



HAL
open science

Synthèse de matériaux nano structurés dans des solvants non aqueux

Monica Raciulete

► **To cite this version:**

Monica Raciulete. Synthèse de matériaux nano structurés dans des solvants non aqueux. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10202 . tel-00809196

HAL Id: tel-00809196

<https://theses.hal.science/tel-00809196v1>

Submitted on 25 Nov 2014

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

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

THESE

présentée

devant l'**UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

pour l'obtention

du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

et soutenue publiquement le 29 octobre 2010 par

Monica RACIULETE

**SYNTHESE DE MATERIAUX NANO STRUCTURES
DANS DES SOLVANTS NON AQUEUX**

Directeur de thèse : Pavel AFANASIEV

JURY : M. Stéphane DANIELE, Président
M. Xavier CARRIER, Rapporteur
M. Alain N. GLEIZES, Rapporteur
M. Pavel AFANASIEV
Mme. Elodie DEVERS
M. Michel VRINAT

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

Avant propos

Durant ces trois années je n'ai pas fait qu'étudier la catalyse...j'ai eu la chance d'être bien entourée et je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont rendu possible la réalisation de ce travail :

Monsieur Michel Lacroix, directeur de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Monsieur Stéphane Daniele, enseignant-chercheur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 qui m'a fait l'honneur de présider ce jury ainsi que Messieurs Xavier Carrier, maître de conférences de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, et Alain Gleizes, professeur émérite de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Je remercie aussi Madame Elodie Devers, ingénieur à l'IFP Energies Nouvelles, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Monsieur Michel Vrinat, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accueillie au sein du groupe Raffinage (Raffinage et Valorisation Innovantes des Hydrocarbures), pour les discussions cinétiques enrichissantes mais également pour les conseils rédactionnels et d'expression que j'ai pu apprécier au cours des nombreuses discussions.

Monsieur Pavel Afanasiev, chargé de recherches au CNRS, pour avoir encadré ce travail de thèse, pour ses compétences, sa profusion d'idées et son bonne humeur quotidienne ; j'ai appris énormément que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain. Merci d'avoir eu toujours le temps pour répondre à mes questions et m'avoir supporté. Merci également de m'avoir permis de participer à un congrès international à Lille.

Monsieur Eric Puzenat, chargé de recherches au CNRS, pour m'avoir permis d'effectuer les tests sur l'acide formique ainsi que pour la qualité de ses conseils scientifiques. Egalement, je remercie Frédéric Dappozze pour son aide dans les tests photocatalytiques.

Toutes les personnes des services scientifiques et administratifs de l'IRC et plus particulièrement :

Mesdames Pascale Mascunan, assistante-ingénieur, et Noëlle Cristin, technicienne au CNRS pour l'ensemble des analyses chimiques et de texture, ainsi que pour les mesures de chimisorption d'hydrogène.

Madame Françoise Bosselet, ingénieur technicien administratif et Monsieur Gérard Bergeret, chargé de recherches au CNRS, pour les diffractions des rayons X.

Madame Bernadette Jouquet, ingénieur d'étude au CNRS, pour la réalisation des analyses ATD-ATG.

Mesdames Anne-Marie Grezaud et Christine Babolat pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Madame Dorothée Laurenti, chargée de recherche au CNRS, pour tes multiples conseils scientifique et techniques, pour le plaisir que j'ai eu à partager le bureau pendant deux ans et pour ton aide dans les moments difficiles (CAF, SFR ...). Je te remercie pour le film de ma soutenance.

J'adresse mes chaleureux remerciements à l'ensemble des personnes du groupe raffinage, permanents et non permanents, qui font de cette équipe un lieu de travail très agréable.

Je pense particulièrement à Guy et Chantal pour leur aide sur les chromatogrammes ; Kim et Pham pour leur gentillesse, le voyage à Rome ; ma « chère » Anna pour les soirées, les sorties au ski, ... ; Delphine d'être une excellente organisatrice ; Pascaline, Haoguang et Salim pour avoir passé ces trois années de thèse ensemble ; Christophe, Laurent et Emmanuel, pour leur amabilité ; sans oublier Jérôme, Gilles, Jean, Reynald, Muriel qui ont apporté une bonne ambiance au laboratoire. Un grand merci à Lis, l'une des plus souriantes personnes que j'ai connu et pour savoir si bien danser. Je remercie également à Noé pour son amitié en rendant ces années de thèse très agréables, pour son enthousiasme, ses encouragements... et pour m'avoir fait découvrir le Mexique. Je pense aussi à Céline et Santiago pour leur dynamisme.

Je remercie aussi tous les vietnamiens pour m'avoir fait découvrir leur culture et gastronomie : Van Ngoc, Thao, Son, Nhung et Quynh.

Merci aussi aux copains extérieurs du laboratoire : Adriana, Florina Karamel, Mirela, Luminita, Miriam, Romina, Maria et Neith pour tous les bons moments passés ensemble.

J'aimerais dire un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenue avant le jour J, ceux qui étaient là et ceux qui ont pensé à moi malgré les kilomètres qui nous ont séparés.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents et ma sœur pour leur soutien inconditionnel.

*A mes parents,
Dumitru et Eugenia*

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Analyse bibliographique et objectifs

L'intérêt des précipités préparés en milieu non aqueux	6
I.1. Solutions non aqueuses ionisées	7
I.1.1. Les électrolytes	7
I.1.2. Pourquoi les sels fondus ?	7
I.1.3. État des composés dissous dans un sel fondu	9
I.1.4. La chimie des sels fondus	9
I.1.5. Le modèle de l'ion nitrate	11
I.1.6. Les nitrates fondus - milieu de synthèse des nanomatériaux	12
I.2. Solutions non aqueuses organiques	14
I.3. La photocatalyse hétérogène	16
I.3.1. Introduction	16
I.3.2. Principes et généralités	17
I.3.3. La structure de TiO ₂	19
I.3.4. Science de la surface de TiO ₂	21
I.3.5. Les applications de TiO ₂ en catalyse	23
I.3.6. TiO ₂ comme support du platine	24
I.4. Les composés organiques volatils	25
I.4.1. Définition et principales sources d'émission	26
I.4.2. Méthodes de traitement des COV	26
I.4.3. Catalyseurs pour l'oxydation des COV	27
I.4.4. L'oxyde de manganèse en catalyse	27
I.4.5. Benzène et toluène – sources de COV et leurs effets	30

I.5. Bilan et objectifs	31
Références bibliographiques	33

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Préparation des supports	39
II.1.1. Méthode des sels fondus	39
II.1.2. Préparation sous conditions hydrothermales	40
II.1.3. Méthode à reflux	40
<i>II.1.3.1. Polarité et proticité</i>	<i>41</i>
II.2. Préparation des photocatalyseurs Pt/TiO₂	43
II.2.1. Imprégnation du support	43
II.2.2. Activation des photocatalyseurs	43
II.3. Caractérisations physico-chimiques des solides	44
II.3.1. Analyses chimiques	44
II.3.2. Propriétés texturales	44
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.4. Microscopie électronique en transmission (MET)	45
II.3.5. Analyse thermique ATD-ATG couplée avec spectrométrie de masse	45
II.3.6. Chimisorption d'hydrogène à la température ambiante	46
II.3.7. Spectrométrie de masse	47
II.4. Evaluation des activités catalytiques	48
II.4.1. Décomposition de l'isopropanol	48
II.4.2. Déshydrogénation du méthanol	50
II.4.3. Photo-oxydation catalytique d'acide formique	52

II.4.4. Oxydation totale des composés organiques volatils (COV)	53
Références bibliographiques	54

Chapitre III : Contrôle de la morphologie de TiO₂ par la méthode de préparation

Introduction	57
III.1. Préparation de TiO₂ en milieu de nitrates fondus	57
III.1.1. Précurseurs et solides utilisés	58
III.1.2. Effets des différents paramètres de réaction sur les caractéristiques du TiO ₂ obtenu	60
<i>III.1.2.1. Influence de la température de préparation</i>	<i>60</i>
<i>III.1.2.2. Influence de différents dopants sur la morphologie des oxydes</i>	<i>60</i>
<i>III.1.2.3. Influence du cation du métal alcalin</i>	<i>61</i>
III.1.3. Propriétés texturales et cristallinité de TiO ₂ obtenu dans les nitrates fondus	61
III.1.4. Cristallinité versus morphologie	65
III.2. Préparation de TiO₂ utilisant le nitrate d'ammonium fondu	72
III.2.1. Préparation des solides	74
III.2.2. La réactivité dans les fondants	75
III.2.3. Propriétés des solides obtenus	78
III.3. Préparation de TiO₂ par la méthode à reflux	83
III.3.1. Effet du type de solvant	84
III.3.2. Synthèse des solides	85
III.3.3. Condensation des oxydes dans les solvants organiques	85
III.3.4. Caractérisation du TiO ₂ obtenu	87
III.4. Préparation de TiO₂ par la méthode hydrothermale	90

III.4.1. Protocole de synthèse	90
III.4.2. Influence des conditions expérimentales sur la morphologie	91
III.5. Conclusions du chapitre III	93
Références bibliographiques	94

Chapitre IV : Etude de l'activité catalytique de TiO₂

Introduction	99
IV.1. Production photocatalytique d'hydrogène	99
IV.2. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique	101
IV.3. Etude des propriétés acido-basiques des catalyseurs	102
IV.4. Evolution de l'activité catalytique du TiO₂ synthétisé en milieu non aqueux ..	103
IV.4.1. Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode des nitrates fondus	103
<i>IV.4.1.1. Production de H₂</i>	<i>103</i>
<i>IV.4.1.2. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	<i>111</i>
<i>IV.4.1.3. Etude de l'acidité des supports par la décomposition de l'isopropanol</i>	<i>113</i>
<i>IV.4.1.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique</i>	<i>115</i>
IV.4.2. Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode du nitrate d'ammonium fondu	118
<i>IV.4.2.1. Production photocatalytique de H₂</i>	<i>118</i>
<i>IV.4.2.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	<i>120</i>
<i>IV.4.2.3. Décomposition de l'isopropanol</i>	<i>122</i>
<i>IV.4.2.4. Corrélation entre les propriétés acido-basiques et l'activité photocatalytique des systèmes à base de TiO₂.</i>	<i>124</i>
IV.4.3. Activité catalytique de solides TiO₂ préparé par la méthode à reflux.....	127

<i>IV.4.3.1. Production de H₂ à partir de la déshydrogénation du méthanol</i>	127
<i>IV.4.3.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	129
<i>IV.4.3.3. Décomposition de l'isopropanol</i>	130
<i>IV.4.3.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique</i>	133
IV.5. Evaluation de l'activité catalytique de TiO₂ préparé sous conditions hydrothermales	136
<i>IV.5.1. Production de H₂</i>	136
<i>IV.5.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	140
<i>IV.5.3. Décomposition de l'isopropanol</i>	142
<i>IV.5.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique</i>	143
IV.6. Conclusions du chapitre IV	145
Références bibliographiques	148

Chapitre V : Catalyseurs à base de manganèse

Introduction	152
V.1. Catalyseurs supportés préparés en une seule étape	153
V.1.1. Préparation des catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti	153
V.1.2. Mécanisme réactionnel dans les nitrates fondus	154
V.1.3. Phases cristallines et composition chimique des oxydes mixtes Zr-Mn et Ti-Mn.	156
V.1.4. Morphologie, surface spécifique et porosité des solides	161
V.1.5. Spectres d'absorption UV-visible des solides préparés dans les nitrates fondus en une seule étape	165
V.2. Oxydation totale du benzène et du toluène sur les supports Mn-Zr-O et Mn-Ti-O	166

V.3. Conclusions du chapitre V	170
Références bibliographiques	172
<i>Conclusion générale</i>	<i>174</i>
<i>Annexes</i>	<i>177</i>

Introduction Générale

Introduction générale

Les progrès dans les *Nanosciences* et leurs applications technologiques dans différents domaines comme la catalyse, l'optique, l'électronique ont été en grande partie obtenus grâce à la synthèse des matériaux sous forme de nanoparticules avec des tailles, formes et structures cristallines strictement contrôlées. Ces caractéristiques influencent fortement la structure électronique de ces solides et leur réactivité de surface, et déterminent de nombreuses propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux [1].

Pour améliorer les performances d'un catalyseur supporté, une grande attention doit être accordée au support catalytique. Depuis de nombreuses années des travaux sont menés sur la synthèse et l'évaluation catalytique de divers supports, en particulier des oxydes. Il a été démontré que les propriétés catalytiques dépendaient de la nature chimique du support, des propriétés acido-basiques de sa surface ainsi que des interactions spécifiques (épitaxie) entre le support et la phase active. Il existe vraisemblablement une influence forte sur les propriétés catalytiques de la nature de l'interface entre la phase active (qui peut être un métal noble, un sulfure, etc.) et le support. La stabilisation ou l'apparition de nouvelles phases métastables, explique la nécessité d'étudier les phénomènes intervenant aux interfaces support - phase active. Au cours de ces dernières années, un effort considérable a donc été porté sur la synthèse et l'utilisation catalytique de supports aux propriétés bien définies et contrôlées. En particulier nous nous sommes intéressés à la préparation de solides exposant préférentiellement certains plans cristallographiques. Le contrôle de la morphologie au niveau des plans atomiques permettrait d'obtenir un outil fort d'optimisation de la performance catalytique et en même temps d'accéder au plus haut niveau de compréhension des effets de support en catalyse.

Afin d'obtenir des matériaux aux propriétés contrôlées de nombreuses approches sont développées telles que : la technique sol-gel, les précipitations aqueuses, la synthèse hydrothermale.... Les milieux les plus utilisés pour la réalisation des réactions chimiques sont l'eau et les solvants organiques [2]. L'eau est facilement disponible et non toxique mais son domaine de température en tant que solvant liquide est limité. De plus, de nombreux composés organiques et minéraux sont peu solubles dans l'eau. Enfin, l'eau est un solvant qui n'existe que dans un domaine assez restreint de potentiels redox, ce qui rend impossible sa coexistence avec de nombreuses espèces chimiques fort intéressantes en tant que précurseurs

ou produits. Ces inconvénients peuvent limiter les possibilités d'application de l'eau comme solvant dans les synthèses [3].

L'application d'un nouveau milieu réactionnel pour l'obtention de nouveaux matériaux ou de morphologies originales pour les composés connus, est une approche intéressante pour élargir les possibilités de synthèse des matériaux. Donc, pour préparer des solides bien dispersés, des techniques de préparation alternatives ont été largement étudiées y compris l'utilisation des liquides ioniques [4], des microémulsions [5], des fluides supercritiques [6], ou des méthodes solvothermales [7,8]. Une approche versatile pour la préparation des catalyseurs est assurée par l'utilisation des sels inorganiques avec points de fusion bas [9], comme milieu de réaction. La chimie des nitrates de métaux alcalins est riche en possibilités pour la synthèse de nouveaux matériaux. Les températures de fusion des nitrates sont relativement basses (583 K pour NaNO_3 , 501 K pour le mélange $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ et seulement 393 K pour l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$), d'où la commodité de ces solvants ionisés en tant que solvants. Grâce à l'ionisation et aux températures plus grandes, comparées à celles utilisés dans les solutions aqueuses, la solubilisation de plusieurs produits insolubles dans l'eau est possible. La technique des sels fondus fournit des oxydes homogènes avec des propriétés texturales avantageuses pour les applications en catalyse [10,11]. En fonction de la nature du sel mis en réaction, la précipitation des oxydes ou la formation des oxoanions solubles peut être réalisée dans ce milieu réactionnel. Egalement, la synthèse de catalyseurs supportés en une seule étape est possible, c'est-à-dire la synthèse simultanée du support et des espèces actives dispersées sur sa surface. Les produits de réaction obtenus en milieu sels fondus sont des solides avec des phases connues ou des nouvelles phases. Ces solides présentent souvent une morphologie anisotrope comme des aiguilles, des plaquettes... Ayant en vue que les sels fondus sont des solvants complètement ionisés, l'énergie de la solvation des plans cristallins du solide est très différente et pourra conduire à une vitesse de réaction sur ces plans aussi très différente.

Une autre approche pour contourner certains problèmes de la chimie aqueuse consiste à utiliser les solvants organiques, comme milieu de synthèse des nanomatériaux. En particulier l'utilisation des solvants aprotiques polaires comme milieu réactionnel a des avantages importants, permettant de contrôler les dimensions des nanoparticules obtenues et de modifier les énergies relatives des plans cristallins. Ceci détermine la croissance des cristaux selon différentes directions cristallographiques. L'utilisation des solvants non aqueux permet d'obtenir des matériaux catalytiques stables, d'atteindre une excellente homogénéité

compositionnelle et d'influencer la morphologie des particules pendant les transformations chimiques du précurseur moléculaire vers le produit ciblé.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation d'oxydes simples et mixtes de grande importance industrielle (TiO_2 , ZrO_2 , MnO_x). Le but de la thèse est d'obtenir des solides présentant des propriétés contrôlées, notamment en ce qui concerne la taille des cristaux et la nature des plans exposés. Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq parties. Tout d'abord, nous présenterons une étude bibliographique sur la synthèse des matériaux catalytiques utilisant les milieux non-conventionnels. En même temps les propriétés de l'oxyde de titane (notre produit cible principal) seront décrites de manière succincte ainsi que ses propriétés et ses applications dans divers domaines tels que la catalyse, la photocatalyse (*Chapitre I*). Une description des techniques de préparation des solides étudiés ainsi que les méthodes physiques de leurs caractérisations seront données dans le *Chapitre II*. Le *Chapitre III* est consacré à la description des matériaux catalytiques à base de TiO_2 préparés par les trois méthodes non aqueuses: la méthode des nitrates fondus alcalins, la méthode du nitrate d'ammonium fondu et la méthode à reflux dans des solvants organiques.

Le *Chapitre IV* se focalise sur l'évaluation des matériaux catalytiques préparés. Deux réactions issues de domaine de la photocatalyse seront employées afin d'évaluer l'activité catalytiques de ces systèmes : la production de H_2 à partir de la déshydrogénation du méthanol et la photo-oxydation catalytique de l'acide formique. La réaction modèle de décomposition de l'isopropanol sera étudiée pour comparer les propriétés acido-basiques des catalyseurs. Enfin, la dernière partie (*Chapitre V*) traitera des oxydes mixtes Mn-Zr et Mn-Ti et de leur activité catalytique dans l'oxydation totale des composés organiques volatils (COV).

-
- [1] J.P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chaneac, D. Chiche, E. Tronc, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **46** (2008) 299.
 - [2] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
 - [3] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Advanced Mater.* **22** (2010) 261.
 - [4] J. Hao, Th. Zemb, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12** (2007) 129-137.
 - [5] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110** (2004) 49-74.
 - [6] E. Reverchon, R. Adami, *J. Supercritic. Fluids* **37** (2006) 1.
 - [7] K. Byrappa, T. Adsciri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53** (2007) 117-166.
 - [8] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 15-18.
 - [9] P. Afanasiev, C. Geantet, *Coord. Chem. Rev.* **1725** (1998) 178-180.
 - [10] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breysse, B. Durand, T. des Courieres, *Catal. Today* **20** (1994) 273.
 - [11] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breysse, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1653.

Chapitre I

Analyse bibliographique et objectifs

Chapitre I : Analyse bibliographique et objectifs

L'intérêt des précipités préparés en milieu non aqueux.....	6
I.1. Solutions non aqueuses ionisées	7
I.1.1 Les électrolytes.....	7
I.1.2. Pourquoi les sels fondus ?	7
I.1.3. État des composés dissous dans un sel fondu	9
I.1.4. La chimie des sels fondus.....	9
I.1.5. Le modèle de l'ion nitrate	11
I.1.6. Les nitrates fondus - milieu de synthèse des nanomatériaux	12
I.2. Solutions non aqueuses organiques	14
I.3. La photocatalyse hétérogène	16
I.3.1. Introduction	16
I.3.2. Principes et généralités.....	17
I.3.3. La structure de TiO ₂	19
I.3.4. Science de la surface de TiO ₂	21
I.3.5. Les applications de TiO ₂ en catalyse.....	23
I.3.6. TiO ₂ comme support du platine	24
I.4. Les composés organiques volatils.....	25
I.4.1. Définition et principales sources d'émission	26
I.4.2. Méthodes de traitement des COV	26
I.4.3. Catalyseurs pour l'oxydation des COV	27
I.4.4. L'oxyde de manganèse en catalyse	27
I.4.5. Benzène et toluène – sources de COV et leurs effets.....	30

I.5.	Bilan et objectifs	31
	Références bibliographiques	33

L'intérêt des précipités préparés en milieu non aqueux

Ce manuscrit est consacré à la préparation des nanomatériaux en utilisant des milieux de réaction non-aqueux et leur valorisation catalytique dans les réactions de grande importance industrielle décrites plus loin dans ce mémoire (*chapitre IV*).

Les sels à l'état fondu sont des solvants pratiques pour la préparation des nanomatériaux avec des applications dans plusieurs secteurs industriels tels que la catalyse [1]. En faisant varier la nature des anions ou des cations, les propriétés de solubilité peuvent être totalement différentes. Le *tableau 1* donne une compilation de certaines propriétés physico-chimiques des sels fondus et leurs impacts avantageux sur la catalyse.

Tableau 1. Les avantages des sels fondus

Propriétés des sels fondus	Avantages dans la catalyse
Non inflammables	Avantageux pour l'environnement par rapport aux solvants organiques traditionnels Faciles à manipuler
Point de fusion bas Stabilité thermique	Grand domaine de température pour étudier la réactivité
Bonne conductivité ionique	Peuvent être combinés avec les processus électrochimiques

Les différences les plus évidentes avec la chimie des solutions aqueuses viennent de la nature stable et fortement liée du solvant, qui lui permet de ne pas être détruit par des réactions vigoureuses, et de concentrations de diverses espèces, surtout des anions coordinats, plus élevées que celles que l'on peut obtenir dans les solutions aqueuses saturées. Utilisés comme solvants dans les synthèses, les sels fondus peuvent conduire à des nouveaux matériaux nano structurés avec des morphologies et des propriétés intéressantes comme les oxydes mésoporeux ou des particules anisotropes (nano feuillets ou nano bâtonnets), qui ne peuvent pas être obtenus en utilisant les solvants organiques conventionnels ou l'eau.

I.1. Solutions non aqueuses ionisées

Au cours de nos préparations, nous avons étudié les réactions dans deux types de solvants non aqueux : les solvants ionisés (ici les nitrates fondus) et les solvants organiques polaires. Dans ce qui suit, nous décrivons quelles ont été les raisons de ce choix.

I.1.1 Les électrolytes

Les composés entre lesquels interviennent des réactions ioniques présentant la propriété de conduire le courant soit à l'état dissous, soit à l'état fondu sont dits *électrolytes*. Les milieux ionisants doivent cette propriété à la structure polaire de leurs molécules, qui présentent de ce fait une permittivité très élevée, nettement supérieure à celle de l'air [2]. Les électrolytes exploitables les plus courants sont donc des milieux liquides, que l'on peut ranger en deux catégories :

- les **solutions ioniques**, constituées d'un solvant dans lequel ont été dissous un ou plusieurs composés qui s'y trouvent dissociés en ions (des anions et des cations). Le solvant le plus usuel est l'eau, mais de nombreux autres solvants ont pu être utilisés pour constituer des électrolytes (solutions non aqueuses) ;

- les **composés ionisés à l'état fondu** comme les sels métalliques, ou des hydroxydes utilisés seuls ou en mélanges.

I.1.2. Pourquoi les sels fondus ?

Les sels ionisés à l'état fondu représentent une classe particulière de solvants, comprenant formellement au moins un type d'anion et un type de cation, et ne comportant pas de solvant moléculaire, qu'il soit aqueux ou organique [3]. Leurs propriétés à l'état liquide, sont similaires à celles des solvants classiques, exception faite de la concentration ionique et donc de la conductivité électrique, qui sont beaucoup plus élevées par rapport aux électrolytes aqueux ou organiques. Pour exemple, dans le *tableau 2* sont comparées les principales propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium fondu à 1123 K et de sa solution aqueuse à 523 K

Tableau 2. Comparaison des propriétés physico-chimiques de NaCl fondu et de sa solution aqueuse. D'après [3].

Electrolytes	Concentration des ions (mol.L ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)	Viscosité (cP)
NaCl fondu T = 1123 K	26	1,53	3,6	1,2
NaCl, 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ T = 298 K	10 ⁻¹	1,002	1,07x10 ⁻²	1,012

A cause des distances inter-ioniques courtes, les sels fondus ont la tendance de former des complexes ioniques ou non-chargés. Il y a une grande variété de sels fondus, et en fonction de leur haute solubilité, la composition du mélange peut être adaptée pour répondre aux propriétés requises. La température de fusion d'un eutectique est en général plus petite que celles des composants purs. Un exemple est donné dans la *figure 1* qui représente le diagramme de phase du mélange binaire NaNO₃-KNO₃ [4].

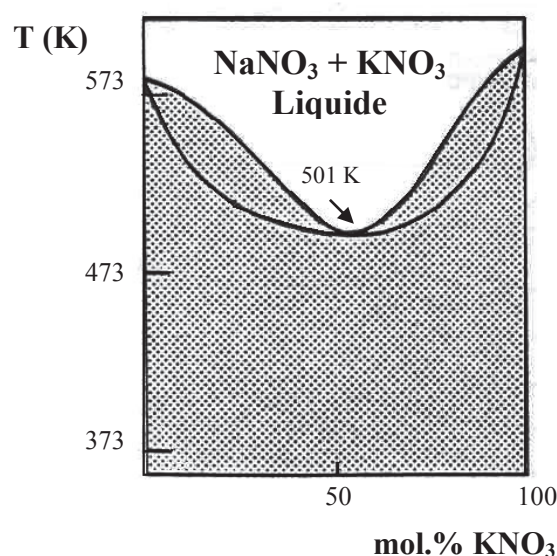


Figure 1. Domaine d'état liquide du mélange binaire NaNO₃-KNO₃

Pendant la fusion, la conductivité électrique augmente considérablement et un cation est plus susceptible de se trouver à proximité d'un anion et vice-versa. Quand ils sont mélangés, la plupart des sels augmentent de 10 à 20% en volume, ce qui indique qu'ils contiennent un grand nombre de lacunes. En raison de phénomènes de fluctuation, ces trous

se forment et disparaissent constamment. Les sels fondus offrent un exemple de liquides ioniques unique pour une synthèse en une seule étape et à basse température des oxydes simples [5] et mixtes [6-8]. Récemment, un meilleur contrôle de la morphologie du produit final a été obtenu en utilisant les oxosels des métaux alcalins fondus (nitrates, nitrites ou carbonates) et des sels métalliques comme précurseurs [6].

I.1.3. État des composés dissous dans un sel fondu

Un composé mis en solution dans un sel fondu s'insère dans la structure ionique de celui-ci (après avoir éventuellement subi une dissociation), généralement sous forme de solutés ioniques. La structure du sel fondu, plus relâchée et désordonnée que dans l'état cristallin, permet des solubilités élevées. Tout soluté se trouve ainsi soumis, comme avec les solvants moléculaires, au phénomène de *solvatation* par les espèces du sel fondu servant de solvant, mettant en jeu des interactions de type électrostatique (coulombiennes), mais aussi fréquemment de coordination cation-anion (interaction spécifique). De la sorte, si dans certains cas des ions solutés se trouvent à l'état « libre » ne subissant que l'effet électrostatique des ions du solvant situés au voisinage (par exemple, les ions Na^+ et NO_3^- du nitrate de sodium dissous dans LiCl-KCl fondu), la plupart des ions métalliques en solution dans les sels fondus s'y trouvent à l'état de complexes formés avec les anions du solvant, complexes qui constituent les formes solvatées de ces ions métalliques. La nature de l'espèce solvatée d'un même cation métallique dépend donc de celle de l'anion du solvant fondu. Ainsi, la forme solvatée du zinc (II) dans les chlorures alcalins fondus est $ZnCl_4^{2-}$, tandis que $Zn(OH)_4^{2-}$ est celle du même ion dans les hydroxydes alcalins fondus.

I.1.4. La chimie des sels fondus

Les sels fondus comme milieu de réaction, fournissent une alternative pour la chimie aqueuse parce qu'ils offrent la possibilité de changer la solubilité et / ou la réactivité des réactants, et aussi pour pouvoir augmenter la température de réaction [9]. Pour produire des cristaux anisotropiques, les sels fondus KCl-NaCl [10] et K_2SO_4 - Na_2SO_4 [11] ont été utilisés, aussi bien que des molybdates [12] et des tungstates [13]. Les bains de carbonates alcalins et d'hydroxydes alcalins ont également été utilisés pour la préparation des divers oxydes [14].

Ces sels offrent un domaine large de température de réaction (*tableau 3*) et une grande variété de réactions chimiques possibles, y compris celles de complexation, d'oxydation-réduction et les réactions de type acide-base.

Tableau 3. Points de fusion pour certains mélanges de sels [6].

Sels fondus	NaNO ₃ -KNO ₃	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	LiBO ₂ -KBO ₂	Na ₂ SiO ₃ - K ₂ SiO ₃
Composition (% mole)	50-50	50-50	71,6-28,4	56-44	18-82
P.f. (K)	501	773	808	855	1026

P.f. = point de fusion

Un sel fondu peut se comporter comme un solvant ou comme un réactif. Donc, dans les nitrates fondus les réactions acido-basiques peuvent se produire selon la définition de Lux-Flood (L-F) [15]. D'une manière générale, l'anion O^{2-} donneur de doublet électronique peut se combiner aux accepteurs, que l'on appelle *oxoacides*. Les combinaisons obtenues appelées *oxobases*, peuvent agir comme donneurs de O^{2-} . On définit ainsi des *systèmes* (ou couples) *oxoacides-oxobases* :



Divers exemples de systèmes oxoacides-oxobases sont les suivants :



La basicité d'un sel fondu est habituellement exprimée par $pO^{2-} = -\log m(O^{2-})$, où $m(O^{2-})$ correspond à la concentration de l'ion O^{2-} . En fonction du réactant et de la basicité du sel, on peut avoir la précipitation d'un oxyde ou la formation d'un oxoanion, en utilisant ce milieu réactionnel. Par exemple, la réaction entre le tétrachlorure de silicium et un oxosel fondu à une concentration modérée pO^{2-} conduit à la précipitation de l'oxyde selon:



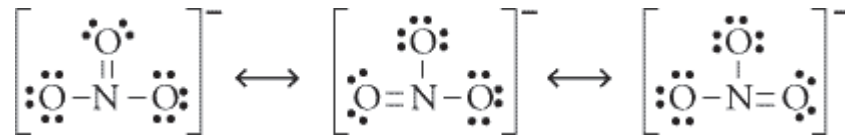
alors que si la basicité du milieu est encore accrue (pO^{2-} bas), il se produit la redissolution de SiO_2 à cause de la formation de métasilicate selon :



En fonction de la nature du sel fondu on peut obtenir différentes espèces et aussi contrôler la nature des produits.

I.1.5. Le modèle de l'ion nitrate

L'ion nitrate est composé d'un atome d'azote central entouré de trois atomes d'oxygène identiques, dans un arrangement trigonal planaire. L'ion nitrate porte une charge négative où chaque oxygène porte la charge formelle $-2/3$ tandis que l'azote porte la charge $+1$, et il est couramment utilisé comme un exemple de résonance. Les trois structures de résonance pour l'ion nitrate sont indiquées ci-dessous :



Tous les nitrates des sels inorganiques sont solubles dans l'eau à température et pression standard. La *figure 2* montre le schéma des liaisons dans l'ion nitrate. Celui-ci se compose d'une liaison *sigma* formée par la superposition des orbitales hybrides sp^2 de l'azote avec les orbitales p de l'oxygène, et des liaisons π dans lesquelles il y a une grande mesure de la délocalisation électronique. D'après les nombreuses déterminations par diffraction des rayons X de structures cristallines contenant l'ion nitrate, la longueur de la liaison N-O est de l'ordre de 1,22 Å [16].

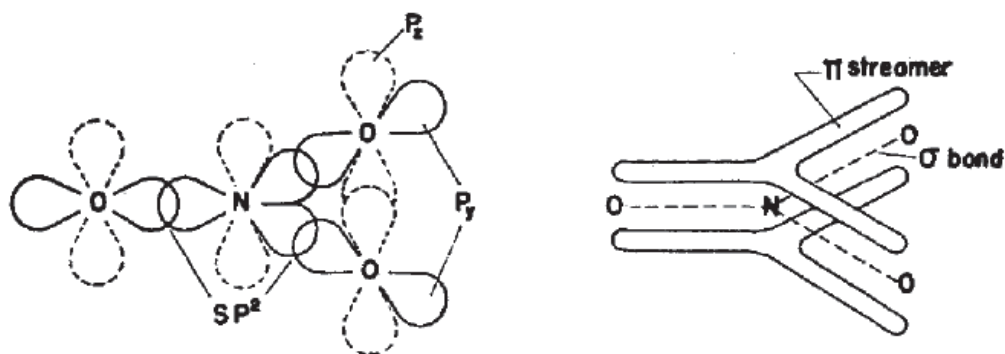


Figure 2. L'ion nitrate avec l'arrangement des orbitales *sigma* (nitrogène sp^2 -oxygène p), (c) l'arrangement des orbitales *pi* (nitrogène p_2 -oxygène p_2). D'après [19].

I.1.6. Les nitrates fondus - milieu de synthèse des nanomatériaux

Parmi les sels fondus, les nitrates des métaux alcalins ont été choisis pour de nombreuses études parce qu'ils ont de bas points de fusion et des niveaux considérables d'oxo basicité qui en font des solvants pratiques pour quelques synthèses inorganiques [17], en particulier pour la précipitation des oxydes. Les nitrates fondus ont été largement étudiés, dès 1908, quand Fawsitt [18] a indiqué les résultats de la viscosité pour des nitrates de métaux alcalins. Il y a plusieurs raisons pour le choix des nitrates [19] : ils fondent à des températures plus basses que celles des sulfates et des carbonates et ils forment des mélanges avec des points de fusion encore plus bas (*tableau 4*).

Tableau 4. Points de fusion des métaux alcalins et de leurs mélanges

	Points de fusion (K)		
	Nitrate	Sulfate	Carbonate
Lithium	498	1130	996
Sodium	580	1157	1131
Potassium	607	1349	1166
« Eutectique » Li-Na	405	808	-
« Eutectique » Na-K	498	1103	977

Les nitrates fondus sont un milieu oxydant ou basique pour la majorité des composés chimiques. Cette propriété dépend de l'habilité de l'anion nitrate d'être donneur pour l'anion oxyde (O^{2-}). Les interactions Lux-Flood dans les nitrates fondus se produisent selon les réactions :

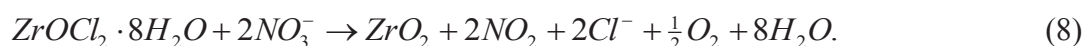


La réactivité des principaux composés inorganiques dans les nitrates fondus a été beaucoup étudiée par Kerridge et ses collaborateurs [20]. De même, cette équipe a étudié la réactivité des métaux de transition, des lanthanides et des éléments comme Bi et P. Les produits dans ce milieu sont en général, des *espèces oxo* solubles ou des précipités d'oxydes, comme il est montré dans le *tableau 5*.

Tableau 5. Exemples des produits obtenus par la réaction du sel précurseur avec les nitrates fondus [6].

Oxides	<i>CaO</i> [21]	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Bi₂O₃</i> [22]	<i>CeO₂</i> [25]	<i>MnO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i> [23]
	<i>MgO</i> [24]	<i>La₂O₃</i>	<i>ZrO₂</i> [26]	<i>ZnO</i> [27]	<i>HgO</i> [28]	<i>RuO₂</i>	<i>NiO</i> [27]
		[25]					
	<i>CuO</i> [29]						
Oxo-anions	<i>NbO₃⁻</i>	<i>WO₄²⁻</i>	<i>TiO₃²⁻</i> [30]	<i>PO₄³⁻</i> [31]	<i>SO₄²⁻</i> [24]	<i>Mn₂O₅²⁻</i>	<i>FeO₄²⁻</i> [23]
						[32]	
	<i>RuO₄²⁻</i>	<i>MoO₄²⁻</i>	<i>SiO₃²⁻</i> [33]	<i>VO₄³⁻</i> [34]	<i>IO₆⁵⁻</i> [35]		

Par exemple, l'oxyde de zirconium est obtenu à partir des sels de zirconium (IV) suivant l'équation (8) :



La nature du cation du métal alcalin a une forte influence sur les propriétés de ZrO_2 préparé dans les nitrates fondus [36]. La réactivité des nitrates alcalins fondus change dans l'ordre $Li > Na > K$, selon leur basicité. Dans le cas des nitrates moins réactifs (comme

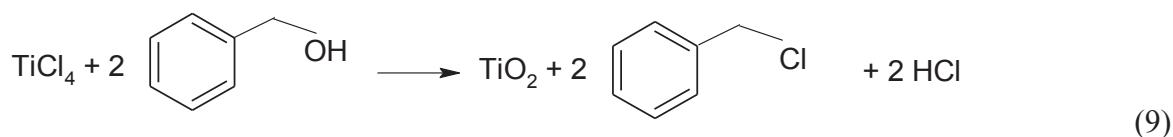
NaNO_3 et KNO_3) la réaction réalisée à 773 K par Afanasiev et Geantet [36] conduit à la formation de l'oxyde de zirconium. Par contre, dans le cas du nitrate le plus réactif (LiNO_3), d'autres réactions peuvent se produire à haute température. Il faut noter que par rapport aux hydroxydes des métaux alcalins, la réactivité des nitrates fondus décroît de LiNO_3 vers KNO_3 . Etant donné que le nitrate alcalin réagit en tant que base, l'anion nitrate doit se décomposer pour former l'anion oxyde (O^{2-}). Une telle décomposition est plus facile dans le cas de LiNO_3 où l'anion nitrate est fortement polarisé par le petit cation de Li^+ . En dopant les sels fondus avec des oxydes des métaux alcalins, peroxydes ou autres bases fortes et oxydants, on permet la stabilisation d'états d'oxydation élevés [37].

En fonction de la nature du sel mis en réaction il est possible d'avoir la précipitation des oxydes ou la formation des *anions oxo* solubles. Récemment, le catalyseur $(\text{Ni})\text{W}/\text{ZrO}_2$, a été préparé en une seule étape dans $\text{Na}(\text{K})\text{NO}_3$ fondus, et a montré des propriétés texturales avantageuses et une excellente activité dans les réactions modèles de l'hydrotraitement [38]. Durand et coll. [39] ont démontré que la réaction de ZrOCl_2 avec $\text{Na}(\text{K})\text{NO}_3$ pouvait être utilisée pour la préparation de ZrO_2 pour usage céramique ou comme support catalytique avec des propriétés texturales inhabituelles. Le contrôle des propriétés texturales peut être réalisé en dopant le mélange réactionnel avec différents anions comme Cl^- , F^- , espèces qui peuvent changer les paramètres de l'oxobasicité des nitrates fondus. Des nano bâtonnets de LiFeO_2 [40] et de titanates de Ba [41] ont été obtenus dans des bains de nitrates fondus. Antérieurement, les oxydes mixtes de cérium et zirconium ont été préparés utilisant NaNO_3 comme milieu de réaction en présence de fluorure d'ammonium [42]. Nous pouvons affirmer que les nitrates fondus offrent de nouvelles possibilités pour les synthèses inorganiques.

