.H. Rochester, J. Thomson (1992) 32.
- <sup>26</sup> C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (1979).
- <sup>27</sup> K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, *Therm. Acta*, 327 (1999) 103.
- <sup>28</sup> A.L. McKenzie, C.T. Fishel, R.J. Davis, *J. Catal.*, 138 (1992) 547.
- <sup>29</sup> T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, *Clays Clay Minerals* 43, 4 (1995) 427.
- <sup>30</sup> D. Tichit, M.N. Bennani, F. Figueras, J.R. Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 2086.
- <sup>31</sup> C.S. Swany, S. Kannan, S. Velu, *Main Group Elements and Compounds*, (1996) 112.
- <sup>32</sup> A. Alexandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J. E. Sueiras, *Appl. Catal. B : Environmental*, 30 (2001) 195.
- <sup>33</sup> O. Clause, M.G. Coelho, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, 8 (1993) 169.
- <sup>34</sup> I.J. Shannon, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, A.M. Waller, A.E. Palomares, A. Corma, A.J. Dent, G. Neville Greaves, *J. Chem. Soc., Farady Trans.*, 92 (1996) 4331.
- <sup>35</sup> M.A. Aramendia, Y. Aviles, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1603.
- <sup>36</sup> B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Kassner, H. Papp, J. Pasel, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski, *Applied Catalysis B : Environmental*, 13 (1997) 205.
- <sup>37</sup> V. Rives and S. Kannan, *J. Mater. Chem.*, 10, (200) 489.
- <sup>38</sup> S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, *Catalysis Letters*, 62 (1999) 159.
- <sup>39</sup> F. Kooli, V. Rives, W. Jones, *Chem. Mater.* 9, 10 (1997) 2231..
- <sup>40</sup> G. Fierro, M. Lo Jacano, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal. A*, 137 (1996) 327.
- <sup>41</sup> D. Tichit, F. Medina, B. Coq, R. Dutartre, *Applied Catalysis A : General*, 159 (1997) 241.
- <sup>42</sup> S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, *Catalysis Letters*, 69 (2000) 43.
- <sup>43</sup> S. Velu, K. Suzuki, M.P. Kapoor, S. Tomura, F. Ohashi, T. Osaki, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 719.
- <sup>44</sup> B Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.*, 189 (2000) 117.

- 
- <sup>45</sup> G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, *Applied Clay Science*, 10 (1995) 69
- <sup>46</sup> R. Brown, M. E. Cooper, D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 3 (1982) 177.
- <sup>47</sup> C. Guimon, A. Auroux, E. Romero, A. Monzon, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 199.
- <sup>48</sup> P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner, *Mater. Res. Bulletin*, 39 (2004) 263.
- <sup>49</sup> F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catalysis Today*, 55 (2000) 103.
- <sup>50</sup> E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Applied Catalysis A : General*, 178 (1999) 145.
- <sup>51</sup> J. Shen, J.m. Kobe, Y. Chen, J.A. Dumesic, *Langmuir*, 10 (1994) 3902.
- <sup>52</sup> F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem B* 104, 47 (2000) 11117.
- <sup>53</sup> C. Guimon, H. Martinez, In *Recent Research Developments in Catalysis*, vol. 2, Pandalai SG (Eds), Research Signpost: Kerala, India, (2003) 99.
- <sup>54</sup> A. Boreave, A. Auroux, C. Guimon, *Micropor. Mater.*, 11 (1997) 275.
- <sup>55</sup> C. Guimon, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 10316.
- <sup>56</sup> B. Imelik, J.C. Vedrine (eds), *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*. A. Auroux. IRC; Ed. Technip (1988).
- <sup>57</sup> V. Solinas, I. Ferino, *Catalysis Today*, 41 (1998) 179.
- <sup>58</sup> A. Auroux, *Topics in Catalysis*, 41 (1997) 71.
- <sup>59</sup> S. Cazenave, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, V. Hulea, *Prog. Catal.*, 10 (2001) 1.
- <sup>60</sup> V. R. Choudary, A. M. Rajput, *J. Catal.*, 139 (1993) 326.
- <sup>61</sup> A. Boréave, A. Auroux, C. Guimon, *Microporous Materials*, 11 (1997) 275.
- <sup>62</sup> E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, C. Catrinescu, A. Auroux, J.P. Lacaze, C. Guimon, *Applied Catalysis A : General*, 198 (1999) 15.
- <sup>63</sup> S. Cazenave, « Réactivité de surface d'oxydes ternaires issus d'hydroxydes doubles lamellaires », Thèse de doctorat, Université de Pau (2001).
- <sup>64</sup> K. Tanabe, *Trends Anal. Chem.*, 13 (1994) 164.
- <sup>65</sup> K. Tanabe et T. Yamaguchi, *Catal. Today*, 20 (1994) 185.
- <sup>66</sup> H. A. Benesi et B. H. C. Winquist, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 97.
- <sup>67</sup> J. Kijenski et A. Baiker, *Catal. Today*, 5 (1989) 1.
- <sup>68</sup> H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion" Academic Press, San Diego, (1981).
- <sup>69</sup> K. Tanabe et H. Hattori, *Chem. Lett.*, (1976) 625.

- <sup>70</sup> H. Pines, *J. Catal.*, 78 (1982) 78.
- <sup>71</sup> M. Guisnet in : B. Imelik et coll. (Eds), *Catalysis by Acids and Bases*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 20 (Elsevier, Amsterdam 1985) 283.
- <sup>72</sup> M. Ai, *J. Catal.*, 40 (1975) 318.
- <sup>73</sup> A. Gervasini et A. Auroux, *J. Catal.*, 131 (1991) 90.
- <sup>74</sup> P. E. Hathaway et M. E. Davis, *J. Catal.*, 116 (1989) 279.
- <sup>75</sup> F. Pepe, L. Angelotti et S. De Rossi, *J. Catal.*, 118 (1989) 1.
- <sup>76</sup> D. E. Petrakis, P. J. Pomonis et A. T. Soudkos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1439.
- <sup>77</sup> C. Lahousse, J. Bachelier, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot et A. M. Le Govic, *J. Mol. Catal.*, 87 (1983) 487.
- <sup>78</sup> C. P. Bezouhanova et M. A. Al-Zihari, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 245.
- <sup>79</sup> D. Martin et D. Duprez, *J. Mol. Catal. A*, 118 (1996) 113.
- <sup>80</sup> H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, 78 (1991) 245.

# PARTIE II

Application des oxydes mixtes à la synthèse  
de nanofilaments de carbone



## Chapitre 1

### Généralités sur les nanofilaments de carbone\*

#### 1. Introduction

La découverte des fibres de carbone remonte déjà à plus d'un siècle. En 1889, Hughes et Chambers<sup>1</sup> rapportent la formation (involontaire) de filaments carbonés à partir d'un hydrocarbure gazeux en utilisant un creuset métallique se comportant comme catalyseur. C'est seulement avec les travaux de Robertson<sup>2</sup> en 1969 qu'ont été démontrées les interactions catalytiques entre un hydrocarbure gazeux et une surface métallique entraînant la formation de structures carbonées à relativement faible température.

Jusqu'au début des années 1980, la croissance d'espèces carbonées et, parmi elles, les nanofibres (fibres de carbone de diamètre nanométrique), était considérée comme un facteur limitant de certaines réactions. Elle participait en effet aux phénomènes de cokage diminuant régulièrement et de façon dramatique, l'activité des catalyseurs métalliques utilisés en particulier lors de réactions de conversion de composés carbonés. L'essentiel des travaux réalisés<sup>3</sup> à cette époque était donc destiné à empêcher ou du moins à limiter la formation et la croissance de ces espèces.

Ce n'est seulement qu'à partir des années 1980 que l'intérêt porté aux nanofilaments de carbone a connu un essor particulier avec l'observation de propriétés très prometteuses dans de nombreux secteurs d'application. Cet intérêt s'est encore amplifié avec la découverte des nanotubes de carbone par Iijima<sup>4</sup> en 1991. Depuis cette date, les nanomatériaux carbonés (fullerènes, nanotubes et nanofibres de carbone) sont le sujet d'innombrables études tant au niveau de leurs propriétés physiques que chimiques et ceci en relation avec leur énorme potentiel industriel. Ceci est particulièrement le cas des nanotubes qui sont l'objet d'un engouement assez extraordinaire avec une gamme d'application des plus larges.

\* Cette partie (essentiellement les chapitres 2 et 3) fait l'objet de deux articles, l'un sous presse à *J. Phys. Chem. Sol.*, l'autre devant être soumis très prochainement.

Par contre les nanofibres de carbone <sup>5,6</sup> sont relativement moins étudiées malgré les possibilités d'utilisation en tant que: support catalytique <sup>6,7,8,9,10,11</sup>, électrode pour piles à combustible <sup>12</sup>, pour batteries au lithium <sup>13</sup>, matériau pour le stockage de gaz (hydrogène) <sup>14,15,16</sup>, adsorbant <sup>17,18</sup> ou encore comme additif de polymères <sup>19</sup>.

Généralement les nanofibres de carbone sont obtenues par le procédé de dépôt catalytique chimique CCVD (catalytic chemical vapor deposition) à partir de la décomposition d'un hydrocarbure gazeux sur des particules de métaux de transition. L'utilisation de ce mode de synthèse présente l'avantage non seulement de générer des nanofibres de carbone mais également de produire de l'hydrogène pur.

Le mécanisme de formation <sup>20</sup> des nanofibres de carbone sur des particules métalliques schématisé dans la figure 1 est généralement accepté. Il peut être décomposé en plusieurs étapes:

- L'hydrocarbure se décompose en atomes de carbone et d'hydrogène à la surface des particules catalytiques métalliques.
- Les molécules d'hydrogène sont désorbées alors que le carbone adsorbé (qui peut former des carbures sous-surface) se dissout et diffuse au sein de la particule métallique.
- Le carbone précipite enfin sur certaines faces de la particule métallique.

Le phénomène de décomposition – diffusion - précipitation étant continu, le filament de carbone croît verticalement avec le temps. Ce mécanisme explique en particulier la présence de particule de catalyseur à une des extrémités des nanofibres obtenues.

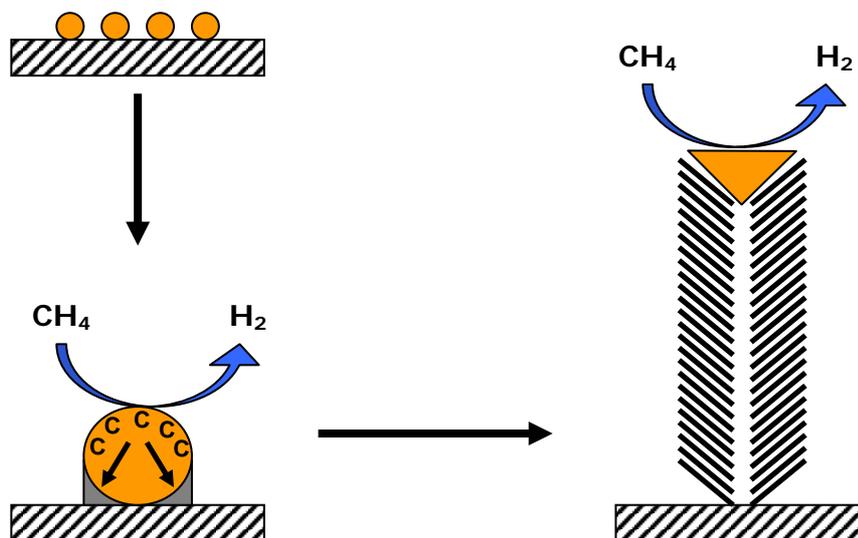
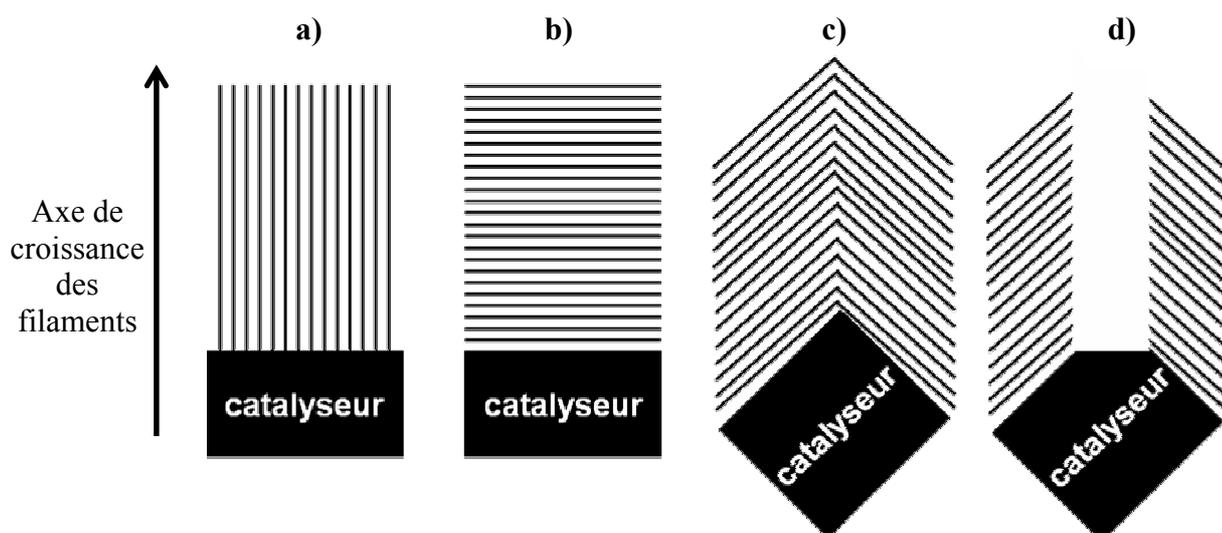


Figure 1 : Mécanisme de croissance des nanofilaments .

Le diamètre des nanofilaments qui, comme nous le verrons, dépend essentiellement de la taille des particules métalliques utilisées, varie généralement de 2 à 500 nm alors que leur longueur peut aller jusqu'à 1000  $\mu\text{m}$ <sup>6,21</sup>.

Outre les nanotubes mono- et multiparois, trois types de nanofilaments peuvent être répertoriés:

- Les nanofibres de type "ribbon" (ruban) pour lesquelles les feuillets graphènes constitués d'atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  constitutifs du graphite sont parallèles à l'axe de la fibre (Figure 2a). Les nanotubes sont un cas particulier de cette catégorie. Ils peuvent avoir une ou plusieurs couches graphitiques concentriques.
- Les nanofibres de type "platelet" (empilement de plateaux) où les graphènes sont empilés suivant l'axe de croissance de la fibre (Figure 2b), les plans de graphène étant donc perpendiculaires à cet axe.
- Les nanofibres de type "herringbone" (ou fishbone, c'est-à-dire en « arrêtes de poisson ») dans lesquelles les graphènes sont empilés de façon oblique par rapport à l'axe de la fibre et forment un angle  $\alpha$  entre eux (Figure 2c). De même il existe des nanotubes de type « herringbone-bamboo » (bambou) qui se distinguent des nanofibres précédentes par l'existence d'un canal central interrompu de temps en temps par des couches carbonées perpendiculaires à l'axe de croissance.



**Figure 2** : Différents types de nanofilaments: a) nanofibre "ribbon", b) nanofibre "platelet", c) nanofibre "herringbone" d) nanotube "herringbone-bamboo".

Le type de nanofilaments obtenus dépend directement de la particule catalytique (taille, forme, composition), du type d'hydrocarbure et des conditions de réaction de décomposition de l'hydrocarbure.

## 2. Quelques applications des nanofilaments de carbone

Comme cela a été évoqué en introduction de ce chapitre, les applications potentielles actuelles des nanofibres et des nanotubes de carbone sont relativement nombreuses. Parmi elles, nous pouvons en citer quatre particulièrement importantes :

- Participation à l'élaboration de composés électroniques comme les batteries ion-lithium et dans les électrodes des piles à combustible<sup>22</sup>. En effet, de nombreuses études<sup>23,24</sup> ont été réalisées sur un grand nombre de matériaux carbonés afin de déterminer les composés donnant les meilleures performances (grande capacité en décharge, faible évolution irréversible, etc...) pour un faible coût de production ; elles ont montré que les nanofibres de carbone étaient de très bons matériaux (anodiques).

- Utilisation comme additif de polymères : du fait de leurs propriétés mécaniques (grande résistance mécanique, du moins pour certaines d'entre elles) et électriques (matériaux conducteurs), les nanofilaments de carbone ont de nombreuses applications potentielles dans les matériaux composites (renfort et augmentation de la conductivité électrique<sup>25</sup> des polymères par exemple).

- Utilisation comme support de stockage de gaz : l'intérêt du stockage de gaz dans des nanotubes ou nanofibres de carbone s'est accéléré depuis la parution d'un article intitulé "The World's Smallest Gas Cylinders ?"<sup>26</sup> qui décrivait la rétention de l'argon dans des nanomatériaux carbonés. Le stockage de l'hydrogène a commencé à être étudié du fait de son utilisation dans les piles à combustible. Même si les nanotubes de carbone semblent être mieux adaptés au stockage d'hydrogène du fait de leur structure, de nombreux travaux ont concerné le stockage de l'hydrogène dans les nanofibres de carbone<sup>27,28,29</sup>. Ainsi les résultats obtenus par Chambers<sup>30</sup> suggéraient des adsorptions d'hydrogène assez considérables à température ambiante et sous une haute pression d'hydrogène. Les adsorptions maximales obtenues étaient de l'ordre de 20 L(H<sub>2</sub>)/g(carbone) (dans les conditions normales de température et de pression (CNTP)), ce qui correspond à une stoechiométrie atomique H/C équivalente à 21. Cependant ces travaux sont à relativiser car des études antérieures<sup>31</sup> avaient indiqué des adsorptions environ mille fois inférieures. Ces différences s'expliquent en partie par les problèmes expérimentaux rencontrés lorsque l'on travaille avec de l'hydrogène sous haute pression (jusqu'à 12 MPa). Plus récemment Lueking<sup>32</sup> a montré que les nanofibres de carbone de type "herringbone" étaient mieux adaptées au stockage de l'hydrogène du fait de leur relativement faible ordre cristallin et du nombre important de défauts. Toutefois la potentialité industrielle des fibres comme réservoir est véritablement encore à démontrer, du moins lorsque les fibres sont utilisées telles quelles. Une voie pourrait être l'utilisation des fibres (ou des nanotubes) comme support de métaux plus efficaces pour ce type de stockage.

- Utilisation comme support catalytique: de nombreuses études ont été menées dans ce domaine. En 1994, Rodriguez<sup>33</sup> a réalisé une étude comparative entre des supports classiques (alumine ou carbone activé) et des nanofibres de carbone. Ces dernières se sont avérées beaucoup plus actives notamment pour l'hydrogénation de l'éthylène. Hoogenraad<sup>34,35,36</sup> a également réalisé de multiples études sur les nanofibres de carbone utilisées comme support catalytique et a montré ainsi tous les avantages de l'utilisation de ce type de support à la place de supports plus classiques pour des réactions d'hydrogénation. L'équipe de Baker a mené de nombreuses études comparatives sur l'hydrogénation de différents alcènes à l'aide de particules de nickel supportées soit par des

nanofibres de carbone soit par de l'alumine ou du carbone activé<sup>37,38,39</sup>. Ils ont montré que l'activité et la sélectivité du nickel étaient grandement influencées par le support et que les nanofibres de carbone permettaient d'obtenir une meilleure conversion en comparaison des autres supports. De nombreuses autres études ont mis en avant l'utilisation des nanofibres de carbone comme support catalytique pour différents types de réaction. On peut notamment citer la réaction d'hydroformylation de l'éthylène<sup>40</sup> pour laquelle l'utilisation d'un support de type nanofibres de carbone permet d'obtenir une meilleure sélectivité vers les aldéhydes tout en conservant une activité comparable à celle obtenue avec un support de type SiO<sub>2</sub>. L'utilisation des nanofibres de carbone comme support du nickel pour les réactions de décomposition d'hydrocarbures est également très prometteuse. En effet, les travaux de Shaikhutdinov et coll.<sup>41</sup> ont montré que l'activité catalytique du nickel supporté par des nanofibres de carbone (Ni/GNF\* 15 % massique) était identique à celle obtenue pour le nickel supporté par de l'alumine (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90 % massique) pour la décomposition du méthane avec un taux de nickel bien inférieur.

De plus il est à noter que les nanofibres de carbone peuvent être utilisées notamment pour la décomposition du méthane<sup>42</sup> ou la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène<sup>43</sup>, même si les formes désordonnées du carbone semblent généralement plus actives que les formes ordonnées pour ce type de réaction.

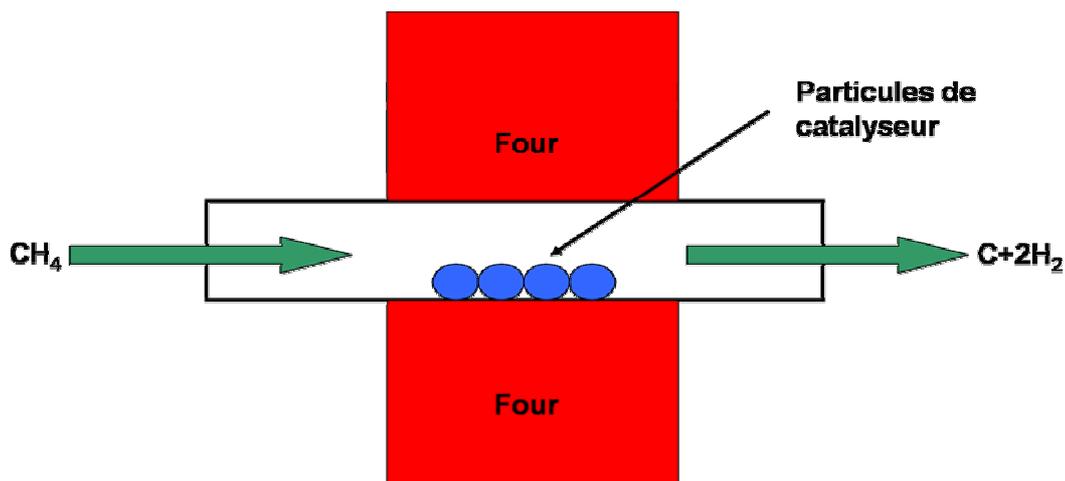
### 3. Synthèse de nanofilaments de carbone

Différents moyens de synthèse existent pour réaliser des nanostructures carbonées, les plus répandus étant la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite<sup>44,45</sup>, l'ablation laser<sup>46,47</sup> ou la décomposition catalytique de molécules carbonées<sup>48,49</sup>. Les deux premiers moyens de synthèse sont relativement coûteux et difficilement contrôlables en terme de conditions expérimentales et produits obtenus. Ils sont utilisés essentiellement pour la production de nanotubes mono (SWNT : single wall nanotube) ou multiparois (MWNT) qui sont de bonne qualité mais qui sont souvent mélangés avec d'autres espèces carbonées, en particulier du carbone amorphe.

La décomposition catalytique des hydrocarbures est généralement réalisée à une température comprise entre 550°C et 900°C, selon le catalyseur utilisé. La figure 3 rend compte du dispositif d'élaboration disponible dans le laboratoire du Pr. Monzon à Saragosse (Espagne).

---

\* GNF = nanofibre de carbone (Graphite NanoFiber).



**Figure 3** : Schéma du dispositif expérimental pour la production catalytique de nanofibres de carbone à partir d'hydrocarbures (exemple du méthane).

De nombreux paramètres, dont la température de réaction, la composition et le débit du mélange gazeux, la composition, la morphologie, la taille et la structure des particules catalytiques influent sur la nature des espèces carbonées produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de carbone graphitique sous différentes formes, de particules de carbone ou de divers types de filaments parmi lesquels les nanotubes et les nanofibres de carbone.

De nombreux métaux (Ni, Cu, Fe, Co....) sont couramment utilisés pour la synthèse de nanotubes ou de nanofibres de carbone. Dans le cas des nanotubes en particulier, les catalyseurs à base de fer donnent de très bons résultats en terme de rendement et de qualité du produit élaboré<sup>50</sup>. Pour la production de nanofibres et d'hydrogène cependant, les catalyseurs à base de nickel s'avèrent particulièrement intéressants d'un point de vue économique du fait d'une bonne activité à des températures de réaction relativement peu élevées<sup>51,52,53,54,55,56</sup>. Ainsi la température de décomposition du méthane (575°C – 700°C) avec ces catalyseurs est inférieure d'environ 300°C à celle des catalyseurs à base de fer. Les particules catalytiques sont généralement supportées sur de la silice, de l'alumine ou encore des composés à base de magnésium<sup>5,57</sup>.

Afin d'augmenter la production catalytique et la stabilité des catalyseurs dans le temps, il est recommandé, comme c'est le cas pour la synthèse des nanotubes, d'associer deux métaux (le molybdène avec le fer par exemple pour les nanotubes). L'association entre le nickel et le cuivre

semble être très prometteuse<sup>56,58,59,60,61</sup>. Li et coll.<sup>60</sup> ont démontré que l'ajout d'une faible proportion de cuivre dans la composition du catalyseur entraînait une hausse de l'activité catalytique de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, les catalyseurs à forte teneur de nickel ont tendance à se désactiver rapidement du fait de la coalescence des particules (phénomène de frittage) et de la formation de carbone (coke) encapsulant les particules catalytiques<sup>60,62</sup>.

Dans l'espoir de limiter une désactivation trop prononcée ou trop rapide des catalyseurs, nous avons choisi de tester les oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al issus de la calcination des hydroxydes doubles lamellaires que nous avons examinés dans la première partie de ce travail. En effet dans ces composés, les atomes métalliques ont une distribution homogène et uniforme et donc une calcination entre 400°C et 850°C devrait faciliter leur transformation en oxydes mixtes "homogènes". Ceci devrait augmenter les interactions intermétalliques, et donc favoriser le dopage par le cuivre et la formation éventuelle d'un alliage Ni-Cu. De plus, les produits de calcination irréductibles comme MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et éventuellement NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourront faire office de support thermiquement stable, permettant ainsi de minimiser l'effet de frittage lors de la calcination et d'obtenir de particules catalytiques de petite taille. Ce point est particulièrement important car, comme il sera montré par la suite, la taille des particules catalytiques influe directement sur le type (morphologie, taille, texture, structure) des nanofilaments obtenus.

## Chapitre 2

### Caractérisation des oxydes mixtes à base de Ni, Cu, Mg et Al

Ainsi que nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, le type et la qualité des nanofilaments dépendent non seulement des réactifs et des conditions de réaction, mais, aussi, des caractéristiques des particules de catalyseur tels que leur composition, leur morphologie, leur taille, leur structure et leur texture. De plus, les sites catalytiquement actifs étant de degré d'oxydation 0, il est également nécessaire d'évaluer la réductibilité des catalyseurs qui, initialement, sont sous forme d'oxydes.

#### 1. Synthèse des catalyseurs

##### 1.1 Synthèse des précurseurs

Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs ont été synthétisés avec deux procédures différentes, d'une part la coprécipitation conventionnelle (synthèse décrite et réalisée dans la première partie de ce travail) et d'autre part en utilisant un moulin à colloïdes, ceci afin de préciser les effets possibles de taille de particules pour une composition donnée. Zhao et coll.<sup>63</sup> ont en effet montré que l'utilisation d'un moulin à colloïdes pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires permettait d'obtenir des particules de plus petite taille, avec une distribution plus homogène par rapport aux méthodes dites "classiques". Ce type de synthèse pouvait donc a priori être intéressant dans l'optique de la synthèse de nanofilaments de carbone de diamètre minimal.

Très schématiquement, le moulin à colloïdes (Figure 1) est constitué d'un rotor et d'un stator avec un espace étroit (modulable) entre les deux. La vitesse du rotor est de 3000 trs.min<sup>-1</sup> (tours par minute). La largeur de fente des cônes du rotor et du stator est plus grande à l'entrée qu'à la sortie. Cette géométrie de broyage très efficace offre un meilleur état de surface et une excellente qualité de matériaux. Cette méthode compte de nombreux avantages par rapport à la méthode classique. Le

mélange des solutions d'ions métalliques, de soude et d'ions carbonates est très rapide et complet, ce qui limite la croissance hétérogène des cristallites. Les solutions sont mélangées sous des conditions de flux très rapide et sous haute pression. Du fait des turbulences induites entre le rotor et le stator, les cristallites formées subissent des collisions à haute énergie et des forces de cisaillement provoquant la réduction de leur taille. Le récipient en aplomb du rotor est réapprovisionné de manière continue, ce qui permet un brassage optimum des réactifs.