I.2. Solutions non aqueuses organiques

La deuxième classe des solutions non aqueuses envisagées pour la préparation des matériaux catalytiques est représentée par les solvants organiques polaires. Parmi les différentes méthodes de synthèse signalées dans les dernières années, les « solutions non aqueuses » sont particulièrement prometteuses pour remplir la plupart des exigences et permettent un bon contrôle de la réaction du précurseur au produit final [43]. Il n'est pas surprenant que la chimie sol-gel aqueuse, qui a une longue tradition pour la synthèse du réseau des oxydes métalliques [44-45], ait été adaptée pour la synthèse des nano particules. L'un des désavantages des systèmes aqueux est sans doute que les paramètres de réaction tels

que la vitesse d'hydrolyse rapide des alkoxydes, le pH, la vitesse d'oxydation et en particulier la nature et la concentration des anions [46] y sont difficiles à contrôler. Les processus non aqueux dans les solvants organiques sont capables de surmonter de nombreux problèmes rencontrés dans le milieu aqueux [43]. Les nano structures unidimensionnelles (i.e. tiges, fils, ceintures et tubes) représentent une classe de nanomatériaux intéressants à cause de leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques uniques [47]. Récemment, il y a eu de nombreuses études sur la préparation des oxydes en utilisant la techniques sol-gel [48-49], les solutions non aqueuses [50-52], les synthèses sonochimiques [53], la méthode hydro/solvothermale [54-55], et d'autres techniques. Parmi un grand nombre de méthodes de préparation de TiO₂, les alkoxydes de titane sont largement utilisés comme précurseurs. En choisissant des solvants appropriés, la synthèse non aqueuse de TiO₂ nano structuré peut être accomplie avec ou sans l'aide de surfactants [56]. Par exemple, Niederberger et ses collaborateurs ont montré que l'alcool benzylique et TiCl₄ fournissaient un excellent système de réactions pour la préparation de particules sphériques de TiO₂ selon l'équation 9 :

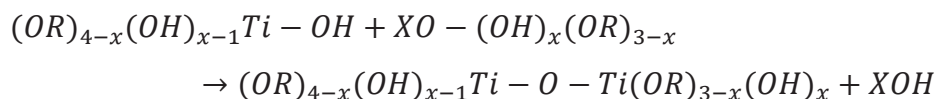


La formation de bâtonnets exige la croissance anisotrope des cristaux qui est généralement réalisée quand les énergies de surface des différents plans cristallins varient de manière significative [57]. Stucky et ses collaborateurs [56] ont signalé une voie de synthèse non aqueuse facile pour préparer l'anatase sous forme de nano feuillets de TiO₂ qui exposent les plans de type (001) et des nanocristaux de TiO₂ sous forme rhombique avec un pourcentage important des plans (010) exposés. La stratégie est réalisée en combinant l'utilisation du tétra-*iso*-propoxyde de titane et d'amine oléique dans l'alcool benzylique comme milieu de réaction. Le TiO₂ ainsi préparé présente une activité remarquable dans la dégradation photocatalytique des composés organiques.

La réaction entre le tétra-*iso*-propoxyde de titane (TTIP) et l'eau est effectuée sous le contrôle des processus fondamentaux liés à la nucléation et à la croissance de l'oxyde de titane [57]. La croissance du réseau *Ti-O-Ti* passe par deux étapes principales : l'hydrolyse (équation 10) qui produit des hydroalkoxydes instables $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OR})_{4-x}$;



suivie par les réactions de polycondensations (*équation 11*) via l'olation ou l'oxolation (i.e. l'élimination préférentielle de l'eau ou de l'alcool) conduisant à un réseau $Ti-O-Ti$.



(*équation 11*)

où $R = -CH(CH_3)_2$; $X = H, R$.

Les réactions de déshydratation (ou d'élimination de l'alcool) ont besoin de déprotonation d'un groupement $-OH$ et celles de déshydroxylation (ou désalcoolisation) d'un autre groupe $-OH$ (ou $-OR$) pour produire le réseau $Ti-O-Ti$ et l'eau (ou l'alcool). Le premier processus peut être accéléré par une base, tandis que la seconde réaction peut être favorisée par un acide [58].

I.3. La photocatalyse hétérogène

Dans ce travail, les matériaux catalytiques préparés en utilisant des milieux de réactions non-conventionnels sont destinés à la catalyse et notamment à la photocatalyse.

I.3.1. Introduction

La définition correcte de la *photocatalyse* inclut le processus de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. Les premiers travaux se sont intéressés à la décomposition de l'eau photoinduite par des électrodes de titane (TiO_2), pour produire l'hydrogène [59], mettant en évidence cette méthode attractive et élégante. La photocatalyse bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de co-réactifs, demande peu d'énergie, a un faible coût et une excellente

minéralisation des polluants. La *figure 3* montre les domaines d'utilisation des différentes techniques en fonction du débit de l'air à traiter et de la concentration en polluants.

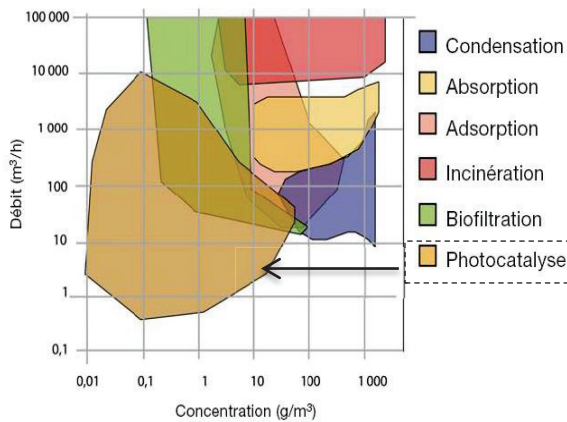


Figure 3. Comparaison de la photocatalyse avec les autres méthodes de traitement des polluants en fonction de leur débit et de leur concentration [60].

De nombreuses études ont montré l'efficacité de la photocatalyse sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [61,62], les composés oxygénés [61,62], les pesticides [63], les colorants [64] les acides aliphatiques [65,66] les tensioactifs [67] et divers composés aromatiques [61,62].

I.3.2. Principes et généralités

La photocatalyse peut être réalisée dans des milieux variés : phase gazeuse, phase liquide des composés organiques purs ou solutions aqueuses. Comme pour toutes les réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des réactifs dispersés dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives à la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits de réaction ;
5. transfert des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se distingue lors de l'étape 3 :

3. (i) absorption des photons par le solide
3. (ii) création des paires électron/trou photoinduite

3. (iii) réaction par transfert des électrons (oxydo-réduction, transfert des charges, formation des radicaux).

Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZrO_2 , ZnO) ou sulfure (CdS , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de leur bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et la création, dans la masse du solide, des paires électron-trou (e^-/h^+) qui se dissocient en photoélectron dans la bande de conduction et en photon-trou dans la bande de valence (figure 4). Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) [68] :

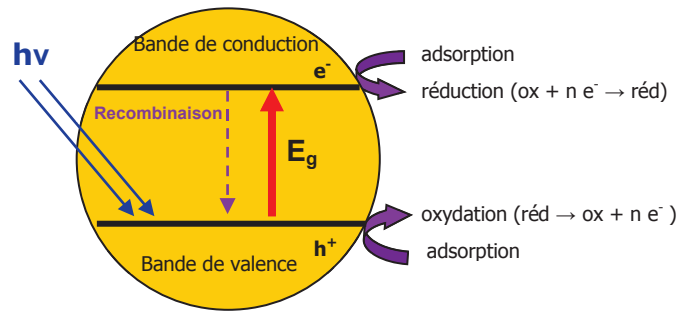


Figure 4. Principe de la photocatalyse

Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux. D'après les équations (12-14), l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total.

I.3.3. La structure de TiO_2

L'oxyde de titane avec une taille de pores adaptée, une grande surface spécifique (S_s) et une structure cristalline bien définie a fait l'objet de plusieurs applications dans différents domaines comme la photocatalyse [69-71], la production catalytique des gaz [72] et les batteries lithium-ion [73]. La taille des pores et la surface spécifique ont une grande influence sur les propriétés physiques d'un matériau mésoporeux et peuvent jouer un rôle important dans son activité [74]. Dans les applications catalytiques une taille de pores adéquate peut optimiser la vitesse de diffusion des réactifs, alors qu'une grande S_{BET} peut optimiser l'interface entre le réactif et la surface du catalyseur.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont : l'anatase, le rutile et la brookite. Le rutile et l'anatase, deux structures quadratiques non isomorphes sont les formes cristallines les plus actives en photocatalyse. Il faut préciser que l'anatase reste une phase métastable qui se transforme en rutile à une température supérieure à 723 K. Ces trois structures cristallines peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6). Elles varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage, comme le montre la *figure 5*. L'anatase et le rutile cristallisent dans le système quadratique. Dans les deux structures, chaque atome de titane est lié à six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même lié à trois atomes de titane. Dans l'anatase, les liaisons Ti-O mesurent 1,937 Å et 1,966 Å ; dans le rutile elles mesurent 1,946 Å et 1,976 Å. La brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La différence essentielle avec le rutile et l'anatase, est que dans la brookite il y a six liaisons Ti-O de longueurs différentes. Elle est la phase la plus difficile à préparer et pour cela ses propriétés sont mal connues [75].

A température ambiante, l'anatase se transforme lentement en rutile. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. A de plus hautes températures (> 773 K) cette conversion se produit beaucoup plus rapidement. Au-delà de 898 K, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. Une représentation des trois phases cristallines dont nous avons parlé est donnée dans la *figure 5*.

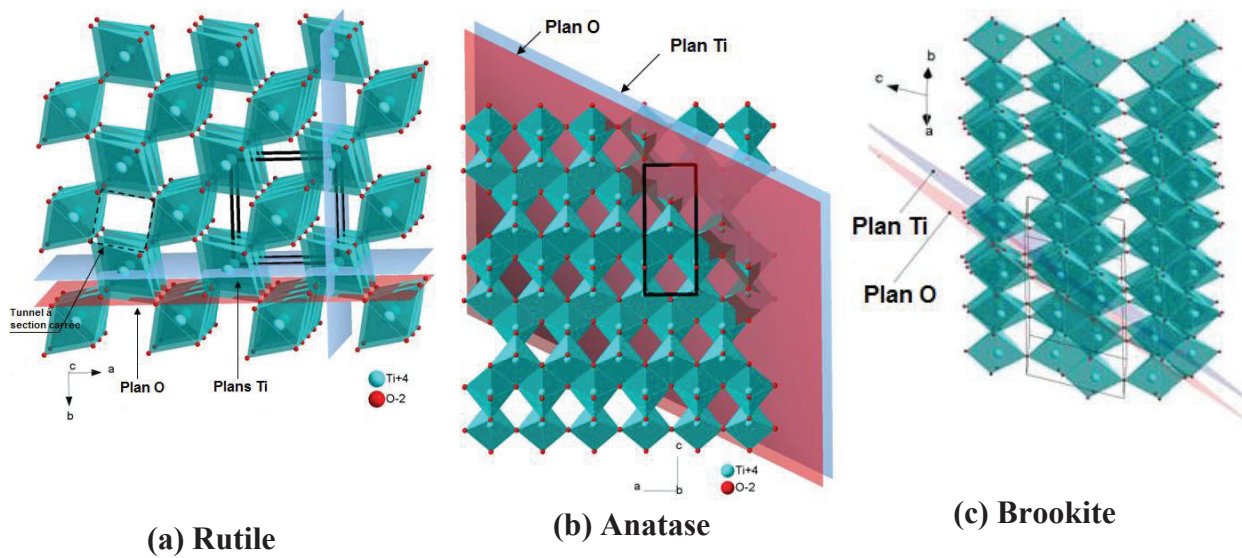


Figure 5. Schéma de la maille élémentaire de chacune des trois variétés cristallines de TiO_2 faisant apparaître les plans O et les plans Ti [76].

La différence cristallographique entre les deux structures du rutile et de l'anatase, induit une différence au niveau de la valeur de leur largeur de bande interdite, c'est-à-dire de leur seuil d'absorption, ainsi qu'un écart au niveau de leur permittivité diélectrique [77]. TiO_2 possède une bande interdite de 3,3 eV pour l'anatase et 3,1 eV pour le rutile. Le *tableau 6* résume les données cristallographiques de ces trois phases.

Tableau 6. Propriétés des trois variétés cristallines de TiO_2 .

Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire (g.mol^{-1})	79,890		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P4_2 / mnm$	$I4_1 / amd$	$Pbca$
a (Å)	4,593	3,784	9,1819
b (Å)	-	-	5,4558
c (Å)	2,959	9,515	5,1429
Masse volumique (g.cm^{-3})	4,25	3,89	4,12

I.3.4. Science de la surface de TiO₂

Les propriétés de surfaces des oxydes métalliques ont été l'objet d'un grand nombre de recherches motivées par l'intérêt dans la compréhension de leurs propriétés catalytiques [59,78]. Il a été montré que l'activité photocatalytique de TiO₂ dépend fortement de la structure de surface (l'arrangement et la coordination des atomes de surface) [79,80] en particulier quand la taille des particules est réduite jusqu'à quelques *nm* conduisant ainsi à une grande surface spécifique. Pratiquement, les réactions d'oxydo-réduction se produisent sur différents facettes cristallines [80]. Les recherches récentes ont montré que le plan (101) de l'anatase présente une bonne activité photocatalytique [81,82]. Ces études ont montré que l'activité photocatalytique de TiO₂ peut être adaptée en contrôlant les plans cristallins exposés. Par exemple, les plans (100) et (110) du rutile conduisent à des vitesses de photo-réduction plus petites que les plans (101), (111) et (001) pour la réduction de Ag⁺ vers Ag⁰ [83]. La structure et l'énergie libre de surface d'un cristal varient avec son orientation cristallographique, et pour cette raison, la réactivité et les autres propriétés physico-chimiques de la surface dépendent de la variété de l'oxyde. La surface la plus stable de l'anatase, (101), est celle principalement exposée (*figure 6*) et représente plus de 94 % de la surface du cristal. Dans le cas du rutile, le plan (110) est le plus stable, mais il ne constitue que 56% de la surface totale exposée (*figure 7*).

Une représentation schématique du plan (101) de l'anatase est illustrée dans la *figure 8 (a)*. On voit que les atomes Ti_{5C}, Ti_{6C}, O_{2C} et O_{3C} sont présents. La densité de surface pour chacun des atomes Ti_{5C}, Ti_{6C}, O_{2C} est égale à 5,2 sites par nm², tandis que pour les atomes O_{3C} elle est égale à 10,4 sites par nm². Le plan (001) de l'anatase n'est pas aussi stable (*figure 8 (b)*). On peut observer que pour cette orientation sont exposés les atomes Ti_{5C} mais aussi les atomes O_{2C} et O_{3C}. La densité de surface pour chaque type d'atomes est égale à 7 sites par nm², à savoir un peu plus grande par rapport à celle des orientations présentées par le plan (100). Barnard et coll. [84] ont signalé l'adsorption dissociative de l'eau sur la facette (001) de l'anatase avec les terminaisons H et OH orientées perpendiculairement sur la surface.

La surface (110) du rutile est présentée dans la *figure 8 (c)*. Deux types d'atomes de Ti, ainsi que deux types différents d'atomes O sont exposés. Les rangées des atomes Ti_{6C} se succèdent avec les rangées d'atomes Ti_{5C}, bien que deux lignes des atomes O_{3C} dans le plan principal de la surface se succèdent avec une ligne des atomes O_{2C} orientés hors de la surface du plan. La densité de surface des atomes Ti_{6C}, Ti_{5C} et O_{2C} est égale à 5,2 sites par nm², alors

que pour les atomes O_{3C} elle est égale à 10,4 sites par nm^2 . Ainsi, de ce point de vue, le plan (110) du rutile est similaire avec le plan (101) de l'anatase.

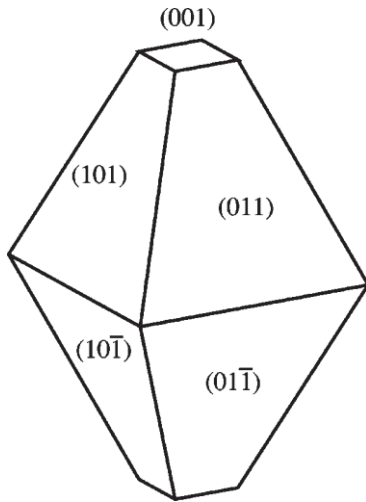


Figure 6. Construction de Wulff d'un cristal d'anatase montrant la forme $\{101\}$.

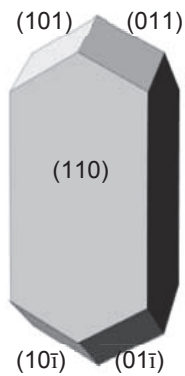
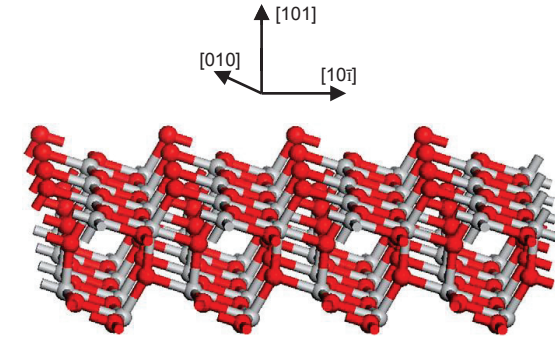
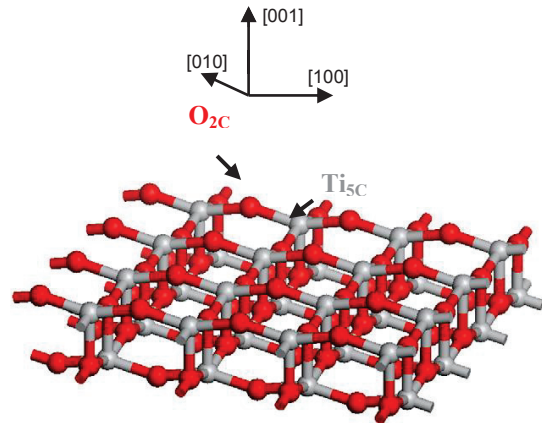


Figure 7. La forme de TiO_2 pour la phase rutile d'après la construction de Wulff.

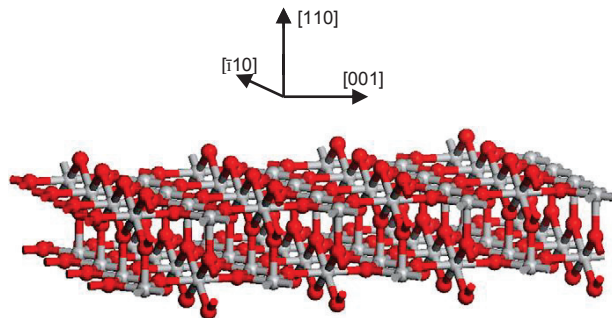
Figure 8. Surfaces de TiO_2



a) - Structure de la surface (101), anatase



b) - Structure de la surface (001), anatase



c) - Structure de la surface (110), rutile

● Oxygène ● Titane

Les énergies de surface de TiO_2 (anatase et rutile) calculées par la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) [91] sont présentées dans le *tableau 7*.

Tableau 7. Energies de surface γ des plans de TiO_2 calculées par Bourikas et coll. [91].

	Plan cristallin	γ (J/m^2)
Anatase	(001)	0,90
	(100)	0,53
	(101)	0,44
Rutile	(110)	0,31

Les morphologies anisotropes (bâtonnets, plaquettes etc.) peuvent influencer les propriétés catalytiques des solides parce que les plans cristallins diffèrent par leurs activités catalytiques.

I.3.5. Les applications de TiO_2 en catalyse

Comme tous les oxydes des métaux de transition, le dioxyde de titane montre de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse, qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi les oxydes des métaux de transition. Le dioxyde de titane est largement utilisé dans les processus photocatalytiques et photoélectrochimiques [71,85], dans les cellules photovoltaïques et dans les applications médicales [86,87]. En ce qui concerne l'activité photocatalytique de TiO_2 , celle-ci est principalement concentrée vers l'oxydation totale des polluants [88,89] ainsi que vers la production de l'hydrogène [90]. De plus, TiO_2 est utilisé comme support catalytique dans différents processus industriels (*tableau 8*) [91].

Tableau 8. Catalyseurs supportés sur TiO_2 actuellement utilisés dans l'industrie

Catalyseur	Processus industriel
Co/ TiO_2 ou Co-Ru/ TiO_2	Synthèse Fischer-Tropsch
Co/ TiO_2	Hydrogénation du propène
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	Réduction sélective de NO_x
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	Production de l'anhydride phtalique
Pt- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	Oxydation catalytique des COV

COV : composés organiques volatils.

Dans la plupart des cas, le support joue un rôle direct dans les réactions catalytiques, effet qui n'aura pas lieu sans la coopération entre le métal et le support. L'activité du catalyseur dépend beaucoup de la structure et de la propriété de l'interface métal-support parce que l'énergie et la masse sont transférées via cette interface. Plus précisément, certaines réactions ont lieu sur les sites actifs situés à l'interface métal-support [92].

I.3.6. TiO₂ comme support du platine

De nombreux chercheurs ont étudié la production photocatalytique de H₂ à partir des alcools aliphatiques ou des solutions mixtes eau-alcool aliphatique, sur le photocatalyseur Pt/TiO₂. En général, pour cette réaction sont utilisés les métaux nobles et parmi eux, le platine est le plus actif [90,93]. La promotion de TiO₂ par le Pt génère une barrière Schottky à l'interface Pt-TiO₂ qui capture les électrons photogénérés et réduit la vitesse de recombinaison électrons/trous pour renforcer l'activité photocatalytique [96].

L'éthanol est adsorbé préférentiellement sur la surface de TiO₂ plutôt que sur la surface du métal (*figure 9*) et ceci est dû à la chaleur d'adsorption plus forte sur l'oxyde que sur les métaux [94]. Les calculs DFT (Théorie Fonctionnelle de la Densité) effectués pour l'adsorption de l'éthanol sur Pt exposant le plan (111) montrent une énergie de surface de 96,5 kJ.mol⁻¹ [95].

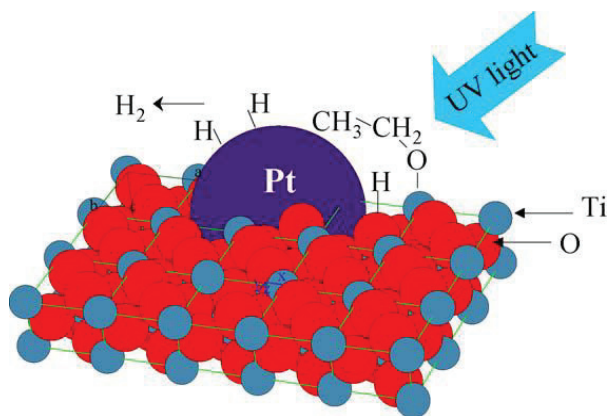


Figure 9. La surface Pt/TiO₂. D'après [94].

Le contact proche du Pt avec le support permet pour les électrons photo induits (libres ou piégés) dans les lacunes de TiO₂ (équations 15 et 16) d'être transférés dans les lacunes du Pt (équations 17 et 18) plus facilement,



Ces électrons sont ensuite utilisés pour la génération de l'hydrogène :



Le nombre d'électrons dans la masse de TiO_2 décroît et la possibilité de recombinaison (équations 20 et 21) est annulée :



La transformation photochimique de l'énergie solaire en hydrogène sur une surface semi-conductrice est une alternative attrayante car elle ne produit aucun effet négatif sur l'environnement [96].

I.4. Les composés organiques volatils

L'un des objectifs actuels de la catalyse est le développement de catalyseurs pour l'élimination des composés organiques volatils (COV), qui semble l'une des méthodes les plus efficaces et prometteuses pour satisfaire les normes strictes d'émission, recevant ainsi une attention dans le monde entier. Par conséquent, au cours de notre travail, nous sommes intéressés à l'oxydation complète des COV sur différents systèmes catalytiques.

I.4.1. Définition et principales sources d'émission

Un composé organique volatil (COV) est, d'après la Directive 1999/13/CE, « tout composé organique, à l'exclusion du CH₄, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulière ». Cette définition permet de considérer comme COV les familles de composés suivantes : les alcanes, les alcènes, les alcynes, les composés aromatiques, les alcools, les cétones, les aldéhydes et autres composés carbonyles. Le nombre de ces composés est très élevé et leurs principales sources d'émission peuvent être classifiées en trois principaux secteurs :

- l'utilisation de solvants (29% des émissions) pour des usages domestiques ou industriels: chimie de base et chimie fine, traitements de surface, imprimerie, peinture, encre, adhésif, caoutchouc, nettoyage à sec
- les transports routiers (25% des émissions),
- la biomasse : forêts (21% des émissions).

Les COV sont l'une des principales sources de pollution atmosphérique tant pour l'homme que pour l'environnement. Ils ont deux types d'impact : soit un effet direct (toxicité), soit un effet indirect par l'augmentation de la production de l'ozone dans la troposphère. Par exemple, plusieurs COV participent à la formation du brouillard photochimique, à l'effet de serre [97], et ont été démontrés avoir un important facteur de risque pour le cancer et être impliqués dans les problèmes neurologiques des enfants [98]. En raison des dangers possibles attribués aux COV, des règlements sévères pour contrôler leurs émissions ont été adoptés [99].

I.4.2. Méthodes de traitement des COV

Les méthodes de traitement des COV se regroupent en deux familles principales : les techniques récupératrices (non destructives) et les techniques destructives qui peuvent dans certains cas se compléter. Dans le premier cas, les composés organiques volatils sont conservés sans aucune transformation chimique. Les techniques récupératrices faisant appel à l'absorption, l'adsorption, la condensation et la séparation sur membrane sont séduisantes,

mais elles ont chacune leur domaine d'application et leurs inconvénients. Les méthodes destructives transforment les COV en composés inertes ou moins dangereux en faisant appel à l'oxydation thermique et catalytique [100]. Le choix d'une technique dépend de différents paramètres tels que le débit, la concentration et la nature de l'effluent gazeux ou de diverses autres facteurs comme par exemple la présence du poison dans le catalyseur, etc. [101]. L'oxydation catalytique est une technique dans laquelle les polluants, généralement contenus dans un flux gazeux, sont complètement oxydés en présence d'un catalyseur.

I.4.3. Catalyseurs pour l'oxydation des COV

Comme les COV sont présents en quantités faibles dans les effluents gazeux industriels, l'application pratique des catalyseurs d'oxydation pour l'élimination des COV nécessite que le catalyseur soit déposé sur un support pour le traitement de grands volumes de gaz avec des pertes de pression minimales [102]. Il y a trois catégories de catalyseurs utilisés dans ces processus : (1) les oxydes des métaux de transition, (2) les métaux nobles (3) et les mélanges entre les métaux nobles et les oxydes métalliques. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont très actifs pour l'élimination des COV non halogénés [103]. Pourtant ils sont coûteux et peuvent être désactivés rapidement par frittage ou empoisonnement par des impuretés comme le chlore ou le soufre contenu dans le flux gazeux. Pour cette raison, des catalyseurs alternatifs pour l'oxydation des COV sont en cours d'étude.

I.4.4. L'oxyde de manganèse en catalyse

Les oxydes de manganèse ont été proposés comme une alternative aux métaux nobles pour l'oxydation catalytique des composés organiques volatils [104]. Les oxydes de manganèse peuvent adopter différentes structures comme MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et MnO dans lesquelles les états d'oxydation du Mn sont respectivement +4, +3, +2 et +3 et +2. D'autres états intermédiaires peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, K, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structures à large tunnel ou en couche. Parmi les différentes formes des oxydes de manganèse, une attention considérable a été accordée aux structures de type tunnel à cause de leurs performances catalytiques excellentes [105]. A l'intérieur de la structure tunnel d'un MnO_x , du potassium (cryptomélane) ou du magnésium (todorokite) sont présents sous forme de cations échangeables. Leur structure est formée par

des unités octaédriques MnO_6 . Dans la structure cristalline du cryptomélan, [106] les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles, qui sont elles-mêmes reliés par les sommets pour former des tunnels unidimensionnels de $0,46 \times 0,46 \text{ nm}^2$ (figure 10) et qui ont la formule générale de $K_{0,8-1,5}Mn_8O_{16}$.

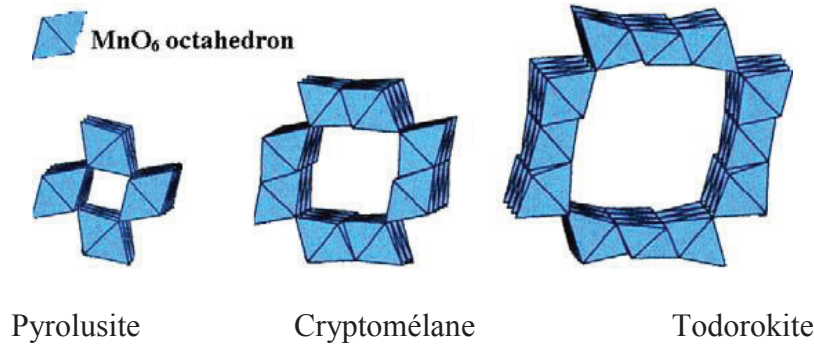


Figure 10. Les modèles de la structure cristalline de trois oxydes de Mn qui présentent différentes tailles de structure tunnel. [105].

McCabe et Michell ont trouvé que le catalyseur commercial hopcalite (mélange entre MnO_2 et CuO) présente une activité comparable à Pt/Al_2O_3 pour la combustion de l'éthanol [107]. Lahousse et coll. [108] ont comparé l'activité de Pt/TiO_2 et $\gamma\text{-}MnO_2$ pour l'élimination des COV et ils ont montré que le dernier est très préférable pour cette réaction et peut être plus actif que ceux à base de métaux nobles. Les propriétés catalytiques du MnO_x sont attribuées à la capacité du manganèse de former des oxydes avec différents états d'oxydation et à leur capacité de stockage de l'oxygène dans les lacunes cristallines [109]. Grâce à son état d'oxydation labile, Mn est capable de jouer le rôle d'agent réducteur selon :



ou bien d'agent oxydant selon :



agissant dans les deux cas comme un composé actif dans le système redox.

Craciun et coll. [109] et Wöller et coll. [110] ont observé que la combinaison du MnO_x avec d'autres oxydes déposés sur une grande surface, supportés ou utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation, présente une activité plus élevée que le catalyseur seul. Ils ont également observé que l'interaction du manganèse avec le support ainsi qu'avec les composants du catalyseur influence son volume et la structure de la surface, donc ses performances catalytiques. L'interaction oxyde-support joue un rôle très important. Hu et coll. [111] ont observé que la dispersion de la phase active (cuivre) sur alumine ou dioxyde de titane dépend de la nature du support. La phase active est située de préférence sur les régions riches en TiO₂ grâce à son comportement semi-conducteur par rapport au comportement isolant de l'alumine. Le *tableau 9* résume les principales réactions de l'élimination des composés organiques volatils en utilisant l'oxyde de manganèse comme phase active.

Tableau 9. MnO_x dans différents types de réactions pour l'élimination des COV.

Catalyseur	Application	Référence
MnO _x /ZrO ₂	Oxydation du méthane	[109]
	Oxydation du chlorométhane	[112]
	Oxydation du toluène	[124]
MnO _x /Al ₂ O ₃	Oxydation de l'éthanol et éthylacétate	[117]
MnO _x /TiO ₂		
MnO _x /ZrO ₂		
Cryptomelane (KMn ₈ O ₁₆)	Oxydation totale de l'acétone	[113]
	Photodégradation des composés chloroorganiques	[114]
MnO _x /TiO ₂	Oxydation de l'acétate d'éthyle	[115]
	Oxydation de formaldéhyde	[105]
MnO _x /TiO ₂	Oxydation du propane	[116]
MnCu/TiO ₂	Oxydation de l'éthanol	[102]
MnCu/ZrO ₂		

Dans le cas de MnO_x déposé sur différents supports (ZrO₂, Al₂O₃ et TiO₂), Trawczynski [117] a observé la présence d'une grande quantité d'espèces oxygénées mobiles qui conduit à une amélioration de l'activité pour l'oxydation de l'éthanol. Le catalyseur

MnO_x / ZrO_2 a été trouvé le plus actif, tandis que le catalyseur MnO_x déposé sur TiO_2 présente la plus faible activité. De plus Arena et coll. [118] ont étudié l'effet sur la nature du support ($ZrO_2 - Al_2O_3$, TiO_2 et SiO_2) sur le contenu du manganèse et du précurseur et sur le nombre moyen d'oxydation de la phase active. Ils ont observé que la réductibilité du MnO_x dépend de la teneur en Mn et de l'interaction oxyde-support, facteurs qui contrôlent la dispersion ainsi que le nombre moyen d'oxydation de la phase active.

I.4.5. Benzène et toluène – sources de COV et leurs effets

Le benzène est un hydrocarbure aromatique volatil très utilisé comme solvant dans l'industrie chimique et un précurseur important pour la synthèse chimique de médicaments, de plastiques, de caoutchouc synthétique ou encore de colorants. Des grandes quantités de benzène sont obtenues à partir du pétrole soit par l'extraction directe de certains types d'huiles brutes soit par le traitement chimique de l'essence. Le benzène peut causer divers types de leucémie, des maladies du sang et il est reconnu comme cancérigène humain.

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane, est un hydrocarbure aromatique utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant pour les encres, les peintures, les laques, les résines, les nettoyeurs, les colles et adhésifs. Le toluène se trouve dans l'essence et le carburant des avions. Il est également considéré comme substance dangereuse [119]. C'est un réactif très répandu qui est utilisé pour la préparation de beaucoup de composés comme le benzaldéhyde, l'alcool benzylique, l'acide benzoïque, les dérivés chlorés, etc. L'oxydation catalytique des hydrocarbures aromatiques est d'importance majeure, ces derniers sont émis à partir de sources diverses : impression, pressage, industrie pétrochimique, échappement des automobiles et autres. L'oxydation du toluène a été étudiée en utilisant différents métaux (Pt, Cu, Fe, V, Co et Cr) sur différents supports (Al_2O_3 , CeO_2 et TiO_2) [120-123]. En ce qui concerne la combustion du toluène, Li et coll. [124] ont étudié l'activité des oxydes mixtes contenant du Mn, préparés par la méthode de microémulsion inverse et ils ont trouvé que le catalyseur Mn-Cu présente la plus haute activité pour l'oxydation totale du toluène. Wang et coll [125] ont montré que CeO_2 a été le catalyseur le plus actif pour l'oxydation totale du toluène parmi plusieurs oxydes métalliques choisis.

I.5. Bilan et objectifs

Dans les dernières décennies une intense activité de recherche s'est déployée sur la préparation de nouveaux matériaux inorganiques avec des applications en catalyse, céramique, optoélectronique.... La grande diversité des applications de l'oxyde de titane en catalyse et photocatalyse met en évidence une chimie riche mais dans le même temps complexe. L'évaluation des propriétés de TiO_2 nécessaires en tant que catalyseur ou support de catalyseur et le développement des méthodes alternatives de préparation permettant de contrôler ses caractéristiques, représente les points clé pour l'application de cet oxyde en catalyse. En résumé, l'étude bibliographique portant sur la synthèse des nanomatériaux utilisant les techniques non-conventionnelles et leurs applications dans la catalyse révèle quelques points importants:

- les sels fondus avec bas points de fusion sont des liquides ioniques pratiques et peu coûteux qui ouvrent une nouvelle route vers la chimie douce dans la conception et la découverte de nouveaux matériaux.
- une méthode simple de résoudre plusieurs problèmes de la chimie aqueuse consiste à utiliser les solvants organiques en tant que milieu réactionnel qui offre des avantages tels que la cristallinité élevée à basse température ou bien le contrôle de la croissance des cristaux sans l'ajout des surfactants.

Ce travail est consacré à la préparation de matériaux catalytiques dans des milieux réactionnels non-conventionnels afin d'obtenir des solides avec des propriétés contrôlées, notamment en ce qui concerne la taille cristalline et la nature des plans exposés. Tout d'abord, trois méthodes de préparation non aqueuses sont envisagées : la méthode des nitrates fondus dopés avec différents anions, la méthode du nitrate d'ammonium fondu dopé avec différentes molécules organiques et la méthode à reflux dans les solvants organiques ; elles visent à obtenir des supports à base de TiO_2 aux propriétés variées et contrôlées (*Chapitre III*). La voie hydrothermale douce sera également utilisée comme référence pour la synthèse des trois variétés cristallines de l'oxyde de titane (anatase, brookite et rutile). Ensuite, deux réactions modèles ont été employées pour la valorisation catalytique de ces catalyseurs. La première réaction vise la production photocatalytique de H_2 à partir de la déshydrogénation du méthanol. Parmi les catalyseurs à base de métaux nobles supportés, le système Pt/TiO_2 a été choisi. La seconde réaction est représentée par la photo-oxydation catalytique de l'acide

formique. L'acide formique a été choisi comme molécule modèle parce qu'il subit la minéralisation directe en CO_2 et H_2O , étant ainsi une étape finale de la photo-dégradation de composés organiques plus complexes. Ensuite, la réaction de décomposition de l'isopropanol a été utilisée pour comparer les propriétés acido-basiques des catalyseurs ciblés mais aussi pour étudier les différents types de plans exposés. L'ensemble de toute l'activité catalytique de ces solides est décrit dans le *Chapitre IV*. Enfin, la technique des nitrates fondus a aussi été appliquée avec succès à l'obtention en une seule étape de catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti. Les propriétés catalytiques de ces systèmes ont été étudiées dans les réactions de grande importance industrielle. Celles-ci visent l'oxydation totale des composés organiques volatils (COV) et sera décrite dans le *Chapitre V*.