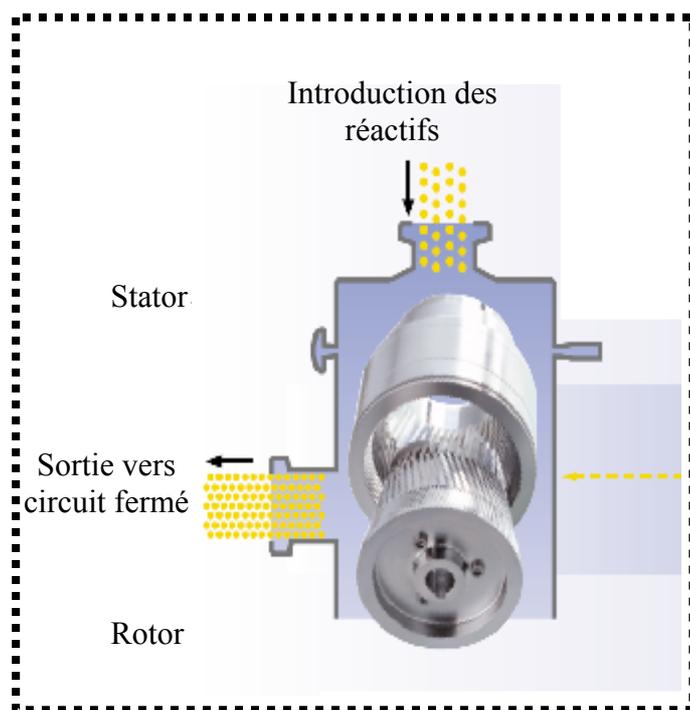


Figure 1 : Moulin à colloïdes

Pour les deux procédures de synthèse des HDL, deux solutions ont été préparées : une solution contenant les différents sels métalliques ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en proportions variables suivant la composition désirée et une solution contenant de la soude diluée (afin de maintenir le pH constant à  $9,5 \pm 0,2$  u.pH) mélangée à du carbonate de sodium en léger excès.

Pour la synthèse dite de coprécipitation classique, les solutions sont mélangées lentement à température ambiante sous convection dans un ballon contenant de l'eau déminéralisée, le pH étant maintenu constant autour d'une valeur de 9,5. Une fois l'addition terminée, le mélange est laissé

sous convection à 75°C pendant 15 heures. Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau déminéralisée puis séché à 80°C pendant 12 heures.

Dans le cas du mode de préparation avec le moulin à colloïdes, les solutions sont ajoutées simultanément et très rapidement dans le moulin en rotation accélérée (3000 trs.min<sup>-1</sup>). Le mélange réactionnel est ainsi brassé dans le moulin pendant 10 minutes. Comme précédemment, le mélange est ensuite laissé sous convection à 75°C durant 15 heures dans un ballon en verre, puis filtré, lavé et séché à 80°C pendant 12 heures.

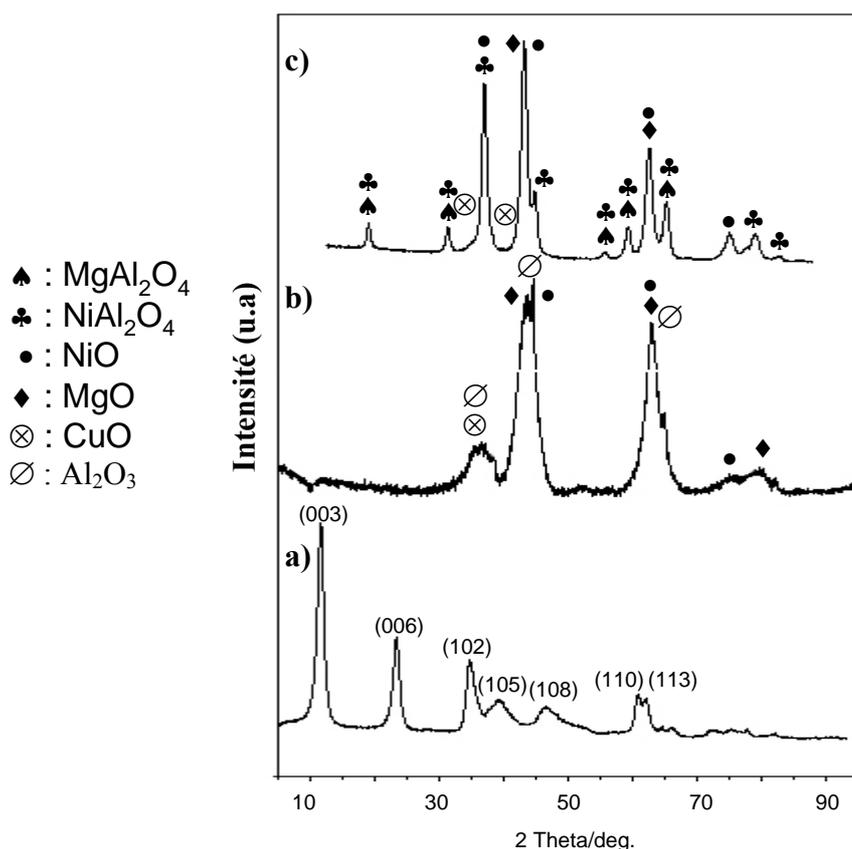
## 1.2 Obtention et prétraitement des catalyseurs

Dans la première partie de ce travail, nous avons vu que la calcination des HDL à 450°C donnait des oxydes mixtes assez mal cristallisés. Or les nanofibres sont générées par des particules métalliques bien cristallisées. Afin d'améliorer la cristallinité des oxydes, il était donc nécessaire d'augmenter fortement la température de calcination. Différents tests catalytiques préliminaires réalisés à l'Université de Saragosse par l'équipe de A. Monzon ont montré que la température optimale pour un meilleur rendement en nanofilaments de carbone devait être de l'ordre de 800°C.

Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs synthétisés par les deux voies de synthèse décrites dans le paragraphe précédent ont ainsi été calcinés à 800°C sous courant d'azote. La séquence de calcination a été la suivante : gradient de température de 5°C/min avec trois paliers successifs à 180°C (1 heure), 300°C (1 heure) et enfin 800°C (11 heures). Les oxydes mixtes obtenus sont ensuite pré-réduits sous flux N<sub>2</sub> (95 %) /H<sub>2</sub> (5 %), de la température ambiante jusqu'à 750°C, avec un gradient de température de 10°C/min et un palier de deux heures à 750°C.

La figure 2 montre clairement la transformation des HDL avec la température de calcination, les raies larges et mal résolues de réflexion (Figure 2b) étant remplacées par des raies plus fines (Figure 2c).

L'utilisation des bases de données Mineral Powder Diffraction Data Files a permis de recenser plusieurs oxydes après calcination comme : CuO, MgO, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Certains de ces oxydes sont difficilement dissociables sur les diffractogrammes enregistrés (du fait d'une structure cristalline proche) et seuls des épaulements de pics et des largeurs à mi-hauteur relativement grandes attestent de leur présence.



**Figure 2 :** Diffractogrammes de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1 :  
 a) avant calcination et après calcination b) à 450°C et c) à 800°C.

## 2. Caractérisation des catalyseurs

Comme nous l'avons déjà évoqué, toute discussion et interprétation de résultats catalytiques ne peuvent être conduites qu'à la lumière de données physico-chimiques complètes sur les catalyseurs eux-mêmes. Ceci rend nécessaire l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires. Dans ce travail, nous avons ainsi utilisé la technique BET, la diffraction des rayons X, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, la diffusion dynamique de la lumière et la technique de réduction à température programmée.

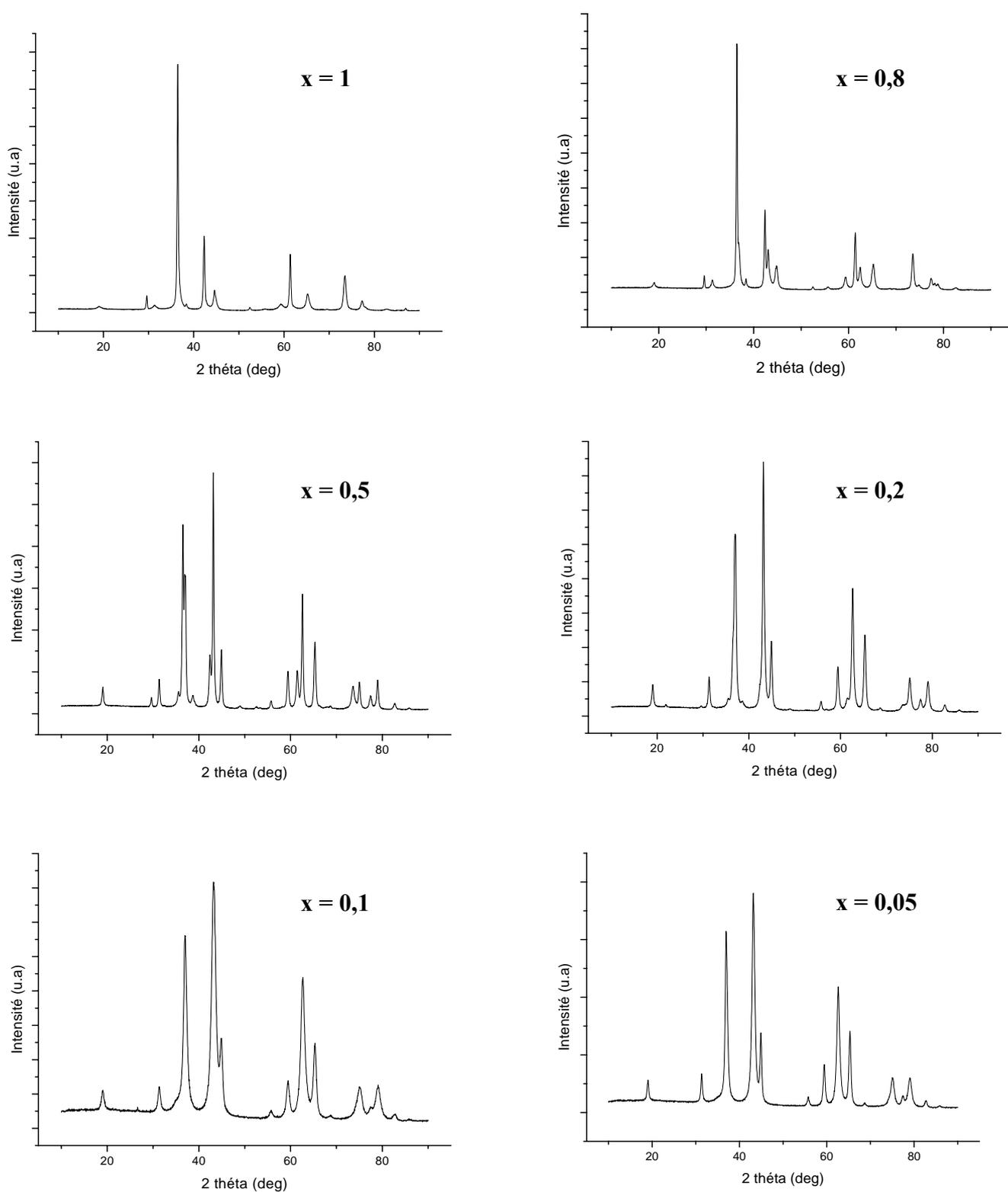
Ces analyses ont été réalisées sur la série des 6 échantillons ayant un rapport Mg/Al constant de 1 et un rapport Ni/Cu variable  $((\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5})$ . Des études catalytiques préliminaires ont montré que cette série donnait bien de meilleurs résultats que la série avec le rapport Ni/Cu constant  $((\text{NiO})_{0,4}(\text{CuO})_{0,1}(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y)$ . Ce résultat était attendu en considérant

simplement que le nickel et le cuivre sont les métaux réductibles actifs et que l'aluminium et le magnésium qui sont irréductibles dans les conditions de réaction et non actifs servent alors de support. Le rapport  $(Ni+Cu)/(Mg+Al)$  est constant et égal à 0,5 pour la première série, alors qu'il varie entre 0,14 à 0,25 pour la seconde série. Ces taux s'avèrent ainsi trop faibles pour une activité suffisante du catalyseur. Les six échantillons étudiés dans cette partie ont donc comme composition :



## 2.1 Structure cristallographique des catalyseurs

Les diffractogrammes des différents oxydes résultant de la calcination à 800°C des HDL sont présentés dans la figure 3. Dans la figure 4 sont regroupés ces mêmes diffractogrammes accompagnés des attributions des raies de façon à visualiser plus facilement les proportions relatives des différentes phases présentes en fonction de la composition. Ces analyses mettent clairement en évidence la présence de nombreuses raies fines et symétriques caractéristiques des réflexions d'oxydes bien cristallisés tels que MgO (JCPDS 78-0430), NiO (JCPDS 78-0643), CuO (JCPDS 80-1916) et Cu<sub>2</sub>O (JCPDS 8-2076), mais aussi de différents aluminates à structure spinelle, à savoir MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 75-1801) et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 78-1601) générés du fait de la température de calcination choisie. De nombreux travaux parus dans la littérature ont en effet montré que les structures de type spinelle sont générées lors de calcination à des températures élevées<sup>64,65,66,67,68</sup>. Le changement de structure est progressif lorsque la température de calcination s'élève. A 450°C, les hydroxydes doubles lamellaires sont transformés en oxydes mixtes, comme rapporté précédemment dans la première partie de ce mémoire. L'augmentation de température progressive de 500°C à 800°C provoque généralement la formation de structures de type cubique (spinelle non stœchiométrique)<sup>69,70,71,72,73</sup> qui sont caractérisées par un excès de cations divalents par rapport à la structure spinelle stœchiométrique, avec une modification structurale progressive du réseau spinelle vers une structure de type rock-salt<sup>74</sup>.



**Figure 3** : Diffractogrammes des oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$  issus des HDL correspondants calcinés à  $800^\circ\text{C}$ .

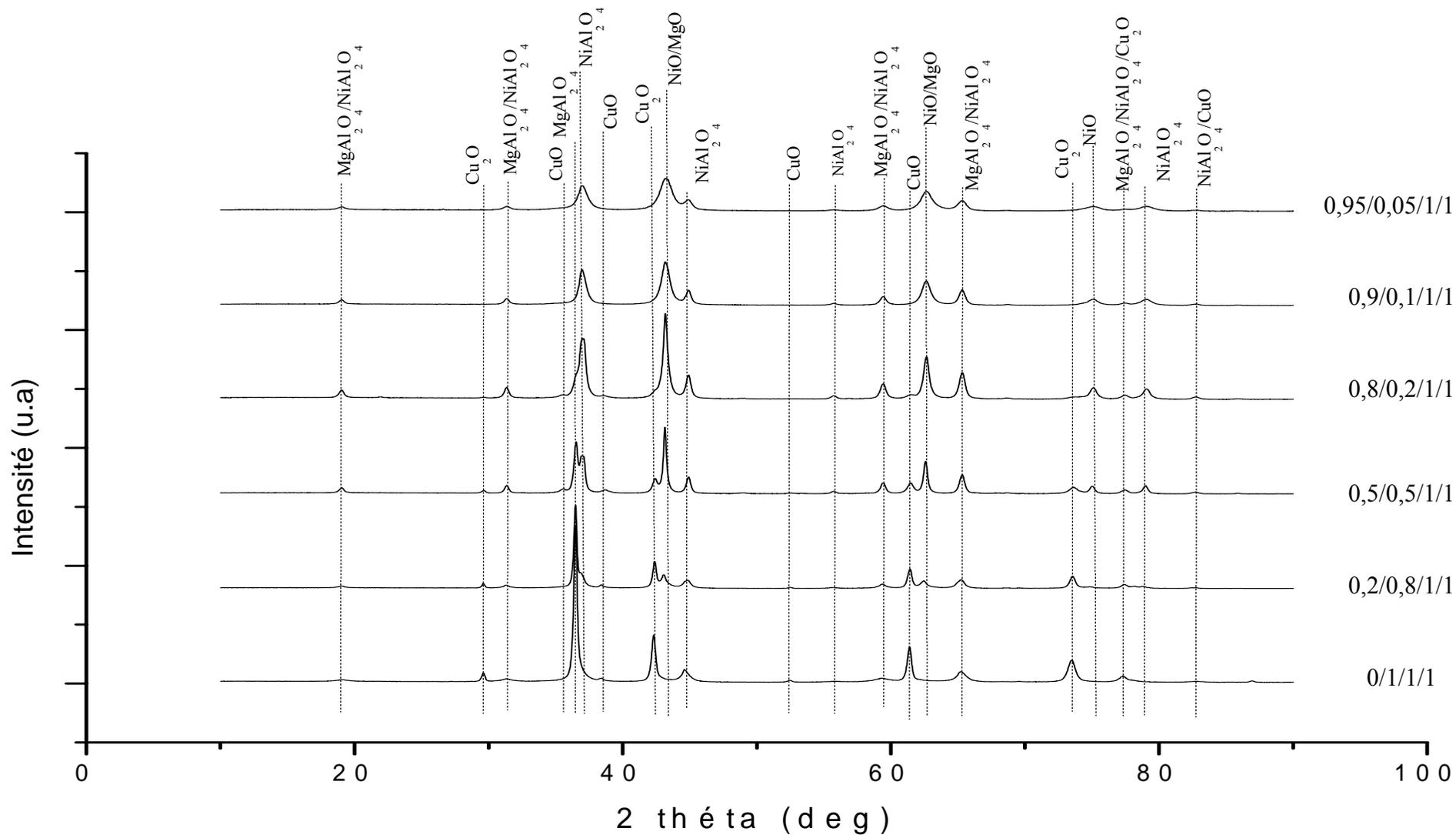


Figure 4 : Superposition des diffractogrammes des HDL calcinés à 800°C – identification des produits de calcination.

Les transitions dépendent essentiellement de la composition des HDL précurseurs. Ainsi dans le cas de l'hydrotalcite  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ <sup>75</sup> ou de ses homologues avec des rapports Mg/Al variant dans la gamme de 2 à 4<sup>76</sup>, l'aluminate de magnésium n'apparaît qu'à 1000°C alors qu'avec des HDL mixtes à base de nickel, de cuivre et d'aluminium<sup>77</sup> (Ni-Cu-Al), les aluminates de nickel et de cuivre apparaissent dès 700°C, ou même plus bas pour certaines compositions. Par contre, dans le cas des HDL Cu-Mg-Al<sup>78</sup>, les aluminates de cuivre et de magnésium ne sont formés qu'à des températures supérieures à 800°C. Dans le cas des HDL Ni-Mg-Al<sup>79</sup>, les structures de type spinelle sont observées à la suite d'une calcination à 900°C, quelle que soit leur composition. Des analyses fines des diffractogrammes ont conduit les auteurs à proposer pour des températures intermédiaires des phases de type spinelle non stœchiométriques avec, par exemple un excès de magnésium.

Dans les échantillons les plus riches en cuivre, deux oxydes, l'oxyde cuivrique CuO et l'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O coexistent, alors que seul l'oxyde cuivrique est présent après calcination des matériaux riches en nickel. Pour ces derniers, il est à noter que les aluminates de nickel sont largement majoritaires par rapport aux aluminates de magnésium (inversion de l'intensité relative des raies situées vers  $2\theta = 37^\circ$  caractéristiques de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Ces diffractogrammes ne semblent pas indiquer la formation d'aluminates de cuivre (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Toutefois ce résultat sera confronté ultérieurement à ceux d'autres techniques analytiques, les raies de diffraction des différents aluminates métalliques étant très proches et donc difficiles à différencier.

La largeur des pics de diffraction évolue quant à elle sensiblement avec la composition des échantillons. Cette donnée pourrait traduire en partie l'état de cristallinité des échantillons et l'effet de taille des particules. La présence de nickel en proportion conséquente élargit sensiblement les pics.

Une étude RMN Al<sup>27</sup> a également été menée sur les échantillons après calcination à 800°C. Un exemple de spectre est présenté dans la figure 5. Le pic unique de résonance observé pour l'aluminium vers 9 ppm, caractéristique d'un environnement octaédrique<sup>80</sup>, implique que cet atome est inclus dans une structure spinelle dite "directe" puisque dans la structure spinelle "inverse", l'aluminium est présent avec les deux environnements octaédrique et tétraédrique<sup>81,82</sup>.

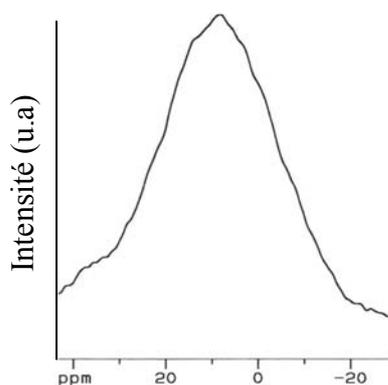


Figure 5 : Spectre RMN  $Al^{27}$  de l'HDL Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1 calciné à 800°C.

## 2.2 Surfaces spécifiques des catalyseurs

Afin de compléter les données physico-chimiques relatives aux catalyseurs élaborés dans ce travail, les surfaces spécifiques des oxydes mixtes ont été mesurées par la technique BET puis comparées à celles des hydroxydes précurseurs (Tableau 1).

Température Composition	HDL précurseur (120°C)	Après calcination (450°C)	Après calcination (800°C)
x = 0,05	162	289	177
x = 0,1	147	273	164
x = 0,2	228	316	159
x = 0,5	142	214	150
x = 0,8	130	196	70
x = 1	84	108	65

Tableau 1 : Surfaces spécifiques (en  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) des oxydes  $(NiO)_{1-x}(CuO)_xMgO(Al_2O_3)_{0,5}$ .

En accord avec les études précédentes parues dans la littérature <sup>73,79,83</sup>, la température de calcination influence assez fortement la surface spécifique des oxydes. Comme dans le cas des oxydes Ni-Mg-Al, la surface spécifique commence à croître lors de la calcination pour atteindre un maximum aux alentours de 450°C, température à laquelle la structure de type hydrotalcite a complètement disparue. L'augmentation de la surface au cours de la première partie de la calcination est reliée au départ gazeux ( $H_2O$  et  $CO_2$ ) à travers les cavités créées à la surface des

cristaux<sup>84</sup>. Au dessus de cette température intermédiaire, la surface spécifique décroît nettement. Ceci peut être associé à la ségrégation des phases spinelles accompagnée par des réarrangements structuraux significatifs et par une évolution non négligeable de la distribution en taille des pores. Il doit être noté que la surface spécifique diminue de façon importante (de l'ordre de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) lorsque la teneur en cuivre augmente, ce qui peut être associé à un phénomène de frittage.

### 2.3 Composition de surface des catalyseurs

La composition de surface des hydroxydes doubles lamellaires calcinés à  $800^\circ\text{C}$  a été analysée à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X afin de mieux appréhender les environnements locaux des éléments constitutifs. Comme dans le cas de l'étude SPX présentée dans la première partie du mémoire, les échantillons ont été préparés en boîte à gants, sous atmosphère inerte, broyés finement pour éviter si possible des effets d'état de surface. Toutes les valeurs d'énergie de liaison rapportées ont une précision de 0,2 eV.

Les spectres caractéristiques de chaque élément sont semblables dans toute la série des oxydes. Comme précédemment, les énergies de liaison sont mesurées par rapport à celle de l'aluminium Al2p pris en tant que référence interne. Le pic 2p de l'aluminium présente une seule composante dont l'énergie de liaison (74,1 eV) est caractéristique d'un environnement oxyde comme dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou dans les aluminates.

Le pic Mg 2p présente également une seule composante centrée à 49,8 eV. Cette énergie de liaison est caractéristique d'atomes de magnésium en environnement mixte. En effet, comme nous avons pu le voir par diffraction des rayons X, le magnésium est à la fois présent sous forme d'oxyde MgO et d'aluminate  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Les énergies de liaison de chacun de ces deux environnements sont trop proches (49,6 eV pour MgO et 50 eV pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dans le cas de composés de référence) pour une différenciation claire sur le spectre de photoélectrons.

Le pic C1s associé au carbone (Figure 6c) indique la présence d'une très faible quantité de carbonates résiduels après calcination à  $800^\circ\text{C}$ . L'évolution du taux de carbonates en fonction de la température de calcination et de la composition des échantillons (Tableau 2) est en accord avec les analyses thermogravimétriques réalisées dans la première partie.

composés composition	$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$ échantillons bruts	$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$ après calcination à 450°C	$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}]$ après calcination à 800°C
0/1/1/1	0,28	0,26	0,03
0,2/0,8/1/1	0,34	0,21	0,03
0,5/0,5/1/1	0,36	0,10	0,03
0,8/0,2/1/1	0,36	0,04	0,04
0,9/0,1/1/1	0,36	0,05	0,05
0,95/0,05/1/1	0,36	0,05	0,05

Tableau 2 : Evolution de la concentration en carbonates en fonction de la température de calcination

En effet, pour les HDL riches en nickel, la majeure partie des ions carbonates est décomposée dès 400°C, alors qu'une température de 600°C était nécessaire dans le cas des HDL riches en cuivre pour décomposer la totalité de ces ions.

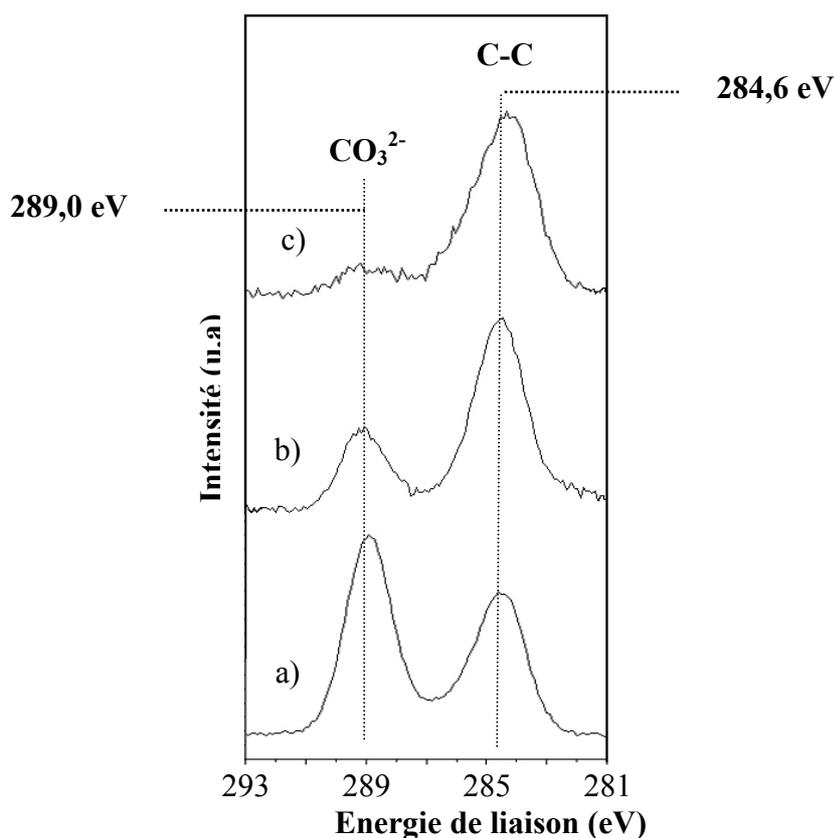


Figure 6 : Evolution du pic C1s en fonction de la température de calcination.

Exemple de l'échantillon Ni-Cu-Mg-Al 0,5/0,5/1/1.

a) HDL avant calcination; b) après calcination à 450°C ; c) après calcination à 800°C.

Pour les échantillons calcinés, le pic O1s se décompose en deux composantes situées vers 530,3 eV et 531,7 eV. La première composante qui représente environ 70 % de la quantité d'oxygène totale est caractéristique des différents oxydes métalliques (CuO, NiO et MgO) présents au sein de l'échantillon après calcination à 800°C. La deuxième composante qui représente 30 % de la quantité d'oxygène totale est caractéristique d'atomes d'oxygène présents à la fois dans les groupements de carbonates résiduels (en très faible quantité) et surtout dans les groupements aluminates ( $MgAl_2O_4$  et  $NiAl_2O_4$ ).

Le pic  $2p^{3/2}$  relatif au cuivre peut également être décomposé en deux pics théoriques. Le premier (énergie de liaison de 932 eV) correspond à des atomes de cuivre à l'état d'oxydation 0 ou/et I. Le second vers 933,8 eV ( accompagné d'un pic satellite de type "shake-up" à plus haute énergie) correspond aux atomes de cuivre au degré d'oxydation II (CuO). Comme il a été noté dans la première partie, le cuivre a tendance à se réduire sous l'effet conjugué de l'ultra vide et de l'irradiation X, ce qui explique la présence du pic aux faibles énergies de liaison ( $Cu^0$  ou  $Cu^I$ ).

Le pic  $Ni2p^{3/2}$  associé au nickel comporte une seule composante large située vers 855,3 eV suivie d'une structure satellite (shake-up). Cette composante résulte de la présence simultanée du nickel dans un environnement NiO et dans un environnement  $NiAl_2O_4$ . Il est difficile de différencier chacune de ces deux formes du nickel par spectroscopie SPX du fait de la largeur et de l'asymétrie naturelle du pic.

Dans le tableau 3 est rapporté l'évolution des rapports atomiques  $M^{II}/Al$  en fonction de la température. Alors que les rapports Ni/Al et Mg/Al présentent des évolutions de relativement faible amplitude, il n'en est pas de même pour le rapport Cu/Al. Il apparaît que le taux apparent de cuivre de surface décroît fortement lors d'une calcination à haute température. La diminution du taux d'un élément mesuré par SPX peut s'expliquer :

- soit par une migration de l'élément de la surface vers le volume,
- soit par une diminution de sa dispersion, c'est à dire par un phénomène de frittage.

Ceci peut être relié à la formation à 800°C de particules d'oxyde cuivrique mis en évidence par diffraction des rayons X. Il semblerait donc que la diminution du taux de cuivre relevée dans les analyses SPX soit principalement due à la formation de particules de CuO de taille d'autant plus grande que la proportion de cuivre est importante. Cette hypothèse est confirmée par l'évolution du rapport Cu/Al en fonction du taux initial de cuivre puisqu'elle est d'autant plus nette que le taux de

cuivre est important (Tableau 3). Elle est également en parfait accord avec l'évolution de la surface spécifique de ces échantillons (Tableau 1) qui diminue nettement lorsque le taux de cuivre augmente.

Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> MgAl		Echantillons bruts	Produits de calcination à 450°C	Produits de calcination à 800°C
0/1/1/1	Mg/Al	0,72	0,96	1,13
	Ni/Al	/	/	/
	Cu/Al	0,52	0,60	0,08
0,2/0,8/1/1	Mg/Al	0,87	0,99	0,98
	Ni/Al	0,11	0,13	0,10
	Cu/Al	0,50	0,58	0,17
0,5/0,5/1/1	Mg/Al	1,01	1,13	1,02
	Ni/Al	0,27	0,21	0,21
	Cu/Al	0,23	0,28	0,03
0,8/0,2/1/1	Mg/Al	0,68	0,77	0,95
	Ni/Al	0,42	0,41	0,39
	Cu/Al	0,10	0,14	0,04
0,9/0,1/1/1	Mg/Al	0,97	1,01	0,97
	Ni/Al	0,42	0,41	0,41
	Cu/Al	0,04	0,06	0,02
0,95/0,05/1/1	Mg/Al	1,02	1,03	0,95
	Ni/Al	0,48	0,42	0,47
	Cu/Al	0,02	0,03	0,01

Tableau 3 : Evolution des rapports atomiques M<sup>II</sup>/Al en fonction de la température de calcination.

## 2.4 Réductibilité des catalyseurs

Les particules de catalyseurs actives lors de la synthèse de nanofilaments de carbone étant dans un état réduit, l'étude de la réductibilité des HDL calcinés à 800°C s'avère indispensable. Cette étude a été réalisée par le biais de la technique de Réduction à Température Programmée (RTP).

Les échantillons d'hydroxydes doubles lamellaires ont au préalable été calcinés à 800°C sous un courant d'argon avec le programme de température décrit précédemment, c'est-à-dire un gradient de température de 5°C/min avec trois paliers à 180°C (1 heure), 300°C (1 heure) et enfin 800°C (11 heures). Les oxydes obtenus sont ensuite réduits sous un courant gazeux Ar+H<sub>2</sub> (conditions identiques que celles du chapitre 2 de la première partie du mémoire).

Les courbes RTP obtenues sont présentées dans la figure 7. Elles présentent deux zones de réduction, la première située entre 170°C et 230°C et la seconde entre 700°C et 900°C.

La première région (zone A) correspond à la réduction du cuivre (Cu<sup>II</sup> en Cu<sup>0</sup>). La réduction de la malachite Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>).(OH)<sub>2</sub> se traduit par un pic unique et relativement fin dont le maximum se situe vers 230°C<sup>85</sup>. Cependant, de nombreuses études ont montré que la température de réduction et la largeur des pics associés diminuent parallèlement à la taille des particules. De plus dans le cas des catalyseurs supportés, les interactions entre le cuivre et le support ont tendance à modifier la température de réduction du cuivre<sup>37,86</sup>. Les courbes de consommation d'hydrogène obtenues dans la plage de température associée à la réduction du cuivre sont très semblables à celles obtenues pour des catalyseurs classiques supportés comme Cu-Zn. Pour les échantillons riches en cuivre (jusqu'à 0,5/0,5/1/1), une bande unique et large (largeur à mi-hauteur proche de 50°C) est observée, alors que pour les échantillons riches en nickel, un double pic apparaît avec des largeurs à mi-hauteur beaucoup moins importantes (20°C). Cette évolution des largeurs de bande est en accord avec la conclusion avancée dans le paragraphe précédent, à savoir que la taille des particules augmente avec le taux de cuivre. La composante située aux plus hautes températures de réduction (225°C) est caractéristique de la réduction de l'oxyde cuivrique pur, alors que la composante aux faibles températures (185°C), correspond à la réduction du cuivre II en interaction avec les autres métaux et donc à la formation possible d'alliages Ni-Cu. Sous certaines conditions, le nickel et le cuivre peuvent facilement former un alliage et ce, sur une grande gamme de composition<sup>35,87</sup>. Dans ce type d'alliage, le cuivre cède un électron aux orbitales "d" du nickel<sup>88</sup>, ce qui expliquerait ensuite une réductibilité plus aisée.

L'absence de pic de réduction vers 500°C (température de réduction de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>89</sup>) confirme le résultat obtenu par DRX, à savoir l'absence d'aluminate de cuivre.

La deuxième région (zone B) située entre 700°C et 900°C correspond à la zone de réduction du nickel (Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>0</sup>), les oxydes de magnésium et d'aluminium n'étant pas réductibles en dessous

de 900°C. Les températures observées sont bien supérieures à celles de la réduction de NiO pur qui se produit entre 330°C et 420°C<sup>90</sup>. Ceci indique une très forte interaction entre le nickel et ses voisins métalliques<sup>91</sup>. Le massif large observé peut être décomposé en deux bandes centrées respectivement à 750°C et 850°C. La composante située aux températures de réduction élevées (850°C) correspond à la réduction du nickel présent dans les aluminates de nickel<sup>92</sup> observés en DRX et SPX. La composante située aux basses températures de réduction (750°C) peut être associée à la réduction des particules de NiO en assez forte interaction avec le support. A la vue de l'intensité relative des deux composantes, il apparaît que la proportion relative d'aluminate de nickel augmente avec la teneur en nickel.

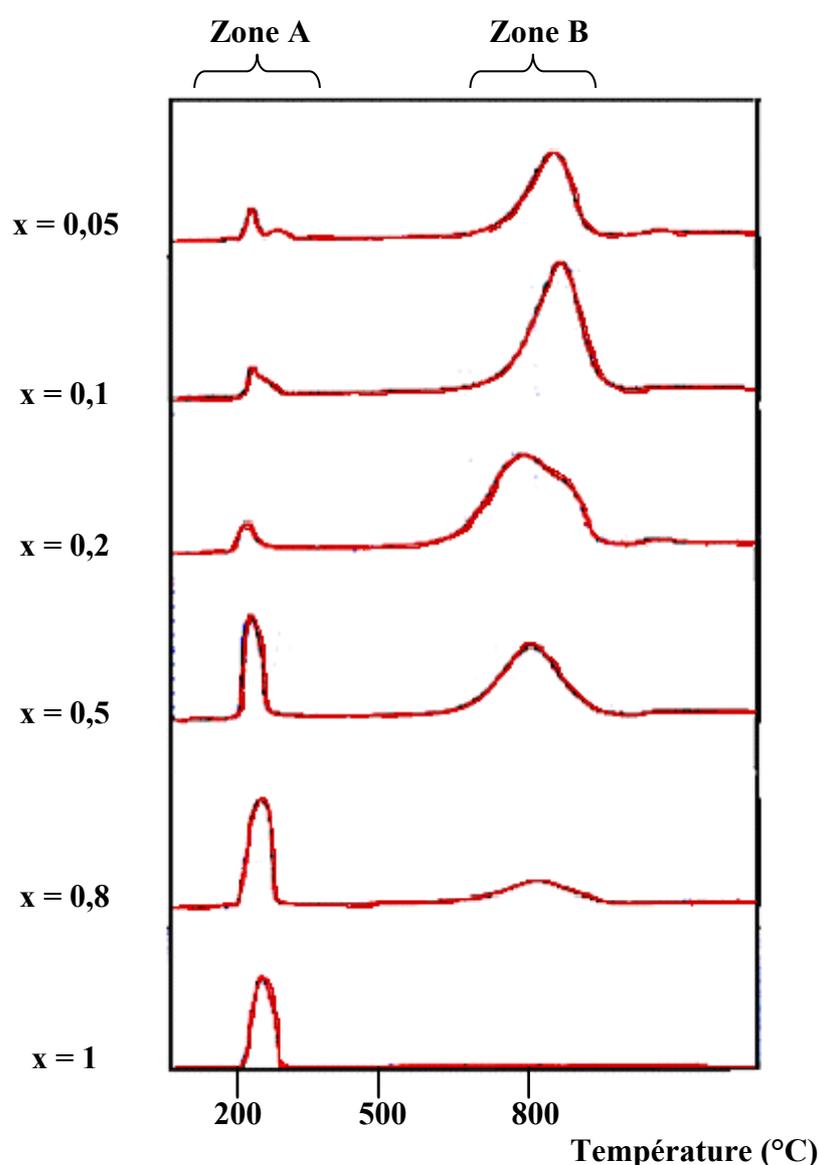


Figure 7: Courbes de réduction (consommation d'hydrogène) de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ .

### 3. Conclusion

L'étude physico-chimique réalisée à l'aide d'une approche multi-technique (SPX, DRX et RTP) nous permet de mieux appréhender la composition et la morphologie des catalyseurs après leur calcination à 800°C. Ces techniques ont permis de constater qu'ils sont constitués de différents oxydes (CuO, NiO et MgO) et de différents aluminates métalliques (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les conditions de réduction choisie (température de réduction de 750°C) nous permettent donc de supposer que le catalyseur calciné et préréduit devrait être composé de deux types de phases :

- ❖ Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> et un possible alliage Ni-Cu qui vont être les phases actives lors de la synthèse des nanofilaments de carbone.
- ❖ NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgO qui sont des composés non réductibles dans nos conditions de travail (moins de 800°C) et qui vont donc servir de support aux particules actives.

Afin de confirmer cette hypothèse, une étude un plus détaillée a été menée dans le chapitre suivant sur les quatre catalyseurs utilisés par la suite pour la production de nanofilaments de carbone.

## Chapitre 3

### Synthèse et caractérisation des nanofilaments de carbone

#### 1. Mode et conditions de synthèse des nanofilaments de carbone

La synthèse des nanofilaments de carbone réalisée par décomposition catalytique du méthane et l'étude cinétique succincte associée ont été effectuées au sein du laboratoire du Professeur Antonio Monzon de l'Université de Saragosse (une étude cinétique beaucoup plus complète a été en fait réalisée dans ce laboratoire dans le cadre d'autres travaux de thèse). 100 mg du catalyseur préalablement calciné à 800°C sont introduits dans le creuset en quartz d'une thermobalance (C.I. Electronics, UK) et subissent une pré-réduction à 750°C selon les conditions décrites précédemment. Après un palier de deux heures à la température de réduction (750°C), un flux d'azote parcourt l'échantillon jusqu'à l'obtention de la température de réaction désirée. Le méthane est alors introduit sous la forme d'un mélange  $N_2/CH_4/H_2$  ( $N_2$ : gaz vecteur,  $CH_4$ : source de carbone,  $H_2$ : permet de maintenir le catalyseur dans un milieu réducteur) pendant deux heures. Au terme de ces deux heures, le méthane et l'hydrogène sont remplacés par de l'azote pur, l'échantillon refroidissant jusqu'à la température ambiante.

Le dispositif expérimental est schématisé dans les figures 1 et 2 ci-dessous.

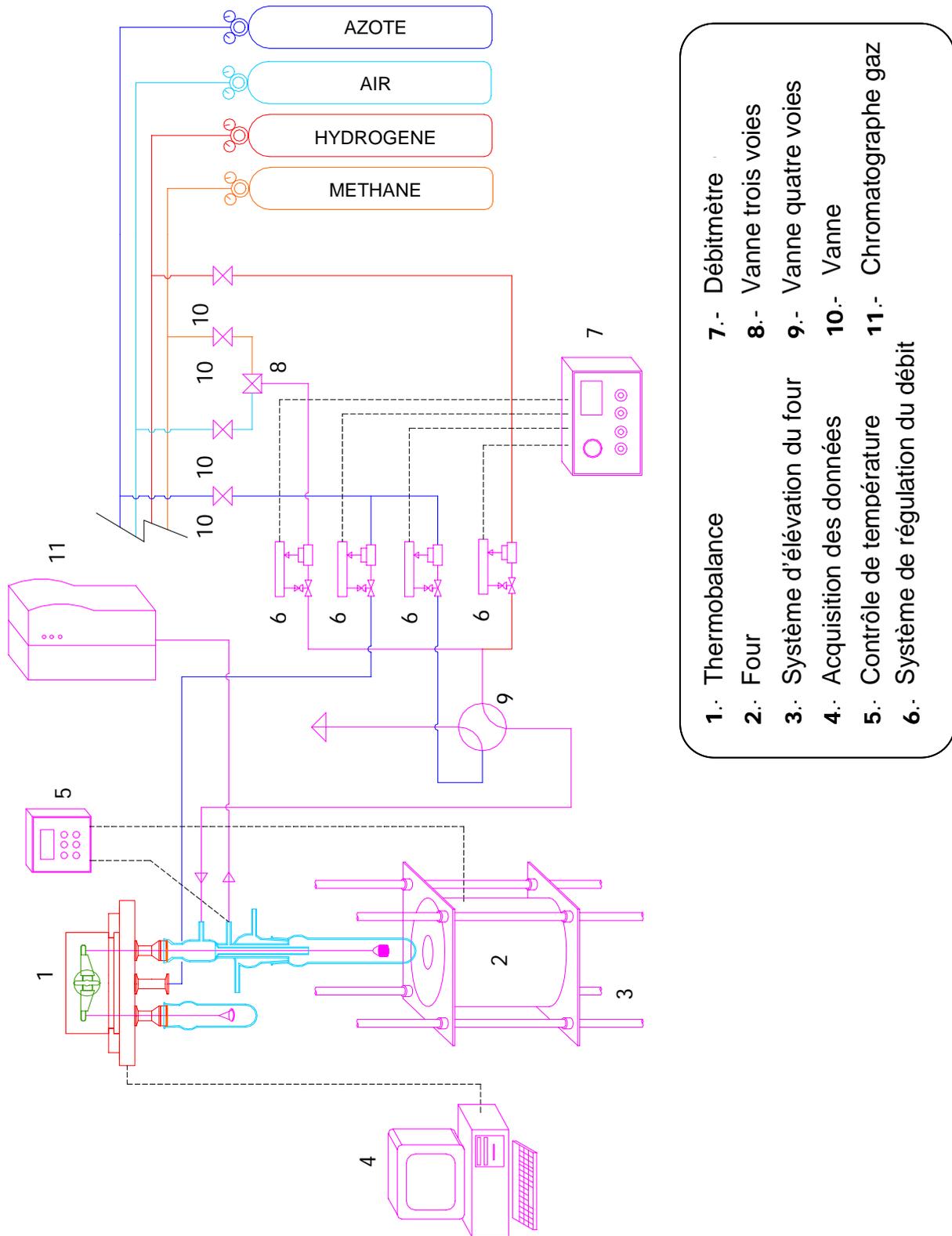


Figure 1 : Schéma général du dispositif pour la synthèse de nanofilaments de carbone et d'hydrogène à partir de la décomposition catalytique du méthane

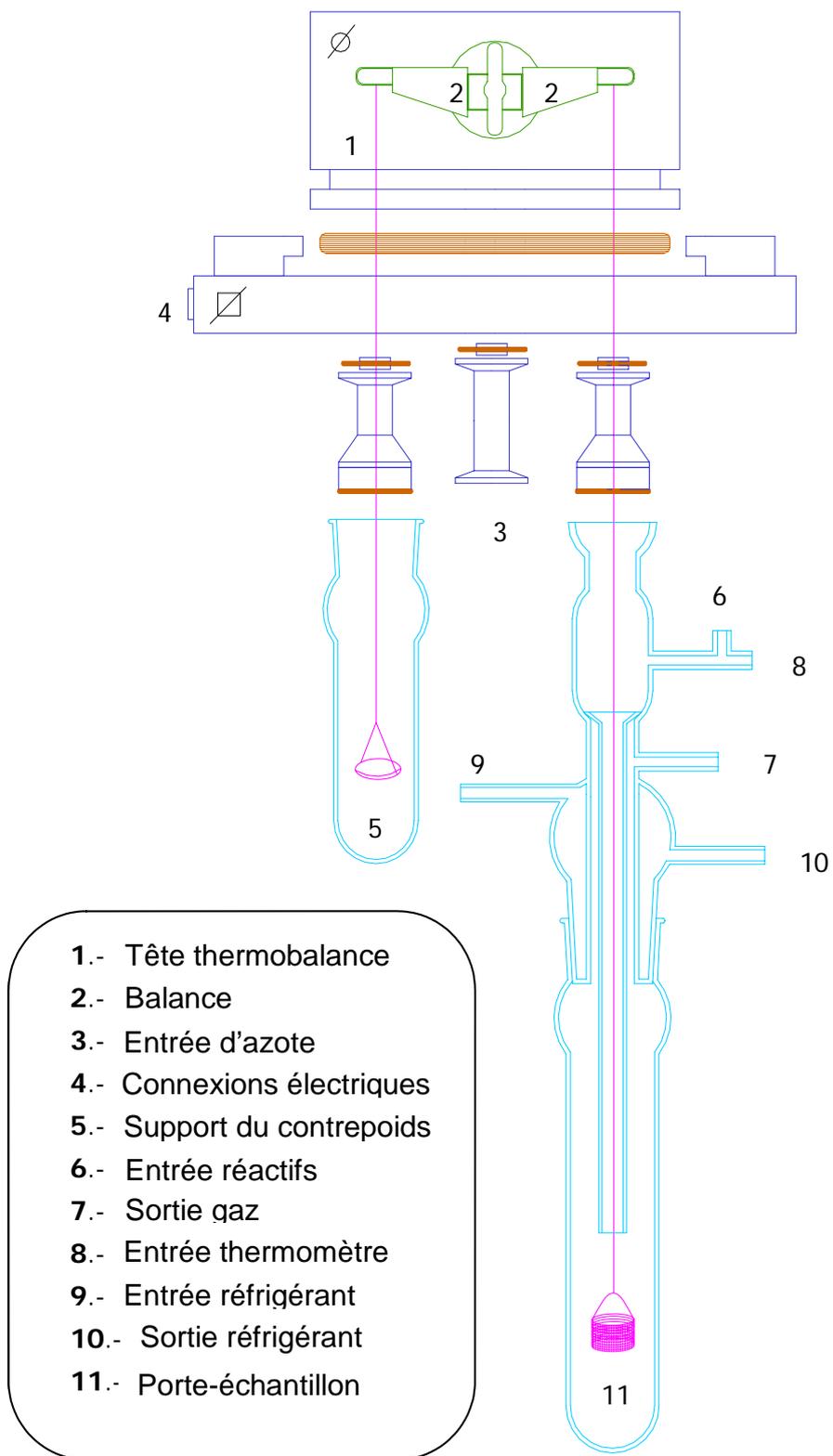


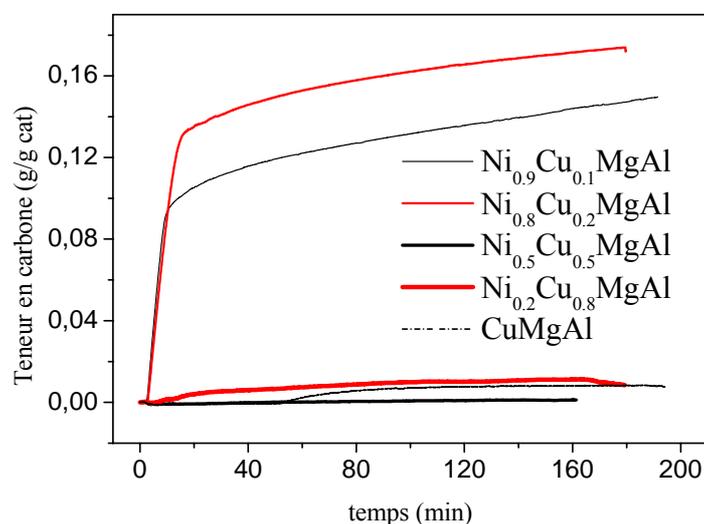
Figure 2 : Schéma de la thermobalance.

## 2. Etude cinétique comparative de l'activité des catalyseurs

L'étude physico-chimique des catalyseurs qui vient d'être présentée nous a permis d'obtenir des renseignements sur leur composition et leur réductibilité. Nous nous sommes ensuite attachés à déterminer les meilleures conditions expérimentales pour la synthèse des nanofilaments de carbone.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude comparative de l'ensemble des catalyseurs afin de déterminer les compositions donnant les meilleurs rendements en production d'espèces carbonées.

La figure 3 reporte la quantité de carbone formée en fonction du temps de réaction, ceci pour les différentes compositions envisagées. Ces premiers tests ont été réalisés à une température de réaction de 700°C (qui n'est d'ailleurs pas la température optimale, comme nous le verrons plus bas). Cette étude préliminaire montre clairement que la composition du catalyseur et en particulier les proportions de nickel et de cuivre ont une importance considérable sur son activité. Comme déjà souligné dans la littérature <sup>52,93</sup>, une proportion trop importante de cuivre provoque une chute conséquente du rendement en carbone.



**Figure 3** : Etude comparative du rendement en carbone produit en fonction de la composition du catalyseur et du temps de réaction (température de réaction: 700°C).

Comme l'aluminium et le magnésium, le cuivre est relativement peu actif catalytiquement et entraîne un effet de dilution des sites actifs. Il joue cependant un rôle essentiel dans la diffusion du carbone au sein du catalyseur et, de ce fait, sur le rendement obtenu<sup>36,94</sup>. Il peut donc augmenter finalement l'activité catalytique à condition d'être incorporé en faible quantité au sein du catalyseur. Selon les conditions expérimentales, en particulier la température de réaction, le rendement maximum en carbone obtenu par différents auteurs correspond à des teneurs en cuivre comprises entre 3 % et 15 % massiques. Dans notre cas, le rendement maximum est atteint avec les catalyseurs Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1 (correspondant à un pourcentage massique de cuivre égal à 7,6 %) et Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1 (pourcentage massique de cuivre égal à 3,8 %), ce qui est en accord avec la gamme des concentrations citée dans la littérature. Cependant, il est à remarquer qu'à la température de réaction de 700°C, les catalyseurs les plus actifs se désactivent assez rapidement, la vitesse de formation de carbone chutant brusquement après seulement 20 minutes de réaction.

Dans un second temps, nous avons recherché les conditions expérimentales optimales en termes de température de réaction et de composition du gaz réactif. Nous ne présentons pas ici tous les tests effectués, mais seulement ceux réalisés avec l'oxyde mixte  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (0,8/0,2/1/1) qui s'avère être l'un des plus actifs de la série en ce qui concerne le rendement (Figure 3). De plus, nous ne reportons dans la figure 4 que les résultats obtenus avec les mélanges réactifs  $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$  95/5/0 et 93/5/2. Les tests réalisés par l'équipe du Prof. A. Monzon en augmentant la proportion d'hydrogène ont donné des résultats moins probants.

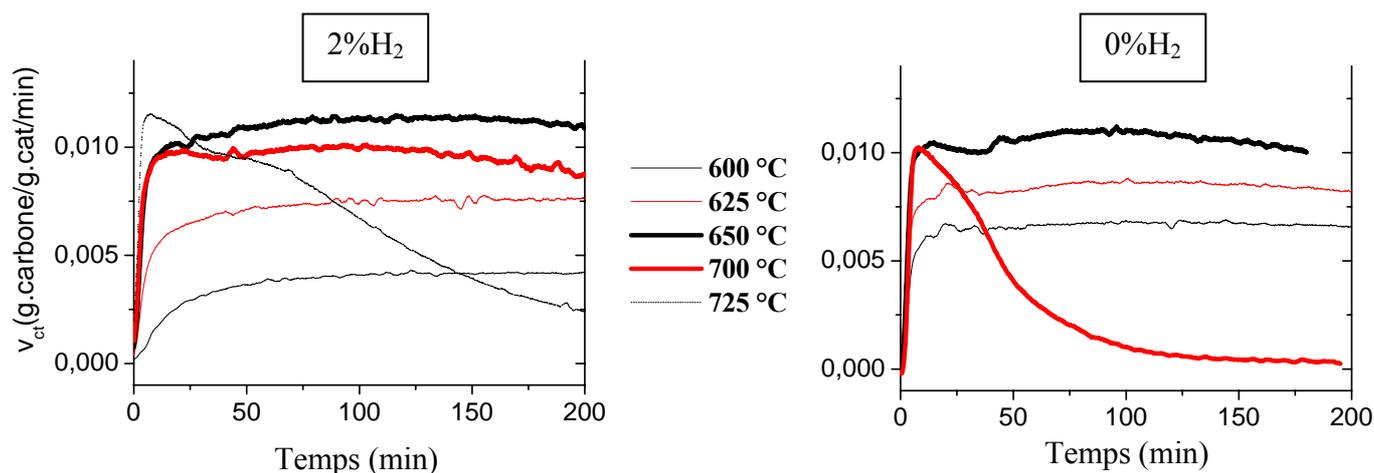


Figure 4 : Vitesse de formation de carbone en fonction de la température de réaction et du taux d'hydrogène dans le gaz réactif avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ .

Ces résultats mettent en lumière la faible influence de la présence d'hydrogène dans le flux gazeux pour des températures inférieures ou égales à 650°C. Ceci peut être expliqué par la pré-réduction des catalyseurs qui sont actifs dès le début de la réaction, puis par la production continue d'hydrogène qui garde le catalyseur sous sa forme réduite, donc active. Par contre, une trop haute température de réaction entraîne une désactivation rapide du catalyseur, certainement par génération de carbone amorphe ou graphitique recouvrant les sites actifs et peut-être également par phénomène de frittage. Cette désactivation est retardée par l'ajout d'hydrogène dans le flux réactif, comme nous le montrent les courbes de la figure 4 pour les températures de 700°C et 725°C. Dans la suite de ce travail, nous travaillerons dans les conditions expérimentales optimales ainsi déterminées, c'est-à-dire avec un mélange réactionnel sans apport d'hydrogène ( $N_2 - H_2 : 95\% - 5\%$ ) et à une température de réaction de 650°C.

Ainsi que nous l'avons montré, les compositions les plus riches en nickel sont les plus actives. De ce fait, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement les deux catalyseurs  $(NiO)_{0,8}(CuO)_{0,2}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$  et  $(NiO)_{0,9}(CuO)_{0,1}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$ . Ces catalyseurs ont de très bons rendements et ne subissent aucune désactivation durant le temps de réaction choisi (Figure 5). Il apparaît que le rendement a tendance à augmenter avec la teneur en nickel (Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1 étant légèrement plus actif que Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1). Les quelques tests complémentaires réalisés avec le catalyseur  $(NiO)_{0,95}(CuO)_{0,05}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$  montrent une légère diminution du rendement qui semble donc maximum avec l'oxyde mixte intermédiaire ( $x = 0,1$ ). Ces résultats confirment ceux parus dans la littérature<sup>53,95,96</sup> qui annoncent de meilleurs rendements lors de décomposition du méthane avec des catalyseurs faiblement enrichis en cuivre.

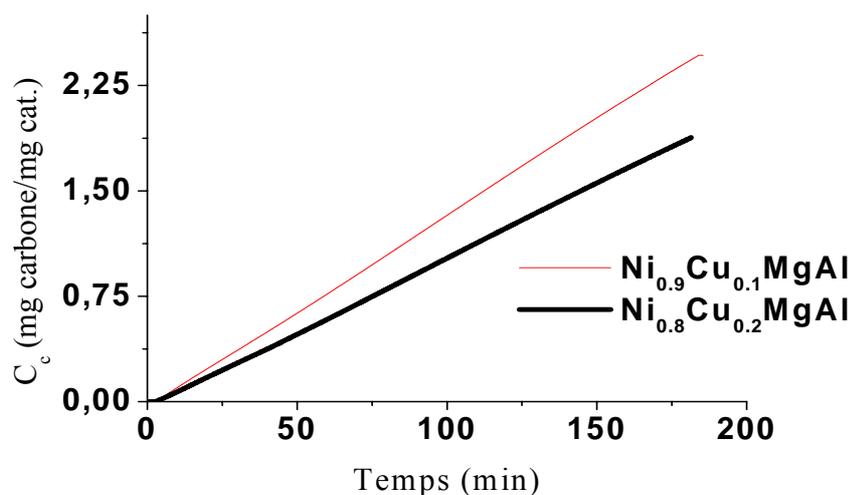
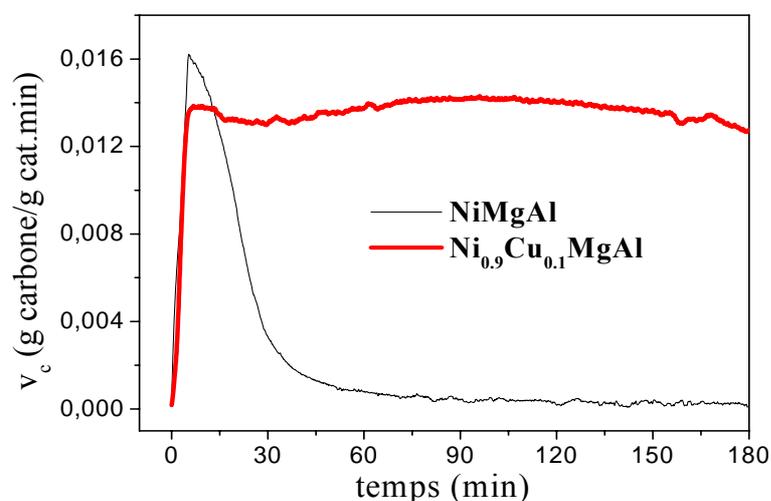


Figure 5 : Rendement en carbone à 650°C de la réaction de décomposition du méthane avec les catalyseurs  $(NiO)_{0,8}(CuO)_{0,2}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$  et  $(NiO)_{0,9}(CuO)_{0,1}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$ .