Références bibliographiques

- [1] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Avd. Mater.*, **22** (2010) 261.
- [2] H. Guérin in *Chimie-Préparation aux grandes écoles*, Ed. Dunod, Paris, 1963, p.325.
- [3] J.C. Poignet, J. Fouletier in *Physico-chemical properties of molten salts*, p. 523.
- [4] B.Trémillon in *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Ed. Masson, Paris, 1993, p. 328.
- [5] N. B. Singh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater* **44** (2002) 183.
- [6] P. Afanasiev, C. Geantet, *Coord. Chem. Rev.*, **1725** (1998) 178.
- [7] J.P. Deloume, J.P. Scharff, P. Marote, B. Durand, A.A. Jail, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 107.
- [8] D. Segal *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1297.
- [9] G. Charlot, B. Tremillon in : *Les réactions chimiques dans les solvants et sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris 1963.
- [10] R. Ardent, *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 339.
- [11] K.H. Yoon, D.H. Lee, H.J. Jung, S. O. Yoong, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 2941.
- [12] S. Oishi, H. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **6** (10) (1996) 1687.
- [13] S. Oishi, Y. Furuichi, K. Kitajima, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 53009.
- [14] C.N.R. Rao, *Mater. Sci. Eng. B* **18** (1993) 12.
- [15] H. Lux, *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 303.
- [16] A. Leclaire, *J. Solid State Chem.*, **28** (1979) 235.
- [17] P. Afanasiev, *J. Alloy Comp.* **340** (2002) 74.
- [18] C.E. Fawsitt, *J. Chem. Soc.* **93** (1908) 1299.
- [19] G.J. Janz, D.W. James, *Electroch. Acta*, **7** (1962) 427.
- [20] D.H. Kerridge, in : D.G. Lovering, R.J. Gale (Eds), *Molten Salts Techniques*, Plenum, New York, 1983, vol 1, p 243.
- [21] H.M.A. Abood, D.H. Kerridge, *Thermochim. Acta* **215** (1993) 183.
- [22] D.H ; Kerridge, A. Zellipour, *Thermochim. Acta* **162** (1990) 311.
- [23] D.H. Kerridge, A.Y. Khudhari, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1893
- [24] B.J. Brough, D.H. Kerridge, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1353.
- [25] D.A. Habboush, D.H. Kerridge, S.A. Tariq, *Thermochim. Acta*, **65** (1983) 53.
- [26] D.H. Kerridge, J. Cancela Rey, *J. Inorg; Nucl. Chem.* **39** (1977) 405.
- [27] D. Landresse, *Ind. Chim. Belg.* **36** (1971) 843.
- [28] D.H. Kerridge, J. Cancela Rey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 2257.
- [29] H. Frouzanfar, D.H. Kerridge, *J. Inorg. Nucle. Chem.* **41** (1979) 181
- [30] D.H. Kerridge, J. Cancela Rey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 2257.
- [31] J.L. Copeland, L. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 20.
- [32] B.J. Brough, D.A. Habboush, D.H. Kerridge, *Inorg. Chem. Acta*, **6** (1972) 259
- [33] A.G. Repa. *Zh. Priklad. Khim.* **27** (1954) 1184.
- [34] A.M. Shams El Din, A.A. El Hossary, *J. Electroanal. Chem.* **7** (1964) 464.
- [35] H.M.A. Abood, D.H. Kerridge, *Thermochim. Acta* **198** (1992) 297
- [36] P. Afanasiev, C. Geantet, *Mater. Chem. Phys.*, **41** (1995) 18.
- [37] D.H. Kerridge, *Thermochim. Acta*, **200** (1992) 379.
- [38] P. Afanasiev, M; Cattenot, C. Geantet, N. Matsubayashi, K. Sato, S. Shimada, *Appl. Catal. A* **237** (2002) 227.
- [39] M. Jerbouni, B. Durand, M. Roubin, *Ann. Chim. Fr.* **16** (1991) 569.
- [40] X. Wang, L. Gao, F. Zhou, Z. Zhang, M. Ji, C. Tang, T. Shen, H. Zheng, *J. Cryst Growth* **265** (2004) 220.
- [41] P. Afanasiev, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 1187.

- [42] P. Afanasiev, *J. Alloys Comp.* **340** (2002) 74.
- [43] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, N. Pinna, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **40** (2006) 260
- [44] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259
- [45] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33
- [46] E. Matijevic, *Chem. Mater.* **5** (1993) 412.
- [47] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 695.
- [48] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8052.
- [49] M.H. Bartl, S.W. Boettcher, K.L. Frindell, G.D. Stucky, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 263..
- [50] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 793..
- [51] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1202.
- [52] M. Niederberger, H.M. Bartl, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13642.
- [53] C.Y. Zhu, H.L. Li, Y. Kolytyn, Y.R. Hacoheh, A. Gedanken, *Chem. Commun.* (2001) 2616.
- [54] R.R. Bacsa, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 2185.
- [55] X.Li, Q. Peng, J.X. Yi, X. Wang, Y.D. Li, *Chem.-Eur. J.*, **12** (2006) 2383.
- [56] G.D. Stucky, B. Wu, C. Guo, N. Zheng, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17563.
- [57] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. A. Chem. Soc.* **125** (2003) 14545.
- [58] Y. Murakami, T. Matsumoto, Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1836.
- [59] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37.
- [60] <http://ecrin.asso.free.fr/pdf/rts/rts60-d3.pdf>.
- [61] D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, P. Pichat, N. Serpone *Aquatic and Surf. Photochem.*, eds. Hertz G.R., Crosby D.G., Lewis Publ., **21** (1994) 216.
- [62] P. Pichat in: G. Ertl., H. Knozinger and J. Weitkamp Editors, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Wiley, New York **4** (1997) 2111.
- [63] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. Environ.*, **25** (2000) 31.
- [64] L.B. Reutergadh, M. Iangphasuk, *Chemosphere* **35** (3) (1997) 585.
- [65] J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.*, **22** (4) (1983) 333.
- [66] C. Minero, V. Maurino, L. Campanella, C. Morgia, E. Pelizzetti, *Environ. Technol. Lett.*, **10** (1989) 301.
- [67] H. Hidaka, K. Nohara, S. Horikoshi, N. Tanaka, T. Wanatabe, J. Zhao, N.J. Serpone, *Jpn. Oil Chem. Soc.*, **45** (1996) 21.
- [68] J.M. Herrmann, *Catalysis Today* **53** (1999) 116.
- [69] G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 342.
- [70] C. Sarantopoulous, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.N. Gleizes, F. Maury, *Appl. Catal. B*, **91** (2009) 225.
- [71] A.L. Linsebigler., G. Lu, J.T. Yates; *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
- [72] M. Haruta, *Catal. Today.*, **36** (1997) 153.
- [73] Y.S. Hu, L. Kienle, Y.G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1421.
- [74] J. Yu, J.C. Yu, M.K.P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, *J. Catal.* **217** (2003) 69.
- [75] F. Dacheille, P.Y. Simons, R. Roy, *Am. Mineral.* **53** (1968) 1.
- [76] T. Beuvier, *Thèse Université de Nantes*, (2009).
- [77] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Appl. Surf. Sci.* **200** (2002) 21.

- [78] X. Carrier, E. Marceau, H. Carabiniero, V.R. González, M. Che, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 7527.
- [79] T. Taguchi, Y. Saito, K. Sarukawa, T. Ohno, M. Matsumura, *New J. Chem.* **27** (2003) 1304.
- [80] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura *New J. Chem.* **26** (2002) 1167.
- [81] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90** (2006) 2011.
- [82] C.H. Cho, C. Ho, M.H. Han, D.H. Kim, D.K. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005) 104.
- [83] P. A. Hotsenpiller, J.D. Bolt, W.E. Farneth, J.B. Lowekamp, G.S. Rohrer, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3216.
- [84] A.S. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss, *J Chem Theory Comput* **1** (2005) 107.
- [85] M. Gratzel, *Nature* **414** (2001) 338.
- [86] F.H. Jones, *Surf. Sci. Rep.* **42** (2001) 75.
- [87] S. Popescu, I. Demetrescu, C. Sarantopolous, A.N. Gleizes, D. Iordachescu, *J. Mater. Sci. Med.* **19** (2008) 1451.
- [88] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* **48** (2002) 1047.
- [89] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawheny *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7683.
- [90] J.J. Zou, C. Chen, C.J. Liu, Y.P. ; Zhang, Y. Han, L. Cui, *Mater. Lett.* **59** (2005) 3437.
- [91] G.D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C.S. Garoufalas, A. Tsevis, N. Spanos, C. Kordulis, A. Lycourghiotos, *Adv. Coll. Inter. Sci.* **142** (2008) 22.
- [92] M. Browker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves, A. Dickinson, *J. Catal* **217** (2003) 427.
- [93] R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1903.
- [94] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, *Appl. Catal. B*, **67** (2006) 221.
- [95] E. Vesselli G. Coslovichl, G. Comelli, R. Rosei, *J. Phys. Condens. Matter.* **17** (2005) 6139.
- [96] F.C. Wang, C.H. Liu, C.W. Liu, J.H. Chao, C.H. Lin, *J. Phys. Chem C* **113** (2009) 13832.
- [97] S.H. Schneider, *Global Warming*, Vintage Books, New York, 1989.
- [98] M. Tancrede, R. Wilson, L. Zeisen, E.A. Crouch, *Atmos. Environ.* **21** (1987) 2187
- [99] S.C. Kim, *J. Hazard. Mater. B* **91** (2002) 285.
- [100] N Mukhopadhyay, E.C. Moretti, *Reducing and Controlling Volatile Organic Compounds*, Centre for Waste Reduction Technologies, AIChE, New York, 1993.
- [101] S.Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Díez, *Appl. Catal. B Environ.* **38** (2002) 140.
- [102] M.R. Morales, B.P. Barbero, T. Lopez, A. Moreno, L.E. Cadús, *Fuel*, **88** (2009) 2122.
- [103] S. Ojala, U. Lassi, M. Härkönen, T. Maunula, R. Silvonen, R.L. Keiski, *Chem. Eng. J.* **120** (2006) 11.
- [104] D. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, T. López, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Mater. Charact.* **58** (2007) 776.
- [105] T. Chen, H. Dou, X. Li, X. Tang, J. Li, J. Hao, *Micro. Meso. Mater.* **122** (2009) 270.
- [106] S. Brock, N. Duan, Z. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S. Suib, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2619.
- [107] R.W. McCabe, P.J. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23** (1984) 196.
- [108] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* **178** (1998) 214.
- [109] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knozinger, *Appl. Catal. A* **243** (2003) 67
- [110] A. Wöller, F. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl Catal A* **94** (1993) 181.
- [111] Y. Hu, T. Liu, M. Shen, H. Zhu, S. Wei, X. Hong, *J Solid State Chem* **170** (2003) 58.

-
- [112] D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, *Appl. Catal. B* **52** (2004) 135.
- [113] D. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, T. López, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Mater. Charact.* **58** (2007) 776.
- [114] M.A. Lemus, T. Lopez, S. Recillas, D.M. Frias, M. Montes, *J. Molec. Catal.* **281** (2008) 107.
- [115] A.R. Gandhe, J.S. Rebello, J.L. Figueiredo, J.B. Fernandes, *Appl. Catal. B* **72** (2007) 129.
- [116] F. Milella, J.M.G. Amores, M. Baldic, G. Busca, *J. Mater. Chem.* **8** (11) (1998) 2525.
- [117] J. Traeczynski, B. Bielak, W. Mista, *Appl Catal B* **55** (2005) 277.
- [118] F. Arena, T. Torre, C. Raimondo, A. Parmaliana, *Phys Chem* **3** (2001) 1911.
- [119] Sax NI (1979) *Dangerous Properties of Industrial Materials, 5th ed*, pp 1035. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [120] A.A. dos Santos, K.M. Lima, R.T. Figueiredo, S.M.da.S. Egues, A.L.D. Ramos, *Catal.Lett.* **114** (2007) 59.
- [121] V. Gaur, A. Sharma, N. Verma, *Charbon* **43** (2005) 3041.
- [122] S.Ch. Kim, W.G. Shim, *J. Hazard. Mater.* **154** (2007) 310.
- [123] A.C.C. Rodriguis, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1227.
- [124] W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, *J. Catal. Today* **93–95** (2004) 205.
- [125] C.H. Wang, S.S. Lin, *Appl Catal A* **268** (2004) 227.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1	Préparation des supports	39
II.1.1	Méthode des sels fondus	39
II.1.2	Préparation sous conditions hydrothermales	40
II.1.3	Méthode à reflux	40
II.1.3.1	<i>Polarité et proticité</i>	41
II.2	Préparation des photocatalyseurs Pt/TiO₂	43
II.2.1	Imprégnation du support	43
II.2.2	Activation des photocatalyseurs	43
II.3.	Caractérisations physico-chimiques des solides.....	44
II.3.1	Analyses chimiques	44
II.3.2	Propriétés texturales	44
II.3.3	Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.4	Microscopie électronique en transmission (MET)	45
II.3.5	Analyse thermique ATD-ATG couplée avec spectrométrie de masse.....	45
II.3.6	Chimisorption d'hydrogène à la température ambiante	46
II.3.7	Spectrométrie de masse	47
II.4.	Evaluation des activités catalytiques.....	48
II.4.1	Décomposition de l'isopropanol	48
II.4.2	Déshydrogénation du méthanol.....	50
II.4.3	Photo-oxydation catalytique d'acide formique	52
II.4.4	Oxydation totale des composés organiques volatils (COV).....	53

Références bibliographiques54

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes de préparation des supports catalytiques et des photocatalyseurs, nous détaillerons les techniques de caractérisation employées et nous présenterons une description des tests catalytiques et des conditions opératoires utilisées.

II.1 Préparation des supports

Nous avons préparés les supports au sein du laboratoire. Parmi les différentes méthodes de préparation des supports oxydes, nous avons utilisé la méthode des sels fondus, la méthode hydrothermale ainsi que la méthode à reflux.

II.1.1 Méthode des sels fondus

La synthèse des matériaux catalytiques par la technique des sels fondus est une procédure facile et assez rapide. Typiquement, les sels précurseurs et des nitrates des métaux alcalins en excès molaire de 10 fois, sont finement broyés et mélangés dans un creuset. La poudre obtenue est versée dans un réacteur tubulaire en Pyrex. La réaction s'effectue sous balayage d'azote, dans un four vertical, en deux étapes : déshydratation à 423 K, suivie de la réaction à 773 K pendant 3 heures (*Figure 1*).

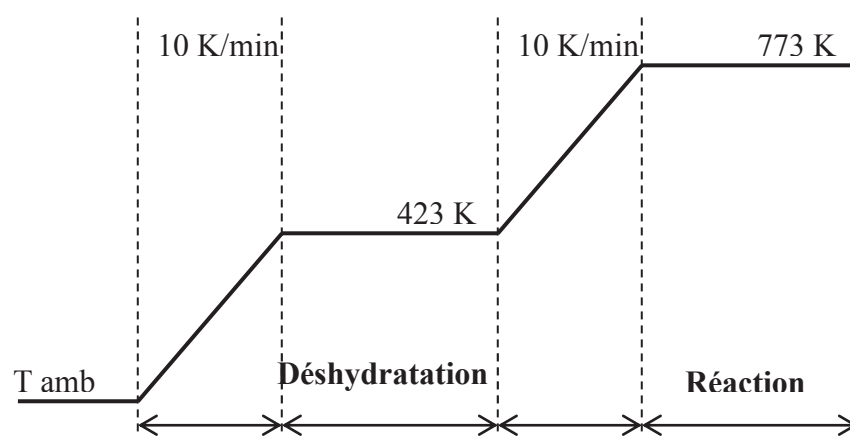


Figure 1. Programme de température du four pour la préparation des solides par la méthode des sels fondus.

Après refroidissement, le solide obtenu est lavé avec l'eau distillée puis séché à l'étuve à 393 K. Le produit est enfin broyé en poudre dans un mortier. Nous parlerons plus en détails des solides ainsi préparés dans le *Chapitre III*.

II.1.2 Préparation sous conditions hydrothermales

La préparation de l'oxyde de titane par voie hydrothermale consiste à faire cristalliser directement le TiO_2 à des températures modérées. Les températures de synthèse employées sont comprises entre 458 et 473 K. Typiquement, le précurseur (hydroxyde de Ti obtenu par précipitation) et d'éventuels additifs ($MgSO_4$, $NaOH$, etc) en milieu aqueux sont introduits dans un réacteur de 100 ml en Téflon® PTFE (Fisher Bioblock) qui est alors scellé dans un autoclave en acier inox, puis placé à l'étuve. Le traitement thermique peut être modifié pour atteindre une croissance particulière ou pour modifier la surface spécifique des solides.

Après le traitement entre 458 et 473 K, les solides sont bien lavés avec l'eau distillée suffisamment de temps jusqu'à obtention d'un pH 6~9 pour éliminer les ions qui peuvent adhérer sur la surface du support (Na^+ , SO_4^{2-} etc). De plus, une étape de lavage par une solution de NH_4NO_3 est nécessaire. Le gâteau est ensuite filtré, séché à 383 K (pendant 24 h) puis calciné à 573 K pendant 1 à 2 h.

II.1.3 Méthode à reflux

Cette méthode chimique utilise des solutions homogènes qui conduisent à l'obtention d'oxydes nanostructurés, bien cristallisés, sous des conditions faciles à contrôler. Typiquement, un précurseur alkoxyde est ajouté, sous agitation, dans un solvant organique à température ambiante. Ensuite, la suspension est portée à reflux au moins 24 h. La température de travail est la température d'ébullition du solvant. Après refroidissement, les solides sont lavés et séchés à 423 K pendant une nuit.

Avec l'introduction d'une quantité d'eau au début de la réaction, la formation des nanocristaux subissent un mécanisme d'hydrolyse qui produit des hydroxoalkoxydes instables $[Ti(OH)_x(OR)_{4-x}]$, suivi des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation du réseau $Ti-O-Ti$.

L'utilisation d'un solvant organique comme milieu réactionnel, joue deux rôles importants :

- le premier est le contrôle des dimensions des nanoparticules ;
- le seconde correspond au développement anisotropique du cristal, car le solvant peut accentuer les vitesses de croissance selon différentes directions cristallographiques par le mécanisme d'adhésion sélective des facettes [1].

II.1.3.1 Polarité et proticité

Pour classer les solvants on utilise plutôt les termes de polarité et de proticité :

- Un solvant est *polaire* s'il a un moment dipolaire μ (celui-ci dépend de la distance qui sépare les centres de gravité de charges positives et négatives) et une constante diélectrique ϵ (celle-ci indique la capacité d'un solvant à séparer les charges). Sinon, le solvant est dit *apolaire*.
- Un solvant est *protique* s'il possède des atomes H susceptibles de former des liaisons hydrogène ; sinon il est dit *aprotique*.

Une classe intéressante de solvants sont ceux qui ont une haute constante diélectrique sans la capacité de former des liaisons hydrogène, appelés *solvants dipolaires aprotiques*. Ces solvants solvatent fortement les cations, les rendant peu ou pas réactifs. Quant aux anions, ils sont peu solvatés et ils restent modérément réactifs (*Figure 2*).

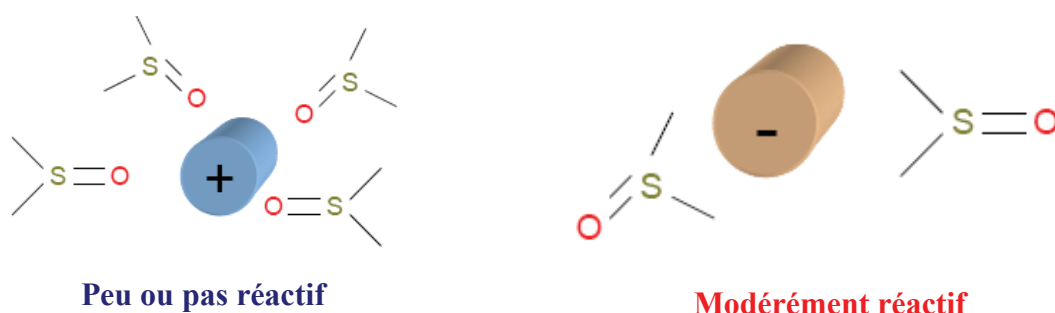
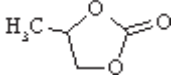


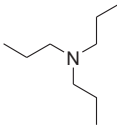
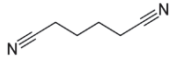


Figure 2. Influence d'un solvant aprotique polaire sur les anions et les cations.

Dans le *tableau 1* sont présentés quelques exemples de ces solvants et leurs propriétés physiques.

Tableau 1. Propriétés physiques de quelques solvants aprotiques et protiques

Nom	Structure et M_m	ϵ^-	B_p (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	η (10 ⁻³ Pa.s)	μ (Debye)
Carbonate de propylène	 102,09	69,0	241,7	1,20	-	-
Sulfolane	 120,17	43,3	287,3	1,26	10,1	4,8
Nitrobenzène	 123,11	34,8	210,8	1,19	1,82	4,3
Tripropylamine	 143,27	3,0	156	0,75	-	0,8
Adiponitrile	 108,14	32,45	295	0,970	-	-
Ethylène glycol (*)	HOCH ₂ CH ₂ OH 62,07	37,7	197,3	1,109	16,13	2,2
Eau (*)	H ₂ O 18,02	78,39	100,0	0,99	0,890	1,84

M_m : masse moléculaire ; ϵ^- : constante diélectrique ; B_p : point d'ébullition ; ρ : densité ;
 η : viscosité ; μ : moment dipolaire. (*) : solvant protique polaire.

Considérant que les facettes cristallines sont chimiquement distinctes, chaque face croît avec une vitesse différente et ces différences déterminent la forme du cristal. Par les réactions des facettes spécifiques avec la surface du cristal, les modificateurs de croissance peuvent modifier les vitesses relatives de croissance de chaque face et ainsi conduire à des changements dans la forme du cristal [2].

II.2 Préparation des photocatalyseurs Pt/TiO₂

La plupart des catalyseurs ont des teneurs en platine de $2,5 \times 10^{-7}$ mol.m⁻². Pour comparaison avec le support de référence, l'oxyde de titane P25 fourni par Degussa a été également utilisé. Ce support se présente sous forme de poudre qui est composée de 75% d'anatase et 25% de la structure rutile, et a une surface spécifique de 50 m².g⁻¹. Il est considéré comme la référence de TiO₂ dans le domaine de la photocatalyse.

II.2.1 Imprégnation du support

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante en utilisant une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆, 6H₂O). Cette méthode, simple à mettre en œuvre, est la plus utilisée dans l'industrie. Les principales caractéristiques du précurseur utilisé sont reportées dans le *tableau 2*.

Tableau 2. Propriétés du précurseur de platine

Précurseur	Degré d'oxydation	pH de solution	Espèces en solution
H ₂ PtCl ₆	Pt ^{IV}	acide	PtCl ₆ ²⁻

Après imprégnation, le support est laissé à maturation pendant 8 h à température ambiante, afin de permettre à la solution de pénétrer par capillarité dans les pores. Ensuite, le solide est séché une nuit à l'étuve à 383 K.

II.2.2 Activation des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs ainsi préparés sont testés au cours de la réaction de déshydrogénation du méthanol,

- soit en les introduisant directement dans le photoréacteur sans aucun prétraitement (le catalyseur est photoréduit sous UV), ce sont les catalyseurs dits « *in-situ* » ;
- soit après activation « *ex-situ* » par réduction sous H₂ à 573 K, pendant 3 h (rampe en température de 3K.min⁻¹, débit d'H₂ de 40 ml.min⁻¹).

II.3. Caractérisations physico-chimiques des solides

II.3.1 Analyses chimiques

Les teneurs en platine et métaux alcalins ont été déterminées par le Service d'Analyse de l'IRCELYON. Après mise en solution des échantillons par attaque acide, les dosages des alcalins s'effectuent par spectrométrie d'émission atomique. Le dosage du fluor et du chlore a été effectué par le service central d'analyse du CNRS (Solaize).

II.3.2 Propriétés texturales

Les mesures des propriétés texturales sont réalisées sur un appareil automatisé ASAP 2020 par adsorption/désorption physique de N₂ à 77 K. Avant chaque mesure, les échantillons sont désorbés afin d'éliminer l'air et l'eau contenus dans les pores. Ils sont dégazés sous vide secondaire à 673 K pendant 3 h. L'aire spécifique est calculée par la méthode BET [3]. La porosité des solides (volume poreux V_p et distribution en taille des pores) est déterminée avec la méthode BJH [4] appliquée à la branche de désorption de l'isotherme.

II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode consiste à mesurer les angles de diffraction par les plans cristallins. En effet, un faisceau de rayon X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires lorsque la loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

ou n : ordre de la diffraction

λ : longueur de l'onde du rayonnement X

hkl : distance interréticulaire de la famille de plans (hkl)

θ : l'angle entre le faisceau incident et la famille de plan (hkl).

Les diagrammes de rayons X de poudre ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker D5005. Les données sont enregistrées dans une gamme de 2θ allant de 3° à 80° en utilisant la

radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,1541$ nm). Les phases cristallines sont identifiées par comparaison avec les fichiers standards JCPDS.

La taille moyenne des cristallites t_{hkl} est calculée par la relation de Scherrer :

$$t_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

λ est la longueur d'onde de la raie $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,1541$ nm) et β_{hkl} la largeur spectrale de la raie corrigée de l'élargissement instrumental ($\beta_{hkl}^2 = B^2 - b^2$, avec B représentant la largeur du pic observée et b l'élargissement instrumental, ici de $0,07^\circ$). L'élargissement spectral est estimé par traitement Rietveld des diffractogrammes avec le logiciel *X'Pert HighScore Plus*.

II.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations de microscopie en transmission ont été réalisées avec un microscope à haute résolution JEOL 2010, avec une tension accélératrice de 200 keV. Son canon à électrons est muni d'un filament LaB_6 et la résolution point par point est de 0,196 nm.

Les échantillons sont broyés puis dispersés dans l'éthanol par agitation sous ultrasons. La suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte de charbon amorphe. Ce microscope est équipé avec un système de microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui nous permet de déterminer les teneurs relatives des espèces présentes dans l'échantillon (Na, Li, K, S, Cl, Mn, Ti,....).

Compte tenu des faibles teneurs en Pt engagé dans les catalyseurs, peu de particules sont visibles et il n'est pas possible d'établir une statistique fiable.

II.3.5 Analyse thermique ATD-ATG couplée avec spectrométrie de masse

Le comportement thermique des échantillons a été étudié avec un appareil d'analyse thermique ATG-ATD SETARAM, modèle Setsys Evolution 12. L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la

différence de température entre l'échantillon et la référence thermiquement inerte. Un spectromètre de masse (PFEIFFER, modèle Omnistar) couplé aux techniques d'ATG-ATD a été également utilisé. L'évolution thermique des solides préparés a été enregistrée de la température ambiante à 823 K (rampe de chauffage 3 K.min⁻¹) sous mélange gazeux 5% vol.H₂/Ar (débit 50 ml.min⁻¹).

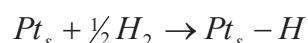
II.3.6 Chimisorption d'hydrogène à la température ambiante

La chimisorption d'hydrogène a été réalisée au service d'analyse de l'IRCELYON sur un appareil ASAP 2010 de Micromeritics, afin de déterminer la dispersion et la taille des particules de platine sur nos différents supports. C'est une méthode volumétrique qui consiste à introduire des quantités de gaz sur le catalyseur et des pressions connues. On accède ainsi au nombre de moles de gaz chimisorbées sur le métal. Le prétraitement des échantillons est présenté dans le *tableau 3*. La quantité d'hydrogène chimisorbée (HCirr) est déterminée à partir de l'extrapolation à pression nulle de la branche linéaire de l'isotherme d'adsorption totale moins l'isotherme de physisorption [5].

Tableau 3. Procédure de chimisorption d'hydrogène.

Étape	Gaz	Température (K)	Rampe (K/min)	Durée (min)
Evacuation	Vide secondaire	373	10	60
Réduction	H ₂	573	10	180
Evacuation	Vide secondaire	583	10	240
Analyse	H ₂	308	-	-

En admettant qu'une molécule d'hydrogène s'adsorbe sur deux atomes de métal de surface,



la dispersion est donnée par la relation :

$$D = 100 \times 2 \times \frac{HCirr}{n_{tot}}$$

HCirr étant le nombre de moles d'H₂ chimisorbées et n_{tot} le nombre total d'atomes de Pt. L'aire métallique peut ensuite être déterminée par :

$$S_{Pt} = a_{Pt} \times D \times \frac{N_A}{M_{Pt}}$$

a_{Pt} étant l'aire occupée par un atome (8,06×10⁻²⁰ m².at⁻¹. pour le platine), N_A le nombre d'Avogadro et M_{Pt} la masse molaire du platine (195,08 g.mol⁻¹). En considérant que les particules de Pt possèdent une forme cubique, la taille des particules est reliée à l'aire métallique par :

$$d_{Pt} = \frac{5000}{\rho S_{Pt}}$$

ρ étant la masse volumique du platine (21,09 g.cm⁻³) et S l'aire métallique en m².g⁻¹.

II.3.7 Spectrométrie de masse

Cette technique a été utilisée au cours de la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures aromatiques. La spectrométrie de masse permet de discriminer des composés en fonction de leur masse via l'ionisation moléculaire. L'ionisation a lieu lorsque le potentiel d'ionisation d'une molécule neutre est atteint sous l'impact d'électrons de haute énergie [6] :



Le spectromètre de masse mesure le rapport masse/charge (*m/e*) de l'ion formé. L'énergie utilisée pour l'ionisation est largement supérieure à celle nécessaire pour ce procédé et l'ion formé pourra facilement se dissocier, c'est la fragmentation :



Le spectre obtenu comprend l'ensemble des fragments et molécules ioniques formés suite au processus d'ionisation - fragmentation.

Nous avons utilisé un spectromètre de masse *VG ProlabThermo* équipé d'un analyseur quadrupole *Smart-IQ⁺* fonctionnant en mode multiplicateur. Une pompe turbo moléculaire

assure le vide dans la chambre d'ionisation. Le spectromètre de masse est piloté par le logiciel GasWorks.

II.4. Evaluation des activités catalytiques

II.4.1 Décomposition de l'isopropanol

Les propriétés acido-basiques des oxydes métalliques jouent un rôle important dans la catalyse. La réaction de décomposition de l'isopropanol est considérée comme étant une réaction modèle pour caractériser l'acidité des surfaces des oxydes solides [7-10]. Nous avons utilisé cette réaction pour comparer les propriétés acido-basiques des solides catalytiques préparés mais aussi pour étudier les différents types de plans exposés. Les structures anisotropes ont des conséquences directes sur les propriétés catalytiques des solides parce que leurs propriétés catalytiques diffèrent beaucoup en fonction des plans cristallins exposés. La décomposition de l'isopropanol est étudiée en phase vapeur à pression atmosphérique entre 473 K et 548 K dans un réacteur ouvert à lit fixe en pyrex (*Figure 3*). L'azote barbote dans l'isopropanol liquide contenu dans le saturateur à température ambiante. Le mélange gazeux traverse ensuite un condensateur immergé dans un bain thermostaté maintenu à 273 K, fixant ainsi la pression partielle de l'isopropanol à 10 Torr. Les masses de catalyseur choisies sont de l'ordre de 0,05 g ce qui permet de ne pas dépasser des taux de conversion de 15 %. Avant le test, tous les catalyseurs ont été chauffés à 623 K sous N₂, pendant 2 h (débit d'N₂ de 100 ml.min⁻¹). La mesure de la température se fait au niveau du lit catalytique grâce à la présence d'un thermocouple dans un doigt de gant. Les produits gazeux de la réaction, propène et acétone, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (HP 4890). Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) sur une colonne HP-PLOT Q (longueur 15 m, diamètre intérieur 0,53 mm et épaisseur du film de 40 μm). Les conditions d'analyse sont les suivantes : température de colonne 473 K, gaz vecteur azote et la pression en tête de colonne 3,5 x 10⁴ Pa.

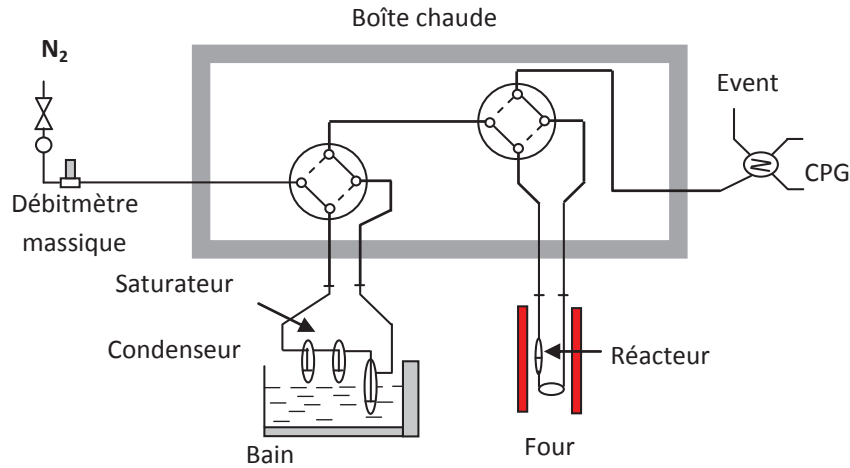


Figure 3. Schéma du test de décomposition de l'isopropanol

Pour un réacteur en phase gazeuse, l'activité catalytique, exprimée par la vitesse spécifique V_s , a été calculée en utilisant l'approximation du réacteur différentiel pour une réaction d'ordre 1 (assumée compte tenu de la faible pression partielle utilisée). On définit la constante de réaction k :

$$k = \frac{D_{total}\tau}{m_{cata}}$$

avec k , la constante de vitesse ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) ; D_{total} , le débit total de l'isopropanol dans les conditions normales de pression et de température ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ; τ , le taux de conversion. La vitesse spécifique v_s est donnée par :

$$v_s = \frac{F_0\tau}{m}$$

avec v_s , la vitesse spécifique ($\text{mol}_{IPA} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) ; F_0 , le débit molaire de réactif à l'entrée du réacteur ($\text{mol}_{IPA} \cdot \text{s}^{-1}$) ; τ , le taux de conversion. Le débit molaire F_0 à l'entrée du réacteur est calculé en fonction du débit total et des pressions partielles en réactif selon l'équation suivante :

$$F_0 = \frac{D_{total} P_{IPA}}{P_{total} V_M}$$

avec D_{total} , le débit total dans les conditions normales de pression et de température ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); P_{IPA} , la pression partielle de l'isopropanol (Torr); P_{total} , la pression totale (Torr); V_M le volume molaire ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

II.4.2 Déshydrogénation du méthanol

La réaction de photodégradation du méthanol est étudiée sur un appareillage constitué d'une lampe UV-Visible (HPK-125 Philips) couplée à un filtre « 0-52 » qui ne transmet que les raies λ comprises entre 340-600 nm. Le photoréacteur est constitué d'un réacteur sur lequel se trouvent deux branches (*Figure 4*). Une branche permet l'arrivée d'argon pour purger le système, l'autre branche est reliée à une microchromatographe en phase gazeuse (μGC) qui permet l'analyse des gaz présents dans l'atmosphère du réacteur. Une cuve à eau est placée entre la lampe et le photoréacteur pour refroidir le flux lumineux afin de limiter l'émission des infrarouges qui pourraient chauffer le système et produire des réactions non photocatalytiques.

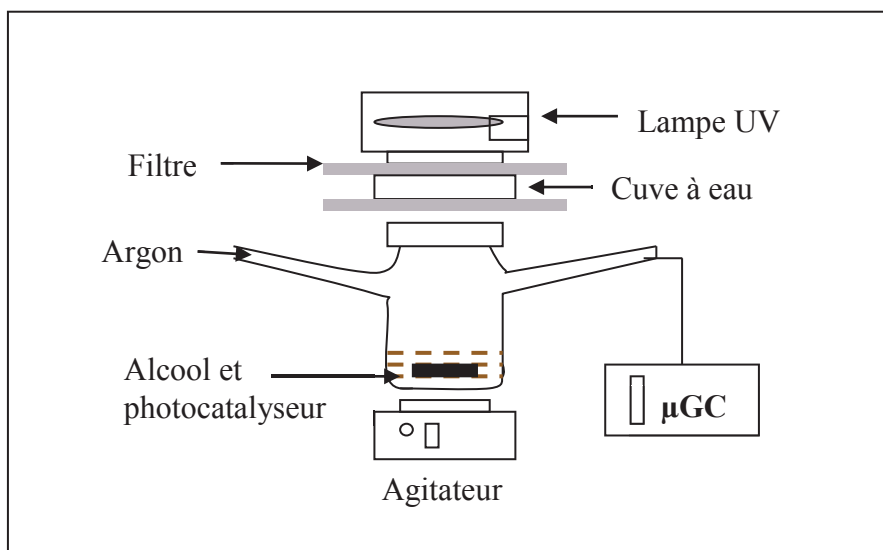


Figure 4. Schéma de principe de la photodégradation du méthanol

Le μGC est équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et les conditions d'analyse sont données dans le *tableau 4*.

Tableau 4. Conditions d'analyse et paramètres du μ GC.

Paramètres	Détail
Gaz analysé	H ₂ , O ₂ , N ₂
Type de colonne	Tamis moléculaire
Température d'injection (K)	353
Température de la colonne (K)	353
Durée de rétro-balayage (s)	20
Pression de la colonne (psi)	28
Durée d'analyse (s)	120
Gaz vecteur	Argon

La même procédure de mesure est appliquée pour tous les échantillons. On place dans le réacteur 60 mg de photocatalyseur, on ajoute 10 ml de méthanol, on introduit un barreau magnétique et on referme avec un bouchon étanche muni d'une fenêtre optique. Le flux d'argon est alors appliqué dans le réacteur afin d'éliminer toute trace d'air. Le flux est arrêté après 20 minutes et on analyse l'atmosphère de réacteur. Si le μ CG ne détecte aucune trace d'air, la solution est maintenue sous agitation et irradiée. Le logiciel Soprane traite les informations reçues par le détecteur de μ CG et donne les aires des pics de l'oxygène, de l'azote et surtout de l'hydrogène. Afin de pouvoir comparer l'activité des catalyseurs, on convertit l'aire des pics d'H₂ en vitesse de production en μ mole.

Le nombre de μ moles d'hydrogène présent en phase gazeuse a été déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$n(H_2) = \frac{P_P \cdot V_R}{P_T \cdot V_M} \times 10^6$$

où P_P représente la pression partielle de H₂ en Torr ; V_R le volume du réacteur (100 ml) ; P_T la pression totale en Torr et V_M le volume molaire (22400 ml).

II.4.3 Photo-oxydation catalytique d'acide formique

La réaction de photo-oxydation d'acide formique est étudiée dans un photoréacteur batch ouvert à l'air, en Pyrex, de 100 ml dont le fond est équipé d'une fenêtre optique (diamètre de 4 cm). L'appareillage utilisé pour cette réaction ressemble à celui utilisé pour la réaction de déshydrogénation du méthanol. Le système contient une lampe UV (HPK Philips 125W ; haute pression à vapeur de mercure), une cuve à eau, un filtre « 0-52 » ($\lambda = 365 \text{ nm}$) et un agitateur magnétique (*Figure 5*).

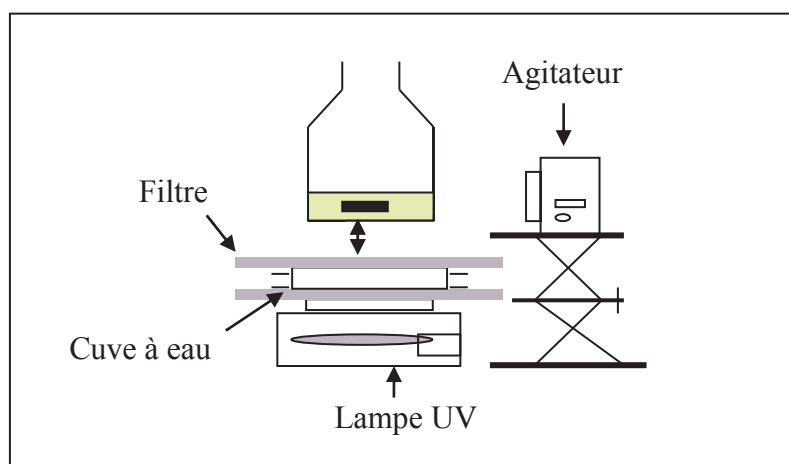


Figure 5. Montage expérimental pour la photodégradation d'acide formique

La suspension utilisée pour chaque test photocatalytique contient 1 g.L^{-1} de catalyseur placé sous agitation dans 30 ml solution millimolaire d'acide formique (20 ppm). La solution est maintenue dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre une adsorption complète de l'acide sur la surface de TiO_2 . Au temps $t = 0$, le film protecteur qui couvre la fenêtre de la cuve à l'eau, situé en face de la lampe préchauffée, est enlevé. Des échantillons de la suspension (0,6 ml) sont retirés à des intervalles réguliers de temps pour l'analyse. Tous les essais sont réalisés à température ambiante. La concentration d'acide formique est mesurée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC Varian Prostar) équipée d'une colonne d'exclusion ionique ICsep COREGEL 87H3 (longueur 300 x 7,8 mm) couplée à un détecteur DAD à barrette de photodiodes ($\lambda = 210 \text{ nm}$). La phase mobile est une solution aqueuse d'acide sulfurique de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pompée avec un débit de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$.