L'effet bénéfique du cuivre ne se situe pas seulement au niveau de l'activité du catalyseur. En fait sa principale qualité est de stabiliser le catalyseur dans le temps en empêchant sa désactivation. Ceci peut être visualisé de façon claire par la figure 6 qui reporte le rendement en carbone en fonction du temps de réaction pour un oxyde possédant du cuivre  $((\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5})$  ( $x = 0,1$ ) comparativement au rendement obtenu avec le catalyseur correspondant sans cuivre  $(\text{NiO}.\text{MgO}.\text{(Al}_2\text{O}_3)_{0,5})$  ( $x = 0$ ). Si l'activité initiale de ce dernier s'avère légèrement supérieure (effet de dilution des sites actifs  $\text{Ni}^0$  déjà signalé), elle diminue très rapidement après une vingtaine de minutes, pour tomber pratiquement à zéro au bout d'une heure de réaction. Le catalyseur possédant du cuivre au contraire montre une activité à la fois maximale et constante pendant les trois heures de test.

Cet effet positif de l'ajout d'une faible quantité de cuivre peut être notamment expliqué par le fait que le cuivre favorise la mobilité de l'hydrogène et empêche ainsi la formation de carbone qui pourrait encapsuler les particules de catalyseur entraînant leur désactivation. Le cuivre présente une grande affinité avec les structures de type graphitique et a tendance à empêcher le recouvrement des sites actifs de nickel par du carbone de type coke<sup>97</sup>.



**Figure 6** : Influence du taux de cuivre sur la stabilité catalytique des oxydes mixtes : vitesse de formation de carbone avec les oxydes  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  et  $\text{NiO MgO (Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ .

Cet effet bénéfique du cuivre se retrouve également au niveau du magnésium. En effet J.I. Villacampa (équipe de A. Monzon) a montré que les oxydes Ni-Mg-Al ont une meilleure activité et une plus grande stabilité dans le temps que leurs homologues Ni-Al possédant le même taux de nickel (communication personnelle). Tous ces facteurs nous confortent dans notre choix des catalyseurs tétramétalliques Ni-Cu-Mg-Al pour ce type de réaction.

### 3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ et $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$

Ces deux compositions de catalyseurs donnant les meilleurs résultats d'un point de vue efficacité catalytique, nous avons focalisé notre travail sur leur caractérisation et utilisation. Dans un premier temps, nous présentons ici leur caractérisation physico-chimique avant d'examiner en détail les produits (filaments de carbone) de réaction obtenus.

La figure 7 présente les diffractogrammes de ces deux catalyseurs calcinés à 800°C. Comme nous l'avons déjà remarqué, ces deux catalyseurs sont constitués après calcination à 800°C d'un mélange d'oxydes métalliques (NiO, MgO et CuO) et d'aluminates ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

A coté de la variation d'intensité des pics de diffraction des oxydes de cuivre, la différence essentielle observée entre les deux diffractogrammes se situe au niveau de la largeur des pics de diffraction. Le diffractogramme du catalyseur a ( $x = 0,1$ ) présente en effet des pics beaucoup plus larges que celui du catalyseur b ( $x = 0,2$ ). Nous pouvons en conclure que soit les particules de  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  sont de moindre taille que celles de  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ , soit ce dernier possède une meilleure cristallinité.

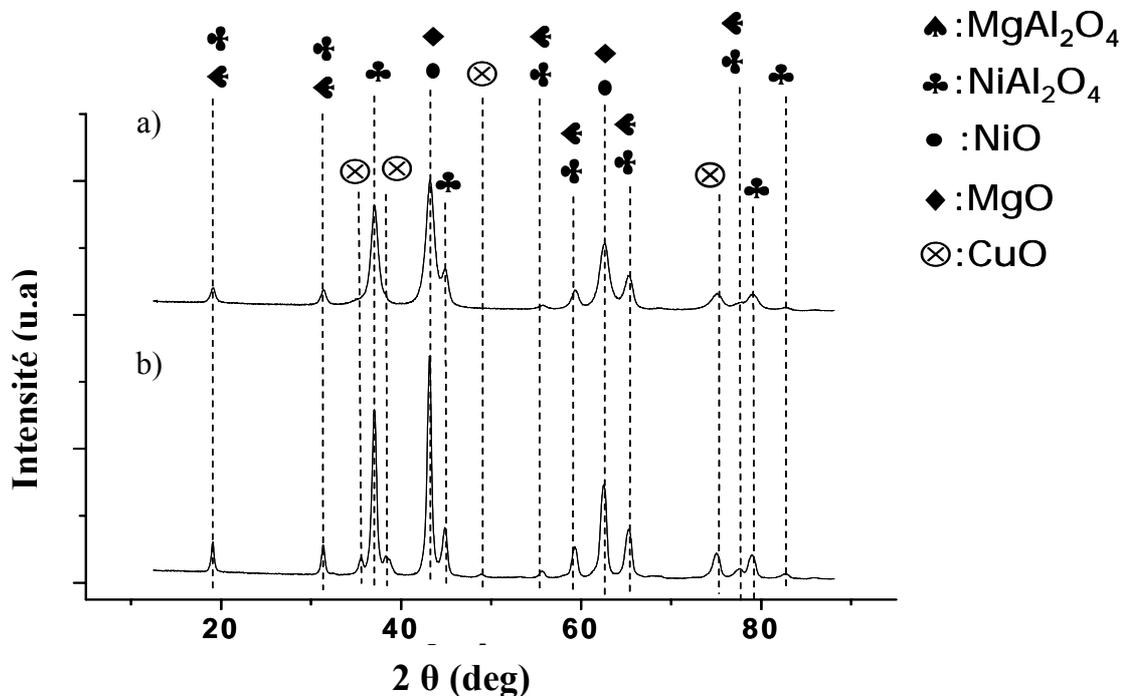


Figure 7 : Diffractogrammes de: a)  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,1$ ) et b)  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,2$ ), calcinés à 800°C.

Les oxydes mixtes sont actifs seulement sous leur forme réduite. Il est donc intéressant de déterminer leur composition au tout début de la réaction, c'est-à-dire immédiatement après leur pré-réduction. Aussi avons-nous analysé par SPX et par DRX les deux catalyseurs pré-réduits à 750°C.

Les spectres de photoélectrons  $Ni2p^{3/2}$  et  $Cu2p^{3/2}$  sont présentés dans la figure 8. Cette analyse confirme les résultats obtenus par la technique de réduction à température programmée (Figure 7 du précédent chapitre). En effet, la bande  $Ni2p^{3/2}$  peut être décomposée en deux pics caractéristiques de deux degrés d'oxydation du nickel : environ 30 % du nickel est à l'état d'oxydation 0 (énergie de liaison de 852,5 eV) et 70 % à l'état d'oxydation II (énergie de liaison de 855 eV). Ce dernier peut donc être associé à l'aluminate de nickel qui n'est réduit que vers 850°C alors que premier vient de l'oxyde de nickel qui est réduit vers 750°C selon la RTP. La bande  $Cu2p^{3/2}$  par contre est caractéristique du cuivre à l'état d'oxydation 0 (énergie de liaison de 932,5 eV). Rappelons que ce métal est réduit dès 200°C.

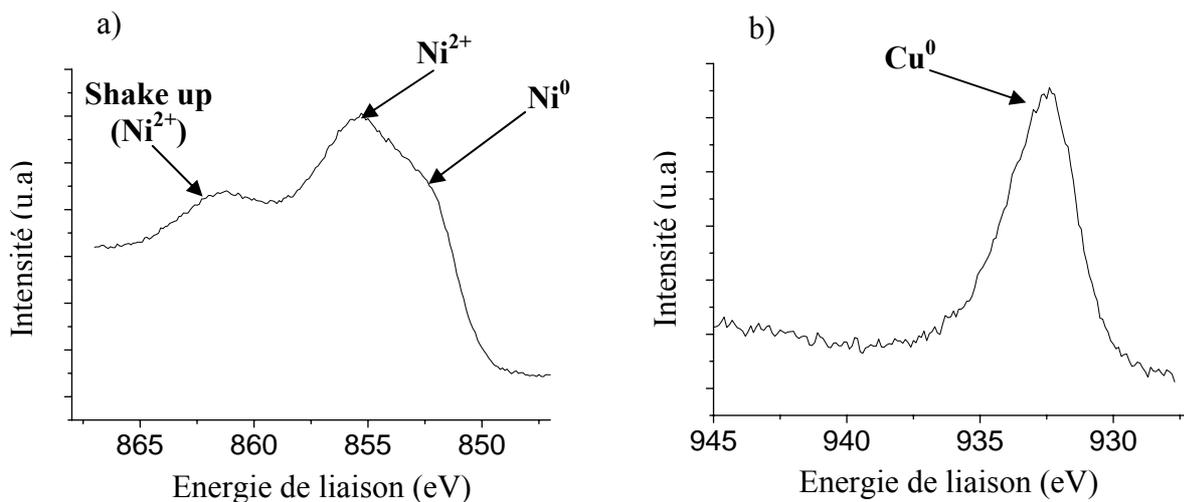


Figure 8 : Pics de cœur SPX: a)  $Ni2p^{3/2}$  et b)  $Cu2p^{3/2}$  après réduction à 750°C de  $(NiO)_{0,9}(CuO)_{0,1}MgO(Al_2O_3)_{0,5}$ .

L'analyse quantitative SPX (Tableau 1) montre la très faible influence de la réduction sur la concentration de surface de l'aluminium, du magnésium et du nickel. Par contre la réduction a un effet non négligeable sur la dispersion du cuivre puisque le rapport Cu/Al qui diminuait lors de la calcination à haute température (frittage des particules de CuO) a tendance à augmenter et à recouvrer des valeurs proches de celles des HDL précurseurs. La réduction semble donc soit favoriser une diminution de la taille des particules de cuivre, soit induire la formation d'un alliage cuivre-nickel, ces deux possibilités n'étant d'ailleurs pas incompatibles.

		HDL précurseur	Après calcination à 450°C	Après calcination à 800°C	Après réduction à 750°C
0,8/0,2/1/1	Mg/Al	0,68	0,77	0,95	1,00
	Ni/Al	0,42	0,41	0,39	0,38
	Cu/Al	0,10	0,14	0,04	0,08
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Al	0,36	0,04	0,04	0,00
0,9/0,1/1/1	Mg/Al	0,97	1,01	0,97	1,06
	Ni/Al	0,42	0,41	0,41	0,42
	Cu/Al	0,04	0,06	0,02	0,06
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Al	0,36	0,05	0,05	0,00

Tableau 1 : Analyse quantitative SPX des échantillons Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1 et 0,9/0,1/1/1.

Enfin, sous l'effet de la réduction, les quelques ions carbonates encore présents après l'étape de calcination disparaissent totalement.

Afin de compléter les résultats obtenus par SPX, nous avons également enregistré les diffractogrammes X des catalyseurs calcinés (800°C) et réduits (750°C). Les diffractogrammes des deux composés sont semblables (Figure 9). Ils montrent la présence d'espèces non réductibles dans nos conditions de travail (aluminates de nickel et de magnésium, oxydes de magnésium) déjà présentes après calcination à 800°C, ainsi que celle de cuivre et de nickel à l'état métallique (degré d'oxydation 0). Ces résultats confirment donc, dans leur ensemble, les données précédentes.

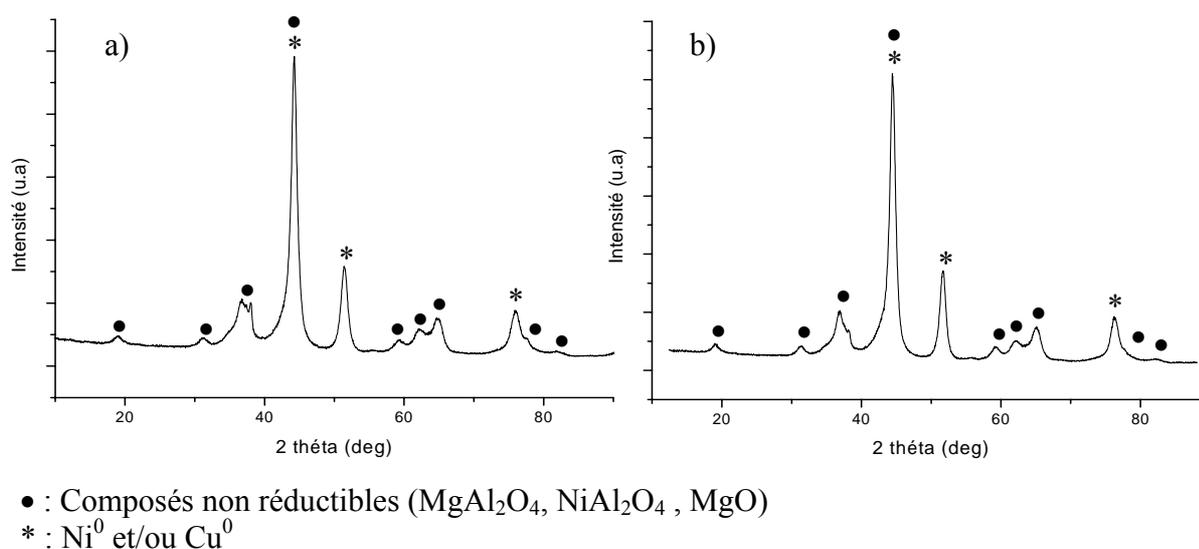


Figure 9: Diffraction patterns of (NiO)<sub>1-x</sub>(CuO)<sub>x</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> reduced at 750 °C: a) x = 0,2, b) x = 0,1

Comme nous l'avons déjà précisé, la taille des particules dépend non seulement de la composition, mais également du mode de préparation des hydroxydes précurseurs. Parallèlement à la méthode de synthèse (méthode A) classiquement utilisée pour les hydroxydes doubles lamellaires (coprécipitation à pH constant), il est également possible de réaliser, dans les mêmes conditions, cette synthèse à l'aide d'un moulin à colloïdes (méthode B), ce qui permet un mélange et une nucléation très rapide. Comme nous l'avons déjà précisé, cette méthode développée par Zhao et coll. devrait donner des cristallites d'HDL plus petits avec une distribution en taille plus étroite.

Afin de vérifier ce résultat, nous avons analysé par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) les deux oxydes ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ) issus des deux modes de synthèse des hydroxydes précurseurs. Globalement, le principe de cette méthode est le suivant<sup>98</sup>: Lorsqu'un photon entre en collision avec une particule, il est diffusé et sa longueur d'onde est modifiée par effet Doppler. Il s'ensuit ensuite des fluctuations très rapides de l'intensité diffusée au cours du temps. On compare les intensités diffusées à des temps très proches en mesurant la fonction d'autocorrélation. Cette dernière donne accès au coefficient de diffusion  $D$  des particules en suspension qui est directement relié au rayon des particules. L'appareil de diffusion de la lumière est constitué d'un laser de puissance Spectra-Physics Stabilite 2071 (longueur d'onde 514,5 nm) réglable en intensité entre 0,1 et 2 Watts et d'un goniomètre Sematech. Un photomultiplicateur associé à un ampli-discriminateur permet d'effectuer un comptage de photons (nombre de coups par seconde). Le solvant utilisé est de l'éthylène glycol (1 mol/L) et la concentration de l'échantillon est de 1mg/ml de solvant.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 2.

x	Méthode de synthèse	HDL précurseur Taille moyenne (nm)	Calciné à 800 °C Taille moyenne (nm)	Calciné (800 °C) Réduit (750 °C) Taille moyenne (nm)
0,2	Classique	155	215	175
0,2	Moulin	95	160	150
0,1	Classique	100	140	130
0,1	Moulin	100	135	140

**Tableau 2** : Taille moyenne déterminée par diffusion de la lumière (DDL) des particules d'oxydes  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issus de la calcination des HDL correspondants synthétisés par coprécipitation classique et à l'aide d'un moulin à colloïdes.

Les données de DDL indiquent que la taille des particules d'hydrotalcite synthétisées par la méthode classique a tendance à augmenter avec le taux de cuivre ( $x$ ). Cette tendance est conservée lors de la calcination, puis lors de la réduction. L'évolution de la taille de particules confirme bien les résultats précédents de SPX : la calcination à haute température induit un grossissement des particules (frittage) alors que la réduction a plutôt tendance à réduire leur taille.

Dans le cas de  $x = 0,2$ , l'utilisation du moulin à colloïdes implique, comme attendu, une réduction de la taille moyenne des particules. Par contre, cette diminution n'est pratiquement pas observée pour la composition  $x = 0,1$ . Il semblerait donc qu'il y ait une limite de taille (environ 100 nm) pour ce type de composition et de préparation (coprécipitation).

La distribution en taille des particules apparaît davantage dépendante de la composition et du type de synthèse utilisée que la taille moyenne elle-même. En effet, pour  $x = 0,2$ , la gamme de taille mesurée varie de 20 à 1000 nm pour une synthèse par coprécipitation classique (Figure 10A) et entre 25 et 400 nm par coprécipitation dans un moulin à colloïdes (Figure 10B). Ainsi l'utilisation du moulin à colloïdes pour cette composition permet l'élaboration de particules de taille réduite mais surtout plus homogènes au niveau de leurs dimensions. Dans le cas de  $x = 0,1$  la gamme de taille varie entre 25 et 350 nm pour la première méthode (Figure 11A) et entre 25 et 300 nm pour la seconde (Figure 11B). L'utilisation du moulin à colloïdes s'avère donc utile essentiellement pour l'élaboration d'oxydes avec une certaine teneur de cuivre ( $x = 0,2$ ). Ceci a été vérifié pour les autres catalyseurs caractérisés précédemment.

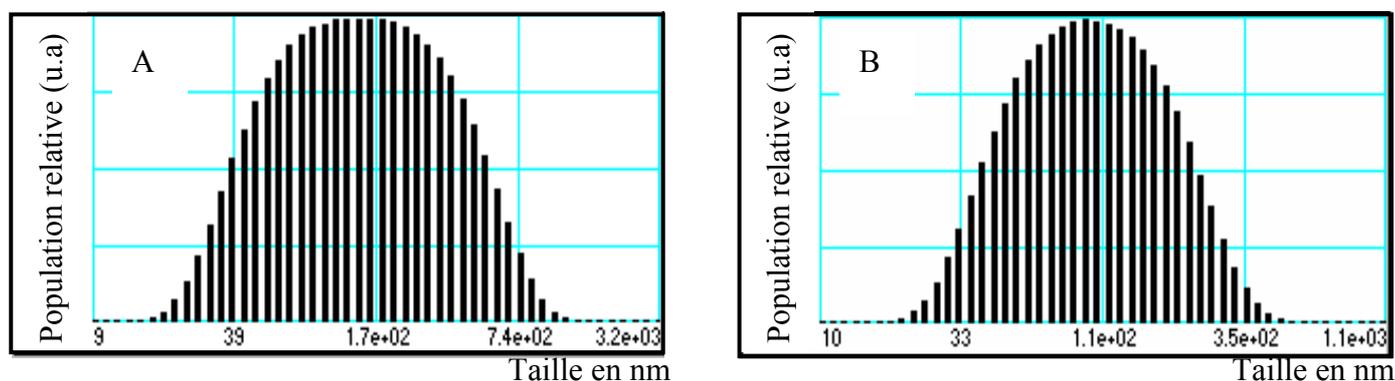


Figure 10 : Répartition en taille des HDL Ni-Cu-Mg-Al 0,8/0,2/1/1 synthétisés par coprécipitation classique (A) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (B).

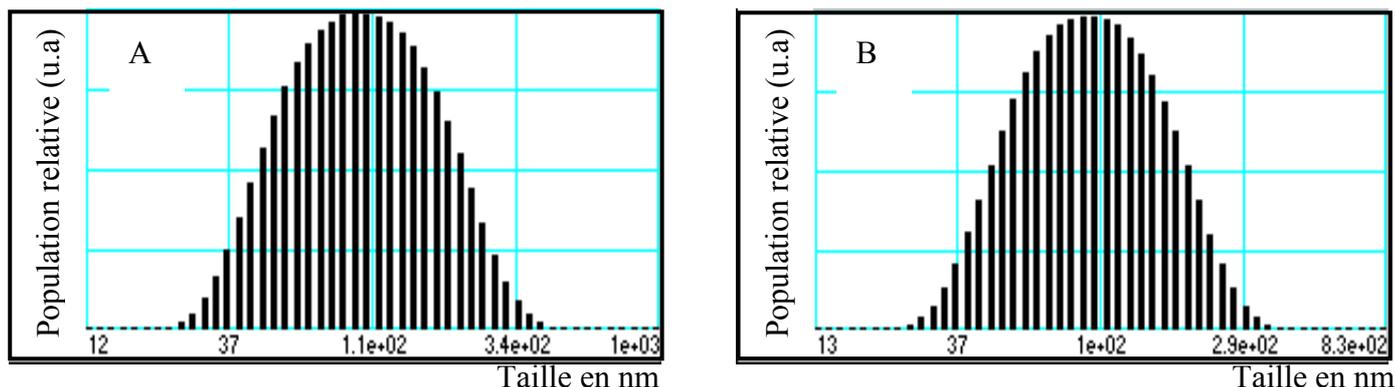


Figure 11 : Répartition en taille des HDL Ni-Cu-Mg-Al 0,9/0,1/1/1 synthétisés par coprécipitation classique (A) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (B).

#### 4. Caractérisation des nanofilaments de carbone

Du fait de la faible activité catalytique des oxydes riches en cuivre, nous avons focalisé nos travaux sur la production et la caractérisation des filaments de carbone élaborés avec les deux types de catalyseurs ( $x = 0,1$  et  $x = 0,2$ ) synthétisés par les deux différentes voies présentées.

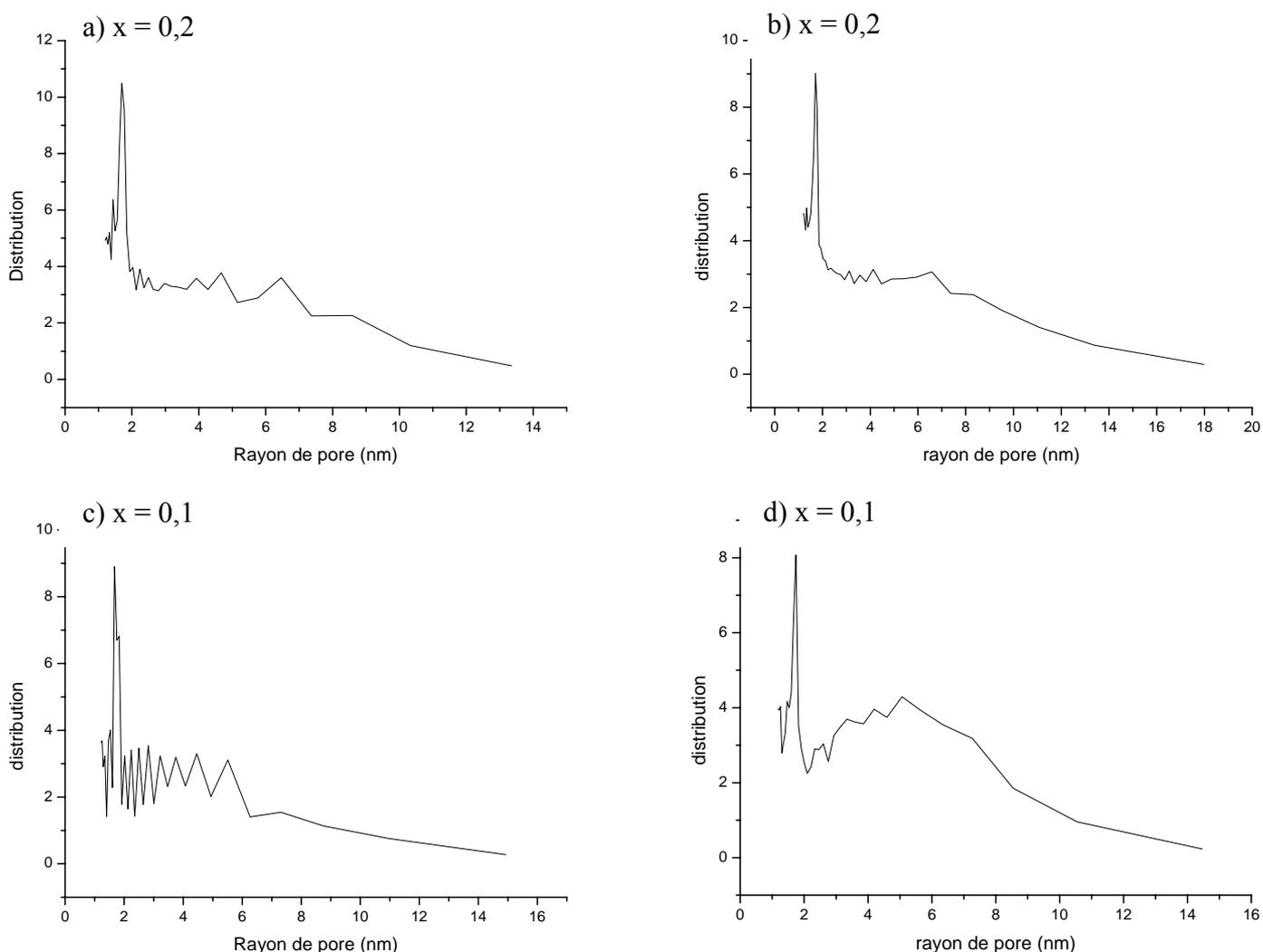
Les valeurs de la surface spécifique des produits carbonés obtenus sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous; elles indiquent clairement que, contrairement à la composition du catalyseur, le mode de synthèse n'influe que faiblement sur la surface spécifique des matériaux carbonés. Les nanofilaments obtenus avec  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ont des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ . Une plus grande densité de défauts surfaciques ainsi que des tailles de filaments différentes pourraient être à l'origine de ces variations.

	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Précurseur HDL 0,8/0,2/1/1 synthèse classique	167
Précurseur HDL 0,8/0,2/1/1 moulin à colloïdes	161
Précurseur HDL 0,9/0,1/1/1 synthèse classique	128
Précurseur HDL 0,9/0,1/1/1 moulin à colloïdes	138

Tableau 3 : Surfaces spécifiques des nanofibres produites à l'aide des catalyseurs  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ) préparées par les deux voies de synthèse.

En complément de l'analyse des surfaces spécifiques, une étude sur la répartition en taille des pores a également été réalisée par la méthode de Roberts avec un modèle de pores cylindriques (Figure 12).

Les diagrammes de la figure 12 montrent tout d'abord un pic de population très étroit vers 2 nm environ. Les pores plus volumineux, globalement en plus grand nombre, présentent des tailles hétérogènes allant jusqu'à 15 à 20 nm. Toutefois il apparaît que ces mésopores sont plus homogènes dans le cas des filaments obtenus avec les oxydes issus d'HDL préparés avec le moulin à colloïdes (en particulier pour  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ ). En effet le diagramme de répartition correspondant (Figure 12d) présente dans ce cas un massif net centré vers 6 nm.



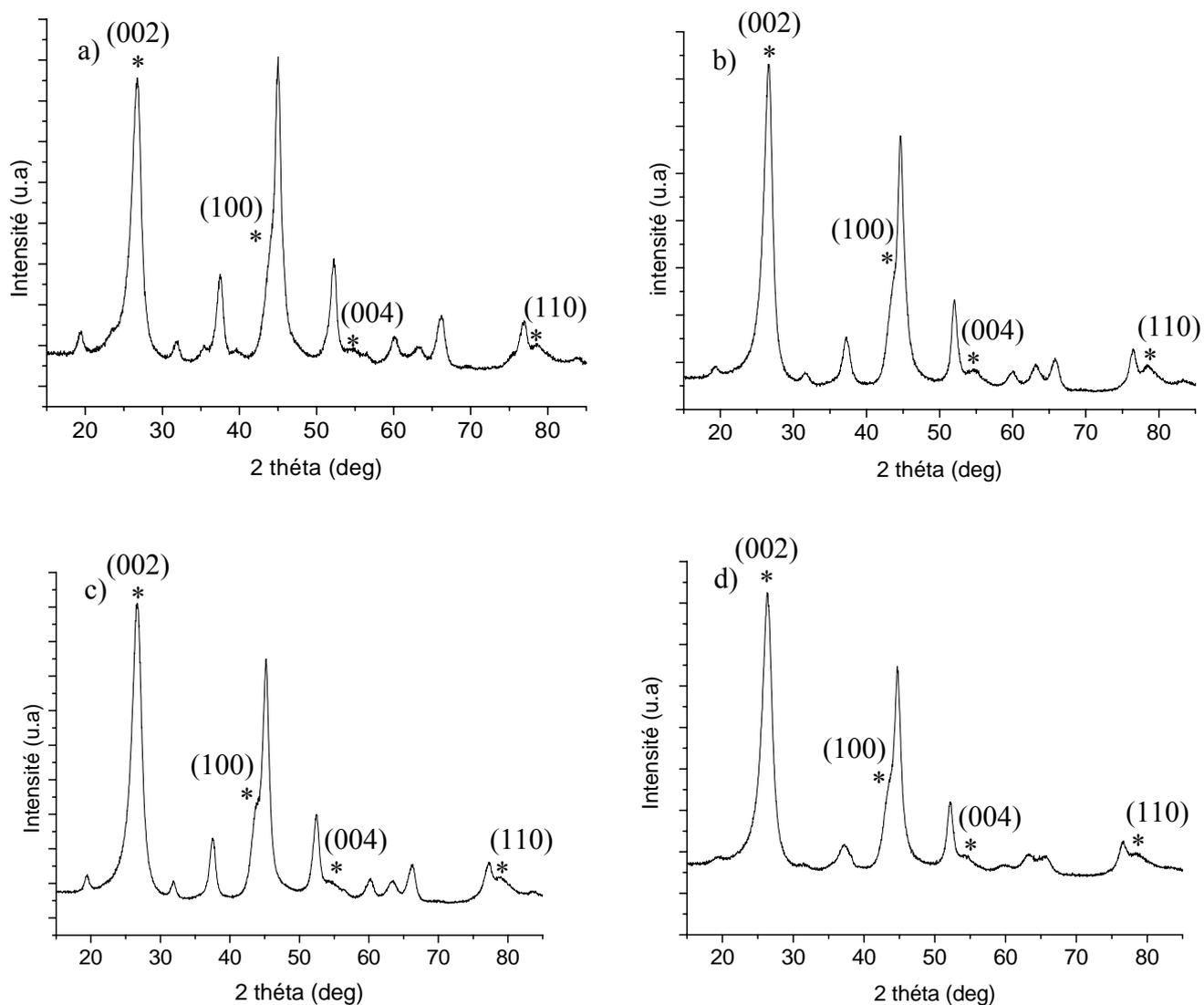
**Figure 12** : Répartition de la taille des pores des nanofilaments produits avec les catalyseurs  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ) issus des HDL préparés par coprécipitation classique (a et c) et par coprécipitation dans un moulin à colloïdes (b et d).

En résumé les produits carbonés obtenus ont à la fois un caractère microporeux (taille  $\leq 2$ nm) et mésoporeux ( $2 \text{ nm} \leq \text{taille} \leq 20 \text{ nm}$ ). Le caractère mésoporeux résulte selon toute vraisemblance des petits volumes libres créés par l'enchevêtrement des fibres que nous mettrons en évidence par microscopie électronique (§ 4.5 ; figures 21 et 22). Cette double spécificité peut s'avérer extrêmement utile dans l'optique d'une utilisation des fibres comme support catalytique (les réactifs de taille importante qui ne pourraient entrer dans des micropores accèderaient alors sans difficulté aux mésopores).

#### 4.1 Analyse cristallographique

Une étude par diffraction des rayons X a été menée sur les nanofilaments de carbone élaborés. Afin de ne pas détériorer la structure carbonée, le broyage des fibres n'a pas été envisagé lors de la préparation. Techniquement, le remplissage et par la suite l'utilisation d'un capillaire étaient contraignants du fait du diamètre trop important des agglomérats de nanofilaments. Afin de s'affranchir de ce problème, nous avons utilisé un porte échantillon graissé sur lequel nous avons réparti aléatoirement la poudre carbonée. L'utilisation de graisse permet de figer, de façon plus ou moins efficace, les nanofilaments dans des positions aléatoires et limite de ce fait toute orientation préférentielle.

Les diffractogrammes obtenus pour les quatre nanofilaments étudiés présentent de fortes similitudes (Figure 13). Leur indexation est aisée puisque les raies fines observées sont associées aux plans (002), (100), (004) et (110) recensées dans les matériaux graphitiques. En examinant la figure 14 relative au composé  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  après les étapes de calcination, de réduction et de fin de réaction de décomposition du méthane, on peut remarquer que le diffractogramme (c) correspond exactement à la superposition du diffractogramme du catalyseur préréduit (b) et de celui de carbones polyaromatiques de matériaux à base de graphènes comme les nanofibres ou les nanotubes de carbone. Il semblerait donc que le catalyseur ne subisse aucune dégradation durant les premières heures de la réaction puisque l'on retrouve son empreinte dans le diffractogramme du produit carboné. De plus, la faible largeur des pics relatifs au carbone indique que les nanofilaments présentent une nanotexture caractéristique de graphènes relativement larges et bien structurés (peu de défauts).



\*: indexation des raies caractéristiques du carbone graphitique ou turbostratique

**Figure 13** : Diffractogrammes des nanofilaments obtenus avec les catalyseurs  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ) issus des HDL préparés par la voie classique (a et c) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (b et d).

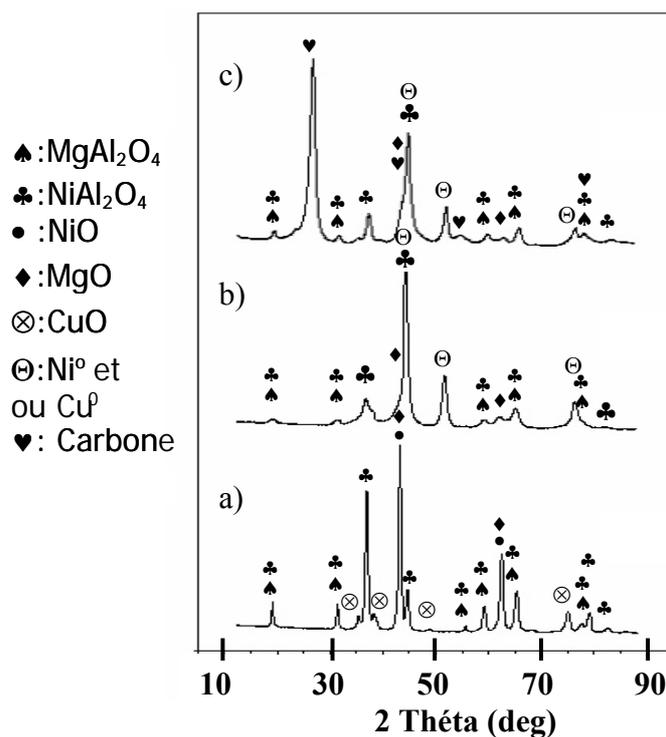


Figure 14 : Diffractogrammes de  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  après calcination à  $800^\circ\text{C}$  (a), puis réduction à  $750^\circ\text{C}$  (b) et du produit obtenu en fin de réaction à  $650^\circ\text{C}$  (c).

Afin de corroborer l'hypothèse d'une structure à base de graphènes observée par DRX pour les nanofilaments, nous avons mené une étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X et par spectroscopie Raman.

#### 4.2 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

L'analyse SPX réalisée sur les quatre nanofilaments obtenus est en accord avec les résultats de la DRX. Le pic 1s du carbone peut être décomposé en quatre composantes distinctes (Figure 15). Le pic situé aux plus petites énergies de liaison est caractéristique d'un carbone de type "graphitique". Les deux composantes situées entre 284 et 288 eV traduisant un élargissement du pic principal vers les hautes énergies de liaison sont essentiellement associées au caractère conducteur des fibres, mais éventuellement aussi à des défauts dans la structure graphitique (défauts physiques au sein même de la structure ou chimiques associés à une oxydation de surface). La dernière composante de très faible intensité vers 290 eV est un shake up correspondant à la délocalisation électronique des cycles aromatiques ( $\Pi \rightarrow \Pi^*$  : bande satellite caractéristique des composés conjugués). La composante associée au carbone graphitique est particulièrement étroite (largeur à

de hauteur de 0,8 eV), ce qui traduit bien une structure bien cristallisée. En effet, cette largeur est à peine plus importante que celle enregistrée pour du graphite HOPG pur et comparable, si ce n'est inférieure, à celle obtenue dans le cas de nanotubes de carbone de référence (Figure 16).

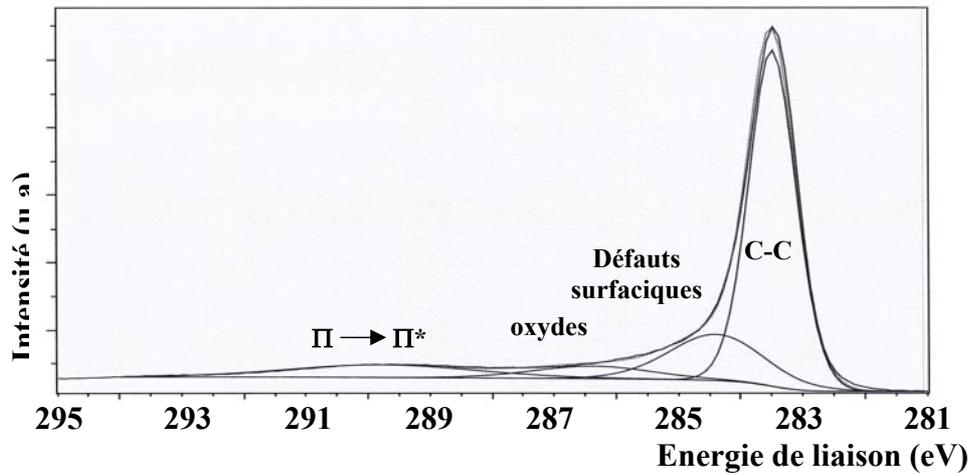


Figure 15 : Pic C 1s des nanofilaments obtenus avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL préparé par la voie classique

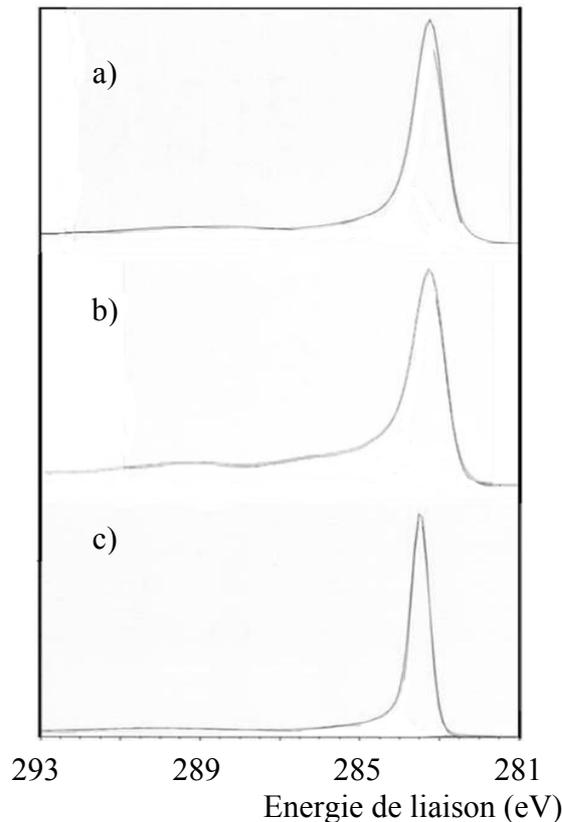


Figure 16 : Spectres SPX du pic 1s du carbone: a) de nanofilaments de carbone élaborés dans ce travail, b) de nanotubes purs et c) du graphite HOPG.

D'après le tableau 4, il apparaît une légère évolution du taux d'oxygène en fonction de la composition et du mode de préparation du catalyseur. Cet oxygène devrait traduire, du moins en partie, une certaine oxydation de surface des fibres (chimisorption d'eau). Son taux devrait donc être fonction de la réactivité de surface des nanofilaments qui, elle-même, est liée à la densité de défauts de surface et à la texture des fibres. Il semble donc que la réactivité de surface des nanofilaments augmente avec le taux de nickel du catalyseur et selon la préparation à l'aide du moulin à colloïde, c'est-à-dire parallèlement à la diminution de la taille des particules catalytiques.

	% Ni	% Cu	% O	% C	% Al	% Mg
0,8/0,2/1/1 classique	0,2	0,2	3,6	93,9	0,9	1,2
0,8/0,2/1/1 moulin à colloïdes	0,3	0,3	5,0	91,4	1,2	1,8
0,9/0,1/1/1 classique	0,3	0,2	5,3	90,4	1,6	2,2
0,9/0,1/1/1 moulin à colloïdes	0,4	0,1	7,3	89,6	1,4	1,2

**Tableau 4** : Analyse quantitative par SPX des produits carbonés obtenus avec les catalyseurs issus des quatre HDL étudiés (% atomiques).

L'analyse quantitative (Tableau 4) indique en outre qu'il reste une faible quantité de catalyseur (les particules actives restent l'extrémité des filaments lors de la synthèse). Il est à remarquer la sous-stœchiométrie apparente des métaux réductibles (Ni, Cu) par rapport aux éléments du support (Mg, Al) qui traduit certainement l'état de dispersion et la taille des particules métalliques sur le support. Les résultats indiquent également un enrichissement très net en cuivre de la surface des particules à la suite de la réaction (Tableau 5). Cette ségrégation peut être associée à la très légère baisse d'activité des catalyseurs après les trois heures d'utilisation (Figures 4 et 6).

	Ni/Cu avant réaction	Ni/Cu après réaction
0,8/0,2/1/1 classique	4,7	1
0,9/0,1/1/1 classique	7	1,5

**Tableau 5** : Rapports atomiques Ni/Cu (SPX) de  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  et  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  avant et après la réaction de décomposition du méthane

Une purification peut être réalisée pour l'obtention de nanofilaments de carbone de meilleure qualité. Celle-ci est généralement réalisée en trois étapes:

- une oxydation sous air à une température comprise entre 300°C et 450°C afin d'éliminer le carbone non graphitique de l'échantillon,
- un lavage basique afin d'éliminer les composés à base d'aluminium,
- un lavage acide pour éliminer les métaux résiduels.

Nous avons effectué quelques essais partiels de lavage. Toutefois du fait de la très faible quantité de carbone amorphe et de particules métalliques dans les produits de réaction qui ne pouvait donc pas gêner nos analyses, nous présenterons seulement les résultats de caractérisation des nanofilaments bruts.

### 4.3 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est devenue ces dernières années une technique de caractérisation classique des nanomatériaux carbonés<sup>99,100</sup>, en particulier des nanotubes et des nanofibres. Les spectres présentés dans ce travail ont été en majorité enregistrés au sein de notre laboratoire par J.P. Grenet en collaboration avec E. Péré, à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon T 64000 avec un laser de longueur d'ondes de 514,5 nm. Du fait de certains problèmes techniques sur le spectromètre vers la fin de notre travail, une partie des spectres a également été enregistrée à l'IRC de Villeurbanne.

Un exemple de spectre Raman des filaments obtenus avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de la synthèse classique est présenté sur la figure 17. Ce spectre est semblable à ceux obtenus pour les produits associés aux trois autres catalyseurs. Tous présentent deux bandes intenses ; la première située vers  $1580\text{ cm}^{-1}$  (généralement appelée bande G) est due aux vibrations dans le plan des atomes de carbone des feuillets graphitiques ; la seconde située vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  (appelée bande D) est associée à un état de désordre (absence de symétrie translationnelle à longue distance)<sup>101</sup> ou à des défauts de structure. Les autres bandes, comme la bande située vers  $1610\text{ cm}^{-1}$  (mode D') qui devient un épaulement de la bande G et celle située vers  $2930\text{ cm}^{-1}$  (mode 2D), sont également dues à un désordre dans la structure, Enfin la bande présente vers  $2690\text{ cm}^{-1}$  est, comme la bande G, associée à une structure graphitique.

Il est à noter l'absence, entre  $1450$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ , de bande caractéristique du carbone type amorphe<sup>102,103</sup>, ce qui confirme la très faible teneur de celui-ci dans nos échantillons.

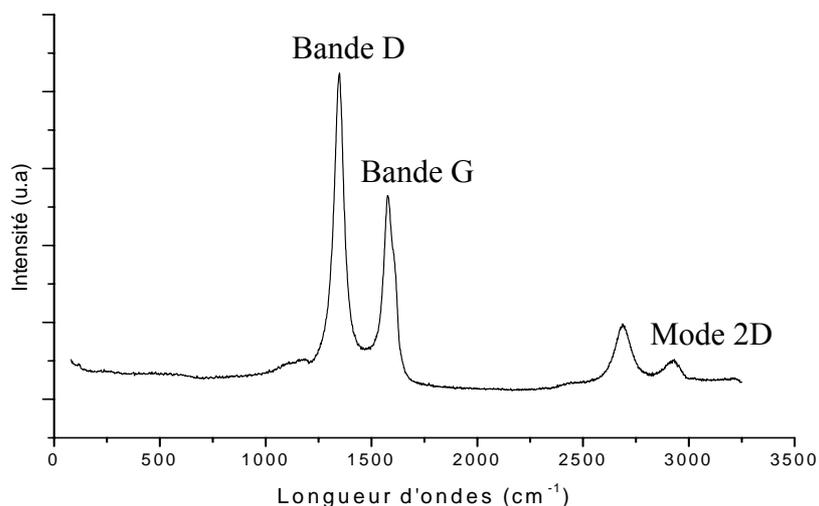


Figure 17 : Spectre Raman des fibres obtenues avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL synthétisé par coprécipitation classique.

La zone comprenant les bandes D et G a fait l'objet d'une étude un peu plus approfondie. Les spectres sont présentés sur les figures 18 et 19. Le tableau 6 ci-dessous qui regroupe les fréquences et les intensités des différentes bandes nous fournit de précieuses informations sur la cristallinité des nanofibres de carbone obtenues. En effet, le rapport  $I_D/I_G$  est inversement proportionnel à la taille moyenne ( $L_a$ ) du plan microcristallin (plan graphène)<sup>99,104</sup> :  $I_D/I_G = 4,4 / L_a$  (nm).

Les valeurs de  $L_a$  obtenues sont reportées dans le tableau 7. Elles montrent que les nanofilaments produits avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  présentent un plus grand désordre de structure ( $L_a$  plus petit) que ceux obtenus avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ . Ceci est en accord avec les fréquences relevées pour la bande G entre 1575 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ , le décalage observé vers les hautes fréquence étant dû à des domaines graphitiques de taille plus réduite<sup>58</sup>.

x	Mode de synthèse	Bande D		Bande G		Bande D'	
		Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité (u.a.)	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité (u.a.)	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité (u.a.)
0,2	Classique	1348	70031	1579	29722	1612	6939
0,2	Moulin	1349	355990	1580	179940	1613	21741
0,1	Classique	1346	126783	1575	94768	1609	15515
0,1	Moulin	1347	263828	1577	157700	1611	24234

Tableau 6 : Fréquences Raman des fibres obtenues avec  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issus des HDL correspondants synthétisés par voie classique et à l'aide d'un moulin à colloïdes.

Il est également possible de calculer les valeurs de  $L_a$  à partir des données DRX, à l'aide de l'équation de Scherrer. Cette relation inclue une constante  $K$  qui, d'après Warren<sup>105</sup>, est égale à 1,75 :

$$L_a = \frac{K \times \lambda}{\cos(\theta_{11}) \times H_{11}}$$

$\theta_{11}$  étant l'angle de diffusion du pic 11 et  $H_{11}$  sa largeur à mi-hauteur.

De plus l'équation de Scherrer appliquée aux pics de diffusion symétrique permet également d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents suivant l'axe des fibres ( $L_c$ ) :

$$L_c = \frac{\lambda}{\cos(\theta_{002}) \times H_{002}}$$

$\lambda$  étant la longueur d'onde de la source utilisée,  $\theta_{002}$  l'angle de diffraction de la raie 002 et  $H_{002}$  la largeur intégrale du pic 002.

x	0,2	0,2	0,1	0,1
Mode de synthèse	A	B	A	B
$d_{002}$ (nm)	0,331	0,335	0,334	0,338
$L_c$ (DRX) (nm)	8,5	7,1	6,1	5,9
$L_a$ (DRX) (nm)	9,3	7,7	8,0	5,4
$I_D/I_G$ (Raman)	2,4	2,0	1,3	1,7
$L_a$ (Raman) (nm)	< 2,5	< 2,5	3,4	2,6

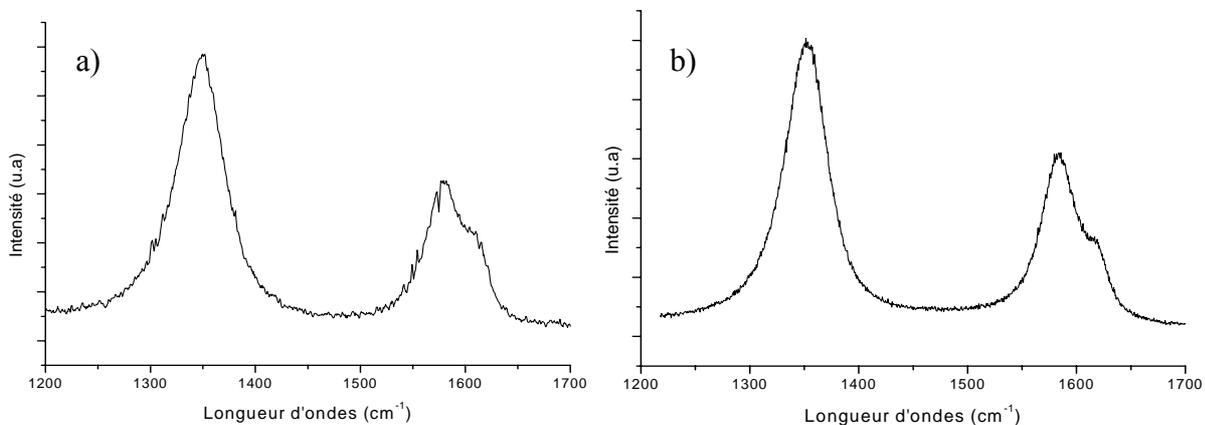
**Tableau 7** : Mesures des domaines graphitiques des nanofilaments de carbone à partir des données de DRX et de spectroscopie Raman.

Tout d'abord, les données DRX du tableau 7 et notamment les distances réticulaires associées à la distance réticulaire du plan (002), confirment la bonne cristallinité des nanofilaments obtenus puisqu'elles sont très proches de la valeur obtenue pour le graphite ( $d_{002} = 0,335$  nm). Comme l'avait déjà remarqué Reshetenko, les valeurs de  $L_a$  obtenues à partir des données des deux techniques sont sensiblement différentes, la DRX donnant des valeurs toujours plus élevées que la spectroscopie Raman, en particulier dans le cas des matériaux carbonés présentant un certain désordre ( $I_D/I_G > 2$ )<sup>106</sup>. Ceci vient apparemment du fait que la spectroscopie Raman surestime la contribution des petits cristallites. En effet la relation  $I_D/I_G = 4,4/L_a$  prend comme hypothèse la nanocristallinité du graphite. Or pour un matériau présentant une certaine dispersion en taille des particules, le domaine nanocristallin effectif  $L_a$  est donné par la formule:

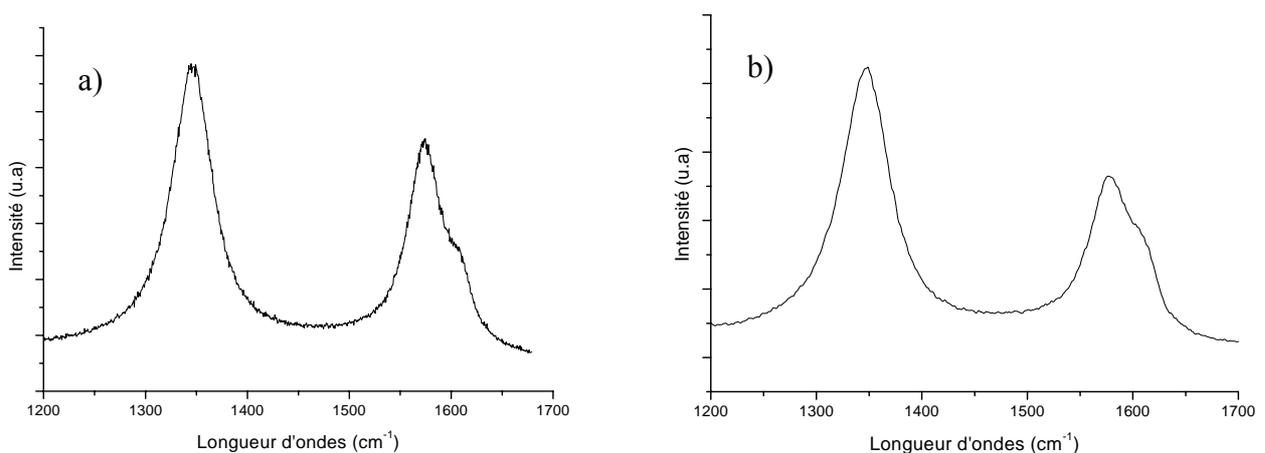
$$\frac{1}{L_a} = \frac{\sum X_i}{L_{a,i}}$$

$X_i$  étant la fraction volumique des domaines de dimension  $L_{a,i}$ .

Ce désaccord entre les deux techniques s'avère plus important dans le cas des nanofilaments produits avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  qu'avec son homologue  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ . Nous pouvons déduire de cette observation que les nanofilaments synthétisés avec le premier catalyseur doivent présenter une plus grande dispersion en taille, bien que les domaines graphitiques moyens soient plus larges ( $L_a$  et  $L_c$  supérieurs) si l'on considère les données de diffraction de rayons X.



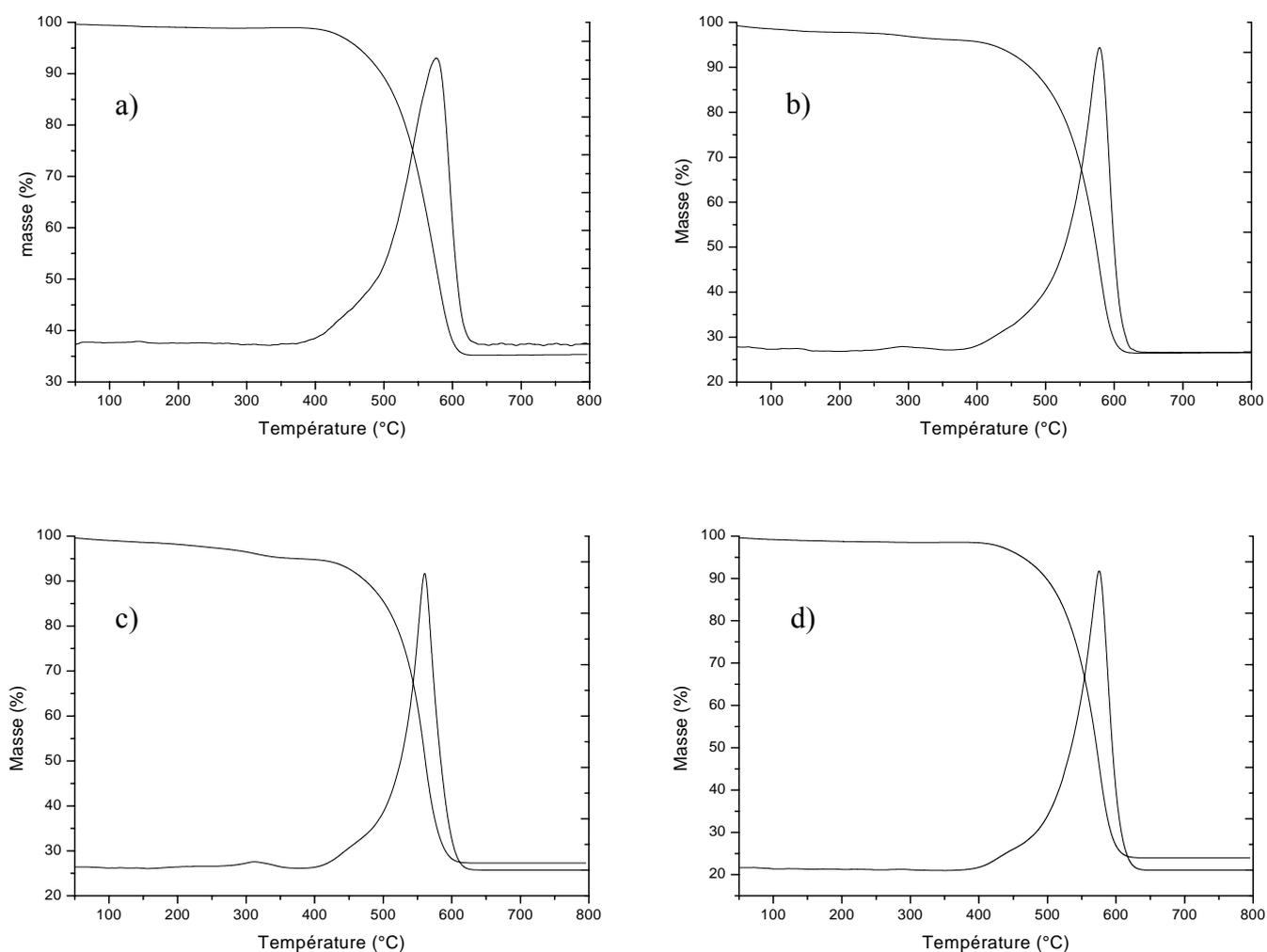
**Figure 18** : Spectres Raman des fibres obtenues avec  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique (a) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (b).