II.4.4 Oxydation totale des composés organiques volatils (COV)

La réaction de l'oxydation totale du benzène et du toluène a été étudiée dans un réacteur tubulaire en Pyrex de 10 mm (*figure 6*). Le mélange réactionnel constitué d'hydrocarbure (0,35 % vol. ou 35000 ppm), d'O₂ (9 % vol.) et d'Ar (gaz vecteur) a été passé en permanence à travers le lit catalytique (0,2 g de catalyseur) avec un débit total de 100 ml.min⁻¹, soit une GHSV total de 30,000 ml.gcat⁻¹.h⁻¹. La composition du gaz à la sortie est analysée en utilisant un spectromètre de masse.

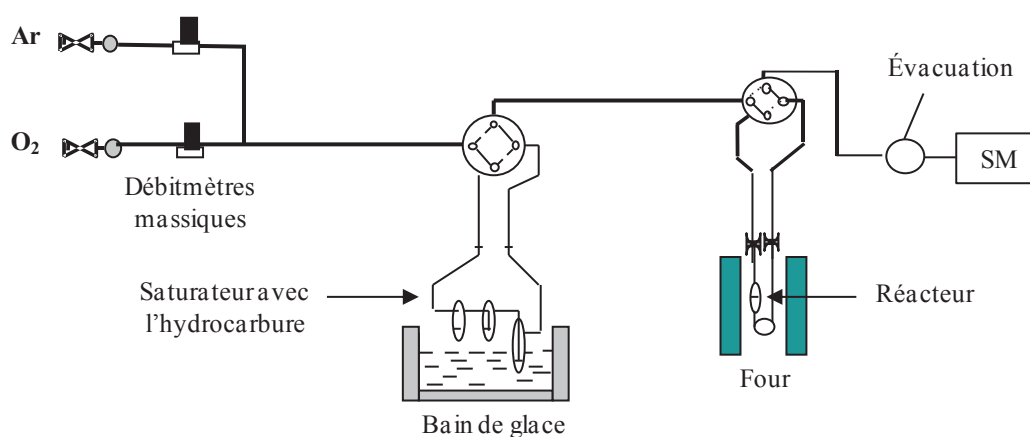


Figure 6. Schéma du test catalytique pour l'oxydation totale des COV

Avant chaque expérience, les échantillons sont calcinés sous un mélange gazeux Ar-O₂ (débit de 100 ml.min⁻¹) à 573 K pendant 1h (rampe de chauffage de 5 K.min⁻¹) puis refroidis à la température ambiante. Par la suite, le débit de gaz (Ar et O₂) traverse le saturateur contenant l'hydrocarbure et le profil de la température est enregistré de l'ambiante à 673 K avec une rampe de chauffage de 2 K. min⁻¹. Les signaux *m/e* de 1 à 100, en fonction du temps et de la température, ont été enregistrés avec un spectromètre de masse (SM) quadropolaire qui travaille en mode multiplicateur.

Références bibliographiques

-
- [1] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, T. Kipp, R. Cingolani, P.D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 11231.
 - [2] S.P. Garcia, S. Semancik, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4017.
 - [3] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
 - [4] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373.
 - [5] G. Bergeret, P. Gallezot, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, F. Schüth Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Vol 2 (1997).
 - [6] C. Mirodatos in *Catalyst Characterisation : Physical Techniques for Solid Material* ; B. Imelik, J.C. Vedrine, Eds., Plenum Press: NewYork, 1994, p. 651.
 - [7] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **131** (1991) 190.
 - [8] M.E. Manriquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Molec. Catal. A* **220** (2004) 229.
 - [9] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Catal.* **165** (1997) 57.
 - [10] K. Tanabea, T. Yamaguchi, *Catal. Today* **20** (1994) 185.

Chapitre III

Contrôle de la morphologie de TiO_2 par la méthode de préparation

Chapitre III : Contrôle de la morphologie de TiO₂ par la méthode de préparation

Introduction	57
III.1. Préparation de TiO₂ en milieu de nitrates fondus	57
III.1.1. Précurseurs et solides utilisés	58
III.1.2. Effets des différents paramètres de réaction sur les caractéristiques du TiO ₂ obtenu	60
III.1.2.1 <i>Influence de la température de préparation</i>	60
III.1.2.2 <i>Influence de différents dopants sur la morphologie des oxydes</i>	60
III.1.2.3 <i>Influence du cation du métal alcalin.</i>	61
III.1.3 Propriétés texturales et cristallinité de TiO ₂ obtenu dans les nitrates fondus.	61
III.1.4 Cristallinité versus morphologie	65
III.2. Préparation de TiO₂ utilisant le nitrate d'ammonium fondu	72
III.2.1. Préparation des solides	74
III.2.2. La réactivité dans les fondants	75
III.2.3. Propriétés des solides obtenus.	78
III.3. Préparation de TiO₂ par la méthode à reflux	83
III.3.1. Effet du type de solvant.	84
III.3.2. Synthèse des solides.	85
III.3.3. Condensation des oxydes dans les solvants organiques	85
III.3.4. Caractérisation du TiO ₂ obtenu	87
III.4. Préparation de TiO₂ par la méthode hydrothermale	90
III.4.1. Protocole de synthèse	90

III.4.2.	Influence des conditions expérimentales sur la morphologie.....	91
III.5.	Conclusions du chapitre III.	93
	Références bibliographiques	94

Introduction

L'utilisation des milieux ionisés ou des solutions d'électrolytes non aqueux présente une voie originale de synthèse des matériaux inorganiques pour les applications en catalyse. Les électrolytes non aqueux permettent d'obtenir de nouveaux matériaux ou des morphologies originales des solides comme par exemple les nanofibres, les tubes, les dispersions fines.

Les recherches de nouvelles préparations sont actuellement poursuivies et de nombreux résultats ont été obtenus au cours de ces dernières années. Parmi les phases récemment synthétisées on note des solides d'une grande potentialité pour des applications dans divers domaines : les fibres de titanates alcalins sous forme de « nano bâtonnets » [1,2], les dispersions des spinelles Li_xMn₂O₄ [3,4], les cryptomélanes (Na)KMnO_x, les vanadates LiMnVO₄, LiNiVO₄ sous forme anisotrope [5], les sodalites [6], etc. Les sels fondus constituent des milieux réactionnels particulièrement intéressants car ils permettent de concevoir des méthodes de synthèses originales avec des cinétiques de formation rapides. La préparation de matériaux catalytiques utilisant les nitrates fondus permet aussi d'obtenir des solides finement divisés avec des orientations préférentielles.

L'approche proposée dans notre étude repose sur la préparation de matériaux catalytiques de très grande importance industrielle en utilisant les solvants non aqueux. Deux catégories de milieux non aqueux ont été utilisées : les solvants ionisés (les nitrates fondus dans notre étude) et les solvants aprotiques polaires.

Ce chapitre se décompose en quatre points. En premier lieu, la méthode des nitrates fondus dopés avec différents anions sera décrite suivie par la méthode du nitrate d'ammonium fondu. Une troisième méthode de préparation utilisée a été la méthode à reflux, et sera également discutée. La méthode hydrothermale est prise comme référence pour les préparations non aqueuses. Dans toutes les synthèses effectuées, la cristallinité et la morphologie de l'oxyde de titane préparé seront étudiées et corrélées aux paramètres de synthèse.

III.1. Préparation de TiO₂ en milieu de nitrates fondus

Les réactions qui se produisent dans les nitrates fondus (*figure 1*) sont basées sur le principe Lux-Flood où NO₃⁻ est considéré comme une base (par libération de l'anion O²⁻) et TiO²⁺ (résultant de la décomposition du précurseur) comme un acide (par l'acceptation

de O²⁻). Par exemple, le mécanisme de réaction de l'oxysulfate de titane dans l'eutectique KNO₃-NaNO₃ fondus peut être écrit selon :

- Dissolution du TiOSO₄ : $TiOSO_4 \leftrightarrow TiO^{2+} + SO_4^{2-}$
- Dissociation des nitrates : $NO_3^- \leftrightarrow NO_2^+ + O^{2-}$
- Recombinaison du NO₂⁺ : $NO_2^+ + NO_3^- \rightarrow [N_2O_5] \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$
- Précipitation de TiO₂ : $TiO^{2+} + O^{2-} \rightarrow TiO_2$

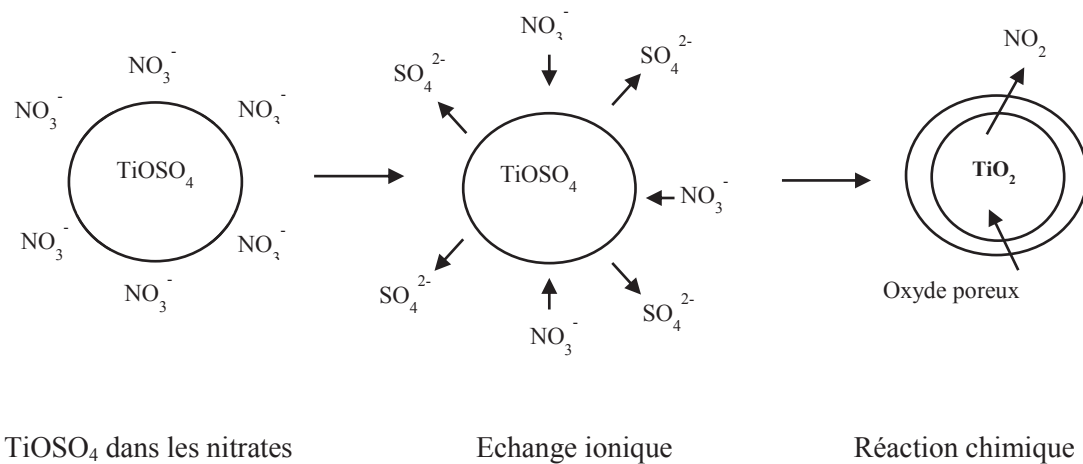


Figure 1. Représentation schématique de la réaction de TiOSO₄ dans KNO₃-NaNO₃

Les études ont montré qu'il y a une complexation du précurseur par les nitrates [7] qui peut être liée à un mécanisme « de type SN₂ ». Selon les conditions expérimentales, d'un côté les espèces complexes $[TiO_2(NO_3)_{x-2}]^{(x-2)-}$ peuvent être plus ou moins polymérisées et d'un autre côté leur décomposition, conduisant à la précipitation de TiO₂, peuvent être plus ou moins lentes.

III.1.1. Précurseurs et solides utilisés

Cinq types d'oxyde de titane ont été préparés par la technique des nitrates fondus. Ils diffèrent par 4 paramètres de synthèse : la température de réaction, la nature du précurseur de titane, la nature du cation du métal alcalin et la nature de l'agent complexant. Les précurseurs oxysulfate de titane (TiOSO₄·xH₂O fourni par Sigma Aldrich) et oxychlorure de titane

(TiOCl₂·xHCl fourni par Fluka) ont été utilisés pour l'ensemble des préparations. Les mélanges des nitrates fondus auxquels nous nous intéressons sont : le nitrate de potassium KNO₃, le nitrate de lithium LiNO₃ et le mélange Na(K)NO₃ qui présentent l'avantages d'être peu coûteux et non corrosifs. Utilisés séparément ils ne sont liquides qu'au-dessus de 523 K mais on peut réaliser des eutectiques qui fondent à des températures bien plus basses.

Tableau 1. Caractéristiques des éléments utilisés pour la préparation de TiO₂.

Désignation *	T (K), temps	Mélange réactionnel		Rapport molaire NO ₃ ⁻ /anion
		Nitrate	Précurseur/Dopant	
Na(K)-Ti-F	773 K, 3h	13 g KNO ₃	8 ml TiOCl ₂	10 : 2
		11 g NaNO ₃	0,32 g NaF	
K-Ti-F	673 K, 3h	13 g KNO ₃	8 ml TiOCl ₂	10 : 5
			0,88 g NaF	
Li-Ti-F	673 K, 3h	17 g LiNO ₃	8 ml TiOCl ₂	10 : 2
			2,09 g NaF	
Na(K)-Ti-S	773 K, 3h	13 g KNO ₃	3.9 g TiOSO ₄	10 : 5
		11 g NaNO ₃	1,07 g Na ₂ SO ₄	
Li-Ti-Cl	673 K, 3h	12 g LiNO ₃	8 ml TiOCl ₂	15 : 5
			5,35 g LiCl	

* K, Li et Na(K) indique le nitrate ou le mélange de nitrate alcalin utilisé

F, S, et Cl indiquent l'anion (fluorure, sulfate ou chlorure) ajouté au milieu fondant

Ti représente l'oxyde de titane préparé

Typiquement le sel précurseur et l'agent complexant sont mélangés avec un excès des nitrates alcalins (dans notre cas un excès molaire de 10 fois) et placé dans un réacteur en Pyrex. Les nitrates utilisés ont été le mélange équimolaire KNO₃-NaNO₃ (p_f 501 K) ou des nitrates alcalins individuels KNO₃ et LiNO₃. Les réactions ont été réalisées entre 673 K et 773 K pendant 3 heures. Les conditions de préparation de ces solides et les teneurs des différents éléments dopants utilisés sont résumées dans le *tableau 1*.

III.1.2. Effets des différents paramètres de réaction sur les caractéristiques du TiO₂ obtenu

La température de réaction, la nature des nitrates alcalins, le type des agents complexants utilisés sont quelques paramètres qui peuvent influencer les propriétés finales des oxydes préparés par la technique des nitrates fondus.

III.1.2.1 Influence de la température de préparation

Au cours de nos préparations nous avons choisi deux températures de réaction : 673 K et 773 K. Les résultats montrent que nous n'avons pas obtenu de produit autre que l'oxyde de titane pur en utilisant les nitrates individuels (lithium ou potassium) ou le mélange binaire NaNO₃-KNO₃. Les recherches faites antérieurement [1] montrent que LiNO₃ continue à réagir à 773 K et produit du titanate de lithium (*équation 1*) ; c'est pourquoi dans le cas de nitrates alcalins individuels, nous avons choisi de travailler à température plus basse (673 K).



En ce qui concerne notre objectif de préparation, le plus intéressant est de réaliser des synthèses qui donnent des solides homogènes avec une seule phase cristalline.

III.1.2.2 Influence de différents dopants sur la morphologie des oxydes

L'interaction avec des espèces anioniques a une influence considérable sur la composition de phase, la taille et la morphologie des oxydes préparés en milieu aqueux ou non aqueux. Une possibilité de modifier les propriétés des solides obtenus dans les nitrates fondus est d'ajouter certaines espèces fortement complexantes, telles que F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ou des espèces faiblement complexantes comme Cl^- , NO_3^- etc. Récemment, Lu et ses collaborateurs [8] ont synthétisé des monocristaux de TiO₂ anatase, avec l'exposition préférentielle des facettes (001) en utilisant une solution qui contenait des espèces fluorures. Afanasiev [9] a montré que l'ajout de F^- dans les nitrates fondus agit en tant qu'agent efficace de transfert de masse qui accélère la recristallisation et la croissance de ZrO₂ sous la variété

monoclinique. De plus, dans la préparation de certains phosphates [10] l'anion fluorure peut modifier leur composition chimique. L'anion fluorure est connu pour donner des complexes stables avec les cations des métaux polyvalents solubles dans les nitrates fondus [11], donc en affectant les solubilités des espèces métalliques et par conséquent la morphologie du précipité. L'anion sulfate complexe fortement le cation Zr^{IV} dans le mélange NaNO₃-Na₂SO₄ présentant des morphologies en lamelles [12]. L'addition de divers électrolytes chlorés lors de la thermohydrolyse de ZrOCl₂.8H₂O a montré que la présence d'ions chlorure limitait la croissance cristalline des particules de ZrO₂ sans modification de la vitesse de germination [13].

III.1.2.3 Influence du cation du métal alcalin.

La nature du cation du métal alcalin a une importance majeure sur les propriétés de l'oxyde puisque celui-ci est souvent incorporé dans le produit solide. Il détermine également le point de fusion du nitrate correspondant, la réactivité et la solubilité des produits. Les études montrent que [14] la réactivité du mélange fondu varie dans l'ordre Li > Na > K, en accord avec la basicité Lux-Flood des nitrates correspondants.

III.1.3 Propriétés texturales et cristallinité de TiO₂ obtenu dans les nitrates fondus

L'ensemble des oxydes de titane sont préparés en utilisant différentes combinaisons des nitrates alcalins et le dopage avec des anions plus ou moins complexants. Les propriétés texturales et structurales des supports traités entre 673 K et 773 K sont reportées dans le *tableau 2*.

Dans le cas d'oxyde de titane préparé dans le mélange des nitrates fondus KNO₃ – NaNO₃ nous pouvons remarquer que même l'addition de petites quantités de F⁻ favorise une augmentation de la taille des cristallites allant jusqu'à 30 nm (*tableau 2*) et influence ses propriétés texturales. Cet effet des ions fluorures a été observé par Afanasiev [9] dans le cas de ZrO₂ préparé dans les mélanges NaNO₃-KNO₃ et dopé avec différentes quantités d'hydrofluorure d'ammonium (NH₄HF₂). Il a été montré que même de petites quantités d'anions fluorure changent beaucoup les propriétés du solide et favorisent la cristallisation de ZrO₂ sous la variété monoclinique.

Tableau 2. Influence de la composition du bain fondant sur les propriétés de TiO₂

Désignation	T (K)	Anion (g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{géom} ^b (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{meso} ^a (cm ³ /g)	R(p) ^c (nm)	t _{DRX} ^d (nm)
Na(K)-Ti-F	773 K	0,32 g F ⁻	81	47	0,48	0,45	11,0	30
K-Ti-F	673 K	0,88 g F ⁻	63	64	0,34	0,33	9,7	22
Li-Ti-F	673 K	2,09 g F ⁻	64	52	0,39	0,37	11,3	27
Na(K)-Ti-S	773 K	3,9 g SO ₄ ²⁻	70	49	0,36	0,34	10,2	29
Li-Ti-Cl	673 K	5,35 g Cl ⁻	112	84	0,45	0,43	7,2	17

^a V_{meso} : contribution des mésopores^b surface géométrique calculée à partir de la taille des particules obtenue par DRX^c rayon moyen des pores^d taille moyenne des cristallites calculée à partir des pics DRX pour le plan (101)

Le tableau 2 résume la taille moyenne de cristallites calculée à partir des résultats de DRX pour toutes les préparations effectuées avec différents anions et compare celle-ci aux valeurs obtenues à partir des surfaces spécifiques. Après traitement entre 673 K et 773 K, pendant 3 h, tous les solides contiennent TiO₂ pur et les DRX montrent que l'anatase (fiche JCPDS No. 21-1272) est la seule phase cristalline obtenue (figure 2).

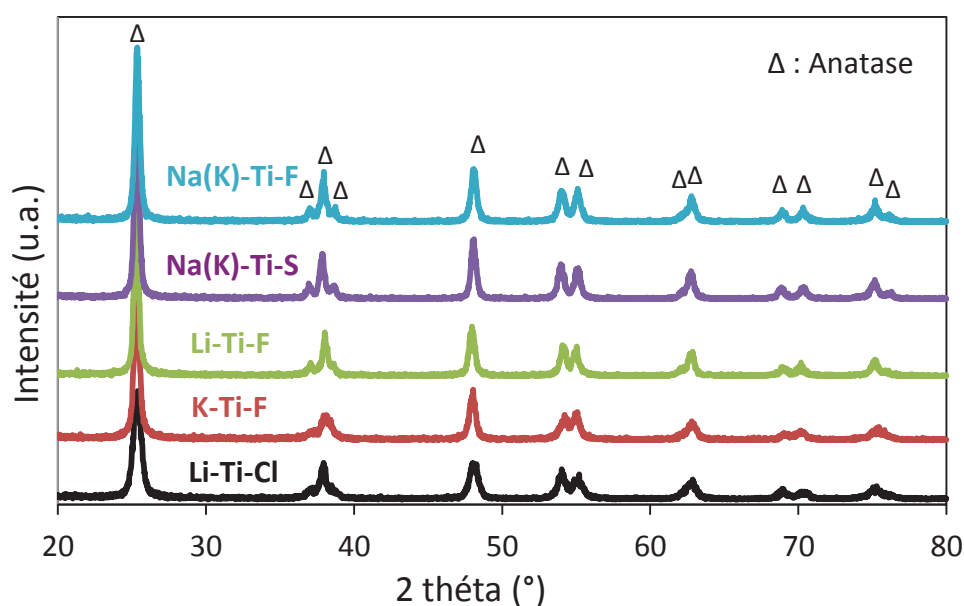
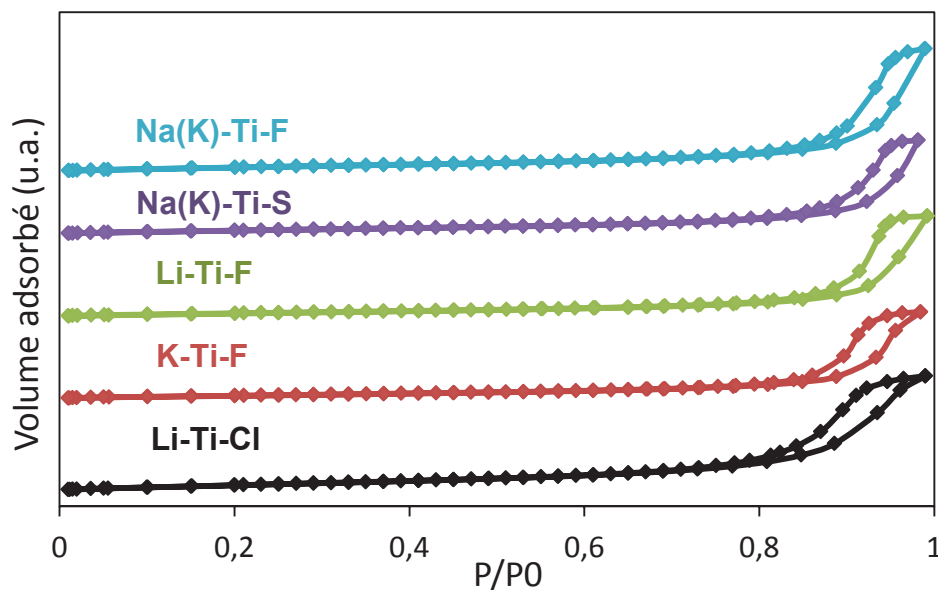


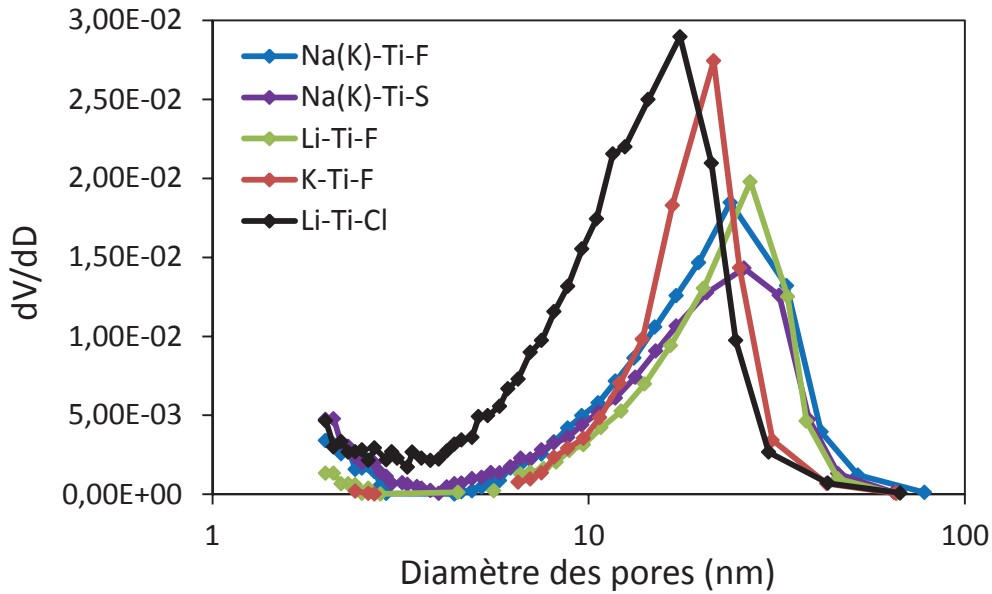
Figure 2. Diffractogrammes de TiO₂ préparé dans les nitrates fondus et dopé avec différents anions.

La présence d'anions fluorure, quel que soit le milieu, mélange binaire des nitrates (NaNO₃-KNO₃) ou nitrates alcalins individuels (LiNO₃, KNO₃), favorise l'augmentation de la taille des cristallites. La diminution des particules dans la série des solides dopés avec F⁻ se fait dans l'ordre NaNO₃-KNO₃ > LiNO₃ > KNO₃. La réaction se produit *via* un mécanisme de dissolution-précipitation impliquant une réaction Lux-Flood acido-basique, comme cela a été précédemment conclu pour la formation de ZrO₂ [15] ou HfO₂ [16]. L'addition des sulfates, SO₄²⁻ dans l'eutectique Na-K à 773 K, favorise également l'augmentation de la taille des cristallites comme dans le cas de F⁻. Par contre les espèces moins complexantes semblent limiter la cristallisation et cela peut être expliqué par le fait que, dans notre cas, l'anion Cl⁻ est un produit de réaction. Sachant que la taille des cristallites est liée à la réactivité des nitrates, nous attendions des tailles similaires pour les solides **Li-Ti-F** et **Li-Ti-Cl**. Il n'en est pas ainsi, et les résultats rapportés dans le *tableau 2* montrent que la nature du dopant F⁻ ou Cl⁻ influence fortement la taille des cristallites de TiO₂ obtenu.

A partir du *tableau 2* on peut remarquer que l'aire spécifique de tous les solides préparés augmente avec l'augmentation de la taille des particules. Seule le solide dopé avec l'anion chlorure présente la plus petite taille des cristallites avec la plus grande surface spécifique de 112 m²/g. Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et la distribution des pores présentées dans la *figure 3 (a)* et *(b)*, montrent la mésoporosité des produits préparés dans les nitrates fondus en présence des différents anions.



(a)



(b)

Figure 3. Evolution de la porosité en fonction des conditions de la préparation. a) isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K et b) distribution de diamètre des mésopores.

Pour l'ensemble des oxydes de TiO₂ ainsi préparés, tous les isothermes sont de type IV avec boucle d'hystérésis de type H1 qui traduit la présence d'une porosité intergranulaire. La taille moyenne des pores varie entre 10-11 nm exception faite du solide dopé avec le chlorure qui est décalé vers des valeurs plus petites. Dans le même temps, les solides **Li-Ti-Cl** et **Na(K)-Ti-F** présentent des grands volumes poreux par rapport aux autres échantillons. La distribution de la taille des pores dépend de la nature du métal alcalin et de la température de préparation [14]. L'aire spécifique mesurée par adsorption-désorption physique de N₂ peut être comparée avec la surface géométrique calculée à partir des tailles de particules en supposant des particules sphériques. Les résultats mettent en évidence une agglomération des particules pour les deux solides préparés avec le mélange des nitrates **Na-K** et dans le solide **Li-Ti-Cl**.

III.1.4 Cristallinité versus morphologie

Afin d'améliorer les performances de l'oxyde de titane, il est nécessaire de maîtriser la morphologie et la nature des facettes cristallines développées dans le matériau. Le contrôle de la morphologie des nanoparticules d'oxydes est d'une grande importance car la plupart de leurs propriétés physiques dépend fortement de la taille mais aussi de leur forme [17].

La nature des anions dopants est aussi un paramètre qui peut influencer très fortement la morphologie et la monodispersion des cristallites. L'ajout des anions dans les préparations avec les nitrates fondus peut avoir deux effets importants :

- ✓ modification de la cinétique de cristallisation et
- ✓ modification des énergies de surface relatives des plans cristallins

Les figures 4 de a à c présentent les vues générales MET des particules de TiO₂ (prises au même agrandissement) préparés dans les nitrates alcalins individuels et dopés avec l'anion F⁻ ou Cl⁻ ; elles montrent que la taille des particules change avec la nature du milieu réactionnel.

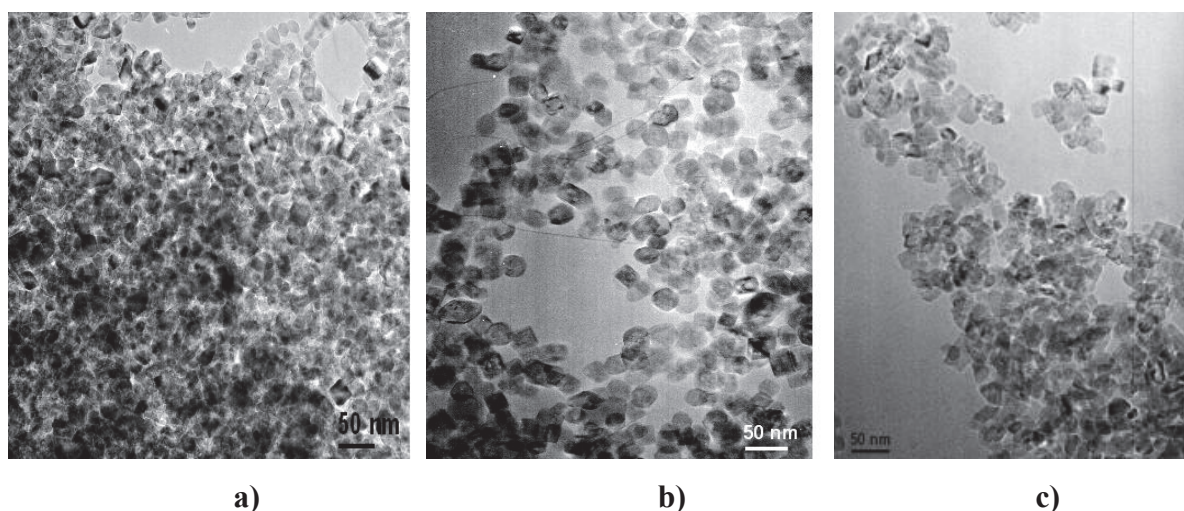


Figure 4. Vue générale par MET des solides préparés à 673 K dans : a) LiNO₃ dopé avec Cl⁻ (solide Li-Ti-Cl) ; b) LiNO₃ dopé avec F⁻ (solide Li-Ti-F) ; c) KNO₃ dopé avec F⁻ (solide K-Ti-F).

Les calculs indiquent que les ions fluorure peuvent réduire considérablement l'énergie de surface du plan (001) à un niveau inférieur à celui du plan (101) [8]. En conséquence, F^- peut jouer un rôle important pour la formation des facettes (001) exposées et une série d'expériences a été réalisée avec l'introduction de différentes quantités d'anions fluorure. Lorsque la masse de fluorure de sodium a été augmentée de 0,32 g (solide **Na(K)-Ti-F**) à 2,09 g (solide **Li-Ti-F**), les particules rectangulaires de TiO₂ sont devenues plus grosses (23/26 nm) et très bien définies (*figure 5 a-b*). Il y a aussi des particules sous la forme de bipyramide avec les plans (001) exposés.

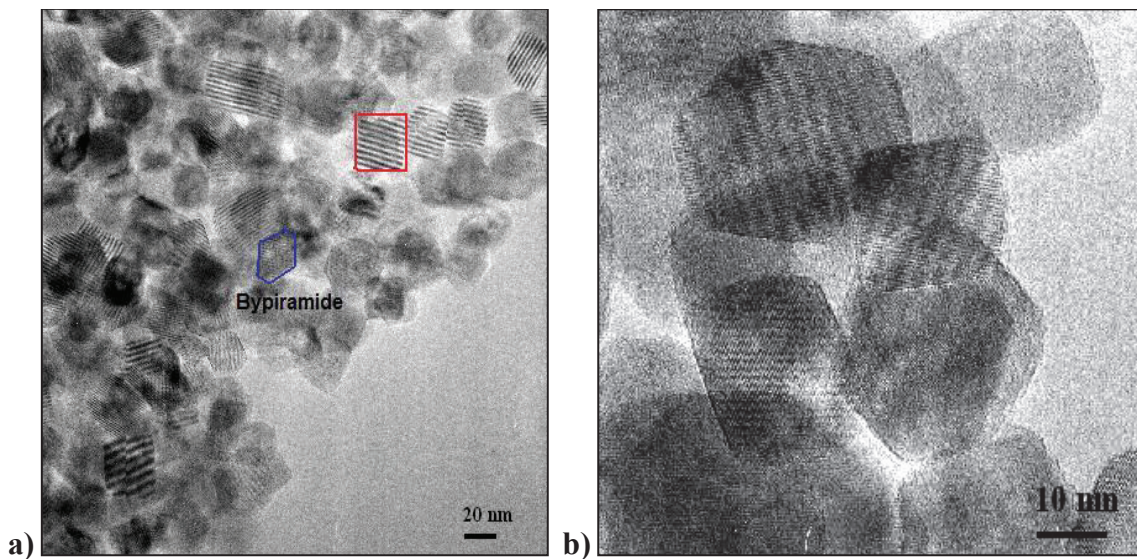


Figure 5. Vue générale par MET des bipyramides dans le solide Li-Ti-F.

Les *figures 6 a* et *b* montrent différents clichés METHR pour le solide **Li-Ti-F** correspondant à différentes orientations des cristallites. Le contraste observé sur l'image expérimentale est associé à la structure d'anatase de TiO₂, ce qui confirme les résultats de DRX. Les clichés de diffraction numérique (CDN) obtenus à partir des images expérimentales sont également donnés. Les différentes taches observées montrent l'existence d'un contraste périodique dans les micrographies originales, elles correspondent à des familles de plans différents dans la structure cristalline.

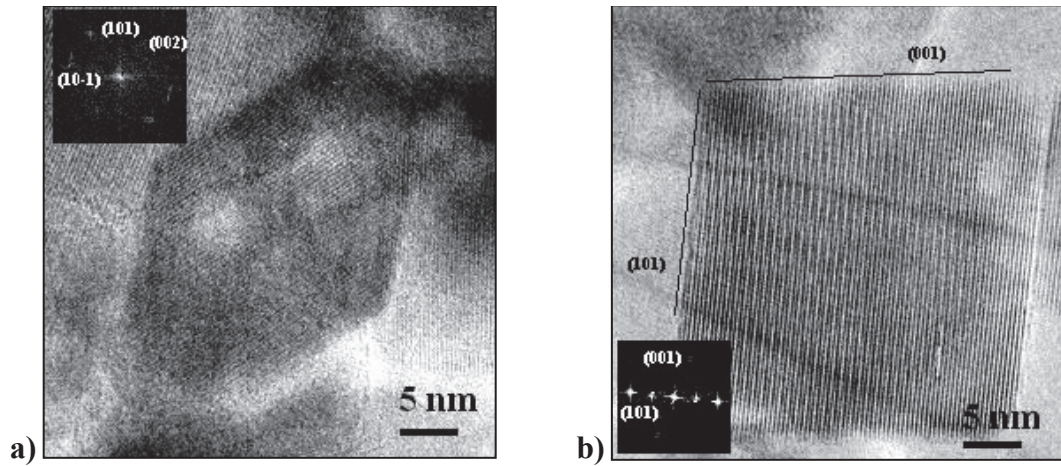


Figure 6. Clichés METHR des bipyramides et des carrés de TiO₂ dans le solide Li-Ti-F

Une morphologie de ces particules est proposée sur la *figure 7*.

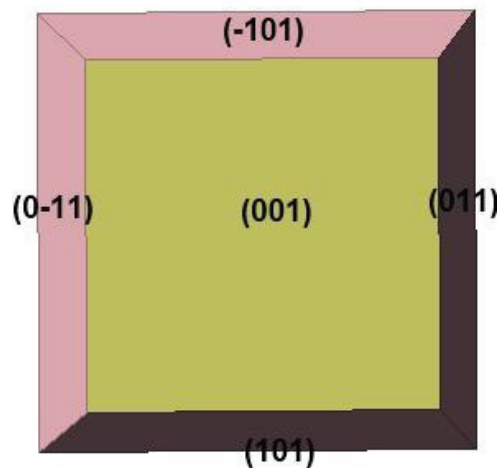


Figure 7. Morphologie proposée pour TiO₂ préparé à 673 K dans LiNO₃ et dopé avec F⁻

Egalement, dans ce solide il y a la présence de particules rhomboédriques orientées selon l'axe de zone $[-1-11]$, comme le montre la *figure 8 a*. Les facettes (101) et (011) sont exposées avec un angle interfacial de 82,1° qui n'est pas loin de la valeur théorique. La morphologie proposée est donnée dans la *figure 8 b*. Cette morphologie a déjà été observée utilisant d'autres conditions de synthèse par différents auteurs [8].

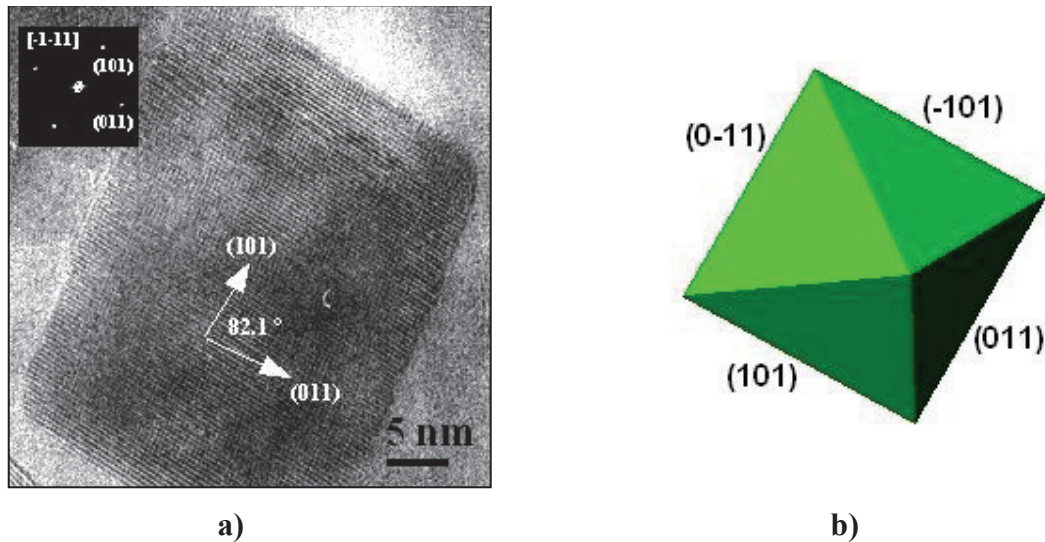


Figure 8. (a) Rhomboédre de TiO₂ dans le solide Li-Ti-F et (b) morphologie proposé.

Les analyses par METHR montrent que le solide Na(K)-Ti-F, préparé à 773 K dans les nitrates fondus NaNO₃-KNO₃ et le solide K-Ti-F (préparé à 673 K en KNO₃, non présenté ici) exposent également les plans (001) et (101) comme le montrent les figures 9 a et b.