**Figure 19** : Spectres Raman des fibres obtenues avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique (a) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (b).

#### 4.4 Analyse thermogravimétrique

Comme pour l'étude thermogravimétrique réalisée sur les précurseurs HDL (Partie I), l'analyse est réalisée sur un appareillage de type TGA modèle 2950 couplé à un spectromètre de masse (TA Instruments). Les analyses ont été réalisées sous flux d'air, de la température ambiante jusqu'à 800°C, avec un gradient de montée de température de 5°C/min. Cette étude doit en principe permettre de déterminer les différents types de carbone (amorphe et /ou cristallisé) présents dans les produits de réaction. En effet, sous l'effet de la température et de l'oxygène de l'air, le carbone s'oxyde pour être éliminé sous forme de CO<sub>2</sub>, le carbone amorphe s'oxydant à une température inférieure à celle du carbone graphitique.



**Figure 20** : Thermogrammes des fibres obtenues avec  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issus d'HDL synthétisés par coprécipitation classique [a)  $x = 0,2$  ; c)  $x = 0,1$ ] et à l'aide d'un moulin à colloïdes [b)  $x = 0,2$  ; d)  $x = 0,1$ ].

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les précédents. En effet, les courbes thermogravimétriques obtenues (Figure 20) présentent une perte de masse située entre 400°C et 600°C. La courbe différentielle permet de détecter deux types de carbone puisqu'elle met en évidence un pic de perte de masse situé vers 580°C caractéristique du carbone graphitique et un épaulement situé à des températures inférieures (vers 450°C) correspondant au carbone amorphe.

Pour les quatre nanofilaments étudiés, le pic caractéristique du carbone graphitique est beaucoup plus intense que celui du carbone amorphe, ce qui confirme bien la relative pureté en carbone de type graphitique de nos échantillons, comme nous avons pu déjà l'observer SPX et en spectroscopie Raman. Cet épaulement est un peu plus prononcé pour les nanofibres obtenues à partir du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  en particulier pour le catalyseur issu de l'HDL synthétisé par la méthode de coprécipitation classique. En outre la largeur du pic de perte de masse situé à 580°C pour cet échantillon est sensiblement plus large que les autres, ce qui pourrait correspondre à l'existence de fibres plus épaisses. Ce résultat peut être relié aux résultats de diffusion dynamique de la lumière qui montraient clairement une plus grande taille (avec une plus large répartition) des particules du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ .

#### **4.5 Analyses par microscopies électroniques à balayage et à transmission**

La microscopie électronique est naturellement un des outils les mieux adaptés à la caractérisation des nanomatériaux. Afin de confirmer de façon directe la présence de nanofilaments dans nos échantillons et d'avoir une première estimation de la taille des produits obtenus, nous avons effectué une étude par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies ont été acquises au Groupement de Recherche de Lacq (ARKEMA) par C. Quet, responsable du service d'analyse des surfaces, sur un microscope LEO 1530 Vp dans des conditions de vide secondaire, avec une tension comprise entre 20 et 30 kV et un diaphragme de 30  $\mu\text{m}$  (détecteur "in-lens"). Les images obtenues sont présentées sur les figures 21 et 22.

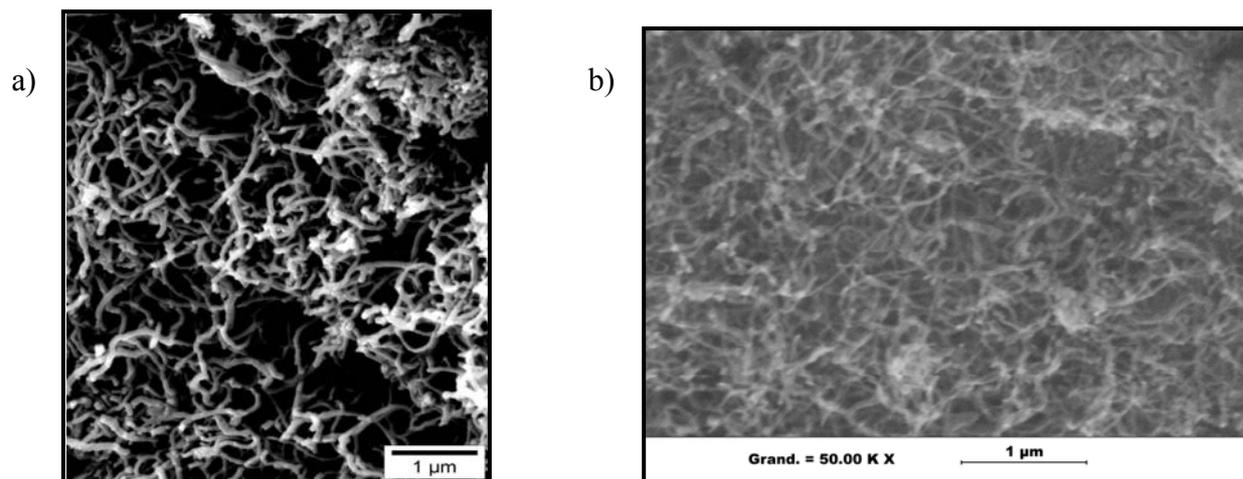


Figure 21 : Images MEB des nanofibres obtenues avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique (a), par moulin à colloïde (b).

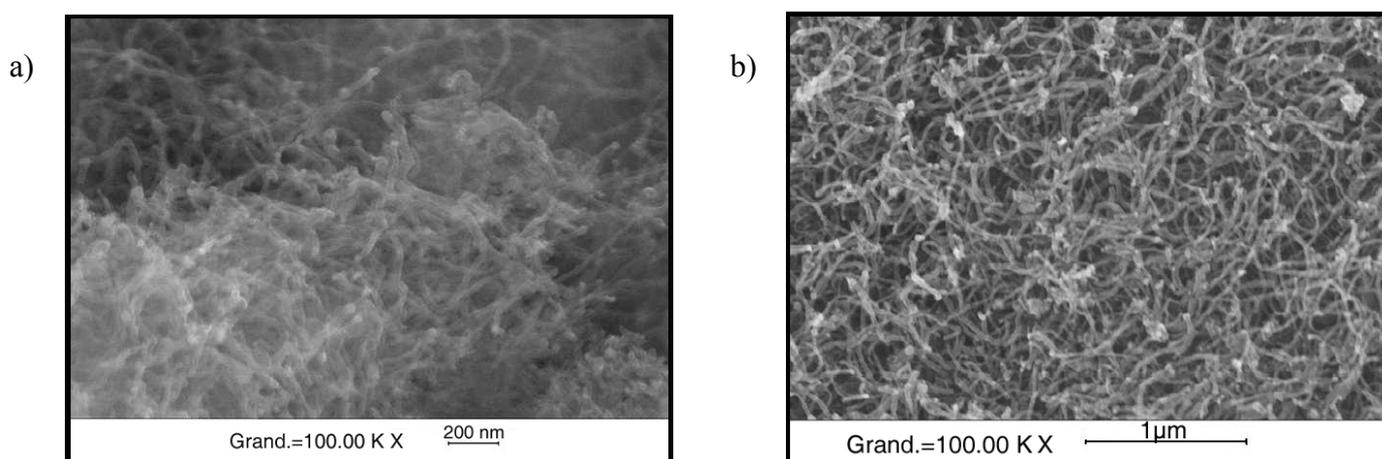


Figure 22 : Images MEB des nanofibres obtenues avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique (a), par moulin à colloïde (b).

Ces photographies mettent clairement en évidence la présence d'une population très dense de nanofilaments de carbone entremêlés. Cet enchevêtrement est la source de la mésoporosité relevée par la technique BET (Figure 12). Une première estimation réalisée au moyen de ces images confirme le diamètre moyen plus élevé des nanofilaments produits avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu du précurseur synthétisé par la méthode de coprécipitation classique (Figure 21-a). En effet, on peut estimer que pour cette composition ce diamètre moyen varie entre 60 et 100 nm alors que pour les autres compositions il est compris entre 20 et 50 nm (Figures 21-b, 22-a et 22-b).

La microscopie électronique à transmission (MET) est certainement la technique la plus efficace pour l'analyse de nanostructures carbonées et en particulier des nanofilaments de carbone. Les analyses MET ont été réalisées au CEMES à Toulouse au sein du groupe du Docteur Marc Monthieux. Le microscope utilisé est soit un Philips CM12, soit un Philips CM30, la source d'électrons est thermo-ionique de type LaB<sub>6</sub>, les analyses ont été réalisées entre 120 et 150 kV respectivement afin de limiter les dommages d'irradiation des nanofilaments. Les échantillons ont été au préalable très légèrement broyés, puis dispersés sous ultra sons dans de l'éthanol, dont une goutte d'échantillon est déposée sur une microgrille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

Les images MET obtenues (Figures 23-27) sont typiques de celles généralement obtenues pour les nanofilaments de carbone. En effet, ceux-ci présentent à une de leurs extrémités la particule catalytique à partir de laquelle ils ont effectué leur croissance. Ces particules métalliques (Ni-Cu) sont détachées du support en étant poussées lors de la croissance du filament (Figure 1 du chapitre 1). De plus, le contraste élevé les faisant apparaître en sombre sur les images est cohérent avec une phase contenant des atomes métalliques lourds (Ni, Cu).

La figure 23 montre les clichés d'une nanofibre produite avec le catalyseur (NiO)<sub>0,8</sub>(CuO)<sub>0,2</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> issu d'HDL synthétisé par coprécipitation classique. Des particules catalytiques de diverses formes, notamment cuboctaédriques, bien cristallisées sont détectées, donnant lieu à des points lumineux fins et intenses dans le diagramme de diffraction des électrons (indiqués par des flèches dans la figure 23-b) et à des franges de réseau sur les images MET haute résolution (Figure 23-e).

Dans le cas particulier de la fibre montrée dans la figure 23-a, la taille relativement importante de la particule (près de 300 nm) induit une croissance à partir d'une seule face et, de ce fait, une orientation des graphènes parallèle à la surface métallique, donc perpendiculaire à l'axe de croissance de la fibre (figure 23-d). Selon la nomenclature de la littérature (Chapitre 1), ces nanofibres sont de type « platelet » (empilement de plateaux).

Une telle organisation entraîne une très faible énergie de cohésion pour le filament, puisque seules les forces de Van der Waals permettent de maintenir la cohésion de cet empilement de graphènes. Ceci entraîne en conséquence une très faible résistance mécanique pour ces fibres vis-à-vis de contraintes de torsion et surtout de cisaillement qui existent lors d'un broyage. Ceci se traduit

par la fragmentation des fibres ou, au moins, par une délamination partielle (indiquée par les flèches dans les figures 23-a et 23-f).

Cette organisation dans ce type de fibres entraîne que la surface des filaments est constituée par les bords des graphènes, ce qui explique leur réactivité de surface traduite par le taux d'oxygène mesuré par SPX (tableau 4) et doit donc induire une énergie de surface importante. Ceci peut être très utile pour certaines applications de ces fibres, en particulier dans le domaine de la catalyse. De plus, comme le montrent les nombreuses franges de Bragg (Figure 23-a), l'ordre nanotextural est relativement haut. Ceci est confirmé par l'image des franges de réseau (Figure 23-d) qui montre des lignes pratiquement droites correspondant aux graphènes vus par la tranche comme l'on pourrait attendre pour du graphite pur. Les spectres de diffraction des électrons (Figure 23-b) montrent des réflexions d'ordre multiple (par exemple 002, 004, 006), ce qui est en accord avec l'existence de larges domaines cohérents et donc des fibres présentant une nanotexture de bonne qualité.

La caractéristique la plus remarquable de ces fibres est qu'elles présentent une structure graphitique au moins partielle puisque la plupart des graphènes sont disposés selon la séquence d'empilement ABAB, comme dans le cas du graphite (sans exclure la possibilité de défauts d'empilements de type ABC). Ceci se traduit par la présence de réflexions de troisième indice non nul telle que 112 (Figure 23-c) contrairement aux carbones polyaromatiques à structure bidimensionnelle (dite turbostratique, car les graphènes s'empilent sans relation d'orientation) qui ne peuvent présenter de ce fait que les réflexions à deux indices  $hk$  (telles que 10 et 11), en sus des réflexions 00l traduisant la séquence d'empilement des graphènes. Le cas des carbones turbostratiques est d'ailleurs le plus fréquent, et correspond par exemple aux nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT).

Tous ces résultats sont en parfait accord avec les précédents, notamment avec la distance interplans  $d_{002}$  mesurée à  $\sim 0,33$  nm dans la figure 25-d et à 0,331 nm (DRX, tableau 7), donc très proche de celle du graphite pur (0,335 nm), aux incertitudes près (en principe, une valeur de  $d_{002}$  inférieure à celle du graphite n'est pas possible sauf dans des cas très particuliers comme dans des milieux contraints ; une valeur plus précise aurait pu être obtenue par l'adjonction d'une référence interne en DRX). Ces valeurs sont en outre tout à fait dans la gamme des valeurs reportées dans la littérature<sup>9,107</sup>.

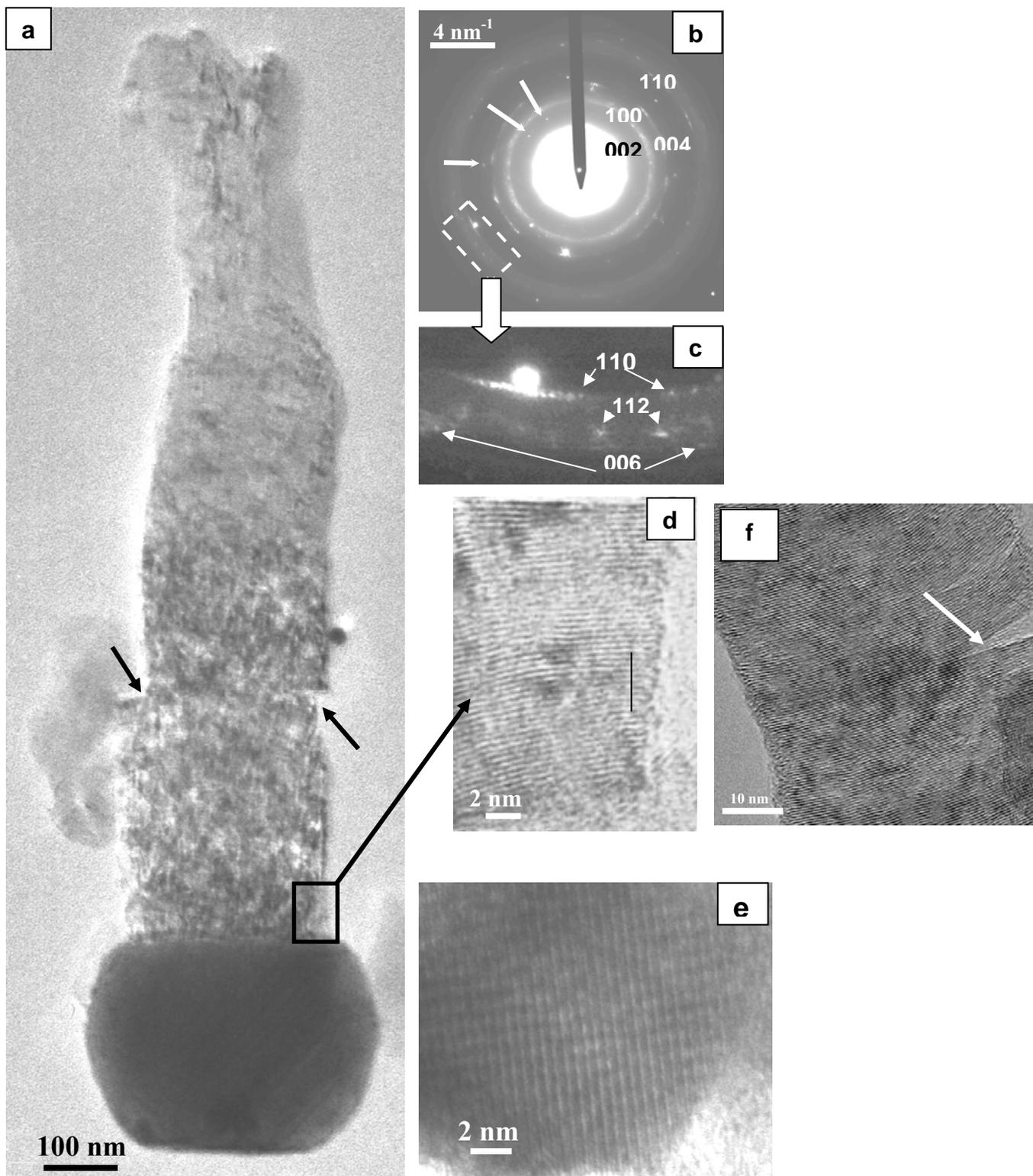


Figure 23 : Clichés MET des nanofibres produites avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL synthétisé par coprécipitation classique.

Ce type de nanofibres de carbone (platelet) a été découvert dans les années 1990<sup>108</sup> et continue d'être fréquemment cité dans la littérature<sup>5,6,97,109</sup>. Les raisons pour laquelle les nanofibres croissent suivant ce type de texture sont certainement multiples. Avec le type de catalyseur, la nature de la source de carbone et les conditions de réaction (température), il apparaît que la taille de la particule de catalyseur est un facteur déterminant. Dans notre cas, la taille des particules varie de 100 nm à 400 nm<sup>101,102</sup>. La formation de structures tubulaires n'est possible uniquement que sous certaines conditions, notamment concernant la taille des particules catalytiques qui doit être largement inférieure à 100 nm. Selon la littérature<sup>110</sup>, le catalyseur peut fonctionner soit à l'état quasi-fondu (c'est souvent le cas dans la production des nanotubes), soit sous sa forme cristallisée. Cela dépend naturellement de la température de réaction, mais aussi de la taille des particules. Généralement le premier cas correspond aux réactions réalisées à des températures supérieures à 900°C. Dans notre cas (650°C et des particules de taille relativement importante), il est probable que le catalyseur reste à l'état cristallin lors de la réaction. Les plans de graphène des fibres doivent ainsi s'aligner en fonction de la structure cristallographique même du catalyseur.

Du fait de la taille importante d'une grande partie des particules de catalyseur, nous avons vu (Figure 23-a) que les fibres de type « platelet » croissent à partir d'une seule face. Du fait de l'existence de plusieurs faces de même type, il est possible qu'une seule particule génère plusieurs nanofibres. Cette configuration a déjà été observée à différentes reprises<sup>17,35,59,93,109,111</sup> et a été dénommée configuration de type « poulpe » (« octopus »). Selon la littérature, ce type de croissance a lieu essentiellement avec des particules quasi-octaédriques de dimension supérieure à 70 nm et produit des fibres de type « platelet ». De plus il apparaît que ce phénomène est souvent associé aux catalyseurs à base de nickel et de cuivre. C'est bien ce que nous observons dans le cas du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique où une partie des particules métalliques donne en effet naissance à plusieurs fibres comme le montrent les figures 24 et 25 ci-dessous. Enfin il faut noter que toutes les fibres observées dans ce premier cas sont du même type « platelet ».

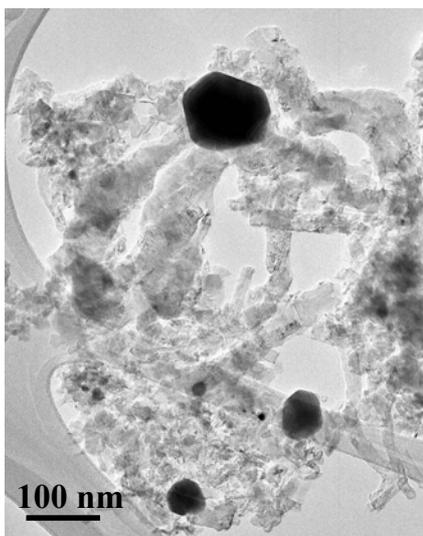


Figure 24 : Cliché MET d'une structure de type « octopus » obtenue avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL synthétisé par coprécipitation classique.

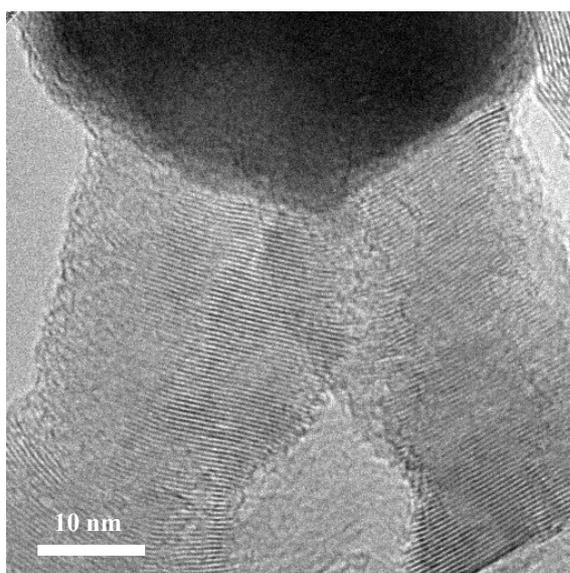
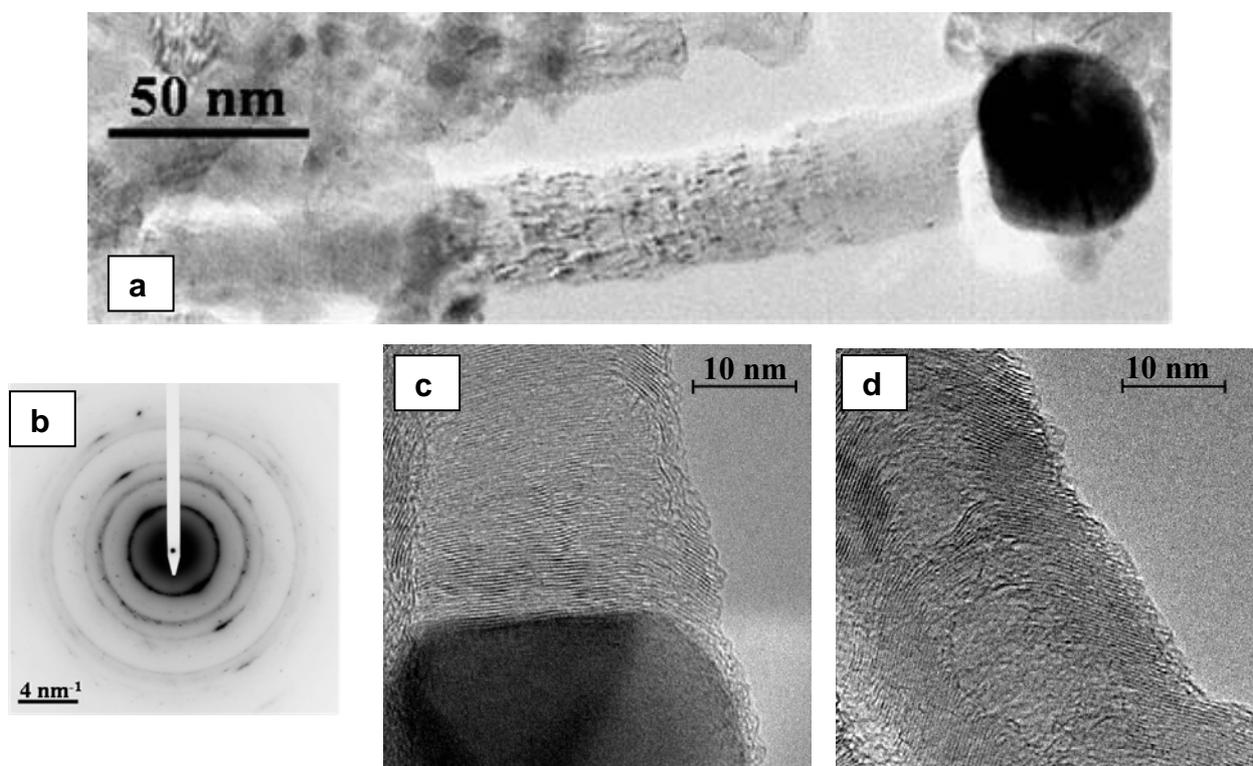


Figure 25 : Cliché MET d'une structure de type octopus : catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé à l'aide d'un moulin à colloïde.

Ainsi que nous l'avons déjà remarqué, les particules du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu d'HDL synthétisé à l'aide du moulin à colloïdes ont en moyenne une taille plus réduite, souvent inférieure à 50 nm (Figure 26-a). Comme on pouvait le prédire, cette diminution de taille des particules de catalyseurs entraînent une modification partielle à la fois du diamètre et de la texture des nanofilaments. En effet, pour cette composition, on obtient

comme précédemment des nanofibres de type "platelet" uniques (Figure 26-c) ou de type octopus (figure 25), mais également des nanofibres dites « en arrêtes de poisson » (« herringbone » en anglais) (Figure 26-d) et également quelques nanotubes de type « herringbone-bamboo » (« arrêtes de poisson-bamboo » non montrées ici). Cette nouvelle texture de nanofibres et de nanotubes va de pair avec la diminution de taille des particules. De plus, le diagramme de diffraction des électrons (figure 26-b) indique que, contrairement aux fibres de type platelet qui ont un caractère graphitique prononcé, les fibres de type herringbone présentent une structure nettement turbostratique.



**Figure 26** : Clichés MET de nanofibres produites avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé à l'aide d'un moulin à colloïdes.

Les figures 27 et 28 représentent les images MET de filaments obtenus avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique (Figure 27) et à l'aide d'un moulin à colloïdes (Figure 28). Comme dans le cas précédent, les nanofilaments croissent à partir de catalyseurs de diverses formes, notamment cuboctaédriques et octaédriques.