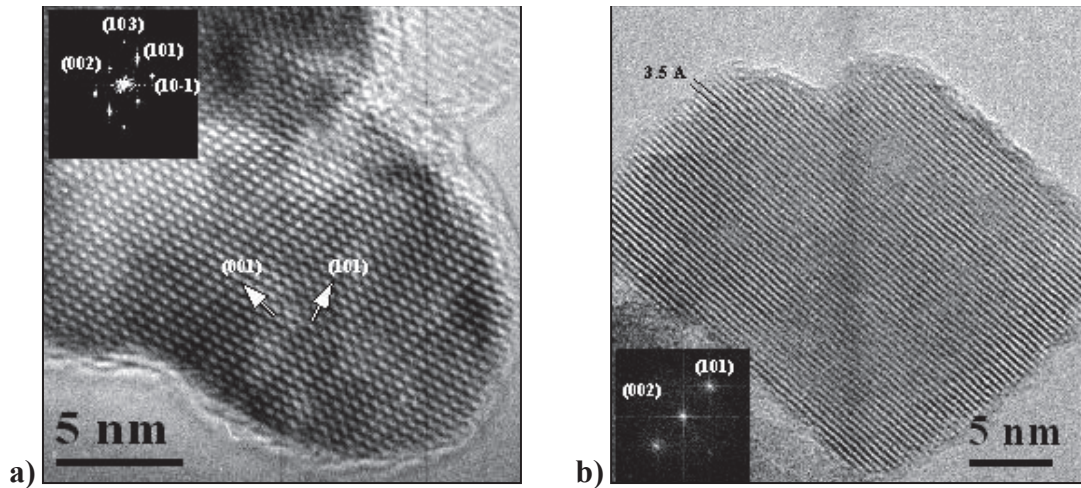


Figure 9. Clichés METHR du solide Na(K)-Ti-F avec l'exposition des plans : (a) (001) et (b) (101).

Il a été montré, dans la littérature, que le rôle de l'anion fluorure est essentiel pour la formation des facettes actives (001). L'oxyde de titane sous la variété d'anatase, avec l'exposition des plans (001), est de plus en plus intéressant à cause de son activité prometteuse dans les réactions de catalyse hétérogène. Récemment, des feuillets de TiO₂ avec

64% des facettes dominantes (001) ont été synthétisés par la méthode solvothermale [18]. Wu et ses collaborateurs [19] ont signalé la préparation de TiO₂ nanostructuré avec l'exposition des plans (001) via une méthode non aqueuse et Han [20] a obtenu des nanofeuilles de TiO₂ avec 89% des plans (001). Dai et ses collaborateurs [21] ont rapporté une route facile de synthèse des bipyramides tronquées de TiO₂ anatase, avec un pourcentage de 9,6% des facettes actives (001).

Le solide **Li-Ti-Cl** (*figure 10*) est composé de nanocristaux de TiO₂ bien définis ayant une longueur qui varie entre 15 et 23 nm. En regardant dans différentes directions, des structures sous forme de bipyramides ont été observées dans les images MET ; ces structures peuvent être dues à la structure octaédrique d'anatase tronqué [22].

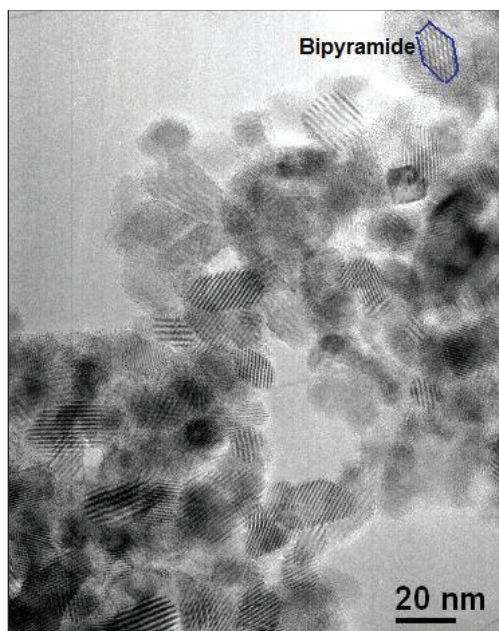


Figure 10. Image MET du solide Li-Ti-Cl

L'addition d'anion Cl⁻ dans un bain de LiNO₃ fondu conduit donc à la formation de nanocristaux de TiO₂ caractérisés par une morphologie en bipyramide tétragonale tronquée, fermée par huit facettes équivalentes (101) et deux facettes équivalentes (001).

La *figure 11 a* et *b* montre le modèle exposé par les nanocristaux de TiO₂ synthétisés, qui est similaire à la forme de l'anatase obtenue par la construction Wulff à partir du calcul de l'énergie de surface [23]. La distance de 3,5 Å entre les franges correspond aux plans (101), tandis que la distance de 4,7 Å correspond aux plans (002), indiquant que le haut et le bas de la surface exposée par troncature sont liés par une facette {002}. Les *figures 11 (c, d)*

montrent aussi la forme bipyramidale des particules de TiO₂ allongées selon la direction [010], et les plans cristallins de type {101} et {001} sont préférentiellement exposés.

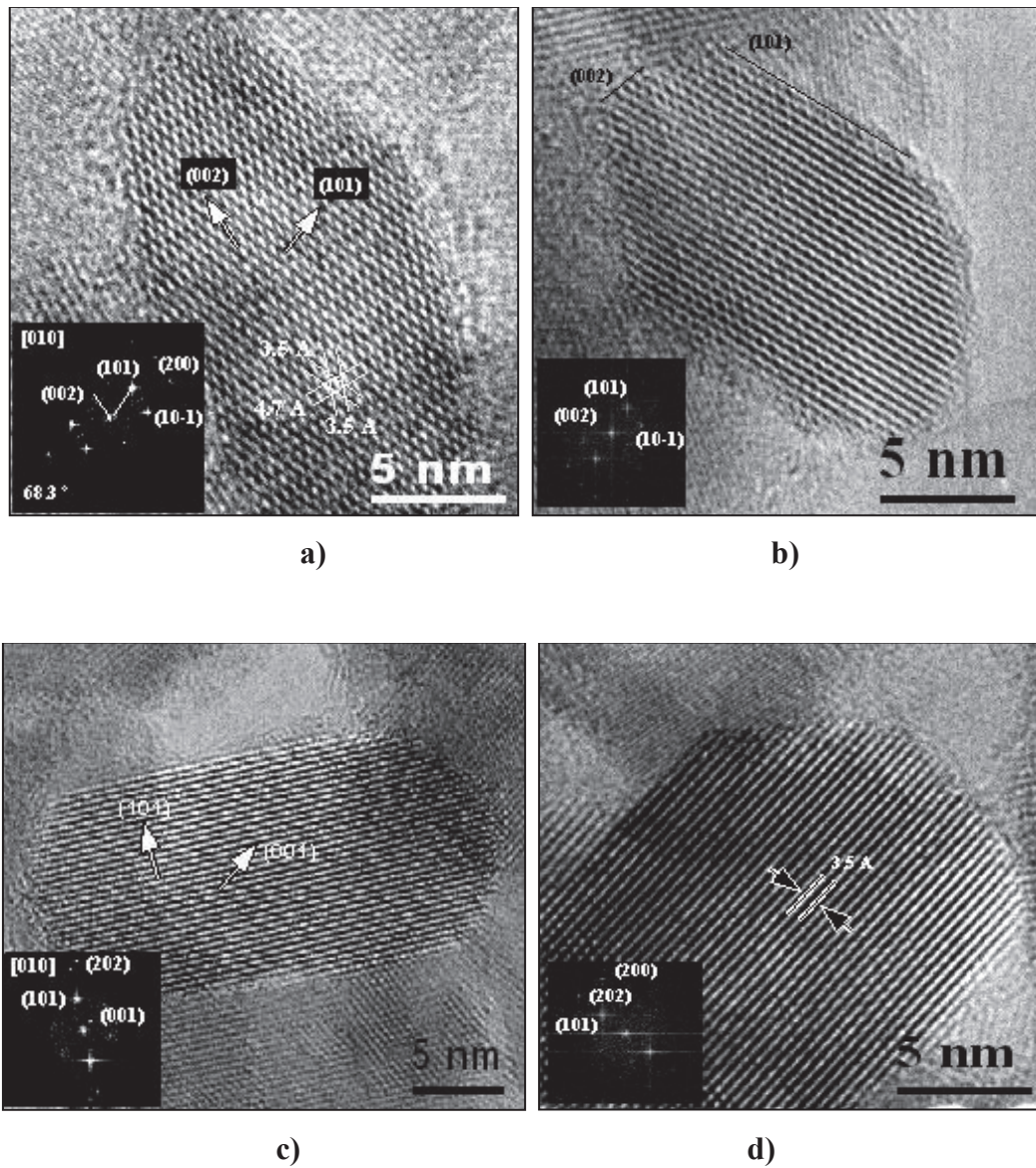


Figure 11. Clichés METHR du solide Li-Ti-Cl (a, b, c, d) – bipyramides de TiO₂ préparés dans LiNO₃.

Une morphologie de ces particules de TiO₂, déterminée à partir des clichés METHR est donnée sur la *figure 12*.

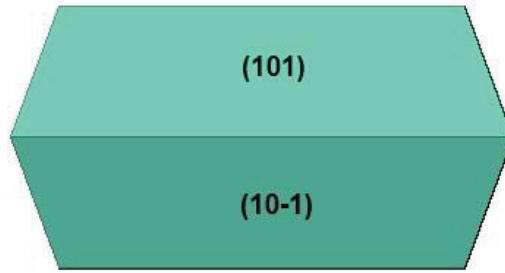


Figure 12. Morphologie proposée pour le TiO₂ préparé dans LiNO₃ en présence de Cl⁻ pendant 3 h à 673 K.

Une explication des différences observées entre les espèces fortement complexantes (*F*) et les espèces moins complexantes (*Cl*) est que les espèces *F* provenant du NaF pourront être fortement adsorbées sur la surface (001) ce qui pourrait réduire l'énergie relative des facettes réactives (001) et donc retarder la croissance des cristaux selon l'axe [001] conduisant à la troncation de l'octaèdre vers un décaèdre avec les facettes dominantes (001). Par contre, les espèces *Cl* provenant de LiCl, présentent une adsorption beaucoup plus faible sur les facettes (001) et n'ont donc pas d'influence significative sur la croissance des cristaux orientés, conduisant à la formation d'un octaèdre normal avec les facettes (101) comme surface de base. La morphologie de TiO₂ est également modifiée par l'addition d'anions SO_4^{2-} . Après traitement à 773 K et utilisant le mélange fondu NaNO₃-KNO₃, les particules de TiO₂ se présentent sous la forme de carrés qui exposent majoritairement les plans (101) comme le montrent les *figures 13 a et b*.

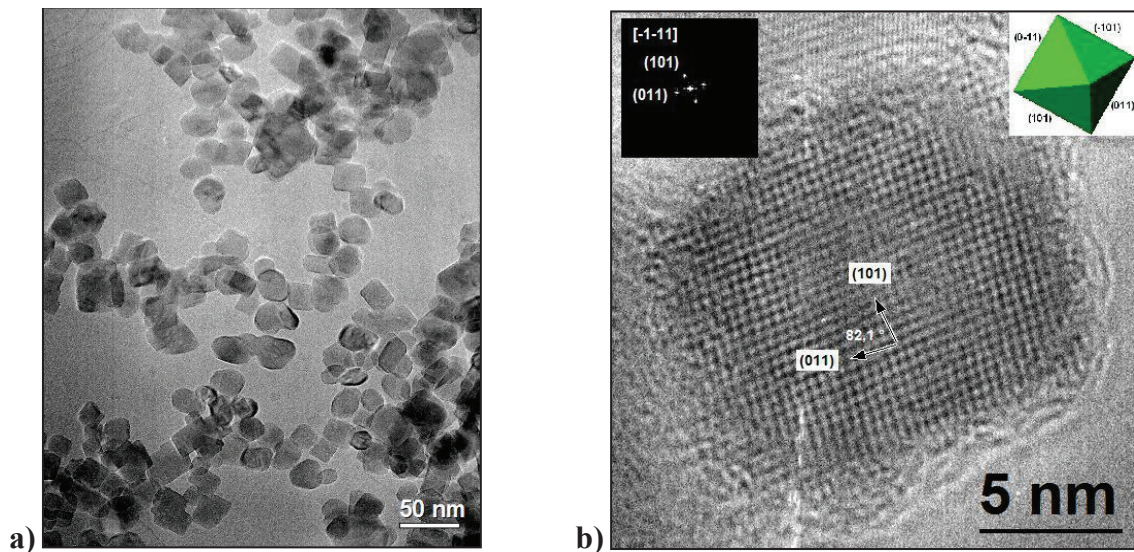


Figure 13. Clichés MET (a) et METHR (b) du solide Na(K)-Ti-S.

Il est connu que la morphologie finale des nanoparticules de TiO₂ est sensible à la chimie de surface pendant le processus de croissance [22]. Le choix des anions dans un milieu acide modifierait l'énergie de surface de TiO₂, qui détermine les différentes morphologies [24].

III.2. Préparation de TiO₂ utilisant le nitrate d'ammonium fondu

Une deuxième méthode pour la préparation d'oxyde de titane consiste à utiliser le nitrate d'ammonium fondu dopé avec différentes molécules organiques. L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui a été largement étudié dans les réactions photo-catalytiques [25-27] et dans des applications environnementales [28-30,31]. Cet oxyde présente également une faible toxicité et il est stable du point de vue chimique [32]. Grâce à son importance dans les applications environnementales, les recherches ont été dirigées vers l'obtention de matériaux catalytiques à base de TiO₂ avec propriétés contrôlables. Différentes techniques de préparation ont été utilisées pour la synthèse de TiO₂ comme les méthodes hydrothermale et solvothermale [33-34] ou bien la technique sol-gel [35-37]. Cependant, d'autres techniques sont envisagées pour atteindre le contrôle des propriétés des oxydes telles que l'utilisation des fluides supercritiques [38], l'application des copolymères comme surfactants [39] et bien d'autres.

Un meilleur contrôle des propriétés morphologiques des matériaux inorganiques peut être réalisé grâce à l'utilisation des liquides ioniques [40] comme milieu réactionnel y compris les sels à bas point de fusion comme c'est le cas pour les nitrates de métaux alcalins [41]. La technique de sels fondus conduit à divers matériaux inorganiques avec des propriétés morphologiques intéressantes tels que les niobates [42], les molybdates et tungstates [43] les titanates en couches [44-46], les ferrites [47] et d'autres composés mixtes.

Comme toute technique de préparation, la méthode de sels fondus ne présente pas que des avantages, mais a aussi quelques inconvénients. Premièrement, si la réaction est réalisée en présence des nitrates alcalins, à la fin de la réaction, le solide doit être extrait par de grandes quantités d'eau pour pouvoir obtenir le produit ciblé. De plus, les solides obtenus dans les nitrates alcalins peuvent contenir des quantités importantes de métaux alcalins provenant du fondant adsorbé physiquement ou même avec la formation de liaisons chimiques. La présence des alcalins est parfois souhaitable, surtout si le solide ciblé est un composé comme LiCoO₂ [48] ou un oxyde mixte comme Li-Ni-Mn [49]. Toutefois, la

présence des impuretés des métaux alcalins dans les catalyseurs doit être évitée pour la plupart des applications catalytiques.

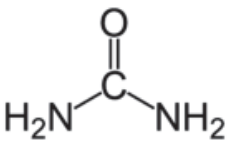
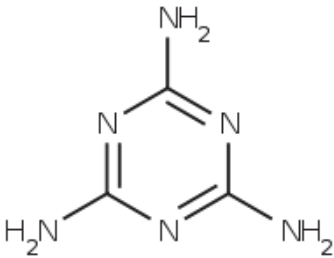
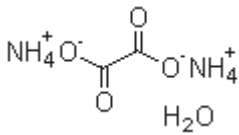
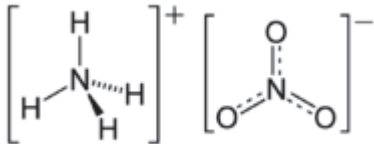
Récemment, Morozov et ses collaborateurs ont utilisé le nitrate d'ammonium pour préparer des oxydes mixtes tels que les spinelles qui contiennent Mn et ces oxydes ont montré une excellente activité catalytique dans les réactions d'oxydation [50-51]. Plus tard, cette approche a été appliquée à l'élaboration de céramiques présentant des propriétés morphologiques intéressantes [52]. Utiliser le nitrate d'ammonium (NA) en tant que milieu de réaction, semble par rapport aux nitrates des métaux alcalins avoir un avantage majeur car c'est une méthode extrêmement simple pour la préparation des oxydes en une seule étape. En effet, lorsque le mélange réactionnel est chauffé au-dessus de 473 K, le produit pur est obtenu rapidement sans avoir besoin d'étapes supplémentaires (lavage, filtration,...) car tous les autres composés sont en phase gaz. Il n'y a aucune impureté de métaux alcalins dans le produit final qui est obtenu sous forme cristalline. Cependant, l'inconvénient de cette technique est la limite en température relativement basse imposée par la décomposition du nitrate d'ammonium (autour de 473 K). De plus, il existe un risque d'explosion. Même pour des quantités modérées de nitrate d'ammonium, l'explosivité de ce composé augmente en présence de catalyseurs ou de composés organiques combustibles ce qui peut conduire à des accidents catastrophiques [53-54]. En raison des accidents impliquant le nitrate d'ammonium ou ses mélanges, les recherches ont été dirigées vers l'étude de la stabilité thermique de ce composé [55-56]. Il a été démontré que certaines substances organiques et inorganiques se comportent comme des modificateurs de l'explosivité (ou stabilisateurs pour NA), diminuant la vitesse de décomposition et permettant d'augmenter les limites de température pour la stabilité de NA.

Dans cette partie nous avons préparé le dioxyde de titane en utilisant comme milieu de réaction, le nitrate d'ammonium stabilisé avec différents composés organiques. Parmi les substances qui ont montré des propriétés de stabilisation, nous avons choisi certains composés organiques contenant de l'azote (urée, mélamine, oxalate d'ammonium) et qui se décomposent à des températures élevées avec le nitrate d'ammonium sans laisser de résidu. Nous décrivons ci-après l'amélioration de cette technique de préparation pour conserver l'avantage d'un processus en une seule étape pour l'obtention du TiO₂ pur.

III.2.1. Préparation des solides

Le mélange qui contient un sel précurseur de TiOCl₂, du nitrate de métal alcalin 10 fois en excès molaire et éventuellement un stabilisateur dans une quantité égale à celle du nitrate d'ammonium (NA) (tous les produits sont de haute pureté, fournis par Aldrich) ont été placés dans un réacteur sous flux d'azote. La réaction de déshydratation se produit à 393-453 K suivie par la réaction du mélange entre 673-773 K. Après la réaction, les solides ont été prélevés et manipulés sans autre traitement. Quelques caractéristiques du nitrate d'ammonium et des molécules contenant de l'azote, utilisées pour ces préparations sont résumées dans le *tableau 4*.

Tableau 4. Caractéristiques des molécules azotés utilisées et du nitrate d'ammonium

	Formule structurale	Masse molaire (g/mol)	T fusion (K)
Urée		60	418 K
Mélatrine		126	628 K
Oxalate d'ammonium		142	343 K
Nitrate d'ammonium		80	453 K

Quatre types de solides ont été préparés par cette technique y compris le solide préparé dans le nitrate d'ammonium pur. L'oxyde de titane P25 fourni par Degussa a été utilisé comme référence pour comparaison. Le *tableau 5* résume la composition de phase et les propriétés texturales des solides obtenus.

Tableau 5. La composition de phase, taille des particules et propriétés texturales des solides synthétisés.

Code	Stabilisateur	DRX ¹ (%)	t _{DRX} ² (nm)	Ss (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
a	Non dopé	Anatase	28	54	0,26
b	Urée	Anatase	14	91	0,20
c	Oxalate d'ammonium	Anatase	9	63	0,25
d	Mélatamine	88% Anatase 12% Rutile	19	58	0,31

¹ pourcentage de phase déterminé par DRX.

² Taille moyenne des cristallites calculée à partir des DRX.

III.2.2. La réactivité dans les fondants

L'oxychlorure de titane est censé réagir avec le nitrate d'ammonium selon le mécanisme acido-basique Lux-Flood, *équation (3)*. La décomposition du nitrate d'ammonium se produit dans le même intervalle de température. La température de fusion de NA est 442 K et contrairement aux nitrates des métaux alcalins il commence à se décomposer dès qu'il fond avec la formation d'oxyde nitreux, comme produit principale selon l'*équation (4)*.



D'autres gaz comme N₂ et NO, sont formés dans des proportions qui dépendent de la température et de la composition du mélange réactionnel. La décomposition de NA se produit *via* un mécanisme ionique au-dessus de 473 K et la formation de l'ion nitronium semble être l'étape déterminante la vitesse [57-58]. Les espèces acides sont connues pour augmenter la vitesse de décomposition de NA, tandis que les bases en général, retardent la décomposition. L'ion chlorure a un fort effet de déstabilisation [59-60]. Ayant en vue que le précurseur TiOCl₂ contient l'ion chlorure et qu'il a une forte acidité, le maximum de la courbe de décomposition est déplacé vers les basses températures (557 K) par rapport à la décomposition du nitrate d'ammonium pur, analysée par calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*) pour lequel la littérature montre une valeur de 599 K (*figure 14*).

L'addition des stabilisateurs augmente la température maximale pour la production de l'azote en accord avec la littérature. Cependant, les valeurs absolues de ce maximum sont inférieures à celle données pour les mélanges NA-stabilisateurs, en absence de TiOCl₂. Apparemment, cela est le résultat d'une compétition entre deux effets opposés : celui de la déstabilisation du nitrate d'ammonium par le TiOCl₂ et celui de sa stabilisation par les composés qui contiennent de l'azote. Les stabilisateurs permettent d'augmenter la température de décomposition du nitrate d'ammonium à 423 K de plus. L'allure des courbes pour la production de gaz en fonction de la température suggère un mécanisme de réaction en étapes dans tous les cas, et qui devrait être différent en fonction du stabilisateur. En effet, si le solide non-dopé et celui dopé avec l'urée produisent des fondants transparents, le mélange dopé avec l'oxalate d'ammonium a été blanc-laiteux, suggérant la formation de certaines espèces insolubles d'oxalate de titane. Une étude plus détaillée en ce qui concerne le mécanisme de réaction se trouve au-delà du champ d'application de ce travail. A cause de la forte décomposition simultanée du NA avec la réaction Lux-Flood (*équation 4*), et par la possibilité d'interaction entre les espèces gazeuses, il est difficile de séparer la contribution de NO₂ (provenant de la réaction de TiOCl₂) de la production entière des gaz. L'effet des stabilisateurs apparaît cependant très clairement dans la *figure 14* où sont présentées les courbes pour la production de l'azote.

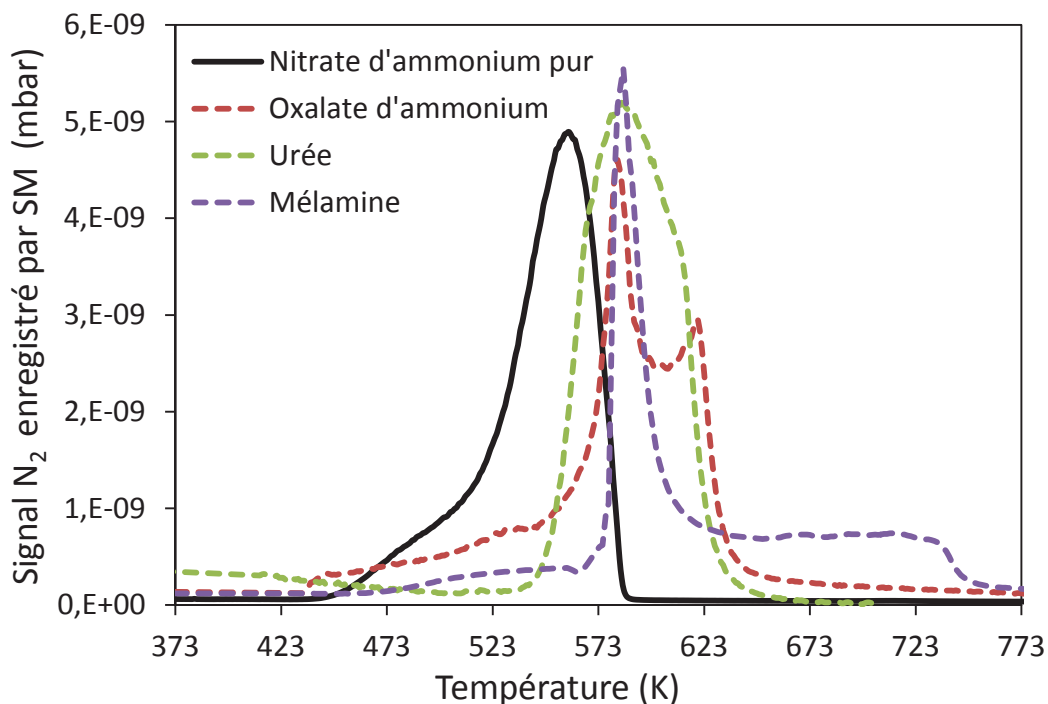


Figure 14. Production d'azote gazeux enregistré par spectrométrie de masse en fonction de la température pendant la réaction de TiOCl₂ avec NH₄NO₃, en présence et en absence de stabilisateurs.

Le dioxyde de carbone a également été observé en tant que produit principal dans tous les mélanges réactionnels stabilisés avec différentes molécules organiques. Pour le mélange dopé avec la mélamine, le maximum principal de décomposition est proche de ceux des autres stabilisateurs, mais il y a une importante production d'azote même jusqu'à 743 K. Selon une observation visuelle, après 623 K il n'y a plus de fondant à ces températures et il s'agit d'un produit solide qui libère l'azote.

Dans le cas du mélange sans stabilisateur on a observé une expansion très forte du volume (5 fois ou plus), alors qu'en présence des stabilisateurs la réaction est beaucoup moins violente et l'expansion maximale du volume n'est que d'un facteur 2. Cette observation présente un certain aspect pratique, des récipients de réaction de faible volume (moins de 1 L) peuvent être utilisés pour obtenir une grande quantité de TiO₂ (des centaines de grammes), en utilisant des fondants stabilisés.

III.2.3. Propriétés des solides obtenus.

Un important produit secondaire de la réaction est NH₄Cl, fourni par l'échange entre l'anion chlorure qui provient de TiOCl₂ et l'anion nitrate du fondant. Le chlorure d'ammonium a été quantitativement sublimé dans la partie froide du réacteur sans pollution du produit ciblé. Bien que la température de réaction ait été 673 K, des quantités non négligeables de chlorure ont été observées dans le solide même si la température de sublimation de NH₄Cl est plus faible (611 K). C'est pourquoi, seulement les solides préparés à 773 K, et qui ne contiennent pas d'impuretés de chlorure seront discutés.

Après traitement à 773 K, tous les solides contiennent l'oxyde de titane pur. L'anatase (JCPDS No. 21-1272) est la seule phase cristalline détectée par DRX dans le cas du solide sans aucun stabilisateur et des mélanges dopés avec l'oxalate d'ammonium et l'urée (*figure 15 a-c*). Dans le cas du solide dopé avec la mélamine, on a obtenu l'anatase avec de petites quantités de rutile (*figure 15 d*).

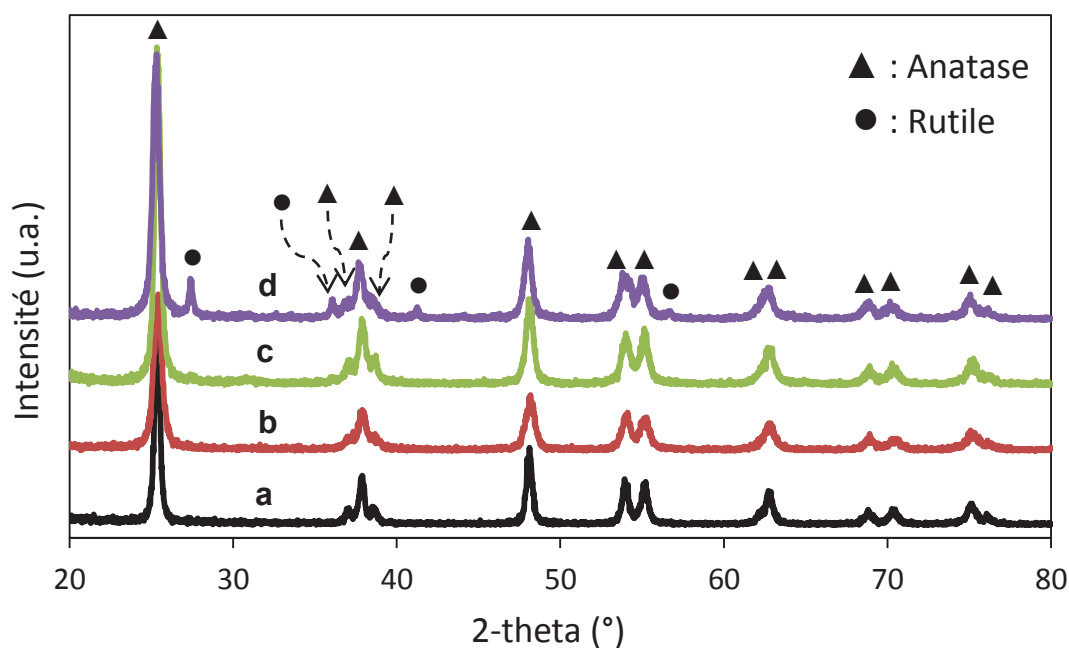
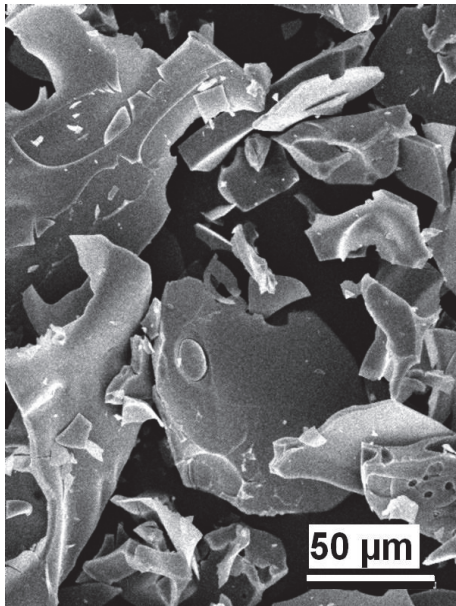


Figure 15. Diffractogrammes de TiO₂ préparé avec le nitrate d'ammonium pur (a) et dopé avec : urée (b) ; oxalate d'ammonium (c) ; mélamine (d).

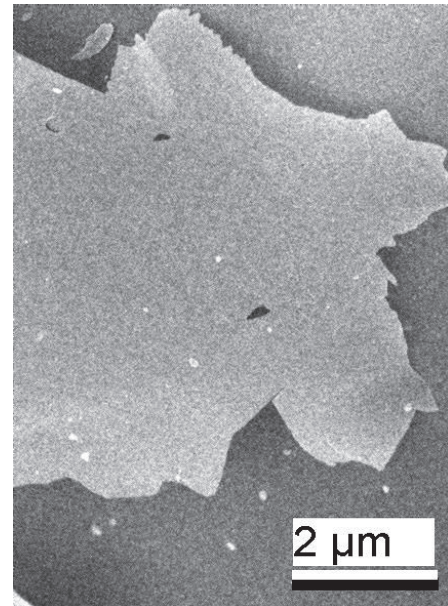
La taille moyenne des particules de TiO₂ a été calculée à partir des diffractogrammes de DRX et montre que l'on a obtenu des solides bien divisés (*tableau 5*). Par rapport à la

réaction sans stabilisateur (échantillon **a**), tous les stabilisateurs conduisent à une diminution de la taille des particules, l'effet le plus important étant observé avec l'oxalate d'ammonium. La plus grande aire spécifique a été obtenue pour le mélange dopé avec l'urée (échantillon **b**) alors que la plus petite taille des particules mesurée par DRX a été observée dans le mélange stabilisé avec l'oxalate (échantillon **d**). Ce désaccord peut être expliqué par les différences d'agglomération dans les nanoparticules.

Des différences morphologiques remarquables ont été observées entre les solides à l'échelle nanoscopique et microscopique. L'échantillon **a** provenant du mélange sans stabilisateur apparaît comme une masse cassante de mousse de faible densité, tandis que les solides préparés en présence des stabilisateurs apparaissent comme des poudres fines compactes comme le montrent les images MEB à faible et moyen grossissements (*figures 16 a, b*). Le solide **a** est formé de particules stratifiées, représentant les parois brisées des macropores. Apparemment, ces parois sont constituées de nanoparticules denses primaires puisque aucune structure agglomérée n'a été détectée par MEB jusqu'à la limite de grossissement de 200 000.



a)



b)

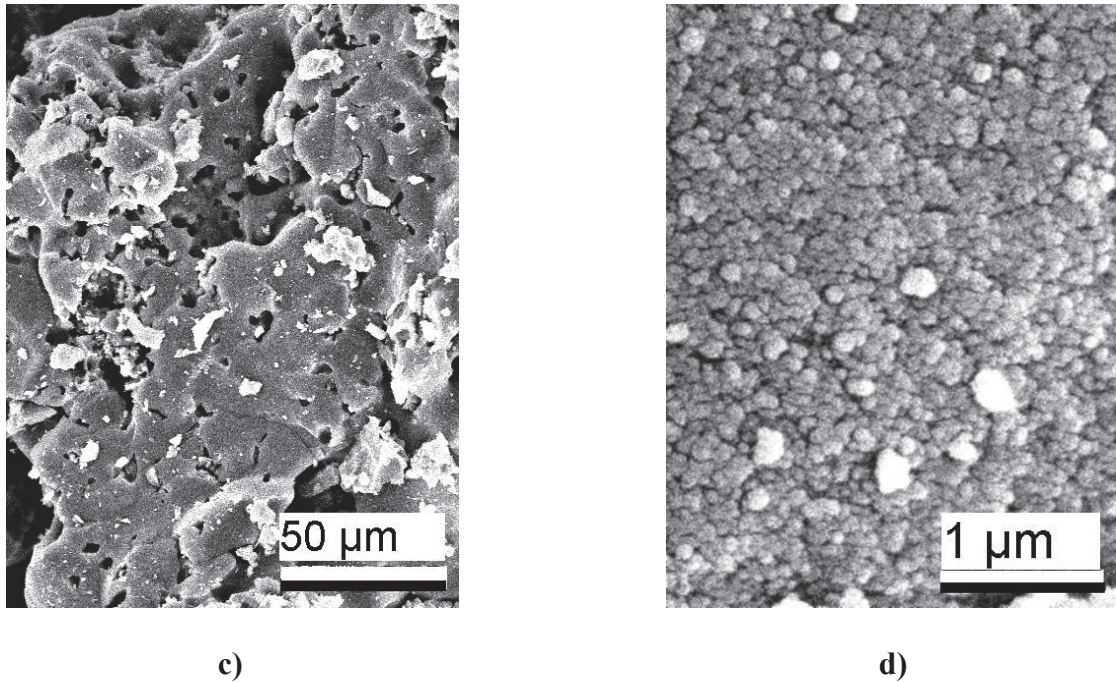


Figure 16. Vue générale MEB des solides: (a), (b) - préparés dans le nitrate d'ammonium pur ; (c), (d) - préparés dans le mélange dopé avec l'urée.

Les solides préparés avec stabilisateur, par exemple le solide **b** (figure 16 c, d) contiennent des agglomérats poreux de particules plus petites, qui sont elles-mêmes des agglomérats de nanoparticules primaires. Cette structure hiérarchique est caractéristique des oxydes préparés dans les sels fondus [61]. L'analyse par microscopie électronique en transmission nous a permis d'expliquer le désaccord entre les tailles des particules mesurées par DRX et la surface spécifique des solides. Le solide **a** présente des particules isotropes de 15-20 nm (*figure 17 a*) tandis que la taille des particules diminue beaucoup dans les solides préparés en présence des stabilisateurs. Dans le même temps, une aggrégation importante de particules primaires été observée pour les solides **b**, **c** et **d**. cette aggrégation est particulièrement remarquée dans l'échantillon **d**, dopé à l'oxalate d'ammonium. Le solide **b** (dopé avec l'urée) présente des particules allongées formées par un processus de croissance cristalline basé sur l'aggrégation de particules primaires (aggrégation orientée - « *oriented attachment* »). La particule représentée dans la *figure 17-d* est orientée selon la direction [101] et contient des marches produites probablement par l'aggrégation orientée des nanocristaux d'anatase sur un plan (001) de haute énergie de surface [62]. Cette aggrégation accrue est considérée comme une croissance de zone de contact entre les particules sans une augmentation importante de leurs tailles. Un tel comportement est caractéristique des étapes initiales de mûrissement d'Ostwald. L'effet de stabilisateurs sur l'aggrégation de particules

peut être expliqué par une augmentation de la température à laquelle le mélange réactionnel reste sous forme liquide et permet donc le mûrissement d'Ostwald.

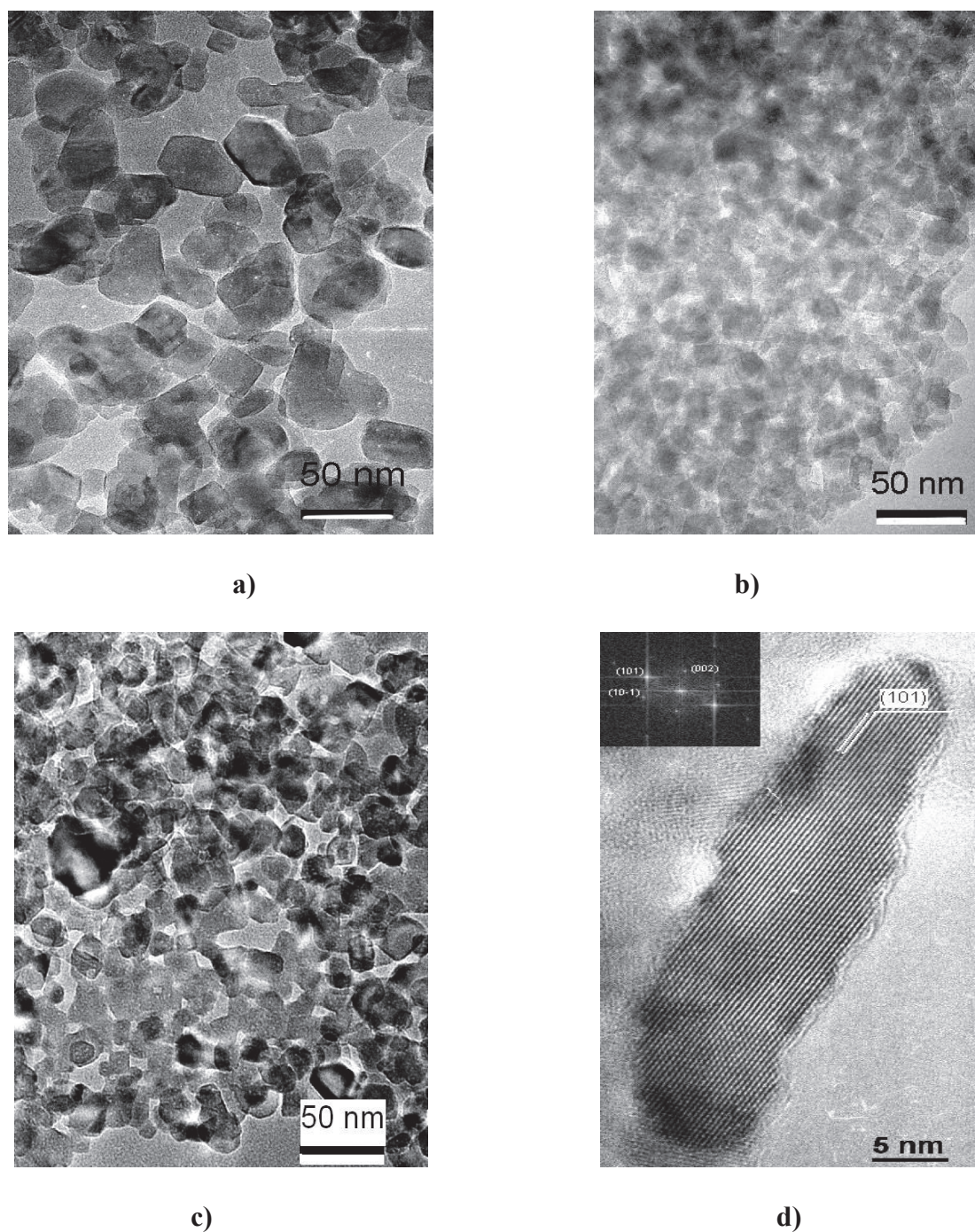


Figure 17. Vue générale MET des solides a, b et c à grossissement 120 000 (a, b, c) et une particule du solide b à grossissement 400 000 (d).

Dans le même temps, la réactivité est un peu abaissée, effet probablement dû à la complexation par les bases contenant de l'azote. En conséquence, des particules petites mais

plus agglomérées sont obtenues. Par contre, la réactivité initiale de TiOCl₂ est plus grande dans le nitrate d'ammonium non-dopé, ce qui conduit à une nucléation et croissance de particules plus rapide. Toutefois, le mélange fondu se décompose plus tôt et l'évolution du solide suit comme un procédé de frittage, conduisant à la formation d'un solide comme une mousse avec des parois denses et rigides. Les spectres d'absorption UV-Vis des poudres de TiO₂ préparées sont présentés dans la *figure 18*.

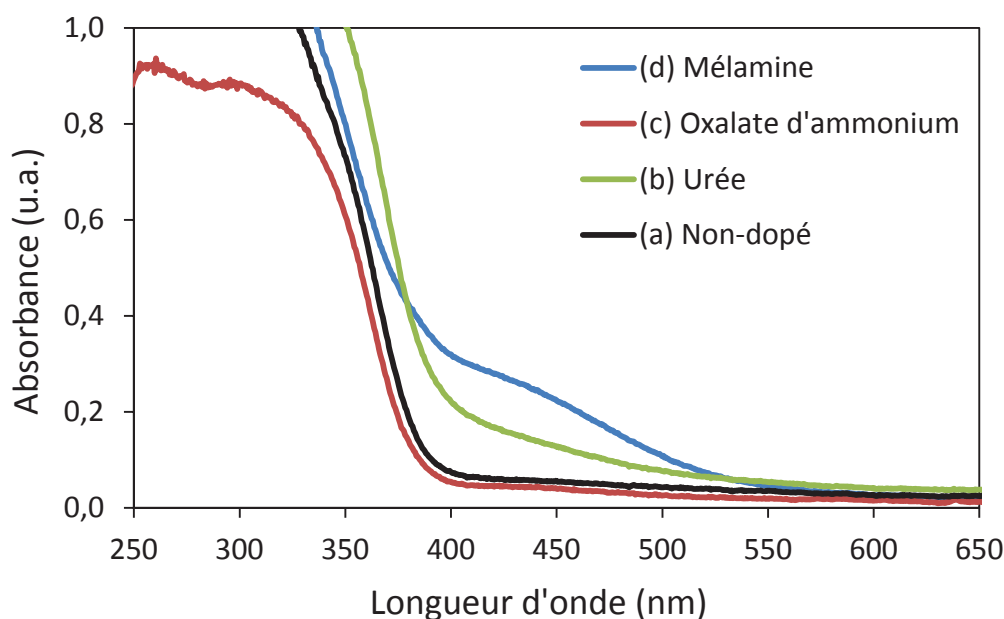


Figure 18. Spectre UV-Visible des solides préparés à 773 K en fonction du type de stabilisateur utilisé.

La couleur jaunâtre des échantillons a suggéré que des défauts ou des impuretés d'azote sont présentes dans les solides préparés, ce qui permet de dire qu'il y a dopage avec un peu d'azote.

Les pics d'absorption pour les échantillons **a-d** ont été trouvés à 390, 420, 395 et 425 nm, en accord avec leurs couleurs jaunes. Le solide préparé en présence de mélamine (**d**) montre un épaulement à 450 nm, et est le plus coloré des quatre. Ce solide contient 0,2 % de carbone résiduel, alors que dans les autres solides aucune trace de carbone n'a été détectée. Le bord d'absorption optique des échantillons montre un léger mais significatif déplacement entre les différentes préparations. Les largeurs de bande des solides peuvent être calculées à partir de l'intersection des spectres UV-Vis à l'aide de linéarisation des différentes puissances de $(\alpha h\nu)$ versus $h\nu$ où α est la valeur d'absorption mesurée [63]. La partie linéaire de la

courbe pour le P25 Degussa donne une largeur de bande de 3,22 eV, qui est proche des valeurs signalées pour P25 Degussa (3-3,2 eV). Les largeurs de bande des solides préparés dans les sels fondus ont été trouvées égales à 3,21, 3,16, 3,20 et 3,12 eV pour les solides **a**, **b**, **c** et **d** respectivement.

III.3. Préparation de TiO₂ par la méthode à reflux

Une troisième méthode non aqueuse envisagée pour la préparation de TiO₂ est la méthode à reflux dans des solvants aprotiques polaires (solvants avec une haute constante diélectrique ; sans formation des liaisons hydrogène). L'oxyde de titane est constamment présent dans notre quotidien comme pigment dans les peintures, papiers, plastiques, comme excipient dans les médicaments, etc. Au cours de la dernière décennie, cet oxyde a fait l'objet d'une activité de recherche intense et ceci s'explique par le développement de plusieurs applications. En conséquence, plusieurs techniques de préparation du dioxyde de titane ont été décrites, présentant des formes et des tailles de particules différentes [64]. Bien que les procédures pour l'obtention des fibres, fils et tubes ne soient pas très répandues par rapport à celles donnant d'autres géométries, un grand nombre de méthodes ont été élaborées, y compris le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [65], la méthode hydrothermale [66,67], le procédé sol-gel [68] etc. Bien qu'une grande variété de précurseurs et de solvants puisse être utilisée, un protocole couramment employé est l'hydrolyse des alkoxydes de titane (IV). Le mode de condensation ultérieure des fragments moléculaires est imposé par différents paramètres de réaction, y compris la quantité de l'eau présente et le choix du surfactant [69]. La chimie sol-gel impliquant les réactifs moins « exotiques » (par exemple Ti(OR)₄, TiCl₄), permet d'obtenir différentes morphologies de TiO₂, l'interaction d'eau avec le précurseur métallique formant rapidement un précipité qui permet peu de contrôle sur la structure du produit final. Ainsi, les méthodes qui permettent un meilleur contrôle de la vitesse de réaction sont souhaitables pour favoriser la croissance des nanostructures. L'utilisation des milieux non-aqueux pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques est une alternative intéressante au processus sol-gel classique, car offrant des avantages tels que la cristallinité élevée à température modérée ou bien la capacité de contrôler la croissance cristalline sans l'utilisation de surfactants [70]. En s'appuyant sur ces études, nous avons établi une méthode de travail à température modérée pour synthétiser des nanoparticules de TiO₂, dans des

milieux organiques. Bien que des conditions de réaction similaires soient connues pour donner lieu à une autre morphologie de TiO₂, nous montrerons dans cette partie que les solvants polaires utilisés sont un milieu approprié pour la production de supports à grande surface spécifique.

III.3.1. Effet du type de solvant.

Selon la littérature, le déroulement des réactions de solvolysse et de condensation est fortement déterminé par la nature du solvant, celui-ci fournissant les groupes hydroxyle ou les molécules d'eau lorsque des solvants polaires ou aqueux sont utilisés [71,72]. En outre, l'arrangement de la micelle et par conséquent la structure finale de l'oxyde métallique dépendront de la polarité du solvant. Le processus de solvation peut affecter les énergies relatives de l'état fondamental et de l'état de transition du solvant et causer des variations de vitesse d'un solvant à l'autre [73]. Dans cette étude, certains solvants aprotiques polaires (sulfolane, carbonate de propylène) et des bases (tripropylamine) ont été utilisés pour déterminer leurs effets sur la structure et les propriétés finales de TiO₂. Dans les solvants aprotiques, il n'y a aucun atome d'hydrogène susceptible de participer à une liaison hydrogène. Les électrons de l'anion sont donc plus facilement disponibles pour la réaction. Autrement dit, l'anion se trouve à un niveau d'énergie supérieur du fait de l'absence de stabilisation par le solvant. La polarité des solvants aprotiques est importante parce que, dans les solvants non polaires les composés ioniques ont une très faible solubilité. Les composés ioniques dissous sont susceptibles d'être présents sous la forme de paires ou d'agrégats plus importants au sein desquels la réactivité de l'anion est diminuée par interaction électrostatique avec le cation. L'énergie doit s'opposer à cette attraction électrostatique pour permettre à l'anion de réagir en tant que nucléophile. Les cations métalliques comme Ti⁴⁺ sont fortement solvatés par des solvants polaires aprotiques tels que le sulfolane et le carbonate de propylène. Les atomes d'oxygène de ces molécules se comportent comme des donneurs d'électrons par rapport aux cations. Les sels dissous sont dissociés et il en résulte que les anions sont fortement réactifs du fait qu'ils sont peu solvatés et non associés aux cations.

III.3.2. Synthèse des solides.

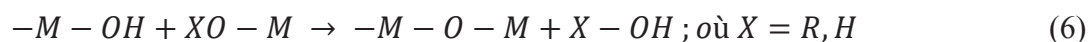
La synthèse de TiO₂ à reflux que nous avons utilisée s'effectue de la manière suivante. Le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) a été utilisé comme précurseur de départ. L'alkoxyde est dispersé sous agitation vigoureuse dans le solvant organique, à température ambiante, puis une quantité d'eau (2,5 ml dans le cas de sulfolane et de la tripropylamine et 9,1 ml pour le carbonate de propylène) est ajoutée goutte à goutte (la réaction débute quand on ajoute l'eau). La synthèse a donc lieu à volume constante, à la température d'ébullition du solvant. Le temps de réaction varie entre 7 h et 24 h. Durant le temps de réaction d'hydrolyse du précurseur et de condensation de TiO₂, la suspension est soumise à une agitation vigoureuse à l'aide d'un barreau d'agitation. A la fin de la réaction, la suspension est rincée à l'eau désionisée plusieurs fois afin d'éliminer l'excès du solvant, puis filtrée. Finalement, le solide est séché dans une étuve sous air à 423 K pendant 12 heures. Les quantités de produits de départ sont reportées dans le *tableau 6*.

Tableau 6. Conditions de synthèse de TiO₂ dans différents solvants organiques

Solvant organique utilisé	Solvant :Alkoxyde (mL : mL)	Eau (mL)	T (K) temps
Sulfolane	10 : 5	2,5	558 K, 24 h
Tripropylamine	10 : 5	2,5	439 K, 24 h
Carbonate de propylène	138 : 8	9,1	513 K, 7 h

III.3.3. Condensation des oxydes dans les solvants organiques

Les différentes étapes mises en jeu pour la croissance du réseau Ti-O-Ti sont les suivantes : tout d'abord, la réaction d'hydrolyse du groupe alkoxy (*eq. 5*), suivie des réactions de polycondensation (*eq. 6*) via une oxolation (élimination préférentielle d'alcool), conduisant à la formation du TiO₂.



En l'absence d'aucun surfactant, TTIP réagit rapidement avec l'eau à basse température dans les solvants organiques [74], produisant la précipitation de TiO₂ amorphe. Pour contrôler l'évolution de la structure et de la morphologie de l'oxyde final, il est souhaitable de séparer les étapes de l'hydrolyse et de la condensation même à haute concentration d'alkoxyde et d'eau [74]. En prenant le sulfolane comme exemple, dans la *figure 19* est proposé un schéma pour la complexation du titane par le solvant.

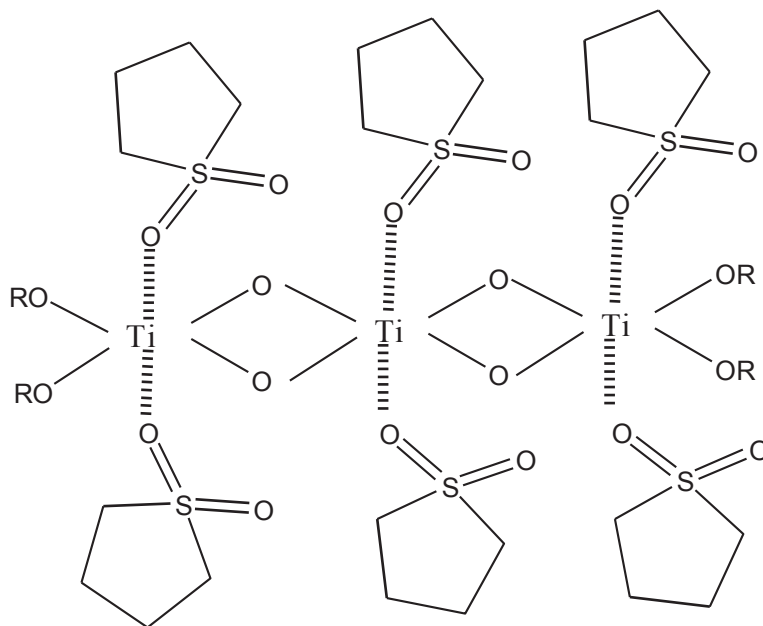


Figure 19. Schéma proposé pour la complexation du titane par le sulfolane.

Les hydroxoalkoxydes comprennent généralement un réseau compact Ti-O-Ti avec des atomes de Ti hexacoordinés, entourés d'une périphérie d'hydrocarbonée. Donc, ils peuvent être imaginés comme des noyaux de nano titane protégés du solvant par les ligands, ces derniers ayant la tendance de lier les centres métalliques. L'existence d'une barrière énergétique importante pour la réaction d'hydrolyse peut être reliée à l'encombrement stérique de la structure globale TTIP : solvant ; la chaîne polaire du solvant peut gêner l'attaque de l'eau aux centres métalliques, ne permettant l'hydrolyse que des groupes -OR les plus exposés. A faible concentration de monomère, la maturation d'Ostwald favorise la formation des particules sphériques [75].

III.3.4. Caractérisation du TiO₂ obtenu

La *figure 20* présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour l'oxyde de titane synthétisé par la méthode à reflux. Les solides présentent des isothermes de type IV caractéristiques pour les matériaux mésoporeux avec l'hystérésis de type H2 en accord avec la classification IUPAC. L'utilisation des solvants organiques comme milieu de réaction permet l'obtention de supports de très grande surface spécifique comme indique le *tableau 6*. Le remplacement du tripropylamine, soit par le sulfolane, soit par le carbonate de propylène, conduit à des isothermes similaires mais la taille des pores et les surfaces BET sont remarquablement modifiées, et ce particulièrement pour le carbonate de propylène. Dans ce cas, l'aire spécifique a été augmentée de manière significative à environ 280 m²/g, avec la réduction de diamètre moyen des pores à 2,1 nm.

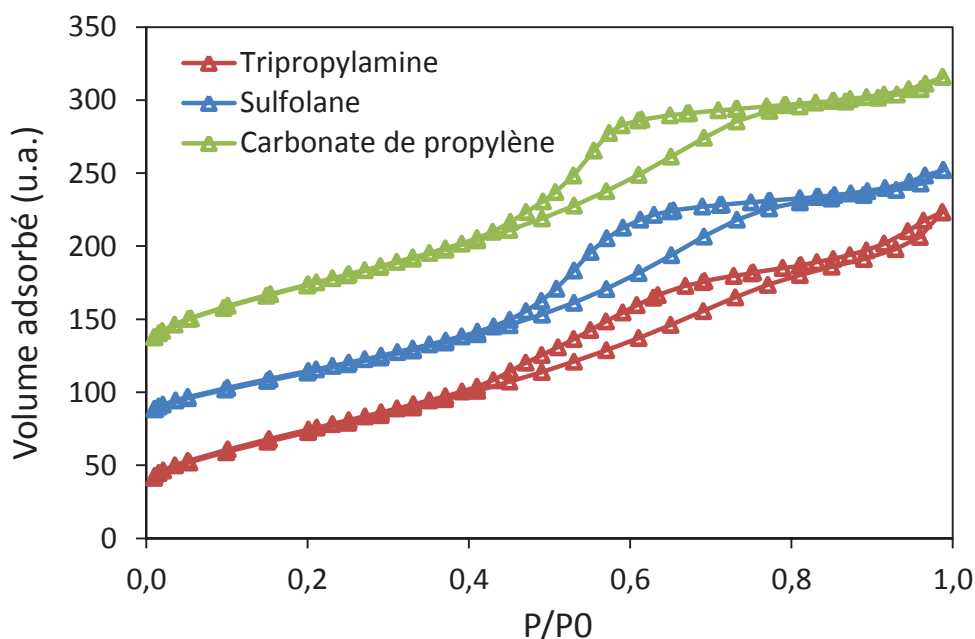


Figure 20. Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K pour TiO₂ préparé dans différents solvants organiques.

Le *tableau 7* résume les propriétés texturales pour les préparations effectuées. L'utilisation des solvants organiques conduit à la formation de solides avec une petite taille des cristallites qui varie entre 5 nm pour le solide préparé dans le carbonate de propylène et 7 nm pour le solide préparé dans le sulfolane.

Tableau 7. Propriétés structurales et tailles des particules des solides synthétisés.

Solvant utilisé	ϵ^-	S_{BET} (m ² /g)	$S_{géom}^a$ (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	$R(p)^b$ (nm)	t_{DRX}^c (nm)
Tripropylamine	2,4	269	227	0,33	2,4	6
Sulfolane	43,3	234	216	0,31	2,2	7
Carbonate de propylène	69,0	277	270	0,31	2,1	5

ϵ^- constante diélectrique

^a surface géométrique calculée à partir de la taille des particules obtenue par DRX

^b rayon moyen des pores

^c taille moyenne des cristallites calculée à partir des pics DRX pour le plan (101)

Les diffractogrammes de rayons X de tous les solides préparés dans différents solvants organiques, sont donnés dans la *figure 21*, et présentent les pics caractéristiques de TiO₂, anatase (Δ). Aucun pic de la phase cristalline de rutile ou de brookite n'a été pas détecté, ce qui indique la haute pureté des produits.

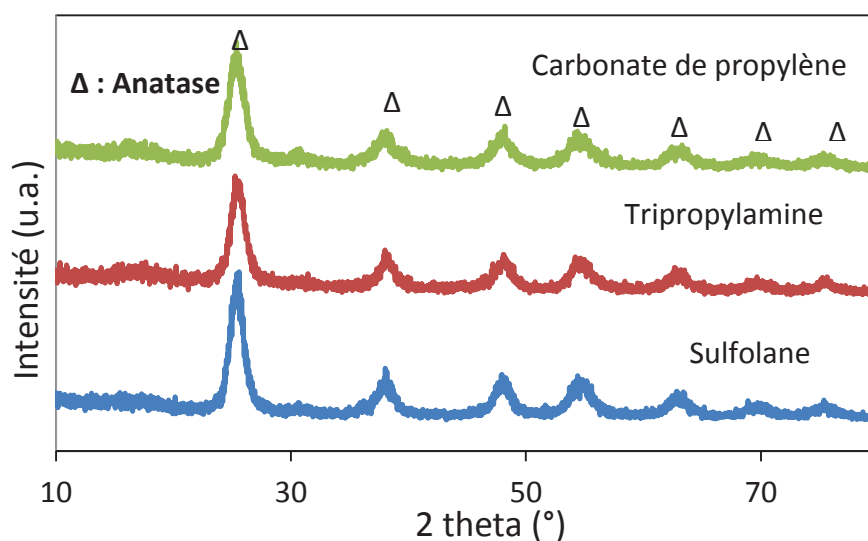


Figure 21. Clichés de diffraction X du TiO₂ préparés dans différents solvants organiques

Les préparations réalisées en milieu organique conduisent à la formation d'agglomérats sphériques formés à partir des particules sphériques primaires. Le diamètre de ces sphères peut atteindre 190 nm sur le composé préparé dans le sulfolane. Les études par microscopie en transmission (*figure 22 a, b, c*) confirment que la morphologie des solides se compose de particules sphériques. Les images METHR indiquent l'orientation de croissance des nanosphères de TiO₂ avec l'identification du réseau d'anatase (*figure 22, d, e, f*).

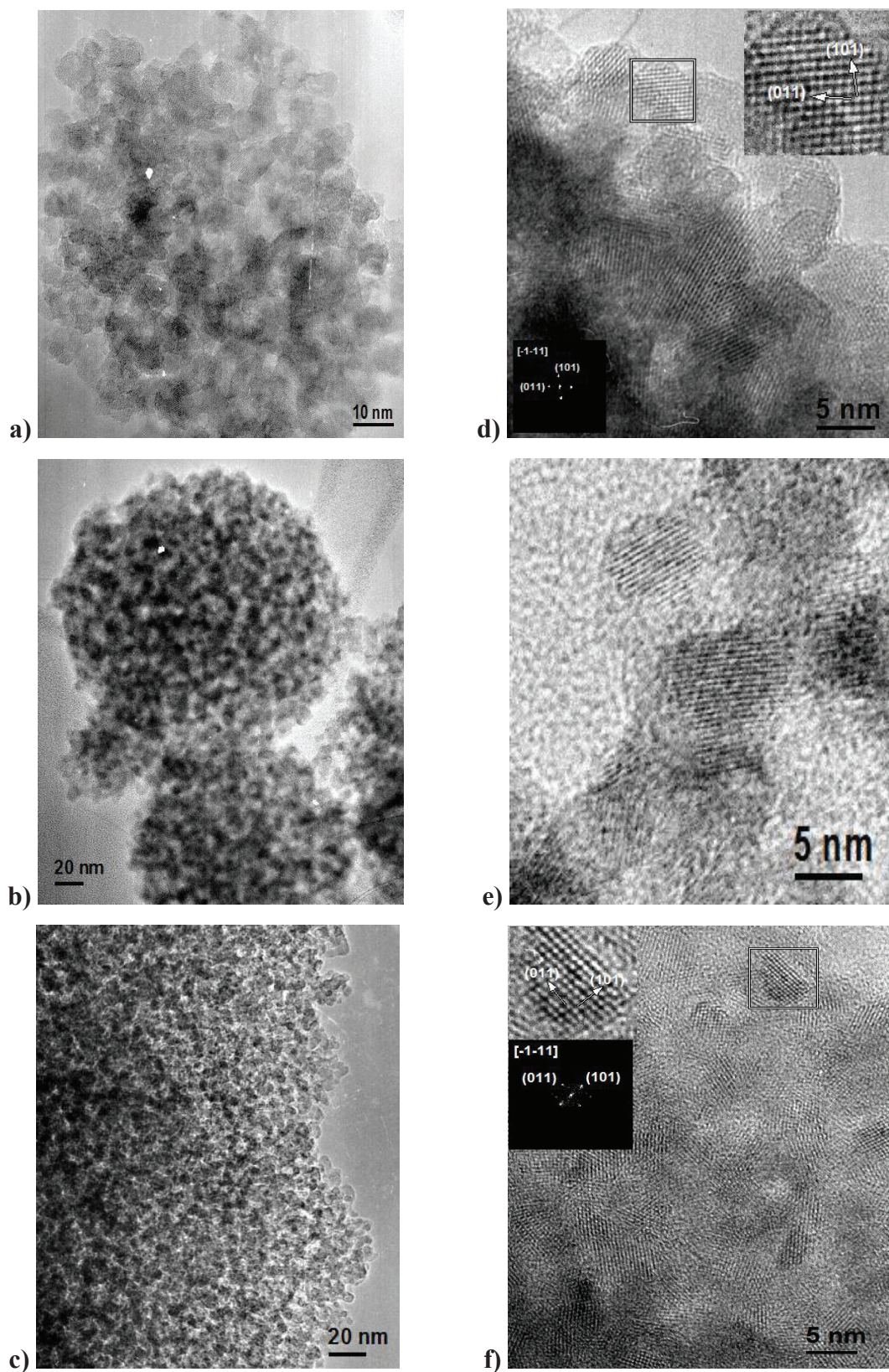


Figure 22. Clichés MET des TiO₂ préparés dans (a) tripropylamine, (b) sulfolane, (c) carbonate de propylène. Les cliché METHR des mêmes solides sont montrés dans (d), (e), et (f).

Toutes les particules exposent principalement le plan (101) ; par contre aucune orientation préférentielle des cristallites n'a été observée dans aucun solvant organique utilisé. En conséquence, il peut être conclu que la procédure de synthèse à reflux permet la préparation d'oxyde de titane mésostructuré avec une grande surface spécifique et une morphologie relativement uniforme dont les parois des pores sont cristallisées dans la phase allotropique d'anatase.

III.4. Préparation de TiO₂ par la méthode hydrothermale

Les paragraphes précédents (*III.1.*, *III.2.* et *III.3.*) nous ont permis de présenter trois méthodes de préparations non aqueuses : la méthode des nitrates fondus dopés avec différents anions, la méthode du nitrate d'ammonium fondu et la méthode à reflux. Pour avoir une méthode bien connue par laquelle nous pouvons préparer des phases pures de TiO₂ avec des morphologies bien connues (anatase, brookite et rutile) nous avons utilisé la méthode hydrothermale, comme référence et nous utiliserons ces solides pour comparaison avec les solides obtenus dans les synthèses non aqueuses. Ces solides ont été synthétisés par mon collègue Haoguang Li.

III.4.1. Protocole de synthèse

La préparation de TiO₂ par voie hydrothermale a été réalisée à partir du précipité aqueux d'oxychlorure de titane et un excès de NH₄OH suivie par différents prétraitements avant la cristallisation hydrothermale. Après traitement hydrothermal, les solides sont lavés avec l'eau distillée, lavage suivi d'un échange ionique et d'une étape de calcination. Dans un premier temps la solution mère a été préparée de la manière suivante : 50 ml de TiOCl₂ · 8H₂O ont été dispersés dans 1 L d'eau désionisée puis mélangés avec une solution aqueuse de NH₄OH. Un précipité blanc est formé très rapidement. Le précipité est tenu sous agitation vigoureuse pendant 4 h, après il est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'au pH = 9 afin d'éliminer les ions chlorure qui pourraient influencer la croissance cristalline. Ensuite, 100 ml de solution mère et d'éventuels additifs (MgSO₄, NaOH, etc) en milieu aqueux, sont placés dans un réacteur en Téflon qui est alors scellé dans un autoclave en acier inox, puis placé à l'étuve. Les températures de synthèse employées sont comprises entre 453 K et 473 K.

Après le traitement hydrothermal, les solides sont lavés à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH 6~9 pour éliminer les ions qui peuvent adhérer sur la surface du support (Na^+ , SO_4^{2-} etc). De plus, une étape de lavage par une solution de NH_4NO_3 est nécessaire. A la suite de cette étape, les produits sont filtrés, séchés à 383 K (pendant 24 h) puis calcinés à 573 K pendant 2 h. Une série de supports TiO₂ avec trois variétés cristallines ont été synthétisés par la méthode hydrothermale et leurs conditions de préparations sont données dans le *tableau 8*.

Tableau 8. Conditions de préparation des trois variétés cristallines de TiO₂.

Solide	Précurseur	pH de contrôle	Additifs	T (K), t (h)
Anatase	TiOCl ₂	pH = 9	-	473 K, 48 h
Brookite	TiOCl ₂	pH = 13	NaNO ₃ NaOH	453 K, 48 h
Rutile	TiOCl ₂	pH = 1	MgSO ₄ , 7H ₂ O HClO ₄	473 K, 48 h

III.4.2. Influence des conditions expérimentales sur la morphologie.

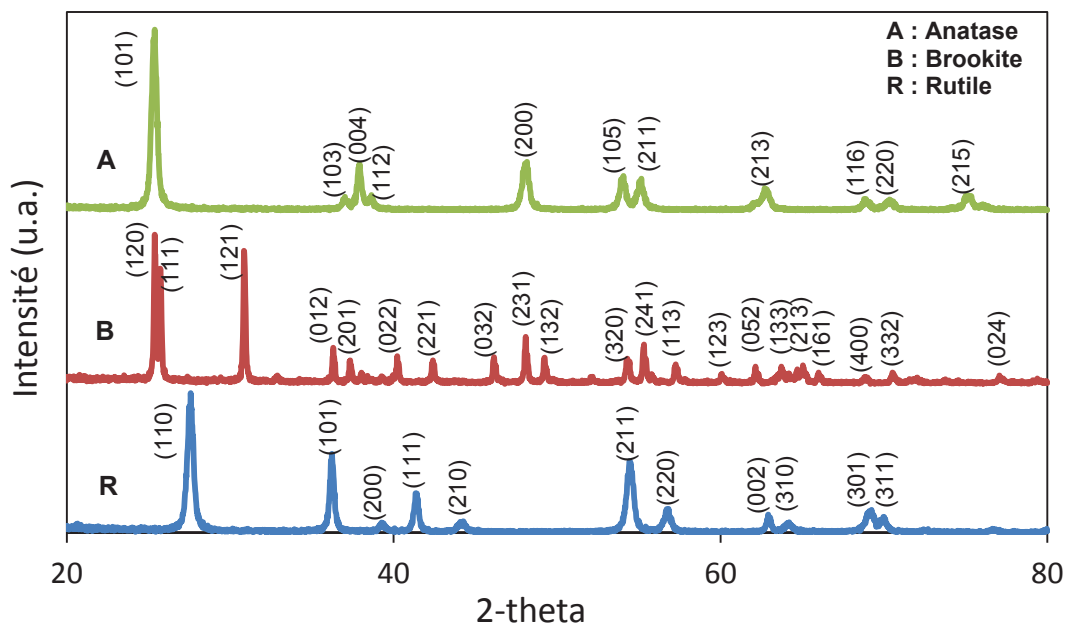
Les solides TiO₂ avec différentes phases cristallines ont été préparés sous conditions hydrothermales à des températures comprises entre 453 K et 473 K. Les propriétés texturales et structurales des supports calcinés à 573 K sont reportées dans le *tableau 9*. Les oxydes de titane avec les variétés anatase et brookite présentent des surfaces spécifiques similaires avec une taille moyenne des pores jusqu'à 9 nm dans le cas de la variété brookite. Tous les supports sont principalement mésoporeux. La variété cristalline rutile conduit à une aire spécifique et un volume poreux plus grand, ainsi qu'à une distribution en taille des pores se décalant vers les hautes valeurs.

Tableau 9. Propriétés structurales et texturales de TiO₂ synthétisé par voie hydrothermale

Phase TiO ₂	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	R(p) ^a (nm)	t _{DRX} ^b (nm)
Anatase	68	0,29	8	t ₁₀₁ = 27 nm
Brookite	66	0,24	9	t ₁₁₁ = 45 nm
Rutile	75	0,46	14	t ₁₁₀ = 23 nm

^a rayon moyen des pores^b taille moyenne des cristallites calculée à partir des pics DRX.

L'analyse DRX des solides à base de TiO₂ (figure 24), calcinés à 573 K pendant 2 h, montre l'obtention des trois variétés cristallines : anatase (fiche JCPDS : 21-1272), brookite (fiche JCPDS : 29-1360) et rutile (fiche JCPDS : 87-0710).

**Figure 24. Diffractogrammes de rayons X de TiO₂ anatase, brookite et rutile.**

La taille moyenne des cristallites a été déterminée avec la formule de Scherrer à partir des diffractogrammes de rayons X. En utilisant cette équation pour la raie (101) l'anatase a été trouvée avec une taille de cristallite de 27 nm. Dans le cas de la brookite, la taille des cristallites calculée pour la raie (111) donne une valeur de 45 nm. Pour le rutile, la phase cristalline la plus stable de TiO₂, la raie (110) de rutile conduit à des cristallites de 23 nm. Les

images TEM montrent que la synthèse sous conditions hydrothermales à 473 K, dans le cas de l'anatase conduit à la formation de particules sphériques de TiO₂ ; la variété rutile se présente sous forme de nano bâtonnets de 20 à 30 nm en diamètre et longs de 200 à 300 nm. Chaque structure cristalline présente des propriétés physiques spécifiques et des largeurs de bande différentes [76]. TiO₂ rutile dispose de certains avantages comparés à l'anatase tels que la stabilité chimique plus élevée et un indice de réfraction supérieur. De plus, la chimie de surface des particules de rutile a été l'objet de plusieurs études parce que son activité chimique dépend beaucoup de la structure de surface [77].

III.5. Conclusions du chapitre III.

Dans ce chapitre, trois méthodes de synthèse non aqueuses ont été employées pour la préparation des supports catalytiques à base d'oxyde de titane présentant des propriétés contrôlées et variées. Pour avoir une comparaison avec les solides préparés par les techniques non conventionnelles, la méthode hydrothermale a été utilisée comme référence. Tout d'abord, le TiO₂ pur a été préparé utilisant différentes combinaisons des nitrates alcalins (soit nitrates individuels soit mélanges binaires des nitrates) dopés avec des anions plus ou moins complexants. La variété anatase a été obtenue dans tous les solides ainsi préparés, et ces derniers présentent de bonnes propriétés texturales. L'ajout de dopants (F⁻, SO₄²⁻, Cl⁻) a permis de modifier les énergies relatives des plans cristallins exposés. Dans nos préparations, l'anion fluorure conduit à l'exposition des facettes les plus réactives (001) de l'anatase alors que l'anion Cl⁻ conduit au développement des plans stables (101).

Une autre approche facile de synthèse en une seule étape, utilisant un précurseur simple, a été proposée afin d'obtenir TiO₂ bien dispersé. Cette technique consiste à chauffer entre 673-773 K, le nitrate d'ammonium mélangé avec TiOCl₂ comme précurseur et un stabilisateur organique contenant de l'azote (ici urée, mélamine, oxalate d'ammonium). L'oxyde ainsi préparé présente des tailles des particules et des formes variables, selon la nature du stabilisateur utilisé. Dans le cas des solides préparés par la méthode à reflux dans des solvants organiques, des supports de très grande surface spécifique sont obtenus. Dans un dernier temps, les trois variétés cristallines de TiO₂ (anatase, brookite et rutile) ont été synthétisées par voie hydrothermale. L'ensemble des travaux réalisés dans ce *chapitre III* nous a permis d'étudier l'influence de la structure des oxydes de titane sur l'activité catalytique dans diverses réactions, objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] P. Afanasiev, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 1187.
- [2] C. Y. Xu, Q. Zhang, L. Zhen, J. Tang, L.C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 11584.
- [3] J.H. Kim, S.T. Myung, Y.K. Sun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 219.
- [4] M. Helan, L.J. Berchmans, A.Z. Hussain, *Ionics* **16** (2010) 227.
- [5] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* **10** (1998) 725.
- [6] P. Afanasiev, *Chem. Mater.* **13** (2001) 459.
- [7] V. Harle, J.P. Deloume, L. Mosoni, D. Durand, M. Vrinat, M. Breyse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 197.
- [8] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *Nature* **453** (2008) 638.
- [9] P. Afanasiev, *J. Mater. Sc. Lett.* **16** (1997) 1691.
- [10] P. Afanasiev, *Chem. Mater.* **11** (1999), 1999.
- [11] P. Afanasiev, A. Thiollier, M. Breyse, J.L. Dubois, *Topics Catal.* **8** (1999) 147.
- [12] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1624.
- [13] K. Matsui, M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2303.
- [14] P. Afanasiev, C. Geantet, *Mat. Chem. Phys.* **41** (1995) 18.
- [15] M. Jebrouni, B. Durand, M. Roubin, *Ann. Chim. Fr.* **16** (1991), 569.
- [16] A. Benamira, J.P. Deloume, B. Durand, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 2659.
- [17] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, P. Euzen, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 3281.
- [18] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, M.H. Cheng, G.Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4978.
- [19] B. Wu, C. Guo, N. Zheng, Z. Xie, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17563
- [20] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3152
- [21] Y.Q. Dai, C.M. Cobley, J. Zeng, Y.M. Sun, Y.N. Xia, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2455.
- [22] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48** (2003) 53.
- [23] A.S. Barnard, L.A. Curtiss, *Nano Lett.* **5** (2005) 1261.
- [24] E. Hosono, S. Fujihara, H. Imai, I. Honma, I. Masaki, H. Zhou, *ACS Nano* **2007**, *1*, 273.
- [25] T. Ibusuki and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal.* **88** (1994) 93.
- [26] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
- [27] J.M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B.T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 624.
- [28] E. Morgado Jr., J.L. Zotin, M.A.S. de Abreu, D. de Oliveira Rosas, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic *Appl. Catal. A* **357** (2009) 142.
- [29] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo *Catal. Today* **98** (2004) 19.
- [30] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat *C. R. Chimie* **12** (2009) 683.
- [31] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.N. Gleizes, F. Maury, *Appl. Catal. B*, **91** (2009) 225.
- [32] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu and J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
- [33] A. Testino, I.R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3564.
- [34] Y.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.A. Burukhin, V.A. Muhanov, B.R. Churagulov, *Mater. Sci. Eng. C* **23** (2003) 1003.
- [35] X.Z. Ding and X.H. Liu, *Mater. Sci. Eng. A* **224** (1997) 210.

- [36] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2014.
- [37] U.G. Akpan, B.H. Hameed *Appl. Catal. A* **375** (2010) 1.
- [38] L. Matějová, T. Cajthaml, Z. Matěj, O. Benada, P. Klusoň, O. Šolcová *J. Supercrit. Fluids*, **52** (2010) 215.
- [39] L. Malfatti, M.G. Bellino, P. Innocenzi, G.J.A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **21** (2009) 2763.
- [40] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **22** (2010) 261.
- [41] P. Afanasiev, C. Geantet, *Coord. Chem. Rev.* **178-180** (1998) 1725.
- [42] P. Afanasiev, *Mater. Chem. Phys.* **47** (1997) 231.
- [43] P. Afanasiev, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4622.
- [44] A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-García, T. Sánchez-Monjarás, C.A. Gutiérrez-Chavarría, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, (2004) 3541.
- [45] P. Afanasiev, *J. Mater. Sci* **41** (2006) 1187.
- [46] P. Billik, M. Čaplovičová, L. Čaplovič, *Mater. Res. Bull.* **45** (2010) 621.
- [47] F. Luo, Y.H. Huang, C.H. Yan, S. Jiang, X.H. Li, Z.M. Wang, C.S. Liao *J. Magn. Magnet. Mater.* **260** (2003) 173.
- [48] K.S. Tan, M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari *J. Power Sources*, **147**, (2005) 241.
- [49] J.H. Kim, S.T. Myung, Y.K. Sun, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 219.
- [50] I.V. Morozov, A.A. Fedorova, A.V. Knotko, O.E. Valedinskaja, E. Kemnitz, *Endeleev Comm.* (2004), 138.
- [51] I.V. Morozov, R.A. Lyubushkin, A.A. Fedorova, M.N. Petrov, T.N. Burdeinaya, V.F. Tretyakov, *Kinet. Catal.* **47** (2006) 35.
- [52] H. Sozeri, H. Ozkan, N. Ghazanfari, *J. All Compd.* **428** (2007) 1.
- [53] J. Sun, Zh. Sun, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang, *J. Hazard. Mater.* **127** (2005) 204.
- [54] Y.I. Rubstov, I.I. Strizhevskii and A.I. Kzakov, *Zh. Prikl. Khim.* **62** (1989) 2417.
- [55] A.G. Keenan, K. Notz and N.B. Franco, *J. Am. Chem. Soc.* **4** (1969) 3168.
- [56] J.C. Oxley, J.L. Smith, E. Rogers, M. Yu *Thermochim. Acta* **384** (2002) 23.
- [57] J.C. Oxley, S.M. Kaushik, N.S. Gilson, *Thermochim. Acta* **153** (1989) 269.
- [58] K.R. Brower, J.C. Oxley, M.P. Tewari, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4029.
- [59] K.S. Barclay, J.M. Crewe, *J. Appl. Chem.* **17** (1967) 21.
- [60] A.G. Keenan, B. Dimitriades, *J. Chem. Phys.* **37/8** (1962) 1583.
- [61] M. Raciulete, P. Afanasiev, *Appl Catal A* **368** (2009) 79.
- [62] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti and M. Niederberger, *Adv. Mater.* **16** (2004) 436.
- [63] G.B. Avery Jr., Y. Tang, R.J. Kieber, J.D. Willey *Atm. Environ.* **35** (2001) 3353.
- [64] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891.
- [65] J.J. Wu, C.C. Yu, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3377.
- [66] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem.*, **117** (2005) 5245.
- [67] M.N. Tahir, P. Theato, P. Oberle, G. Melnyk, S. Faiss, U. Kolb, A. Janshoff, M. Stepputat, W. Tremel, *Langmuir* **22** (2006) 5209.
- [68] U. Schubert, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 730.
- [69] S.W. Boettcher, J. Fan, C.K. Tsung, Q. Shi, G. Stucky, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 784.
- [70] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 7282.
- [71] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Today* **35** (1997) 339.
- [72] G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, A. Garcia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 2485.
- [73] A.J. Parker, *Chemical Reviews*, **69** (1969) 1.