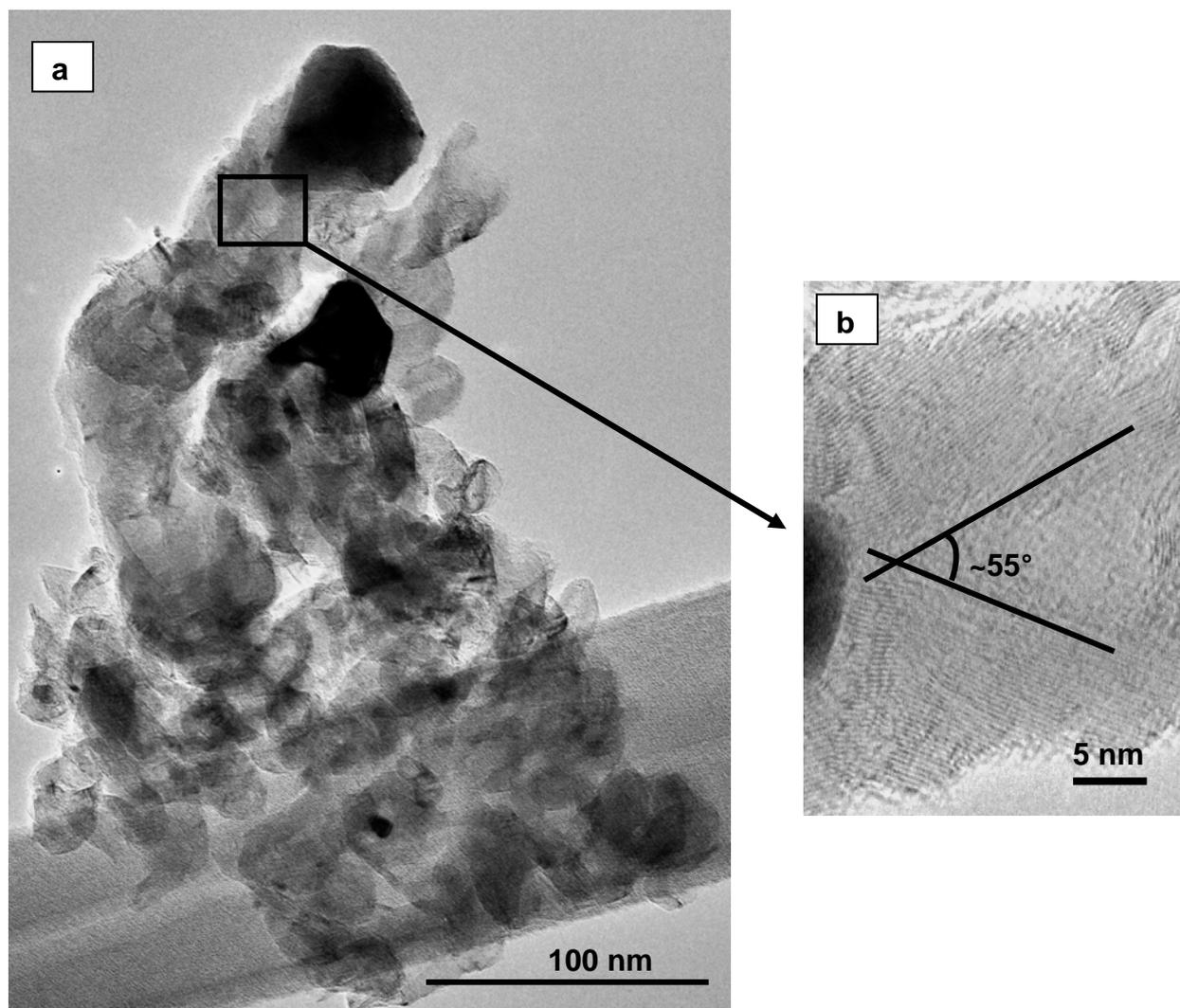


Figure 27 : Clichés MET de nanofibres produites avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé par coprécipitation classique

Parallèlement à la taille des particules (entre 20 nm et 60 nm), le diamètre des nanofilaments (de 25 nm à 35 nm) est bien inférieur à ceux obtenus avec le premier catalyseur évoqué. Les nanofibres et les nanotubes sont tous ici de type herringbone, l'angle  $\alpha$  formé entre les plans de graphène variant en moyenne entre  $30^\circ$  et  $130^\circ$ . Ces résultats sont en parfait accord avec des résultats antérieurs<sup>112</sup> et avec les modèles proposés dans la littérature<sup>113,114</sup>. Il est évident que le type herringbone vient de la croissance de la fibre sur deux faces adjacentes de la particule alors que le type platelet correspondait à la croissance sur une seule face. La texture des fibres est donc imposée par la forme et la taille des particules, ainsi que cela avait déjà été montré dans le cas d'autres morphologies polyaromatiques coniques et de nanofibres de carbone nitrurées<sup>112,115,116,117</sup>

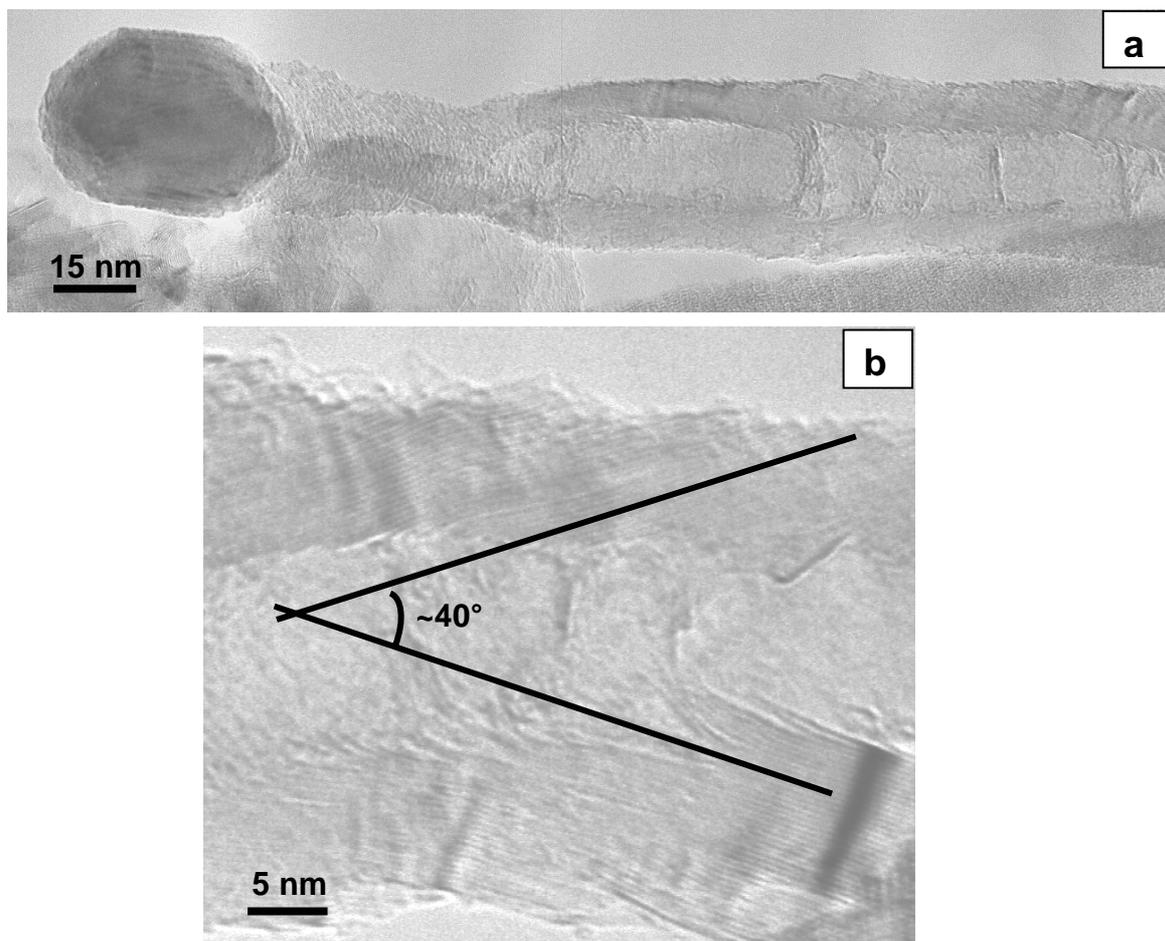
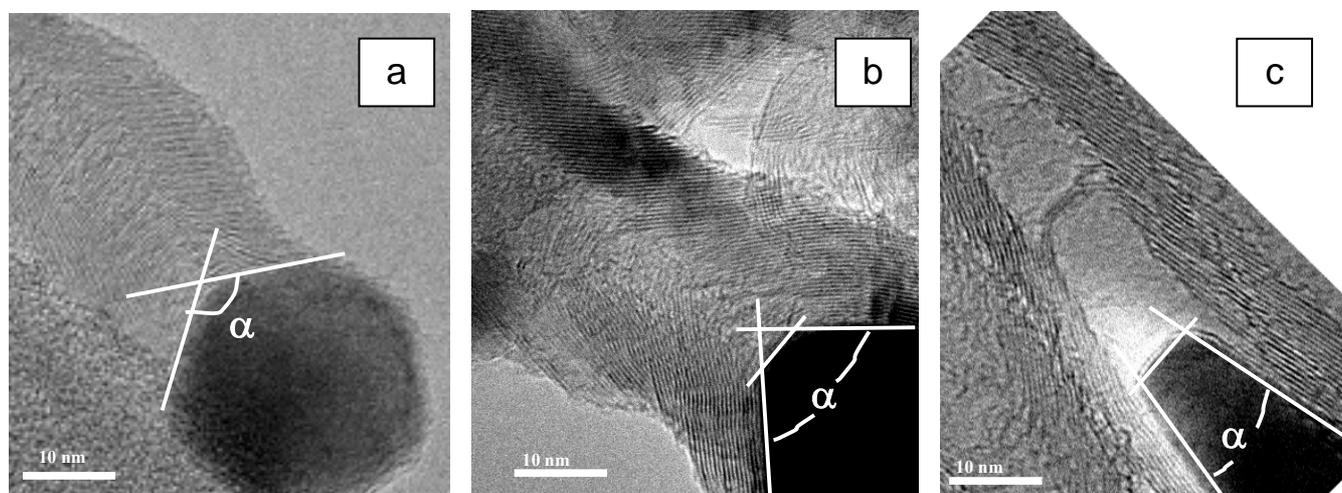


Figure 28 : Clichés MET d'un nanofilament produit avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé à l'aide d'un moulin à colloïdes.

Comme nous avons pu le remarquer sur les clichés précédents (Figures 26 à 28), l'angle d'orientation mutuelle des plans de graphène  $\alpha$  varie selon la forme des particules de catalyseur, donc selon la composition et le mode de synthèse de celui-ci. Il peut aller d'une valeur faible (moins de  $30^\circ$ ) à  $180^\circ$  (valeur correspondant à la texture platelet). La figure 29 montre quelques exemples observés parmi nos échantillons. Il semble que cet angle et surtout la présence d'une troisième face de la particule entre les deux faces associées à la croissance déterminent la nature des deux types de filament, à savoir les nanofibres et les nanotubes. Le premier exemple (nanofibre) présente un angle supérieur à  $100^\circ$  et deux faces de croissance adjacentes (Figures 29-a) ; les deux autres (nanotubes )

montrent des angles plus faibles et une troisième face (Figure 29-c) de la particule comprise entre les deux faces de croissance.



**Figure 29** : Clichés MET de nanofilaments de type herringbone avec différentes valeurs de l'angle  $\alpha$  : a) nanofibre ; b) et c) nanotubes.

Afin de confirmer les résultats précédents acquis sur quelques nanofilaments, nous avons effectué une analyse statistique (Figure 30) de ces angles en fonction de la composition du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant élaboré par les deux méthodes et du catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL élaboré à l'aide du moulin à colloïdes. En effet rappelons que le premier catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  correspondant à l'HDL synthétisé par la méthode classique ne donne que des fibres de type platelet ( $\alpha = 180^\circ$ ). La comparaison des trois catalyseurs qui présentent des tailles de particules assez comparables peut en outre nous informer sur l'influence de la composition sur le type de nanofilaments produits. Bien que cette analyse soit assez restreinte en terme de population, la différence entre les fibres produites par les deux compositions ( $x = 0,1$  et  $0,2$ ) est très nette et donc tout à fait significative. Comme nous l'avons déjà souligné, une augmentation du rapport Ni/Cu entraîne une diminution de la valeur de l'angle  $\alpha$ . Les nanofilaments produits avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (coprécipitation classique) présentent des angles compris entre  $30^\circ$  et  $80^\circ$  (avec une majorité autour de  $35^\circ$ ). Ceux produits par le catalyseur de même composition pour lequel nous avons utilisé le moulin à colloïdes présentent des angles compris entre  $60^\circ$  et  $120^\circ$  (avec une majorité vers  $65^\circ$  et  $105^\circ$ ). Enfin le produit obtenu avec  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (moulin à colloïdes) montre un grand nombre de fibres platelet, mais présente également des fibres

« herringbone » avec des angles  $\alpha$  compris entre  $60^\circ$  et  $150^\circ$ . La valeur de ces angles, du moins dans le cas des fibres, peut en principe être reliée à la structure du sommet des cônes, comme nous l'indiquons par la suite.

Selon cette étude, il s'avère donc que la composition a non seulement une grande influence sur la taille et la distribution des particules catalytiques, mais semble diriger la nature même des nanofilaments, alors que le rendement en produit carboné reste très comparable. Pour  $x = 0,2$ , nous avons essentiellement formé des nanofibres de type platelet et/ou herringbone, alors que pour  $x = 0,1$  nous ne formons que des nanofilaments (nanofibres et nanotubes) de type herringbone. L'influence du mode de synthèse des précurseurs HDL paraît un peu plus difficile à cerner. En effet l'utilisation du moulin à colloïdes dans le cas de  $x = 0,2$  réduit, comme nous l'avons vu, la taille moyenne des particules et génère de ce fait des nanofibres de diamètre plus petit avec apparition de nanofibres de type herringbone (environ 50 %). Dans le cas de  $x = 0,1$  par contre, alors que la taille des particules reste tout à fait comparable pour les deux catalyseurs, l'utilisation du moulin à colloïdes a tendance à augmenter l'angle  $\alpha$ . Dans ce cas nous observons un mélange de nanofibres et de nanotubes, alors que la préparation classique entraîne la formation quasi-exclusive de nanotubes avec des valeurs faibles de l'angle  $\alpha$ .

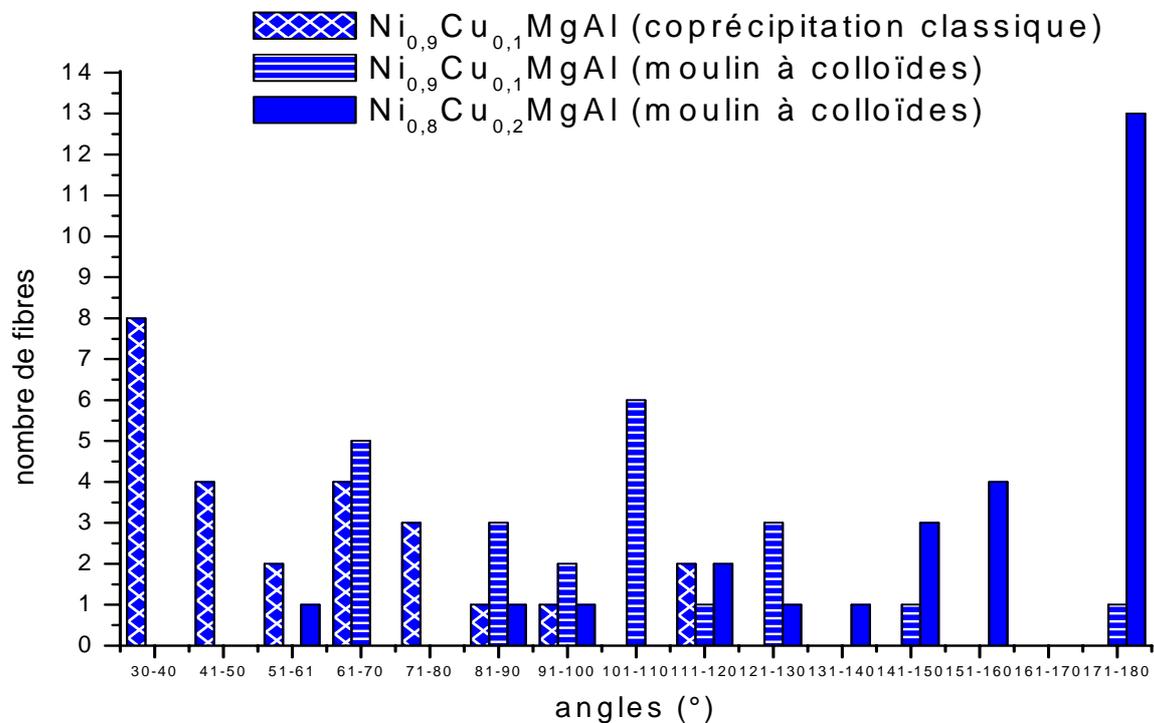


Figure 30 : Etude statistique des valeurs de l'angle  $\alpha$  dans le cas des nanofilaments produits avec les catalyseurs  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  ( $x = 0,1$  et  $0,2$ ).

Une étude complémentaire plus poussée de la morphologie et de la composition (nous avons en effet remarqué au § 4.2 une évolution de la composition de surface des particules au cours de la réaction, en particulier une augmentation de la proportion relative du cuivre) des particules métalliques serait donc nécessaire pour préciser l'influence véritable du mode de synthèse des précurseurs.

Comme pour les nanofibres de type *platelet*, un léger broyage détériore les nanofibres de type *herringbone* ainsi que les nanotubes *herringbone-bamboo*, ce qui traduit une très faible résistance mécanique de la part de l'ensemble des filaments. Ceci transparaît sur les images réalisées avant broyage (Figure 31-a) et après un léger broyage (Figure 31-b) qui laissent apparaître une dégradation importante de la morphologie filamentaire due au broyage.

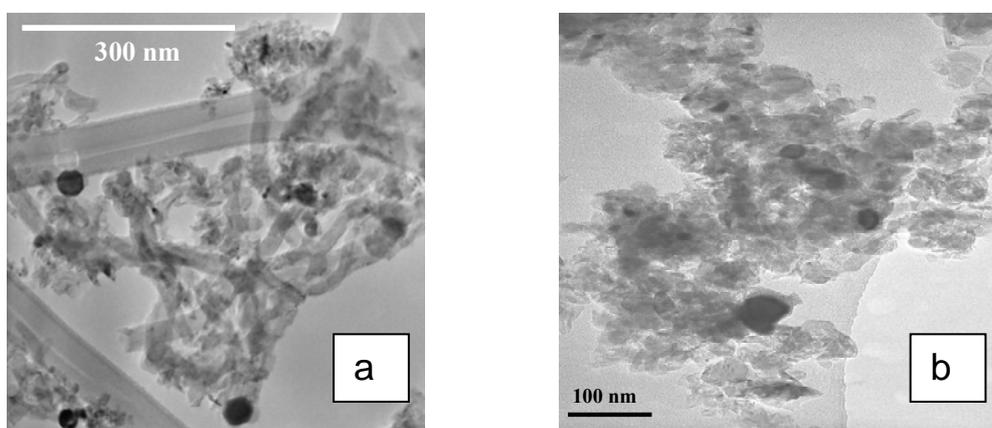


Figure 31 : Clichés MET de nanofilaments (nanofibres et nanotubes) de carbone (catalyseur  $x = 0,1$  issu de l'HDL synthétisé à l'aide d'un moulin à colloïde): a) avant broyage ; b) après broyage.

Cette observation est intéressante, car elle n'a pas toujours été relevée dans le cas de nanotubes *herringbone-bamboo* d'autres origines. Cela pourrait apporter une réponse au débat encore en vigueur sur la nature exacte de la disposition des graphènes dans les nanotubes de type *herringbone* : sont-ils en réalité un empilement de graphènes distincts comment autant d'entonnoirs tronqués empilés les uns sur les autres (dénommé « *stack-cup* » dans la littérature) ou une spirale d'un même graphène qui se superpose à lui-même à chaque tour, comme schématisé dans la figure 32 ? Or la microscopie électronique à transmission est incapable de différencier ces deux morphologies. Le premier cas (Figure 32-a) devrait montrer une fragilité au broyage semblable à celle des nanofibres *platelets*, contrairement au second cas (Figure 32-b). L'ensemble de nos

observations et de celles de la littérature montrerait donc que les deux cas sont possibles, correspondant à des conditions de croissance différentes (qui restent cependant à définir).

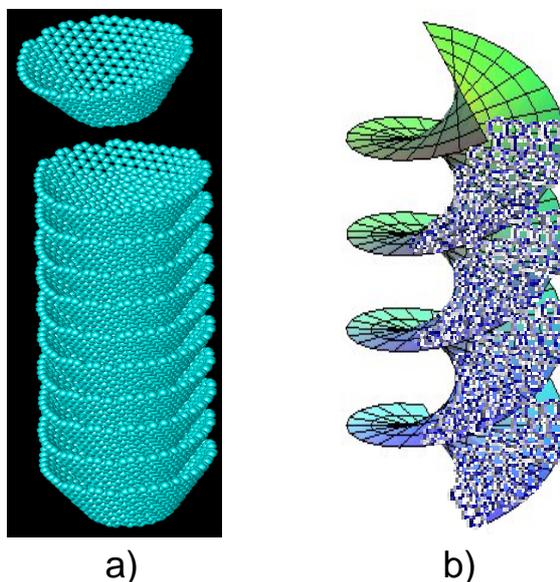
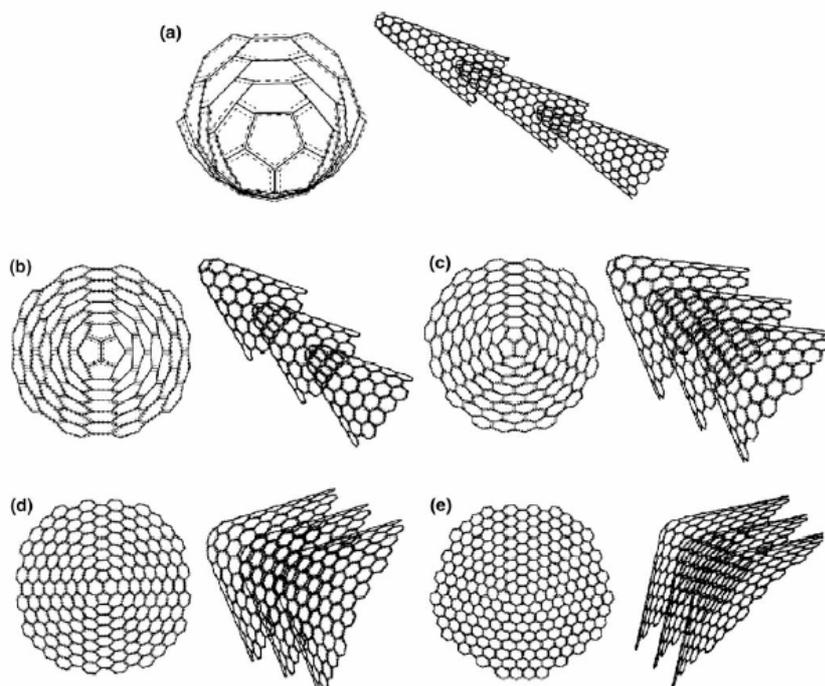


Figure 32: Différents types de nanotubes herringbone  
a) empilement de cônes (« stack-cup »), b) croissance hélicoïdale.

La partie courbe de jonction entre deux graphènes qui se rejoignent dans les nanofibres de type herringbone est déterminée par l'existence de cycles à quatre ou à cinq atomes de carbone au sommet des cônes, les cycles pentagonaux étant en principe énergétiquement favorisés <sup>118</sup>. Ces cycles peuvent être considérés comme des défauts dans le réseau hexagonal <sup>119</sup>. Du fait de la symétrie de la couche de graphène et selon le théorème d'Euler, il existe seulement cinq possibilités de formation de cônes fermés avec continuité de la couche de graphène. Ces possibilités sont associées à la formation de un à cinq (n) cycles pentagonaux et correspondent à différentes valeurs de l'angle  $\alpha$ .

La figure 33 tirée de l'article de Y. A. Zhu et coll. <sup>114</sup> illustre les cinq structures théoriques que l'on peut rencontrer.



**Figure 33** : Modèles des sommets de cônes graphitiques dans les nanofibres de type herringbone selon Zhu et coll. . (a)  $n = 5$  ; (b)  $n = 4$  ; (c)  $n = 3$  ; (d)  $n = 2$  ; (e)  $n = 1$ .

La théorie indique que l'angle  $\alpha$  est donné par la relation :  $\alpha = 2 \arcsin(1-n/6)$  ,  $n$  prenant donc une valeur entière entre 1 et 5. L'angle  $\alpha$  devrait ainsi avoir comme valeur  $112,8^\circ$  ( $n = 1$ ),  $83,6^\circ$  ( $n = 2$ ),  $60^\circ$  ( $n = 3$ ),  $38,9^\circ$  ( $n = 4$ ) et  $19,2^\circ$  ( $n = 5$ ). D'après la figure 30, il semblerait donc qu'une partie importante des fibres produites avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  correspond à  $n = 1$  jusqu'à  $n = 3$  et que de nombreuses fibres produites avec  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  présentent  $n = 4$  et 5. Toutefois certaines fibres montrent des angles différents, comme dans le cas, par exemple, de la figure 34 ci-dessous où  $\alpha$  dépasse  $150^\circ$ . Ceci pourrait être dû à la flexibilité des plans de graphène ou pourrait impliquer la présence de cônes ouverts . Dans ce cas la structure devient en effet moins rigide et beaucoup plus de possibilités géométriques peuvent être envisagées. Dans notre cas, nous pourrions donc avoir à la fois des nanofibres à cônes empilés ouverts et fermés, ainsi que des nanotubes de type herringbone-bamboo.

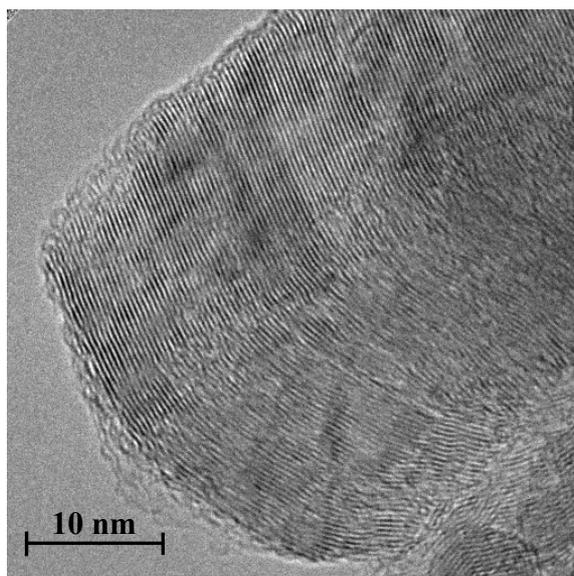


Figure 34 : Cliché MET d'une extrémité de nanofibre produite avec le catalyseur  $(\text{NiO})_{0,8}(\text{CuO})_{0,2}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  issu de l'HDL correspondant synthétisé à l'aide d'un moulin à colloïdes.

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons reporté nos résultats concernant la synthèse et la caractérisation de nanofilaments produits à partir de la décomposition catalytique du méthane. Pour ce type de réaction, la littérature montre que les catalyseurs métalliques doivent être sous une forme bien cristallisée. Il était donc nécessaire d'augmenter très nettement la température de calcination des hydroxydes doubles lamellaires précurseurs puisque nous avons vu dans la Partie I (chapitre 2) de ce travail qu'une température inférieure à  $700^\circ\text{C}$  donnait des oxydes mixtes très faiblement cristallisés. Les catalyseurs ne sont actifs que sous leur forme métallique (degré d'oxydation 0) et une étape de préréduction s'avérait donc nécessaire. En accord avec les résultats de caractérisation des catalyseurs exposés dans le chapitre précédent, les différents tests préliminaires effectués nous ont conduits à choisir une température de calcination de  $800^\circ\text{C}$  et une température de préréduction de  $750^\circ\text{C}$ .

Pour des raisons de commodité d'écriture, la série de catalyseur choisie a été appelée  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ , sachant que cette formule brute ne reflète pas la véritable forme chimique des catalyseurs, en particulier après l'étape de préréduction. En effet l'analyse physico-chimique des catalyseurs, en particulier après l'étape de préréduction. En effet l'analyse physico-chimique des catalyseurs préréduits étudiés plus spécifiquement dans cette partie de notre travail ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ) a confirmé les résultats exposés dans le chapitre 2, c'est-à-dire la présence de particules métalliques de nickel-cuivre (peut-être sous forme d'alliage) sur un support non réductible d'aluminates de nickel et de magnésium ainsi que d'oxyde de magnésium. Les différentes techniques utilisées (DRX, RTP, diffusion de la lumière) indiquent que la taille des particules dépend essentiellement de la composition du catalyseur, mais également du mode de synthèse du précurseur. Cette taille a tendance à diminuer en même temps que la proportion du cuivre et lorsque le précurseur HDL a été élaboré à l'aide d'un moulin à colloïdes. Nous avons vu que l'utilisation d'un tel procédé a pour effet non seulement de réduire les dimensions des particules, mais aussi de les rendre plus homogènes en taille (distribution plus étroite).

L'étude cinétique effectuée au Département d'Ingénierie Chimique et Environnementale de l'Université de Saragosse a montré la relation entre le rendement en produits carbonés et le taux de nickel dans le catalyseur : plus ce dernier est important, plus le rendement est élevé. Cette étude a permis en outre de mettre en relief plusieurs résultats importants :

- Le rendement maximum est atteint avec les catalyseurs à haut taux de nickel, c'est-à-dire avec  $x = 0,2$  (correspondant à un pourcentage massique de cuivre égal à 7,6 %) et  $x = 0,1$  (pourcentage massique de cuivre égal à 3,8 %), ce qui est bien dans la gamme des concentrations citées dans la littérature.
- L'influence de l'hydrogène dans le mélange réactif (méthane + azote + hydrogène) est très faible. De ce fait, toutes les réactions ont été réalisées sans ajout d'hydrogène (flux de méthane + azote).
- Par contre la présence de cuivre en faibles proportions s'avère primordiale au niveau de la conservation de l'activité du catalyseur dans le temps (il en est d'ailleurs de même de la présence de MgO). Il apparaît en effet que le cuivre favorise la mobilité de l'hydrogène, empêchant ainsi la formation de carbone polyaromatique ou amorphe qui, sinon, aurait tendance à recouvrir les sites actifs de nickel et donc à provoquer une désactivation rapide du catalyseur.

- La température de réaction optimale est de 650°C. En effet une température trop élevée (700°C ou plus) entraîne une rapide désactivation du catalyseur, alors qu'une température trop basse (600°C) diminue fortement le rendement en produits carbonés.

Les quatre catalyseurs utilisés (deux compositions et deux modes de synthèse des précurseurs correspondants) se sont montrés particulièrement efficaces pour la production de nanofilaments de carbone relativement purs puisqu'il n'a été décelé que très peu d'autres types de carbone (qu'ils soient polyaromatiques ou amorphes). Ces nanofilaments avec une surface spécifique comprise entre 120 et 170 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> présentent à la fois un caractère microporeux (pores de moins de 2 nm) et mésoporeux (pores de plus de 4 nm), ce dernier étant probablement dû à leur enchevêtrement. Ce double caractère en fait des matériaux potentiellement intéressants pour de nombreuses applications, notamment en catalyse et en électrochimie (supercondensateurs, batteries,...).

Les différentes techniques de caractérisation utilisées, la DRX, la SPX, la spectroscopie Raman et surtout la microscopie électronique à transmission, nous ont permis de préciser la morphologie, la texture et la structure des nanofilaments et de relier leurs caractéristiques à celles des catalyseurs.