- [74] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. Am. Chem.Soc.* **125** (2003) 14539.
- [75] C.S. Yang, D.D. Awschalom, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1277.
- [76] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 695.
- [77] X. Huang, C. Pan, *J. Crystal Growth* **306** (2007) 117.

Chapitre IV

Etude de l'activité catalytique de TiO₂

Chapitre IV : Etude de l'activité catalytique de TiO₂

Introduction	99
IV.1.	Production photocatalytique d'hydrogène	99
IV.2.	Photo-oxydation catalytique de l'acide formique	101
IV.3.	Etude des propriétés acido-basiques des catalyseurs	102
IV.4.	Evolution de l'activité catalytique du TiO₂ synthétisé en milieu non aqueux	103
IV.4.1.	Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode des nitrates fondu	103
<i>IV.4.1.1.</i>	<i>Production de H₂.</i>	103
<i>IV.4.1.2.</i>	<i>Photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	111
<i>IV.4.1.3.</i>	<i>Etude de l'acidité des supports par la décomposition de l'isopropanol.</i> ..	113
<i>IV.4.1.4.</i>	<i>Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique</i>	115
IV.4.2.	Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode du nitrate d'ammonium fondu	118
<i>IV.4.2.1.</i>	<i>Production photocatalytique de H₂.</i>	118
<i>IV.4.2.2.</i>	<i>La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	120
<i>IV.4.2.3.</i>	<i>Décomposition de l'isopropanol</i>	122
<i>IV.4.2.4.</i>	<i>Corrélation entre les propriétés acido-basiques et l'activité photocatalytique des systèmes à base de TiO₂.</i>	124
IV.4.3.	Activité catalytique de solides TiO₂ préparé par la méthode à reflux.....	127
<i>IV.4.3.1.</i>	<i>Production de H₂ à partir de la déshydrogénation du méthanol</i>	127
<i>IV.4.3.2.</i>	<i>La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	129
<i>IV.4.3.3.</i>	<i>Décomposition de l'isopropanol</i>	130

IV.4.3.4.	<i>Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique.</i>	133
IV.5.	Evaluation de l'activité catalytique de TiO₂ préparé sous conditions hydrothermales.....	136
IV.5.1.	<i>Production de H₂.....</i>	136
IV.5.2.	<i>La photo-oxydation catalytique de l'acide formique</i>	140
IV.5.3.	<i>Décomposition de l'isopropanol</i>	142
IV.5.4.	<i>Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique</i>	143
IV.6.	Conclusions du chapitre IV	145
	Références bibliographiques	148

Introduction

Ce chapitre présente les études des propriétés catalytiques de TiO₂ préparés par différentes méthodes rapportées dans les chapitres précédents de ce mémoire. Deux réactions modèles issues du domaine de la photocatalyse sont employées afin d'évaluer l'activité catalytique de ces systèmes : la production de H₂ par déshydrogénation du méthanol et la photo-oxydation catalytique de l'acide formique. La troisième réaction, celle de la décomposition de l'isopropanol est utilisée pour comparer les propriétés acido-basiques des catalyseurs et mettre en correspondance ces propriétés avec l'activité photocatalytique. Dans un premier temps, nous décrivons l'activité catalytique du TiO₂ qui a été synthétisé par les méthodes non aqueuses : méthode des nitrates fondus, méthode du nitrate d'ammonium fondu et méthode à reflux. Egalement, nous décrivons les tests catalytiques réalisés pour l'oxyde de titane avec différentes phases cristallines, préparé par voie hydrothermale.

IV.1. Production photocatalytique d'hydrogène

Comme les réserves mondiales de pétrole seront épuisées dans quelques décennies, des sources alternatives d'énergie doivent être recherchées pour remplacer les combustibles fossiles. L'hydrogène gazeux aura un rôle vital dans l'avenir car c'est une source d'énergie propre. Actuellement, la production d'hydrogène à grande échelle implique le reformage catalytique des combustibles fossiles tels que le méthane et le charbon mais ces processus produisent une grande quantité de CO₂. La transformation photochimique de l'énergie solaire en hydrogène gazeux est une alternative attractive car elle est non polluante. En conséquence, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la production photocatalytique d'hydrogène à partir des solutions aqueuses ou des alcools aliphatiques utilisant comme catalyseur l'oxyde de titane platiné. En absence d'oxygène, les alcools primaires [1-3] et secondaires [4-5] peuvent être déshydrogénés en aldéhydes ou en cétones en utilisant un photocatalyseur semi-conducteur dispersé dans la solution alcoolique. L'oxyde de titane est l'un des solides les plus étudiés à cause de ses applications très répandues dans la photocatalyse [6-10], dans la conversion de l'énergie solaire [11-15], pour la préparation des céramiques [16], des capteurs [17-19] et des membranes mésoporeuses [20-22]. Le but est de déposer le platine sur TiO₂ afin de générer à l'interface entre le Pt et le support une barrière de Schottky qui capture les

électrons photogénérés et réduit la vitesse de recombinaison électrons/trous (e^-/h^+) pour renforcer l'activité photocatalytique [23].

Les propriétés catalytiques de TiO₂ synthétisé par les trois méthodes non aqueuses et la technique hydrothermale ont été étudiées dans la réaction de déshydrogénation du méthanol. La déshydrogénation du méthanol sur les catalyseurs Pt/TiO₂ obéit à un mécanisme bifonctionnel dans lequel le TiO₂ permet l'adsorption et l'activation du méthanol, et le métal permet une meilleure séparation des paires e^-/h^+ afin d'éviter leur recombinaison. Un schéma général de la réaction est donné dans la *figure 1*, celle-ci ayant lieu selon :

- adsorption et dissociation du méthanol à la surface de TiO₂ (*étapes 1 et 2*)
- création des paires e^-/h^+ à la surface du semiconducteur, sous UV (*étape 3*)
- accumulation d'électrons et adsorption de protons à la surface du métal (*étape 4 et 5*)
- formation des radicaux et leur recombinaison (*étapes 6 et 7*)
- désorption d'hydrogène et de l'aldéhyde formique (*étape 8*)

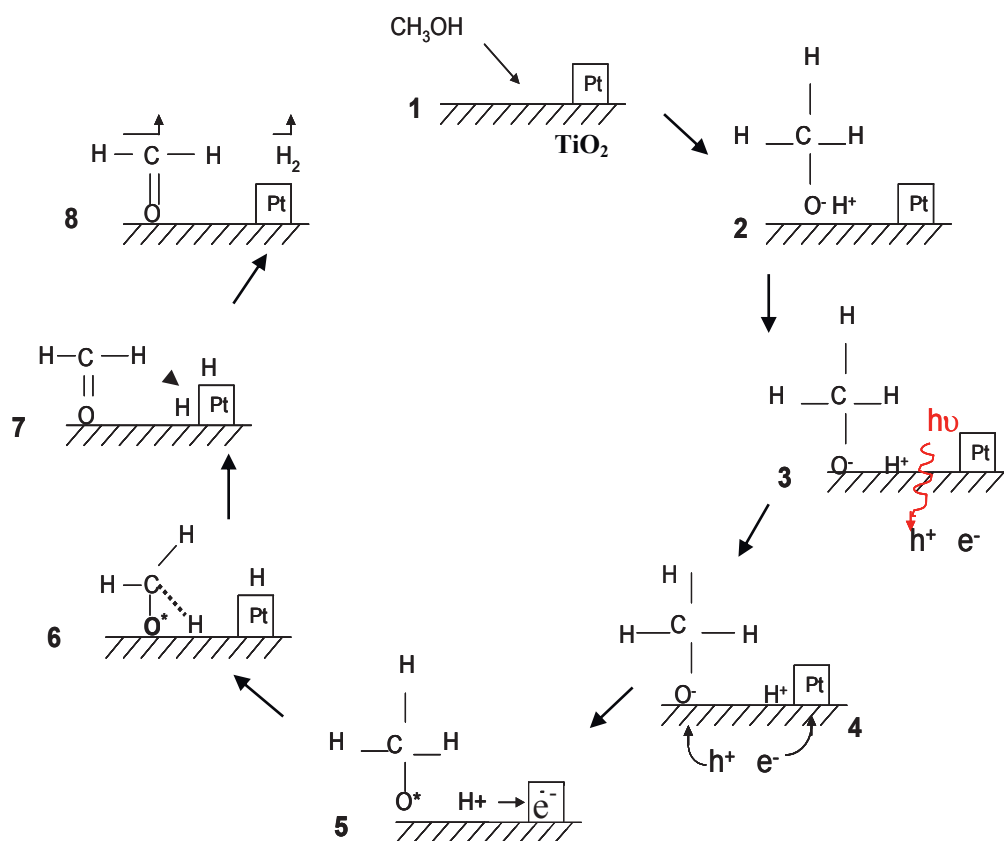


Figure 1. Les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme de la déshydrogénation du méthanol sur le catalyseur Pt/TiO₂ [24].

Idriss et ses collaborateurs [25] ont étudié la production photocatalytique d'hydrogène à partir des différents alcools sur une série de catalyseurs Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ et Pt/TiO₂ (anatase) et ils ont trouvé que la réaction est gouvernée par la polarité de l'alcool. En conséquence, la quantité d'hydrogène produite sur Pt/TiO₂, est différente selon l'alcool utilisé : méthanol ~ éthanol > n-propanol > isopropanol > n-butanol. La plupart des recherches pour la production de H₂ *via* photodécomposition du méthanol ont porté sur l'oxyde de titane [26-27] car il a une activité élevée et une bonne stabilité chimique sous irradiation UV. Toutefois, les phases de TiO₂ sont actives seulement sous rayonnement ultraviolet (UV) à cause de sa largeur de bande ≥ 3 eV (E_g anatase = 3,2 eV, E_g rutile = 3,0 eV, E_g brookite = 3,4 eV).

IV.2. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique

La décontamination des eaux naturelles et milieux aquatiques, dans le cas d'un polluant organique, peut être réalisée par photo-oxydation. Le dioxyde de titane est connu comme un photocatalyseur efficace dans ce type de réactions. L'acide formique (AF) est un polluant omniprésent qui n'a pas de bande d'absorption dans le domaine visible [28-29]. En effet, cette propriété pourrait conduire à un phénomène d'oxydation résultant de la photochimie, plutôt que d'un processus photocatalytique [30]. Nous avons choisi l'acide formique comme molécule modèle pour évaluer l'activité photocatalytique de TiO₂ sous l'effet de l'irradiation UV. Cet acide subit la minéralisation directe en CO₂ et H₂O (*équation 1*), sans la formation d'une espèce intermédiaire [31-33]. De plus, il représente une étape finale de la photodégradation des composés organiques.



La photo-oxydation de l'AF sera comparée à la production d'hydrogène sur les mêmes systèmes catalytiques. Le but est d'établir d'éventuelles corrélations entre la capacité de TiO₂ à oxyder un substrat organique et l'efficacité du processus plus complexe d'oxydation sur TiO₂ avec réduction simultanée des protons sur un métal noble (production de H₂).

IV.3. Etude des propriétés acido-basiques des catalyseurs

La réaction modèle de déshydratation de l'isopropanol est un test catalytique important dans la catalyse hétérogène pour identifier les propriétés acido-basiques des oxydes. Dans la littérature ont été suggérés différents mécanismes pour expliquer le rôle des sites acides et basiques dans la décomposition du 2-propanol donnant comme produits principaux l'oléfine, l'acétone et l'isopropyl éther. Dans le mécanisme proposé par Manriquez et coll. [34] (*figure 2*), le site **A** est un site acide et **B** est un site basique. Deux réactions se produisent parallèlement pendant la décomposition de l'isopropanol : la déshydratation en propène (voie **a**) sur les sites acides et la déshydrogénation en acétone sur les sites basique ou redox (voie **b**). Dans certains cas, le di-isopropyl éther est identifié parmi les produits (voie **c**), cette réaction de condensation est censée se produire sur les sites acides.

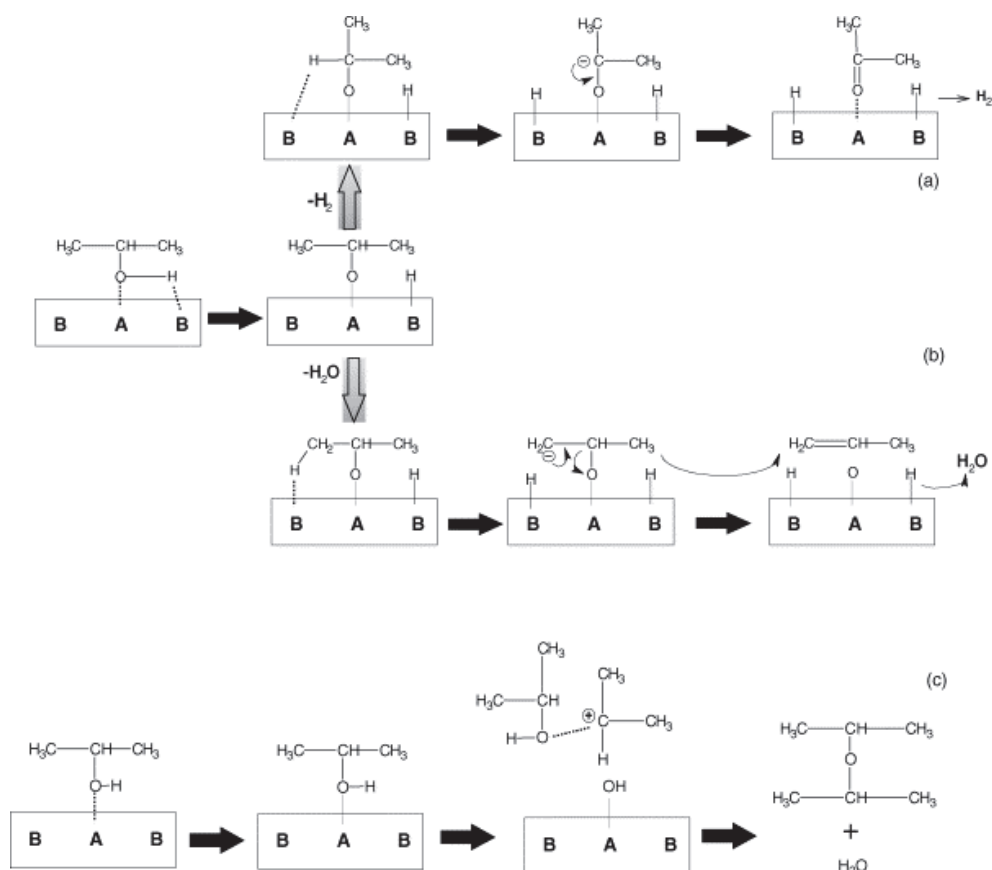


Figure 2. Mécanisme proposé pour la décomposition de l'isopropanol [34].

L'analyse des produits formés donne des informations utiles pour comprendre le rôle de la force d'acidité, la densité des sites acides et les propriétés acido-basiques des catalyseurs

[35,36]. Pour les catalyseurs avec une faible acidité comme le ZrO₂ [37] ou le TiO₂ [38], et aussi dans les catalyseurs basiques MgO [39], les principaux produits de réaction sont le propène ou l'acétone et pratiquement la formation de l'éther n'est pas observée. D'autres auteurs proposent que les réactions de déshydratation et de déshydrogénation ne sont pas seulement déterminées par l'acidité ou la basicité de la surface, mais dépendent également des conditions de réaction employées, telles que la température de réaction, la pression partielle de l'isopropanol et bien d'autres [40-42].

IV.4. Evolution de l'activité catalytique du TiO₂ synthétisé en milieu non aqueux

Après avoir synthétisé et caractérisé les supports (*chapitre III*) nous passons, dans ce chapitre, à leur valorisation catalytique. Nous décrirons donc, pour chaque méthode non aqueuse utilisée (la méthode des nitrates fondus, la méthode du nitrate d'ammonium fondu et la méthode à reflux dans des solvants organiques) l'activité catalytique de TiO₂ évaluée au cours de la réaction de déshydrogénation du méthanol, de la photo oxydation catalytique de l'acide formique et de la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol afin de corrélérer les propriétés acido-basiques des solides synthétisés avec leur pouvoir catalytique.

IV.4.1. Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode des nitrates fondus.

Tous les supports à base de TiO₂ ont été synthétisés au laboratoire par la méthode des nitrates fondus dopés avec différents anions, décrite dans la *partie III.1*. Pour comparaison avec le support de référence, l'oxyde de titane P25 fourni par Degussa a également été évalué.

IV.4.1.1. Production de H₂.

Les photocatalyseurs, contenant $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol Pt/m² ont été préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante décrite en détail dans la *partie II.2*. Le *tableau 1* résume les propriétés de ces photocatalyseurs et leurs productions de H₂ pour 60 mg de catalyseur, exprimées en (μmol) et (μmol/m²).

Tableau 1. Propriétés des catalyseurs Pt/TiO₂ et leur production de H₂ après 330 min d'illumination pour une teneur en platine de 0,15 at/nm² (2,5*10⁻⁷ mol/m²).

Catalyseur ^a	Ss (m ² /g)	Pt (%)	[H ₂] (μmol) ^b		[H ₂] (μmol/m ²) ^c	
			in-situ	ex-situ	in-situ	ex-situ
Pt/P25	50	0,25	111	157	2,22	3,14
Pt/Na(K)-Ti-F	81	0,40	75	77	0,93	0,95
Pt/K-Ti-F	63	0,31	53	39	0,84	0,62
Pt/Li-Ti-F	64	0,32	75	86	1,18	1,35
Pt/Na(K)-Ti-S	70	0,35	74	60	1,06	0,86
Pt/Li-Ti-Cl	112	0,55	59	88	0,53	0,78

^a : les supports ont été synthétisés par la méthode des nitrates fondus

^b : productions de H₂ obtenues pour 60 mg de catalyseur réduit *in/ex-situ*

^c : productions de H₂ calculées par unité de surface pour les catalyseurs réduits *in/ex-situ* (m_{catalyseur} = 60 mg).

Nous avons comparé les productions d'hydrogène (exprimées en μmoles par unité de surface) en fonction du temps d'irradiation (330 min) pour les photo-catalyseurs Pt/TiO₂ réduits « *in-situ* » directement dans le réacteur et réduits « *ex-situ* » à 573 K sous H₂ pendant 3 heures (la procédure d'activation des catalyseurs est détaillée dans la *partie II.2.2.*). Les résultats obtenus sont présentés dans les *figures 3 et 4.*

s

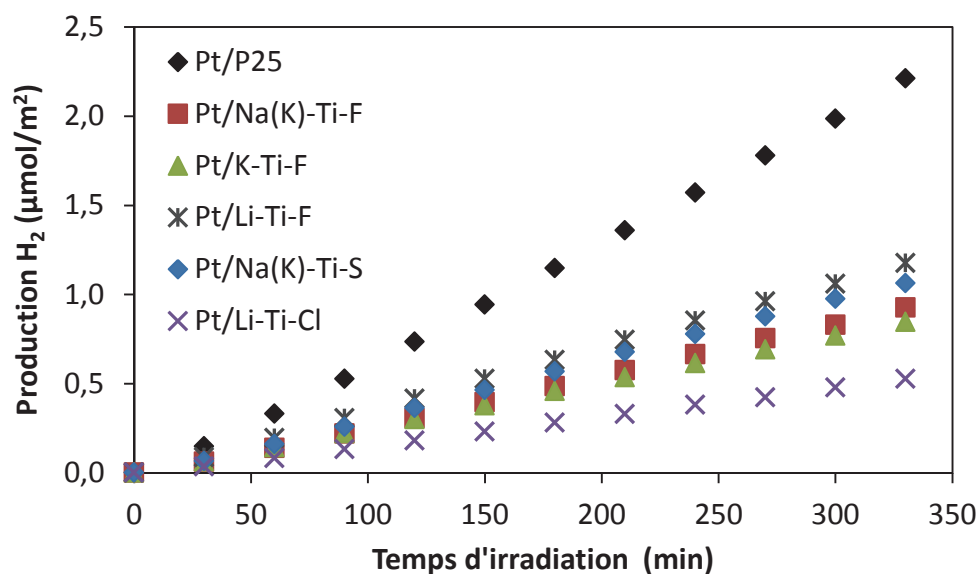


Figure 3. Production de H₂ en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ*.

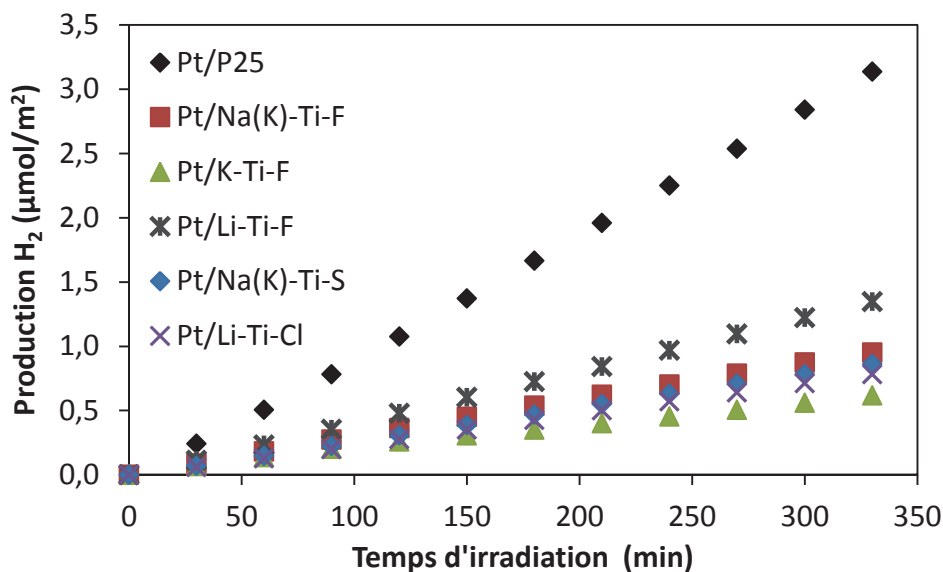


Figure 4. Production de H₂ en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *ex-situ*.

On remarque que les productions d'hydrogène pour les catalyseurs réduits *in-situ* donnent des résultats parfois semblables, la différence marquante étant entre le catalyseur Pt/Li-Ti-F qui présente une activité deux fois plus grande que celle du catalyseur Pt/Li-Ti-Cl (*tableau 1*). L'activité *in-situ* évolue selon la série : Pt/Li-Ti-F > Pt/Na(K)-Ti-S > Pt/Na(K)-Ti-F ~ Pt/K-Ti-F > Pt/Li-Ti-Cl. Après la réduction des catalyseurs à 573 K sous H₂, leurs activités changent selon la séquence Pt/Li-Ti-F > Pt/Na(K)-Ti-F ~ Pt/Na(K)-Ti-S ~ Pt/Li-Ti-Cl > Pt/K-Ti-F. Les séquences d'activité *ex-situ* et *in-situ* sont similaires, excepté le changement d'ordre d'activité pour les échantillons ayant des performances catalytiques proches (inversion d'ordre de Pt/Na(K)-Ti-F vs. Pt/Na(K)-Ti-S et Pt/K-Ti-F vs. Pt/Li-Ti-Cl).

La référence P25 reste la plus active, quel que soit le traitement d'activation appliqué. En comparant les courbes de production d'hydrogène après l'activation des catalyseurs *in/ex-situ* (discussion pour les supports préparés par la méthode des nitrates fondus), avec les caractéristiques structurales et morphologiques des échantillons Pt/TiO₂ (*tableau 1*), on peut conclure que l'activité des catalyseurs dépend de la nature des espèces complexantes utilisées pour la préparation des supports. Dans nos expériences, le catalyseur Pt/Li-Ti-F reste le plus actif (dans les deux types de réduction) et ceci pourrait être attribué aux plans (001) exposés, dus aux atomes de fluor. Qiao et coll. [43] ont trouvé des énergies d'adsorption (E_{ads}) de l'anion fluorure sur les surfaces (001) et (101) de 4,4 eV et 2,8 eV, respectivement. Cela indique que F⁻ s'adsorbe préférentiellement sur le plan {001} du fait de la forte réactivité de

cette facette, comme cela a été décrit dans d'autres travaux [44]. Pour une meilleure compréhension de l'activité photocatalytique des différentes faces de TiO₂, dans la *figure 5* sont représentées la structure du plan (001) (*fig. 5a*) et la dissociation du MeOH sur la surface (001) (*fig. 5b*). Le plan (101) est également montré (*fig. 5c*).

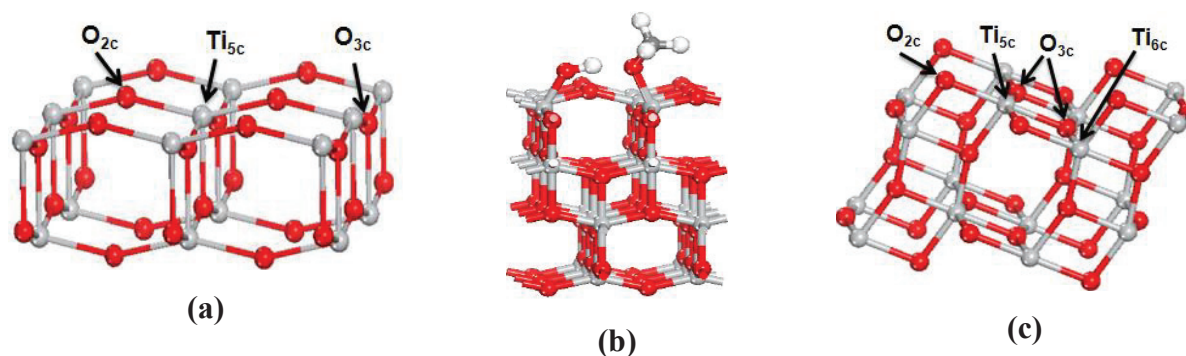


Figure 5. Structure du TiO₂-anatase: (a) plan (001), (b) dissociation du méthanol sur le plan (001), (c) plan (101). Les atomes d'oxygène sont représentés par les sphères rouges, Ti en gris clair, C en gris foncé et H en blanc [45].

On peut voir que la surface (001) du TiO₂ expose des atomes avec coordination non saturée y compris les atomes de Ti coordonnés 5 fois (Ti_{5c}) et les atomes de O coordonnés 2 fois (O_{2c}) ainsi que des atomes de O_{3c} entièrement coordonnés, tandis que la surface (101) du TiO₂ expose les atomes de Ti_{6c}, Ti_{5c}, O_{2c} et O_{3c}. La *figure 5b* montre que le radical CH₃O se lie à l'atome Ti_{5c} et que l'atome H se lie à un atome proche O_{2c}, conduisant à une rupture de la liaison Ti_{5c}-O_{2c} [45]. En comparant les résultats donnés dans la littérature [46] entre le plan (001) et le plan (101), il semble que ces deux surfaces présentent des activités très différentes pour la dissociation du méthanol: elle n'est pas favorisée sur les plans majoritaires (101) alors qu'elle se produit facilement sur les plans minoritaires (001) du TiO₂. L'étude réalisée par Selloni et Gong [45] montre que le bord supérieur de la bande de valence (*Bv*) de TiO₂ (001), est formé par les états électroniques associés aux atomes de surface O_{2c}, tandis que les atomes d'oxygène qui se trouvent dans le volume contribuent à la partie inférieure de la *Bv*. D'autre part, dans le cas de la surface (101) du TiO₂, les états des atomes O_{2c} et des atomes d'oxygène du volume sont distribués de façon similaire dans les différentes parties de la bande de valence, ce qui indique que les atomes O_{2c} du plan (101) ne sont pas particulièrement réactifs. Donc la forte réactivité de l'anatase exposant des plans (001) peut être associée aux atomes

d'oxygène coordonnés 2 fois (O_{2C}). Sachant que tous les supports synthétisés dans les nitrates fondus se présentent sous la variété anatase (la référence P25 contient 25 % de rutile), nous pouvons penser que les paramètres qui ont principalement influencé l'activité catalytique dans la production de H₂ sont liés aux types de plans cristallins exposés. Par conséquent, les résultats photocatalytiques suggèrent que la photoréactivité du Pt/Li-Ti-F est due aux facettes réactives (001) exposées.

Comme il a été expliqué dans l'introduction (*partie I.3.6*), la promotion de TiO₂ par le Pt génère une barrière Schottky qui capture les électrons photogénérés et donc augmente l'activité catalytique. Par conséquent, les caractéristiques chimiques des particules de Pt telles que leur réductibilité et leur état d'oxydation doivent également influencer l'activité catalytique. Pour tous les catalyseurs Pt/TiO₂, on suppose que la réduction préalable à 573 K est apte à générer le phénomène de SMSI (*Strong Metal Support Interaction*, interaction métal-support forte) avec une décoration du platine par des espèces TiO_{2-x} [47-48]. Bien que l'observation par microscopie électronique en transmission n'ait pas mis en évidence la décoration des particules de Pt par le support, la chimisorption de H₂ n'a pas donné de bons résultats. C'est pourquoi nous avons trouvé dans tous les cas une dispersion du Pt inférieure à 5%, sauf pour le catalyseur Pt/Li-Ti-F qui présente une dispersion métallique de 44%. Il est intéressant de remarquer que même la référence P25 montre une dispersion apparente de Pt inférieure à 5% alors que son activité catalytique reste la plus élevée. Par conséquent nous n'avons pas réussi à bien déterminer la dispersion du Pt dans les supports à cause de l'effet SMSI.

Les profils de la variation de masse enregistrés par ATD-ATG pour les catalyseurs à base de Pt supporté sur Na(K)-Ti-S et Li-Ti-F sont donnés dans les *figures 6 a* et *b*. Les pertes de masse totale observées pour ces catalyseurs de la température ambiante jusqu'à 823 K correspondent à 2,9 % pour le système Pt/Na(K)-Ti-S et 2,7% dans le cas du Pt/Li-Ti-F. Le *tableau 2* résume l'ensemble des caractéristiques extraites des profils de l'analyse thermogravimétrique enregistrés pour ces deux catalyseurs dans chaque domaine de température.

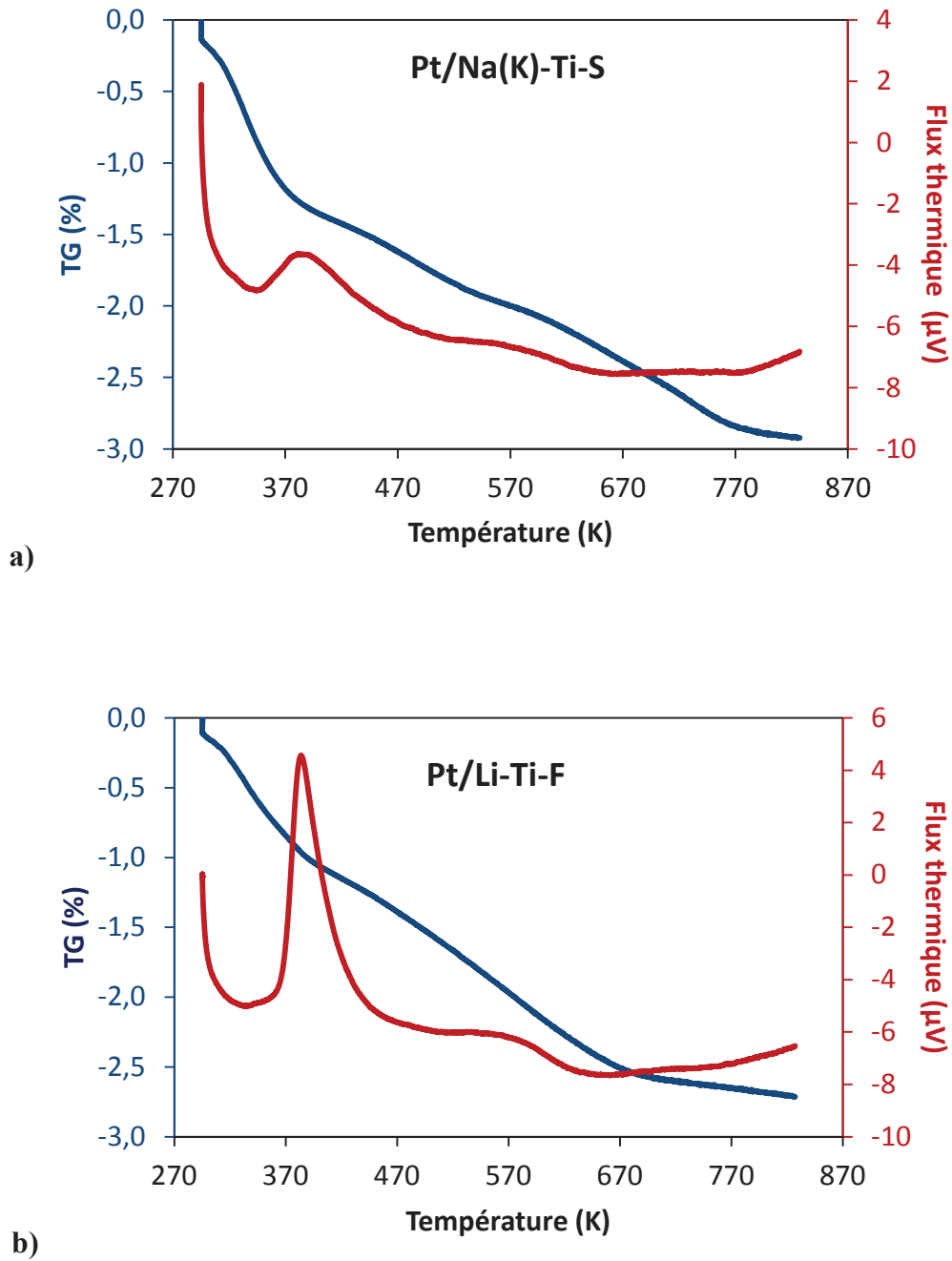


Figure 6. Suivi par ATD-ATG de la perte de masse et variation des flux thermiques de différents catalyseurs à base de Pt en fonction de la température. Conditions d'analyse : chauffage 3 K/min, 5% H₂ dans Ar.

Tableau 2. Tableau récapitulatif de la variation de masse en fonction du domaine de température, enregistrée par l'analyse thermogravimétrique.

Solide	TG ^a		
	295 - 393 K :	393 - 563 K :	563 - 823 K :
Pt/Na(K)-Ti-S	1,32 %	0,65 %	0,93 %
Pt/Li-Ti-F	295 - 443 K :	443 - 823 K :	-
	1,11 %	1,59 %	

^a : Perte de masse mesurée dans le domaine de température indiqué par les caractères gras.

La différence notable entre ces deux catalyseurs, mise en évidence par l'analyse thermique différentielle (ATD), est l'importance du pic exothermique observé pour l'échantillon Pt/Li-Ti-F à 384 K, concomitant à un départ d'eau ($m/z = 18$) caractérisé par la spectrométrie de masse (Fig. 7).

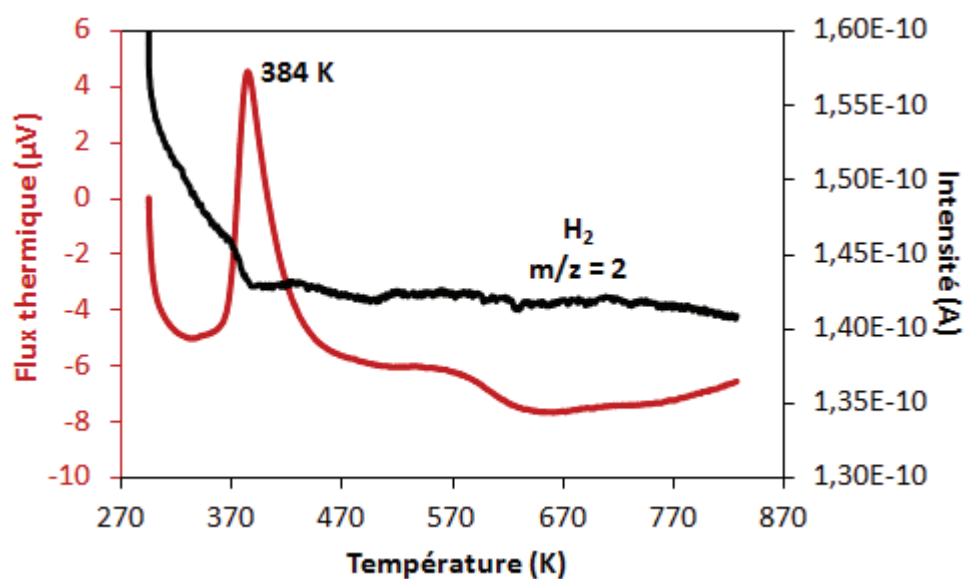


Figure 7. Suivi de la consommation d'hydrogène par spectrométrie de masse et effet thermique enregistré en fonction de la température pendant le chauffage du catalyseur Pt/Li-Ti-F sous flux 5%H₂ dans Ar avec une rampe de 3K/min.