Parmi tous les filaments observés, nous avons répertorié les types suivants :

- Nanofibres de type platelet : ces fibres qui présentent une structure graphitique prononcée sont composées d'un empilement de feuillets perpendiculaires à l'axe de croissance. A cause de leur texture particulière, ces fibres sont particulièrement fragiles vis-à-vis des forces de cisaillement. Elles sont assez épaisses et peuvent croître à partir d'une seule face de cristal de catalyseur si celui-ci a une certaine taille (diamètre plutôt supérieur à ~50 nm). De ce fait, une seule particule peut donner naissance à plusieurs fibres. Ce type de nanofibres est produit essentiellement avec le catalyseur présentant les plus grosses particules, c'est-à-dire avec (NiO)<sub>0,8</sub>(CuO)<sub>0,2</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> issu de l'HDL élaboré par coprécipitation classique, mais également en partie avec le même catalyseur venant de l'HDL synthétisé avec le moulin à colloïdes.
- Nanofibres de type herringbone (arêtes de poisson) : dans ce cas les graphènes sont disposés obliquement par rapport à l'axe de la fibre et forment entre eux un angle  $\alpha$  pouvant varier

théoriquement entre les deux valeurs limites  $0^\circ$  (pour les fibres de type ruban, cas que nous n'avons pas observé ici) et  $180^\circ$  (fibres de type platelet). Ces fibres, de diamètre compris entre 20 et 50 nm, croissent à partir de deux faces adjacentes des particules métalliques de taille plus réduite que les précédentes. Elles sont visiblement aussi fragiles que les fibres de type platelet, ce qui est en accord avec une disposition en empilement de cônes (« stack cup »). L'angle  $\alpha$  moyen qui est relié au diamètre des fibres ainsi qu'aux dimensions et à la forme des particules, diminue donc avec l'augmentation du taux de nickel du catalyseur. Ces fibres sont constituées de large domaines cristallographiques cohérents de structure turbostratique comme l'ont montré la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

- Nanotubes multifeuillets (MWNT) de type herringbone-bamboo : ces filaments ressemblent fortement aux fibres précédentes, si ce n'est la présence d'un cœur vide autour de l'axe du à l'existence d'une face peu « active » de la particule de catalyseur entre les deux faces générant les graphènes. Les cônes empilés sont donc ouverts à leur sommet et sont généralement plus inclinés que ceux formant les fibres (angle  $\alpha$  plus petit). Il s'en suit que leur diamètre est également plus faible. Ces nanotubes ne sont pratiquement formés que par les catalyseurs  $(\text{NiO})_{0,9}(\text{CuO})_{0,1}\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ , en particulier ceux issus d'HDL élaborés par voie classique. Ils sont apparemment aussi fragiles que les fibres précédentes, ce qui est également en accord avec une disposition « stack-cup » plutôt qu'avec une morphologie hélicoïdale

## 6. Bibliographie

- <sup>1</sup> T. V. Hughes et C. R. Chambers, U. S. Patent 405, (1889) 480.
- <sup>2</sup> S. D. Robertson, *Nature*, 221 (1969) 1044.
- <sup>3</sup> J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 85 (1984) 31.
- <sup>4</sup> S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
- <sup>5</sup> K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.–Sci. Eng.*, 42 (2000) 481.
- <sup>6</sup> P. Serp, M. Corrias, P. Kalk, *Appl. Catal. A*, 253 (2003) 337.
- <sup>7</sup> F. Salman, C. Park, R. T. K. Baker, *Catal. Today*, 53 (1999) 385.
- <sup>8</sup> C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L. J. Charbonniere, R. Ziesel, M. J. Ledoux, *J. Mol. Catal. A*, 170 (2001) 155.
- <sup>9</sup> M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Catal. Today*, 76 (2002) 33.
- <sup>10</sup> M. L. Toebes, F. F. Prinsloo, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *J. Catal.*, 214 (2003) 78.
- <sup>11</sup> K. Takehira, T. Ohi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, *Appl. Catal. A*, 283 (2005) 137.
- <sup>12</sup> A. Bessel, K. Lauberds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1115.
- <sup>13</sup> S. Yoon, C. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *Carbon*, 42 (2004) 21.
- <sup>14</sup> H. M. Cheng, Q. H. Yang, C. Liu, *Carbon*, 39 (2001) 1447.
- <sup>15</sup> G. Tibbets, G. P. Meisner, C. H. Olk, *Carbon*, 39 (2001) 2291.
- <sup>16</sup> A. D. Lueking, R. T. Yang, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *Langmuir*, 20 (2004) 714.
- <sup>17</sup> V. B. Fenelonov, L. B. Avdeeva, O. V. Goncharova, L. G. Okkel, P. A. Simonov, A. Y. Derevyankin, V. A. Likhobolov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 825.
- <sup>18</sup> E. I. Bagrii, I. F. Tretyakov, E. A. Trusova, V. T. Popov, D. I. Slovetsk, *Neftchemia*, 31 (1991) 236.
- <sup>19</sup> K. Lozano, E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79 (2001) 125.
- <sup>20</sup> M. S. Hoogenraad, Thèse de l'Université d'Utrecht, (1995).
- <sup>21</sup> N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 12 (1993) 3233.
- <sup>22</sup> G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature*, 393 (1998) 346.
- <sup>23</sup> M. Wakahira, *Mat. Sci. Eng. R-Rep*, 33(4) (2001) 109.
- <sup>24</sup> T. Iijima, K. Susuki, Y. Matsuda, *Synthet. Met.*, 73 (1995) 9.
- <sup>25</sup> H. G. Tennent, U. S. Patent 4, 230 (1987) 663.
- <sup>26</sup> G. E. Gadd, M. Blackford, S. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, M. Smith, G. Jacobson, S. Leung, A. Day, Q. Hua, *Science*, 277 (1997) 933.

- 
- <sup>27</sup> J. Y. Hwang, S. H. Lee, K. S. Sim, J. W. Kim, *Synthetic Metals*, 126 (2002) 81.
- <sup>28</sup> H. G. Schimmel, G. Nijkamp, G. J. Kearley, A. Rivera, K. P. De Jong, F. M. Mulder, *Mat. Sci. Eng. B*, 108 (2004) 124.
- <sup>29</sup> X. Chen, Y. Zhang, X. P. Gao, G. L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D. Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 743.
- <sup>30</sup> A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 4253.
- <sup>31</sup> N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, US Patent 5, 653 (1997) 951.
- <sup>32</sup> A. D. Lueking, R. T. Yang, N. M Rodriguez, R. T. K. Baker, *Langmuir*, 20 (2004) 714.
- <sup>33</sup> N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 108.
- <sup>34</sup> M. S. Hoogenraad, M. F. Onwezen, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, *Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 1331.
- <sup>35</sup> M. S. Hoogenraad, R. A. G. M. M. Van Leeuwarden, G. J. B. Van Breda Vriesman, A. Broersma, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, *Studies Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 263.
- <sup>36</sup> B. L. Mojte, M. S. Hoogenraad, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 93 (1997) 4371.
- <sup>37</sup> C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2453.
- <sup>38</sup> A. Chambers, T. Nemes, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 2251.
- <sup>39</sup> C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 5168.
- <sup>40</sup> R. Gao, C. D. Tan, R. T. K. Baker, *Catal. Today*, 65 (2001) 19.
- <sup>41</sup> S. K. Shaikhutdinov, L. B. Avdeeva, B. N. Novgorodov, V. I. Zaikovskii, D. I. Kocubey, *Catal. Lett.*, 47 (1997) 35.
- <sup>42</sup> N. Muradov, *Catal. Commun.*, 2 (2001) 89.
- <sup>43</sup> G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Sclögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, (2001) 2066.
- <sup>44</sup> H. Huang, H. Kajiura, Y. Murakami, M. Ata, *Carbon*, 41 (2003) 579.
- <sup>45</sup> L. Li, F. Li, C. Liu, H. M. Cheng, *Carbon*, 43 (2005) 623.
- <sup>46</sup> P. Milani, M. Ferretti, A. Parisini, C. E. Bottani, M. A. Malvezzi, A. Cavalleri, *Carbon*, 36 (1998) 495.
- <sup>47</sup> F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, *App. Surf. Sci.*, 8085 (2002) 1.
- <sup>48</sup> Z. Yu, D. Chen, B. Totdal, A. Holmen, *Mat. Chem. Phys.*, 92 (2005) 71.
- <sup>49</sup> H. Wang, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20273.
- <sup>50</sup> M. Perez-Cabero, A. Monzon, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today*, 93 (2004) 681.

- 
- <sup>51</sup> G. A. Jablonski, F. W. A. H. Geurts, A. Sacco, *Kinetics. Carbon*, 19 (1992) 99.
- <sup>52</sup> V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelickx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994) 329.
- <sup>53</sup> P. Wang, E. Tanabe, K. Ito, J. Jia, H. Morioka, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 231 (2002) 35.
- <sup>54</sup> S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka, *J. Catal.*, 220 (2002) 468.
- <sup>55</sup> J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57 (2003) 283.
- <sup>56</sup> I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzon, *Appl. Catal. A*, 252 (2003) 363.
- <sup>57</sup> C. Park, M. A. Keane, *J. Catal.*, 221 (2004) 386
- <sup>58</sup> S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 131 (1991) 60.
- <sup>59</sup> B. Avdeeva, O. V. Goncharova, D. I. Kochubey, V. I. Zaikovskii, L. M. Plyasova, B. N. Novgorodov, Sh. K. Shaikhutdinov, *Appl. Catal. A.*, 141 (1996) 117.
- <sup>60</sup> Y. Li, J. Chen, L. Chang, Y. Qin, *J. Catal.*, 178 (1998) 76.
- <sup>61</sup> V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, *J. Mol. Catal. A*, 158 (2000) 267.
- <sup>62</sup> V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, V. I. Zaikovskii, *Eurasian Chem. Tech. Journal*, 5 (2003) 253.
- <sup>63</sup> Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4286.
- <sup>64</sup> M.J. Hernandez, M.A. Ulibarri, J.L. Rendon, C.J. Rerna, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 311.
- <sup>65</sup> E. H. Walker Jr, J. W. Owens, M. Etienne, D. Walker, *Mat. Res. Bull.*, 37 (2002) 1041.
- <sup>66</sup> V. Kumar Singh, R. Kumar Sinha, *Mat. Lett.*, 31 (1997) 281.
- <sup>67</sup> J. T. Bailey, R. Russel Jr, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 47 (1968) 1025.
- <sup>68</sup> E. Ryskhewich, in *Oxide Ceramic – Academic Press, New York* (1960) 271.
- <sup>69</sup> T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 1.
- <sup>70</sup> D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, M. Gazzano, O. Clause, *Mater. Sci. Forum*, 152-153 (1994) 391.
- <sup>71</sup> F. Trifiro, A. Vaccari dans “Comprehensive supramolecular chemistry” vol. 7, J.L. Atwood, D.D. MacNicol, J.E.D. Davies, F. Vögtle (éditeurs), Pergamon Press, Oxford (1995) ch. 10.
- <sup>72</sup> A. Vaccari, M. Gazzano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 893.
- <sup>73</sup> B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Kässner, H. Papp, J. Pasel, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski, *Appl. Catal. B*, 13 (1997) 205.
- <sup>74</sup> M. Bertoldi, B. Fubini, E. Giamello, G. Busca, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1 84 (1988) 1405.

- 
- <sup>75</sup> M.A. Aramendia, Y. avilés, V. Borau, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1603.
- <sup>76</sup> E. Kanezaki, *Sol. State Ion.*, 106 (1998) 279.
- <sup>77</sup> A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B*, 30 (2001) 195.
- <sup>78</sup> F. Kovanda, K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek, *Appl. Clay Sc.*, 18 (2001) 71.
- <sup>79</sup> G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, *Appl. Clay Sc.*, 10 (1995) 69.
- <sup>80</sup> K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, *Therm. Acta*, 327 (1999) 103.
- <sup>81</sup> J. Livage, F. Babonneau, M. Chatry, L. Coury, *Ceram. Int.*, 23 (1997) 13.
- <sup>82</sup> T. Mimani, *All. And Comp.*, 315 (2001) 123.
- <sup>83</sup> U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv, E. Tangstad, *Appl. Catal. A*, 224 (2002) 39
- <sup>84</sup> W.T. Reichle, *Chemtech*, 16 (1986) 58.
- <sup>85</sup> G. Fierro, M. Lo. Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal. A*, 137 (1996) 327.
- <sup>86</sup> S. Casenave, Thèse de l'Université de Pau (2001).
- <sup>87</sup> C. Khulbe, R. S. Mann, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24 (1982) 311.
- <sup>88</sup> I. Alstrup, M. T. Tavares, *J. Catal.*, 139 (1993) 513.
- <sup>89</sup> M. Ferrandon, E. Björnbom, *J. Catal.*, 200 (2001) 148.
- <sup>90</sup> R. Brown, M. E. Cooper, D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 3 (1982) 177.
- <sup>91</sup> C. Guimon, A. Auroux, E. Romero, A. Monzon, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 199.
- <sup>92</sup> V.R. Choudary, A. M. Rajputa, B. Prabhakar, *J. Catal.*, 13 (1993) 326.
- <sup>93</sup> T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, V. A. Ushakov, *Appl. Catal. A*, 247 (2003) 51.
- <sup>94</sup> Y. Nishiyama, Y. Tamai, *J. Catal.*, 33 (1974) 98.
- <sup>95</sup> F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- <sup>96</sup> J. S. Zhao, Y. D. Li, F. S. Ma, H. M. Kang, C. L. Zhu, *Fuel Chem. Technol.*, 14 (1986) 201.
- <sup>97</sup> M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 134 (1992) 253.
- <sup>98</sup> B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics", Wiley-Interscience.
- <sup>99</sup> T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, V. V. Pushkarev, S. V. Cherepanova, A. L. Chuvilin, V. A. Likholobov, *Carbon*, 41 (2003) 1605.

- 
- <sup>100</sup> S. K. Doorn, L. Zheng, M. J. O'Connell, Y. Zhu, S. Huang, J. Liu, *J. Phys. Chem.*, 109 (2005) 3751
- <sup>101</sup> F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126.
- <sup>102</sup> Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Chem. Mater.*, 2 (1990) 557.
- <sup>103</sup> T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon*, 33 (1995) 1561.
- <sup>104</sup> D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 385.
- <sup>105</sup> B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59 (1941) 693.
- <sup>106</sup> A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 1409.
- <sup>107</sup> M. L. Toebes, J. A. Van Dillem, K. P. De Jong, *J. Mol. Catal. A*, 173 (2001) 75.
- <sup>108</sup> H. Murayama, M. Takashima, T. Maeda, International Conference on Carbon Paris, (1990) 588.
- <sup>109</sup> J. M. Ting, R. M. Liu, *Carbon*, 41 (2003) 601.
- <sup>110</sup> Y. A. Kim, T. Hayashi, S. Naokawa, T. Yanagisawa, M. Endo, *Carbon*, 43 (2005) 3002.
- <sup>111</sup> V. B. Fenelonov, A. Y. Derevyankin, L. G. Okkel, L. B. Avdeeva, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, A. N. Salanov, N. A. Rudina, V. A. Likholobov, S. K. Shaikhutdinov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 825.
- <sup>112</sup> A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T. W. Ebbesen, *Nature*, 388 (1997) 451.
- <sup>113</sup> P. E. Lammert, V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 5190.
- <sup>114</sup> Y. A. Zhu, Z. J. Sui, T. J. Zhao, Y. C. Dai, Z. M. Cheng, W. K. Yuan, *Carbon*, 43 (2005) 1694.
- <sup>115</sup> M. Ge, K. Sattler, *Chem. Phys. Lett.*, 220 (1994) 192.
- <sup>116</sup> S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, 309 (1999) 165.
- <sup>117</sup> V. D. Blank, I. G. Gorlova, J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, A. B. Ormont, E. V. Polyakov, J. Sloan, D. N. Zakharov, S. G. Zybtsev, *Carbon*, 38 (2000) 1217.
- <sup>118</sup> L. Bourgeois, Y. Bando, W. Q. Han, T. Sato, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 7686.
- <sup>119</sup> H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, Y. A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, 343 (2001) 241.

# CONCLUSION GENERALE



Lors de ce travail nous avons réalisé l'analyse des propriétés physico-chimiques et catalytiques d'oxydes mixtes quaternaires (Ni-Cu-Mg-Al), issus de la calcination d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Cette procédure d'élaboration permet d'améliorer certaines propriétés importantes des oxydes en vue de leur utilisation en catalyse, notamment une distribution des éléments renforçant les interactions intermétalliques, une meilleure stabilité thermique et une surface spécifique correcte. Selon les propriétés envisagées, nous avons fait varier la température de calcination des HDL. Ainsi la calcination de ces derniers à 450°C génère des oxydes relativement mal cristallisés possédant une surface spécifique importante (jusqu'à plus de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et un caractère acido-basique affirmé, permettant de les utiliser en principe aussi bien en catalyse acide qu'en catalyse basique. La calcination à plus haute température (800°C) donne par contre des oxydes mixtes très bien cristallisés, actifs dans des réactions de déshydrogénation, par exemple la décomposition catalytique d'hydrocarbures (ici le méthane) pour la production de matériaux carbonés nanostructurés.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons voulu estimer l'influence de la composition des oxydes mixtes (NiO-CuO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur leur caractère acido-basique. Après avoir suivi la décomposition thermique des hydroxydes, évalué la réductibilité, la cristallinité et l'homogénéité des oxydes à l'aide de diverses techniques (ATG, RTP, DRX, XPS), nous avons essayé de mettre en lumière les relations pouvant exister entre leur composition et leur acido-basité. Dans ce but, nous avons choisi des oxydes présentant soit un rapport Ni/Cu variable avec Mg/Al constant - (NiO)<sub>1-x</sub>(CuO)<sub>x</sub>MgO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub> (0 ≤ x ≤ 1) -, soit un rapport Mg/Al variable avec Ni/Cu constant - (NiO)<sub>0,4</sub>(CuO)<sub>0,1</sub>(MgO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> -. Nous avons en effet montré que la valeur Ni/Cu = 4 correspondait à un optimum aussi bien au niveau de la surface spécifique que de l'acido-basité. L'étude physico-chimique est basée sur la réalisation de réactions acide – base, c'est-à-dire sur la chimisorption de sondes gazeuses (ammoniac et dioxyde de soufre) sur la surface des oxydes. Ces adsorptions ont été quantifiées par microcalorimétrie. Nous avons ainsi pu évaluer la concentration, la force et la distribution en force des sites acides et basiques des solides. Ces informations ont été complétées par les données de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X qui nous a

permis de déterminer la nature des sites de surface. Enfin les données ainsi acquises ont été confrontées aux résultats catalytiques concernant la conversion du cyclohexanol.

Cette étude nous a permis d'avancer les quelques conclusions suivantes :

- L'acidité, généralement faible, est de type Lewis. Elle a tendance à augmenter en même temps que la proportion de nickel. Comme l'acidité, la basicité (en nombre de sites et en force) suit le taux de nickel. Il apparaît deux populations de sites, Brønsted et Lewis, en proportions approximativement équivalentes. La présence de nombreux sites basiques de type Brønsted indique que la surface des oxydes est encore partiellement hydroxylée.
- Contrairement aux sites acides dont la force est relativement hétérogène, les sites basiques semblent particulièrement homogènes et de force importante ou moyenne. La concentration relativement élevée de ces sites, conjuguée avec leur force, fait de ces oxydes des catalyseurs potentiellement intéressants en catalyse basique.
- L'acidité, comme la basicité, semble moins sensible aux variations du rapport Mg/Al qu'à celles du rapport Ni/Cu. Il faut toutefois remarquer les effets de synergie entre tous ces métaux.
- Les résultats catalytiques ne sont que partiellement en accord avec les conclusions précédentes. Les désaccords relevés peuvent avoir plusieurs origines. Après calcination à 450°C, les oxydes présentent encore un nombre assez élevé d'ions carbonates. Si ceux-ci sont en partie déplacés par la sonde SO<sub>2</sub> plus acide et ne gênent que faiblement les analyses de microcalorimétrie et de SPX, ils affaiblissent la basicité apparente des catalyseurs lors de la réaction catalytique du fait du recouvrement des sites les plus basiques par CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les différentes analyses ont été effectuées dans des conditions de pression et de température différentes. En particulier nous avons observé que la température avait une influence certaine sur les résultats catalytiques. Enfin il est possible que la réaction catalytique choisie (conversion du cyclohexanol en cyclohexène et/ou cyclohexanone) ne soit pas idéale pour tester à la fois l'acidité et la basicité d'un catalyseur.

Un des principaux buts de notre travail était de tester les oxydes mixtes dans la synthèse de nanotubes et de nanofibres de carbone. En effet, il est bien connu que les catalyseurs supportés à base de nickel (notamment sur support d'alumine) sont efficaces dans les réactions de déshydrogénation. De plus, la littérature a largement montré que des métaux

comme le cuivre et le magnésium favorisent l'activité de ces catalyseurs. Il nous a donc semblé que les catalyseurs Ni-Cu-Mg-Al pourraient être de bons candidats pour la production de nanofilaments de carbone par décomposition catalytique du méthane.

La série de catalyseurs envisagée a comme composition  $\text{Ni}_{1-x}\text{-Cu}_x\text{-Mg-Al}$ , avec  $x$  compris entre 0 et 1. Sachant que les catalyseurs doivent avoir une bonne cristallinité et qu'ils sont actifs seulement sous leur forme réduite, nous avons calciné les hydroxydes doubles lamellaires à  $800^\circ\text{C}$  et réalisé une préréduction de ces derniers à  $750^\circ\text{C}$ . Des tests catalytiques préliminaires, effectués en faisant varier ces deux températures, nous ont en effet montré que ces conditions de traitement sont les meilleures pour un rendement optimal en produits carbonés. Les oxydes NiO et CuO sont ainsi réduits à l'état métallique ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Cu}^0$  et/ou un alliage Ni-Cu qui seront la phase active) avant toute réaction, alors que MgO et les aluminates ( $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ) formés lors de la calcination à haute température font office de support.

L'étude cinétique, réalisée à l'Université de Saragosse, nous a donnée les résultats suivants :

- Le rendement est fonction des taux de nickel et de cuivre. Il atteint un maximum pour une composition comprise entre  $\text{Ni}_{0,8}\text{-Cu}_{0,2}\text{-Mg-Al}$  et  $\text{Ni}_{0,9}\text{-Cu}_{0,1}\text{-Mg-Al}$ .
- La présence d'hydrogène dans le flux réactif est secondaire.
- Si une trop grande proportion de cuivre est pénalisante, la présence d'un taux minimum ( $x \leq 0,2$ ) augmente considérablement la durée de vie du catalyseur en préservant les sites actifs d'un recouvrement par du coke.
- La réaction est très sensible à la température, la température optimale étant autour de  $650^\circ\text{C}$ .

Afin d'affiner ces résultats, nous avons étudié plus particulièrement les catalyseurs les plus efficaces ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ). Pour ceux-ci, parallèlement à la synthèse classique de leurs précurseurs HDL, nous avons réalisé une élaboration en utilisant un moulin à colloïdes qui, a priori, devait réduire la taille des particules ainsi que la dispersion en taille. L'analyse des quatre catalyseurs obtenus a montré que cette taille de particules est dépendante à la fois de la composition et du mode de préparation du précurseur. En fait, le mode de préparation est seulement important dans le cas de la formation de grosses particules (rappelons que la taille augmente en même temps que la teneur en cuivre). En effet dans le cas de  $x = 0,2$  (synthèse

classique), les particules catalytiques (particules métalliques actives et support) ont des diamètres compris entre 20 et 1000 nm avec un diamètre moyen autour de 170 nm alors que pour les autres catalyseurs, l'échelle des tailles se situe dans la gamme 25 – 400 nm, avec des valeurs moyennes de 100 nm environ. Les clichés de microscopie électronique à transmission confirment cette évolution.

Les produits obtenus avec ces quatre catalyseurs sont des nanofilaments de carbone pratiquement purs (très peu de carbone d'autres types) présentant à la fois une micro et une mésoporosité et de bonne qualité (larges domaines graphitiques ou turbostratiques). Selon le catalyseur utilisé, ces filaments présentent une morphologie, une texture et une structure différentes. Nous pouvons récapituler leurs principales caractéristiques :

- Globalement nous avons observé à la fois des nanofibres et des nanotubes. Les particules catalytiques les plus grosses ( $\text{Ni}_{0,8}\text{-Cu}_{0,2}\text{-Mg-Al}$ ) donnent des fibres de type « platelet » (empilement de graphènes selon l'axe de croissance de la fibre) assez larges (entre 50 nm et 400 nm), de structure graphitique. Les particules les plus petites ( $\text{Ni}_{0,9}\text{-Cu}_{0,1}\text{-Mg-Al}$ , taille inférieure à 60 nm) donnent naissance à des filaments plus étroits (diamètres compris entre 20 et 50 nm) qui s'avèrent être soit des nanofibres de type « herringbone » (en arêtes de poisson), soit des nanotubes de type « herringbone-bamboo » pour lesquels l'angle formé par les plans de graphène est relativement faible (toujours inférieur à  $80^\circ$  et le plus souvent à  $40^\circ$ ). Ces nanofibres et nanotubes présentent une structure turbostratique avec des domaines cohérents assez larges.
- Tous ces filaments ont une faible résistance aux forces de cisaillement. Cette propriété prend son origine dans la structure même des fibres où la cohésion entre les plans de graphène est conservée par des forces de Van der Waals. Dans le cas des nanotubes, cette observation va dans le sens d'une texture de type « stack-cup » identique à celle des nanofibres.
- Le type de filaments obtenus (fibres ou tubes) dépend de la taille et de la forme des particules catalytiques, donc de façon indirecte de la composition et du mode de préparation des catalyseurs. Ce point n'est pas encore totalement éclairci et mérite une étude complémentaire.

Cette étude prospective nous encourage à poursuivre et à augmenter nos efforts dans le domaine de la production catalytique de carbones nanostructurés. Comme nous l'avons

souligné, les relations entre la composition, le mode de préparation des catalyseurs, les conditions de réaction et les caractéristiques des nanofilaments produits doivent encore être affinées. Des analyses complémentaires sur le système abordé dans ce travail seront ainsi nécessaires. De plus il nous faudra envisager de changer un ou plusieurs éléments des systèmes catalytiques afin d'évaluer l'influence de la nature des métaux. Des tests préliminaires avec des oxydes mixtes Co-Cu-Mg-Al ont déjà débuté et ont donné des résultats encourageants.



## **Résumé:**

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) présentent de nombreux domaines d'application en rapport avec leur structure lamellaire et la diversité de leur de composition. Ce travail souligne les potentialités des HDL lorsqu'ils sont utilisés comme précurseurs d'oxydes mixtes pouvant intervenir en catalyse hétérogène acido-basique ou d'oxydo-réduction.

La première partie du mémoire concerne l'étude d'une série d'oxydes à base de nickel, cuivre, magnésium et aluminium, obtenus par calcination des HDL précurseurs à 450°C. La caractérisation structurale et l'étude de l'acido-basicité des oxydes mixtes en fonction de leur composition ont été réalisées. Elles s'appuient sur l'utilisation complémentaire de différentes méthodes analytiques physico-chimiques donnant accès à des informations concernant à la fois la structure, la composition et la morphologie des cristaux obtenus (DRX, ATG, analyse chimique, SPX...), ou permettant la caractérisation de leurs propriétés acido-basiques (adsorption de molécules sondes suivie par microcalorimétrie et SPX).

La seconde partie du travail est consacrée à l'utilisation des oxydes mixtes obtenus après calcination à 800°C pour la synthèse de nanofilaments de carbone à partir de la décomposition catalytique du méthane. Après une étude détaillée des oxydes mixtes, les nanofilaments produits ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques, notamment la microscopie électronique à transmission. Les données physico-chimiques obtenues ont mis en évidence les relations entre les caractéristiques du catalyseur (composition, mode de synthèse, propriétés...) et le type des nanofilaments (tubes, fibres) obtenus.

---

**Title:** Physico-chemical study of mixed oxides elaborated from layered double hydroxides. Application to the synthesis of carbon nanofilaments.

---

## **Abstract:**

The Lamellar Double Hydroxides (LDH) have many uses because of their lamellar structure and the diversity of their composition. This work underlines the potentialities of the LDH when they are used as mixed oxides precursor being able to be active in acido-basic or oxydo-reduction catalysis.

The first part relates to the study of a series of oxides containing nickel, copper, magnesium and aluminium, obtained by calcination of the parent LDH at 450°C. The detailed structural characterization and the study of the acido-basicity of mixed oxides, according to their composition, was carried out. These studies are based on the use of various complementary physico-chemical methods giving informations about the structure, the composition and the morphology of the prepared oxides crystals (XRD, TGA, chemical analyses, XPS...), or they allow the knowledge of their acido-basic properties (adsorption of molecules probes followed by microcalorimetry and XPS experiments).

The second part of the report is devoted to the use of mixed oxides obtained after calcination at 800°C for the synthesis of carbon nanofilaments obtained from the catalytic decomposition of methane. After a detailed study of the used mixed oxides, the produced carbon nanofilaments were characterized using various analytical techniques, particularly the transmission electronic microscopy. The physico-chemical data obtained have highlighted the relations between the characteristics of the used catalyst (composition, synthesis mode, properties...) and the type (nature and texture) of the obtained carbon nanofilaments (tubes, fibers).

---

**Mots clés:** HDL, oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al, propriétés acido-basiques, XPS, microcalorimétrie, nanofilaments de carbone, décomposition catalytique du méthane, MET.

---

**Discipline:** Chimie-Physique

---

**Intitulé et Adresse:** Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire  
UMR 5624 - FR 2606  
2 avenue du Président Angot, Hélioparc Pau-Pyrénées,  
64053 Pau Cedex 9 (France)