Cet évènement est lié à une consommation d'hydrogène ($m/z = 2$), car il existe un décrochement allant dans le sens d'une consommation d'H₂ entre 368 et 383 K pour $m/z = 2$ (*figure 7*). Le profil de la réduction en température programmée, qui met en évidence la consommation d'hydrogène autour de 384 K, pourrait être attribué à la réduction du platine selon (2):



Les études réalisées dans la littérature sur les catalyseurs supportés avec Pt, ont montré que l'oxydation des cristallites de platine dispersé sur TiO₂, Al₂O₃, CeO₂ et leur oxydes mixtes, conduisent à la formation de divers oxydes de Pt y compris Pt_sO (oxyde de Pt à la surface), PtO et PtO₂ ; ces espèces varient avec l'augmentation de la température d'oxydation de 293 vers 723 K [49]. Il est bien connu que le TiO₂ est partiellement réduit en TiO_{2-x} par l'hydrogène à haute température (autour de 723 K) selon (3) :



Le processus est promu par la présence de cristallites métalliques dispersées à la surface du support, ceci étant à l'origine de l'effet SMSI [47]. Les résultats des mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont montré que des ions Ti³⁺ peuvent se former quand le catalyseur Pt/TiO₂ est réduit même à des températures inférieures à 523 K [50-52]. Il a été proposé que la dispersion du Pt favorisait la réduction de TiO₂ par la formation d'atomes d'hydrogène adsorbés, qui diffusent vers le support et réduisent les ions Ti⁴⁺ en Ti³⁺ comme cela a été montré par Huizinga et coll. [53] (*équation 4*) :



A basse température (< 523 K), seuls les ions Ti⁴⁺ qui sont proches des particules de métal de la surface du TiO₂ seront réduits, tandis qu'à haute température d'autres ions Ti⁴⁺ peuvent également être réduits [51,53]. Revenant aux courbes ATG-ATD (*figure 6*), il est fort probable que le pic à haute température (T = 713 K) observé pour le support Na(K)-Ti-S puisse être attribué à la réduction de TiO₂. Ce pic augmente avec l'aire spécifique, donc avec la réduction de la taille des particules de TiO₂. Par conséquent, les différences observées entre les productions de H₂ *in* et *ex-situ* (comme c'est le cas pour les catalyseurs Pt/Na(K)-Ti-S et

Pt/K-Ti-F) pourraient être expliquées par le fait qu'à 573 K (activation *ex-situ*) il y a réduction du PtO_x en Pt⁰ mais également une réduction partielle du support qui diminue l'activité photocatalytique.

Les images prises par microscopie électronique en transmission aux grossissements (a) 500 000 et (b) 600 000 pour deux catalyseurs Pt/TiO₂ réduits à 573 K sont montrées à la *figure 8*. Pour ces catalyseurs supportés, les tailles des particules de Pt mesurées par MET restent généralement inférieures à 5 nm sauf pour le catalyseur Pt/Na(K)-Ti-S qui présente des particules inhomogènes variant de 3 à 10 nm.

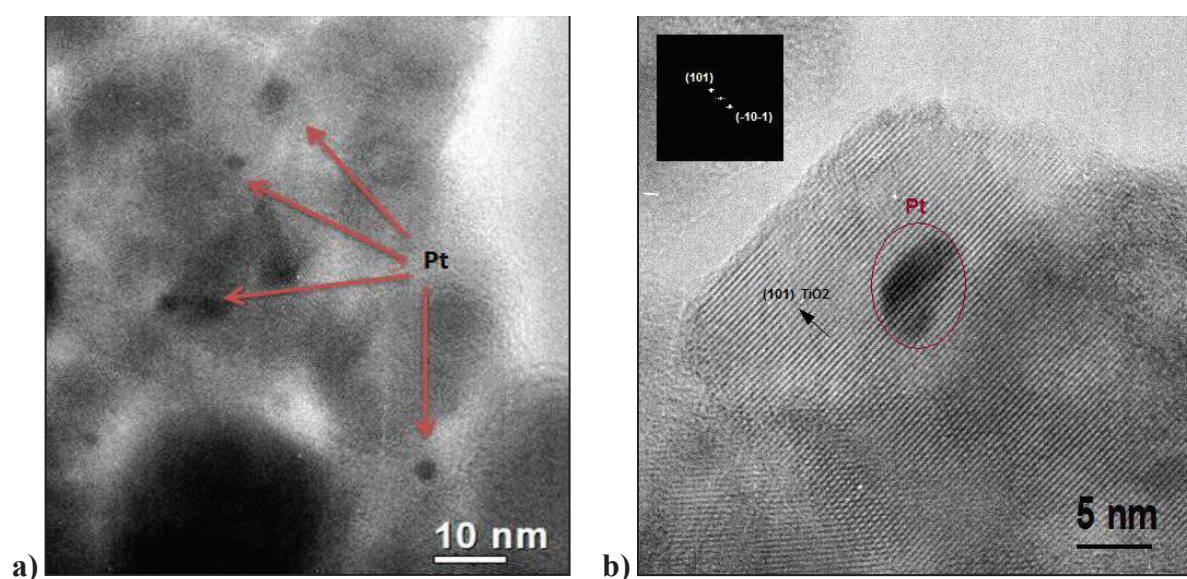


Figure 8. Image MET des particules de platine supportées sur (a) Na(K)-Ti-S et (b) Li-Ti-F. Catalyseurs réduits *ex-situ* sous H₂ à 573 K.

IV.4.1.2. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique

La photo-oxydation catalytique (POC) de l'acide formique est réalisée à des longueurs d'onde λ à 365 nm (filtre « 0-52 », voir l'annexe 2) avec un flux irradiant de 6,2 mW.cm⁻²; la concentration de l'acide formique est 1 g.L⁻¹. Les courbes d'oxydation par photocatalyse de l'acide formique (AF) dans le domaine UV sont représentées sur la *figure 9* et les vitesses initiales de réaction dans le *tableau 3*.

Tableau 3. Vitesses initiales d'oxydation photocatalytique de l'acide formique

Photocatalyseur	V _{AF} (μmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
P25	0,88
Na(K)-Ti-F	0,64
K-Ti-F	0,27
Li-Ti-F	0,80
Na(K)-Ti-S	1,30
Li-Ti-Cl	0,34

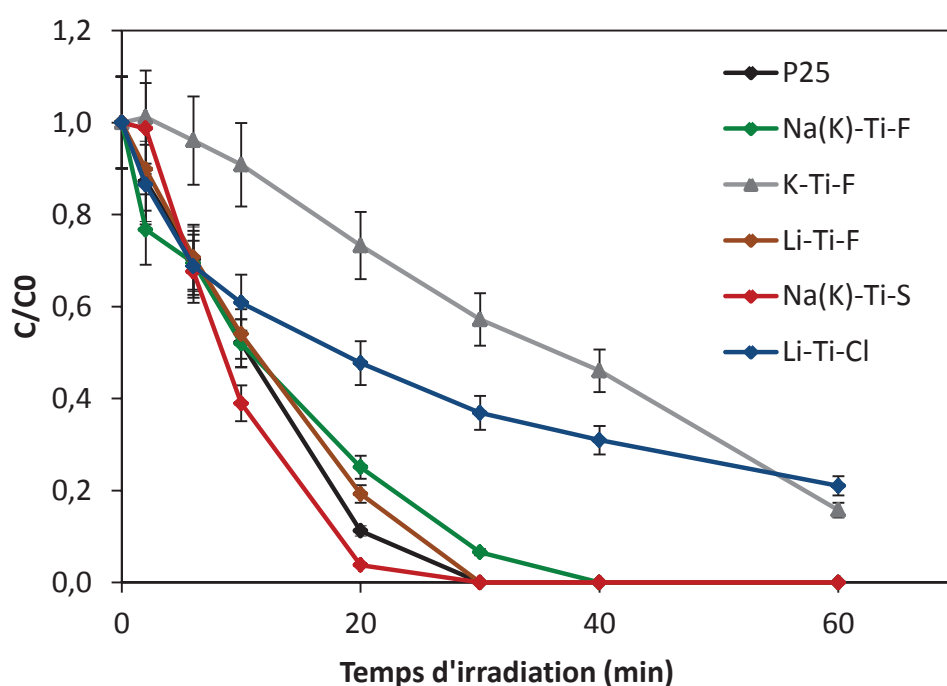


Figure 9. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique pour TiO₂ préparé dans des nitrates fondus et pour la référence P25 (filtre « 0-52 », λ = 365 nm, I = 6,2 mW.cm⁻²).

Sur la *figure 9* nous pouvons remarquer que le solide Na(K)-Ti-S (préparé dans les nitrates fondus NaNO₃-KNO₃ et dopé avec l'anion sulfate) présente l'activité en POC de l'acide formique la plus élevée, avec une vitesse de 1,30 μmol.L⁻¹.min⁻¹. La dégradation de l'AF suit la séquence : Na(K)-Ti-S > P25 > Li-Ti-F > Na(K)-Ti-F > Li-Ti-Cl > K-Ti-F. A noter que les catalyseurs préparés dans les bains fondus présentent une activité comparable

voire plus élevée par rapport à la référence industrielle P25, ce que n'était pas le cas pour la réaction de production de l'hydrogène. Nous n'avons donc pas de parallélisme évident pour ces catalyseurs dans ces deux réactions. Cela peut être induit par les propriétés intrinsèques différentes des échantillons de TiO₂ préparés, ainsi que par la différence de leur interaction avec le platine. Contrairement à la déshydrogénation du méthanol, l'oxydation photocatalytique de l'acide formique a été réalisée sous air, ce qui suggère que l'activité catalytique de TiO₂ est différente selon que l'oxygène moléculaire est présent ou non. Il a été proposé dans la littérature que la réduction de l'oxygène moléculaire par les électrons photo-excités et l'oxydation des composés organiques par les trous positifs étaient promues plus facilement sur les plans (101) [54]. Nous pensons que l'excellente activité photocatalytique du solide Na(K)-Ti-S, sous forme d'anatase, peut être attribuée aux facettes (101) qui sont majoritairement exposées (*Chapitre III.1.*).

IV.4.1.3. Etude de l'acidité des supports par la décomposition de l'isopropanol

La réaction modèle de décomposition de l'isopropanol (IPA) est utilisée pour comparer l'acido-basicité de nos supports à base de TiO₂. Dans les conditions opératoires utilisées pour ce test ($T = 503\text{-}543\text{ K}$, $P_{\text{isopropanol}} = 10\text{ Torr}$ sous N₂), les produits de réaction sont le propène comme produit principal et de petites quantités d'acétone. Pour comparer l'acidité de ces supports, nous avons évalué leur activité catalytique obtenue à 523 K. Dans la *figure 10 (a)* sont représentées les vitesses spécifiques calculées pour la déshydratation en propène et la déshydrogénation en acétone. Les résultats sur l'activité en propène indiquent que l'acidité des supports préparés dans les nitrates fondus évolue avec le type d'anion dopant utilisé selon la séquence : $F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. D'après la littérature, on considère que la vitesse est une expression de la contribution de tous les sites acides et pas spécifiquement de certains sites [55]. Ce classement de réactivité exprime donc l'acidité globale de nos supports.

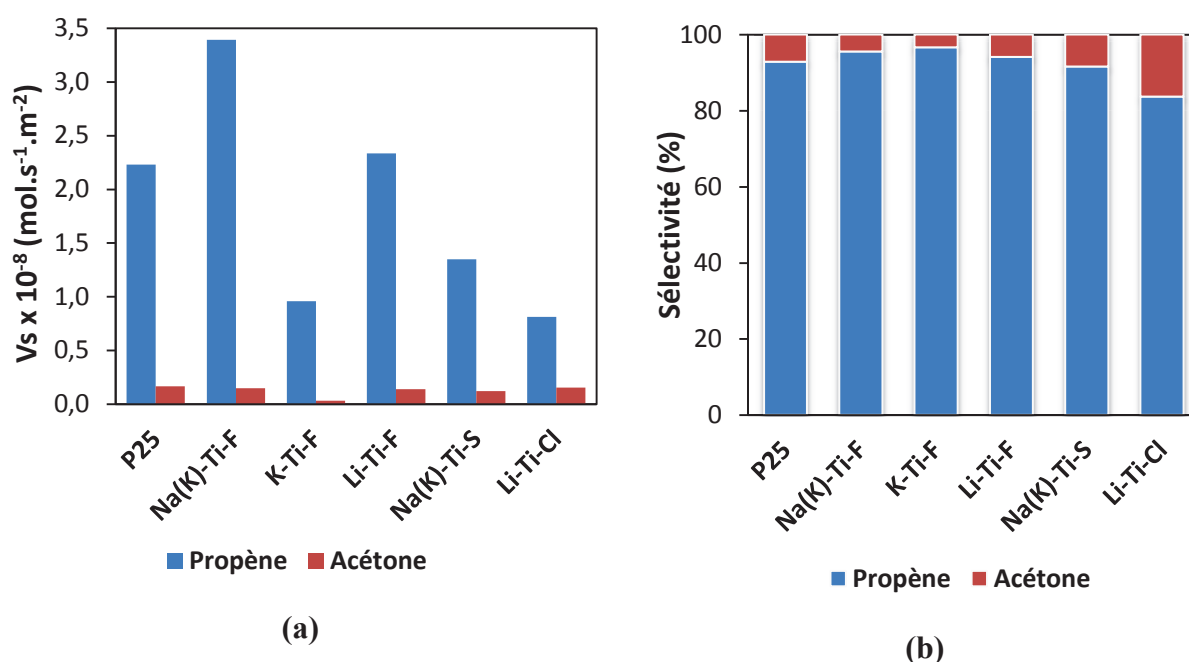


Figure 10. Vitesse de réaction (a) et sélectivité (b) en produits de réaction obtenus sur TiO₂ et la référence P25 (valeurs obtenues à 523 K).

En examinant les sélectivités en produits de réaction (*figure 10 (b)*), on voit que les solides dopés en présence des espèces fortement complexantes (l'anion fluorure et l'anion sulfate) présentent plus de sites acides. Par contre, la préparation en présence de l'anion chlorure réduit les sites acides et renforce la déshydrogénation en acétone. De même, l'oxyde de titane commercial P25, présente un caractère acide avec une sélectivité en propène de l'ordre 93 %.

Nous avons tracé les diagrammes d'Arrhenius (non présentés ici) pour chaque réaction (la déshydratation et la déshydrogénation de l'IPA) et les pentes de ces diagrammes nous ont permis de calculer les énergies d'activations pour chaque support testé. L'énergie d'activation (E_a) de la réaction de déshydratation en propène est de l'ordre de 135 kJ.mol⁻¹ et celle de la réaction en acétone est de l'ordre 60 kJ.mol⁻¹, exception faite pour le solide Na(K)-Ti-S pour lequel E_a en propène est autour de 170 kJ.mol⁻¹ et celle pour la formation d'acétone de 110 kJ.mol⁻¹.

IV.4.1.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique

Pour avoir une meilleure compréhension sur la façon dont fonctionnent les catalyseurs synthétisés, la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol (IPA) nous a permis de faire un lien entre l'acido-basicité de ces matériaux et leurs performances photocatalytiques. Pour cela, nous avons comparé premièrement, la décomposition de l'IPA avec la production d'H₂ obtenue lors de la déshydrogénation du méthanol. Deuxièmement, la décomposition de l'IPA a été comparée avec les résultats de l'oxydation photocatalytique de l'acide formique.

La *figure 11* montre la corrélation entre les vitesses de décomposition d'IPA en fonction de la production de H₂ pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ*. Dans ce graphique, sur l'axe des ordonnées sont représentées les vitesses spécifiques (calculées par unité de surface) de la réaction de déshydratation de l'IPA en propène (triangles) et en acétone (cercles). Chaque catalyseur est représenté par les signes de même couleur. La même figure de corrélation est donnée pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *ex-situ* (*figure 12*).

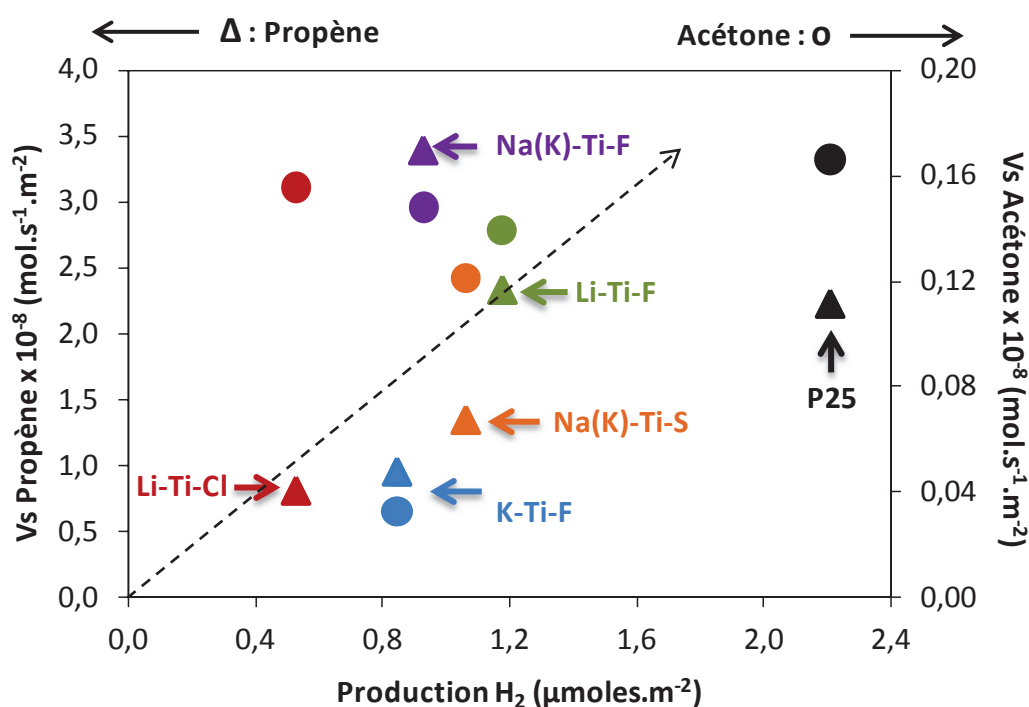


Figure 11. Réaction de décomposition de l'isopropanol en fonction de la production en H₂, après la réduction des catalyseurs *in-situ*.

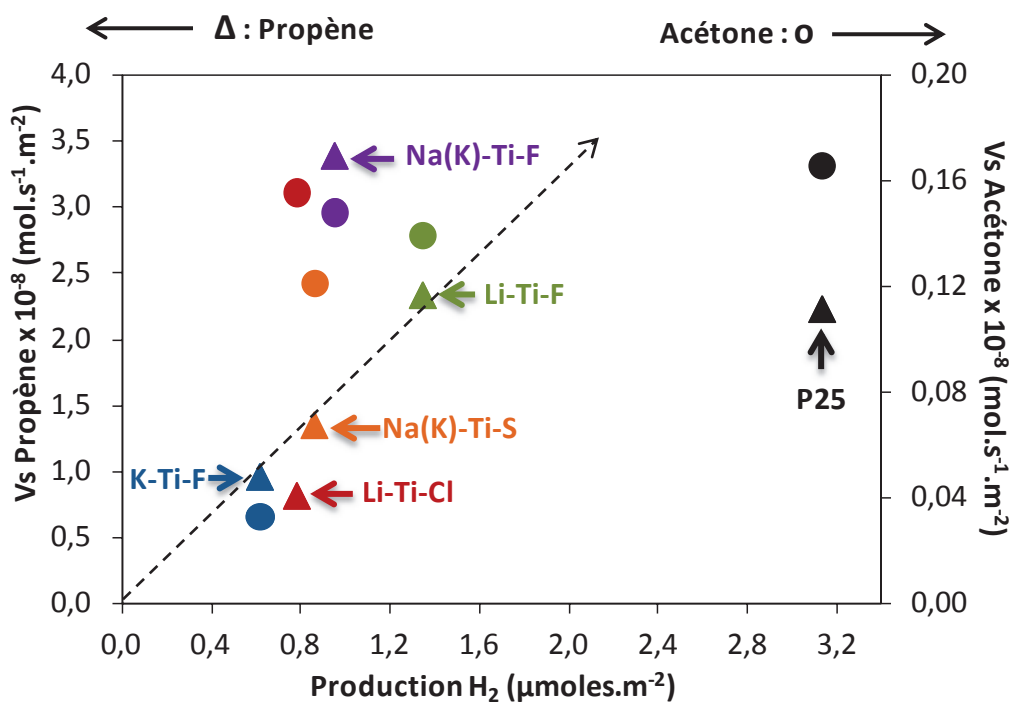


Figure 12. Réaction de décomposition de l'isopropanol en fonction de la production en hydrogène, après la réduction des catalyseurs *ex-situ*.

A partir de la *figure 11*, on peut remarquer que la production d'hydrogène en présence de catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* augmente avec l'augmentation d'acidité et donc dépend probablement de la nature des plans exposés. En effet, parmi les supports préparés par la méthode de nitrates fondus, le catalyseur Pt/Li-Ti-F qui expose des plans (001), présente la plus grande activité catalytique pour la production d'H₂. Ce solide possède une activité élevée en déshydratation de l'isopropanol vers le propène (formé sur les sites acides) avec une petite conversion vers l'acétone (formé sur les sites basiques). L'acidité très forte du support Na(K)-Ti-F pourrait être due à une quantité importante de fluor chimiquement ancré, qui reste dans le solide même après le lavage, comme le montre les analyses chimiques (données dans l'*annexe 1*). Après l'activation à 573 K sous H₂ (*figure 12*), on constate que les solides Pt/Na(K)-Ti-S et Pt/K-Ti-F présentent de plus faibles activités photocatalytiques. Cela peut être attribué à la réduction du platine mais aussi à la réduction partielle du support, comme cela a été discuté précédemment.

Quand on compare les vitesses de photo-oxydation catalytique (POC) de l'acide formique en fonction des vitesses de déshydratation de l'IPA en propène (représenté par des triangles) et de la déshydrogénation en acétone (représenté par des cercles) on remarque un comportement différent par rapport à la production photocatalytique de H₂ (*figure 13*). Les

résultats montrent que le catalyseur Na(K)-Ti-S qui possède une forte basicité, présente une excellente activité catalytique meilleure que la référence P25.

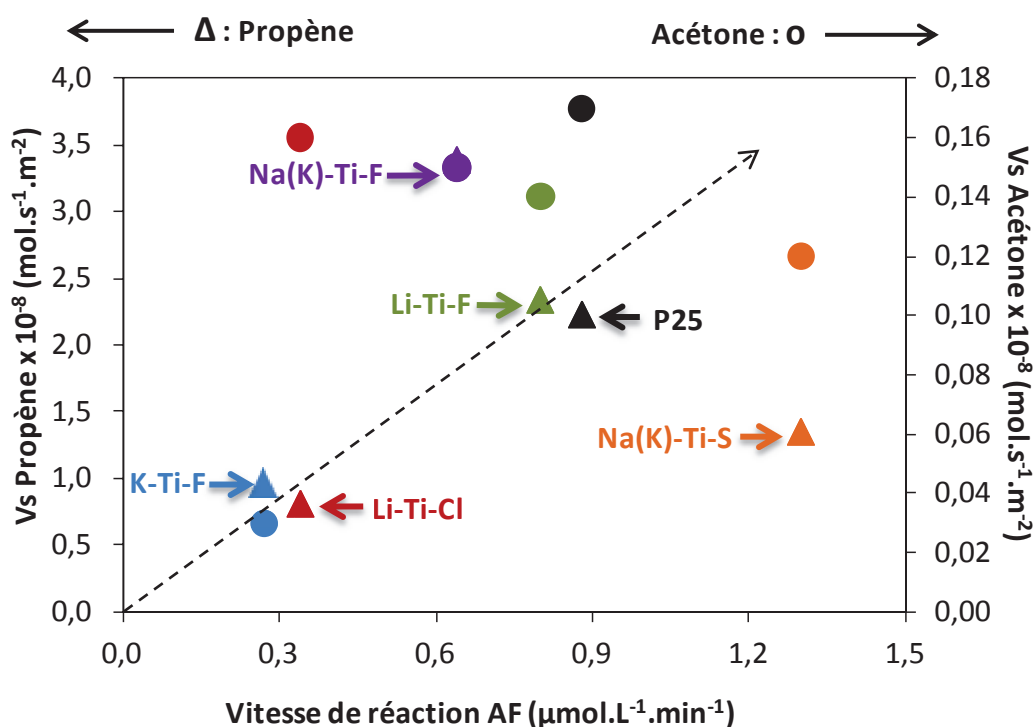


Figure 13. Réaction de décomposition de l'isopropanol en fonction de la vitesse de photo-oxydation catalytique de l'acide formique.

Par conséquent, après la comparaison du test isopropanol avec les performances catalytiques des matériaux synthésés on voit que le catalyseur acide Pt/Li-Ti-F qui expose des plans (001), présente la plus grande activité dans la production de H₂ parmi tous les catalyseurs préparés dans des nitrates fondus. Quand on regarde la réaction de dégradation de l'acide formique on remarque que le catalyseur Na(K)-Ti-S qui expose majoritairement les plans (101) présente la meilleure activité dans cette dernière réaction. Nous supposons donc que le plan acide (001) fournit des sites réductibles efficaces dans la production de H₂ alors que le plan (101) fournit les sites oxydants efficaces dans la dégradation de l'acide formique. Au contraire, l'étude faite par Ohno et coll. [56] montre que dans le cas des monocristaux de TiO₂ sous la variété anatase, les facettes (001) fourniraient les sites oxydants alors que les plans (101) fourniraient les sites réducteurs. En ce qui concerne l'effet des facettes cristallines du rutile sur les propriétés photocatalytiques ces auteurs proposent que les plans (011) et (110) fournissent les sites d'oxydation et de réduction respectivement.

En résumé de cette section, les séquences d'activités obtenues dans les trois réactions étudiées sont les suivantes :

➤ En acidité:

Na(K)-Ti-F > Li-Ti-F > P25 > Na(K)-Ti-S > K-Ti-F > Li-Ti-Cl

➤ En oxydation de l'acide formique:

Na(K)-Ti-S > P25 > Li-Ti-F > Na(K)-Ti-F > Li-Ti-Cl > K-Ti-F

➤ En production de l'hydrogène:

P25 > Li-Ti-F > Na(K)-Ti-F ~ Na(K)-Ti-S ~ Li-Ti-Cl > K-Ti-F

On peut voir une certaine similitude entre ces trois séquences, notamment le fait que les deux solides Li-Ti-Cl et K-Ti-F présentant un caractère moins acide, montrent également une activité faible dans les deux réactions de la photocatalyse. En même temps, les meilleurs catalyseurs dans ces trois réactions sont tous différents.

IV.4.2. Activité catalytique de TiO₂ préparé par la méthode du nitrate d'ammonium fondu

Une deuxième méthode envisagée pour la synthèse des supports destinés à la photocatalyse a été la méthode du nitrate d'ammonium dopé avec des molécules organiques contenant de l'azote (ici l'urée, la mélamine et l'oxalate d'ammonium). Dans ce qui suit nous décrirons l'activité catalytique de ces matériaux dans la production de H₂ et dans l'oxydation photocatalytique de l'acide formique. Nous présenterons également, leur comportement dans la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol. La présentation suivra la même logique que celle utilisée pour les catalyseurs préparés dans les nitrates alcalins.

IV.4.2.1. Production photocatalytique de H₂.

Les photocatalyseurs Pt/TiO₂ ont été préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante décrite en détail dans la *partie II.2*. Le *tableau 4* résume les propriétés de ces photocatalyseurs et leurs productions d'H₂ après 330 min d'illumination pour 60 mg de catalyseur, valeurs exprimées en (μmol) et (μmol/m²).

Tableau 4. Propriétés des catalyseurs Pt/TiO₂ et leurs productions d'H₂

Catalyseur ^a	Ss (m ² /g)	Pt (%)	Pt (at/nm ²)	Pt (mol/m ²)	[H ₂] (μmol) ^b		[H ₂] (μmol/m ²) ^c	
					in-situ	ex-situ	in-situ	ex-situ
Pt/P25	50	0,25	0,15	2,56 ^E -07	111	157	2,22	3,14
Pt/Non-dopé	54	0,30	0,17	2,85 ^E -07	46	55	0,85	1,02
Pt/Urée	91	0,30	0,10	1,69 ^E -07	90	60	0,99	0,66
Pt/Oxalate	63	0,30	0,15	2,44 ^E -07	64	74	1,02	1,17
Pt/Mélamine	58	0,30	0,16	2,65 ^E -07	15	20	0,26	0,34

^a : les supports ont été synthétisés par la méthode du nitrate d'ammonium fondu

^b : les productions de H₂ sont obtenues pour 60 mg de catalyseur réduit *in/ex-situ*, après 330 min de réaction.

^c : les production de H₂ sont calculées par unité de surface pour les catalyseurs réduits *in/ex-situ* (m_{catalyseur} = 60 mg), après 330 min de réaction.

Les figures suivantes montrent les productions d'H₂ exprimées par unité de surface, en fonction du temps d'irradiation pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* (figure 14) et réduits *ex-situ* sous H₂ à 573 K (figure 15).

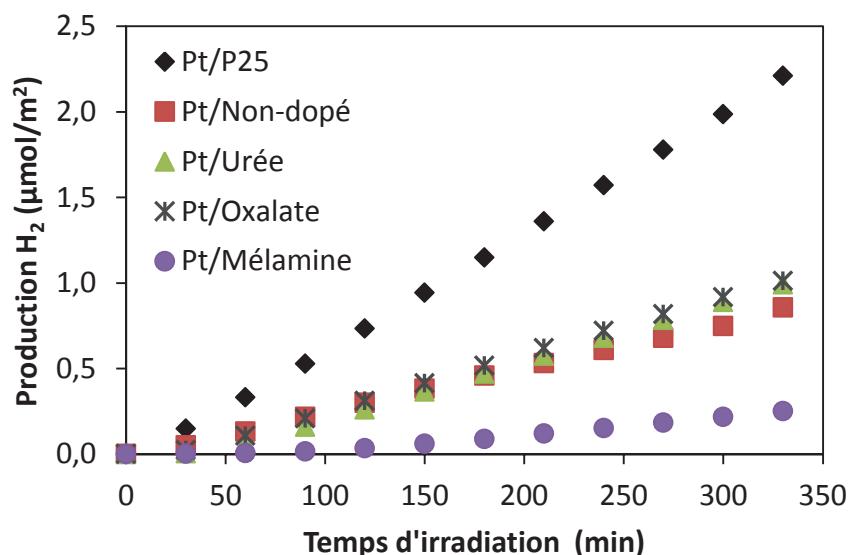


Figure 14. Productions de H₂ pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* en fonction du temps d'irradiation (filtre « 0-52 », λ = 365 nm, masse du catalyseur = 60 mg).

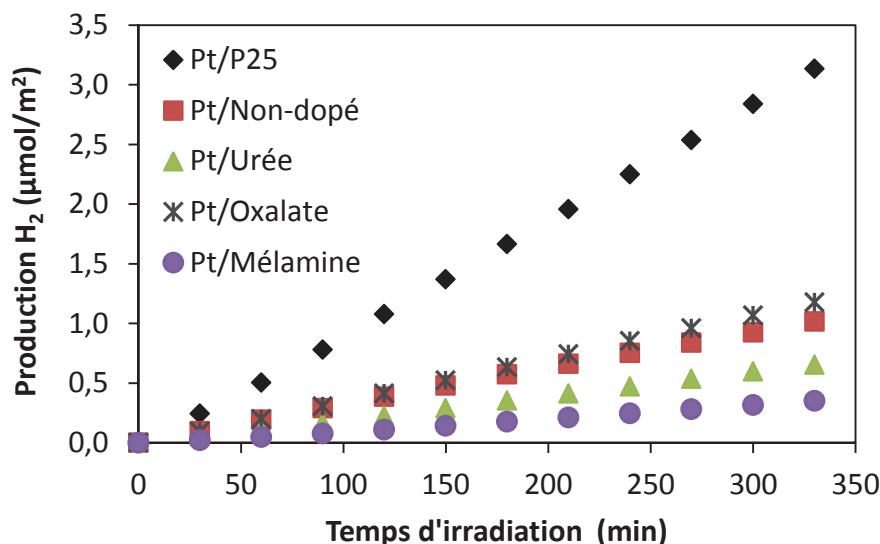


Figure 15. Productions de H₂ pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *ex-situ* en fonction du temps d'irradiation (filtre « 0-52 », $\lambda = 365$ nm, masse du catalyseur = 60 mg).

Comme nous pouvons le constater, les productions photocatalytiques d'H₂ pour les catalyseurs réduits *in-situ*, montrent qu'il n'y a pas de différences importantes entre l'activité du solide non-dopé et ceux stabilisés avec l'urée et l'oxalate d'ammonium ; seul le solide qui a été dopé avec la mélamine présente une activité plus faible. Par contre après leur activation à 573 K sous H₂ pendant 2 h, on voit que l'activité catalytique évolue selon la séquence : Pt/Oxalate ~ Pt/Non-dopé > Pt/Urée > Pt/Mélamine. En comparant les productions d'hydrogène avec les catalyseurs réduits (*in*)*ex-situ*, on remarque que les résultats sont comparables et assez proches tandis que le catalyseur Pt/Urée réduit à 573 K, donne une production environ deux fois moindre (0,66 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$). La référence P25 reste de nouveau le catalyseur le plus actif, quel que soit le traitement d'activation appliqué.

IV.4.2.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique

L'oxydation photocatalytique (POC) de l'acide formique a été réalisée sous une longueur d'onde λ à 365 nm (filtre « 0-52 »). Le flux irradiant est de 6,2 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et la concentration de l'acide formique est 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les courbes de l'oxydation par photocatalyse de l'acide formique (AF) pour tous les catalyseurs à base de TiO₂ sont données dans la *figure 16* et les vitesses initiales reportées dans le *tableau 5*.

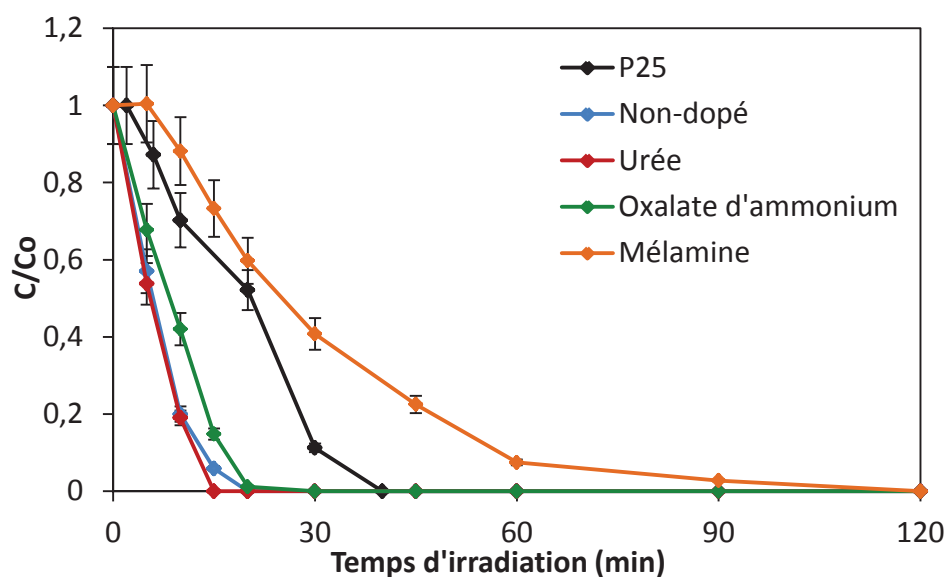


Figure 16. Photo-oxydation de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation sur les catalyseurs à base de TiO₂ (filtre « 0-52 », $\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 6,2 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Tableau 5. Vitesses initiales d'oxydation photocatalytique de l'acide formique

Photocatalyseur	$V_{AF} (\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$E_g (\text{eV})^a$
P25	0,71	3,22
Non-dopé	1,82	3,21
Urée	1,82	3,16
Oxalate d'ammonium	1,31	3,20
Mélamine	0,23	3,12

^a : les énergies de band gap pour chaque catalyseur

La *figure 16* montre une excellente activité catalytique pour les solides préparés par la méthode du nitrate d'ammonium fondu avec des vitesses de réaction supérieures à celles de la référence P25. Seul le solide qui a été dopé avec la mélamine, présente une faible activité de photo-oxydation de l'acide formique, ceci malgré la plus petite valeur de son énergie de bande interdite ($E_g = 3,12 \text{ eV}$). Les spectres UV-Vis de tous ces solides enregistrés en fonction du type de stabilisateur utilisé et préparés à 773 K par la méthode du nitrate d'ammonium fondu, ont été décrits en détail dans le *Chapitre III.2.3*. Par conséquent, l'énergie d'adsorption plus faible du solide dopé avec la mélamine est probablement liée à la pollution de la surface plutôt qu'au dopage du TiO₂ par des éléments légers. Le solide dopé avec l'urée présente la

plus grande activité catalytique pour la dégradation de l'acide formique et il semble que l'urée produise le dopage de ce solide par l'azote. Un effet bénéfique de l'urée a été précédemment observé dans les préparations sol-gel [57] pour lesquelles des valeurs de surfaces spécifiques similaires aux nôtres ont été observées pour les solides TiO₂ calcinés. Il est bien connu que pour être un bon catalyseur, l'oxyde de titane doit contenir une quantité minimale d'impuretés ou des défauts qui entraînent la recombinaison des paires électron/trou [58]. Nos solides qui ont été préparés par la méthode du nitrate d'ammonium fondu peuvent évidemment satisfaire à ces critères.

IV.4.2.3. Décomposition de l'isopropanol

Dans la *figure 17 (a)* sont représentées les vitesses spécifiques de déshydratation de l'isopropanol (IPA) en acétone et en propène. Tous les supports préparés par la méthode du nitrate d'ammonium fondu présentent des vitesses de réaction pour l'obtention du propène plus grandes que l'oxyde de titane commercial P25. Il est donc évident que cette technique donne des catalyseurs plus acides que les préparations utilisant les nitrates alcalins. Puisque la structure des échantillons ainsi préparés est en majorité celle de l'anatase (bipyramides tronquées), on ne peut pas attribuer cette acidité aux effets structuraux. La nature de cette acidité est liée aux défauts de surface des solides. En effet, la préparation dans les nitrates alcalins a lieu dans les bains fondants à 773 K, une température relativement haute qui permet la cristallisation des particules tout en étant en contact avec le bain fondant, ce qui crée des surfaces plus ordonnées de nanoparticules. Par contre, dans les préparations utilisant le nitrate d'ammonium (stabilisé) les particules de TiO₂ sont en contact avec le liquide ionique seulement jusqu'à 573-623 K, et ensuite la cristallisation se termine « à sec », par décomposition des résidus de nitrate et évacuation des dernières espèces de gaz. Les particules se forment au cours de cette dernière étape en absence du liquide ionique initial, donc en absence de mécanisme de transfert de masse pouvant résorber les défauts, d'où leur acidité accrue. Le *tableau 6* résume l'ensemble des propriétés des catalyseurs « nitrate d'ammonium » et celles de l'oxyde de titane commercial P25.

Tableau 6. Performances catalytiques des solides « nitrate d'ammonium » et de la référence P25 pour la décomposition d'IPA.

Catalyseur	Propène			Acétone		
	Vs ^a (10 ⁻⁸ mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	X _{PP} ^b (%)	S _{PP} ^c (%)	Vs ^a (10 ⁻⁸ mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	X _{AC} ^b (%)	S _{AC} ^c (%)
P25	2,23	5,6	93	0,17	0,4	7
Non-dopé	4,96	12,9	91	0,46	1,3	9
Urée	3,83	16,6	97	0,12	0,5	3
Oxalate	3,90	12,3	94	0,22	0,7	6
Mélamine	2,58	14,1	96	0,16	0,6	4

^a : Vitesse spécifique de réaction de décomposition de IPA vers propène/acétone.

^b : Conversion de IPA en propène (PP) et en acétone (AC).

^c : Sélectivités : PP = propène, AC = acétone.

* : Conditions de réaction : T = 523 K, P_{IPA} = 10 Torr, Débit total de 100 ml.min⁻¹.

La figure 17 (a) représente les vitesses spécifiques pour la déshydratation de l'isopropanol (IPA) en propène et pour la déshydrogénation d'IPA en acétone ; la figure 17 (b) donne les sélectivités correspondantes.

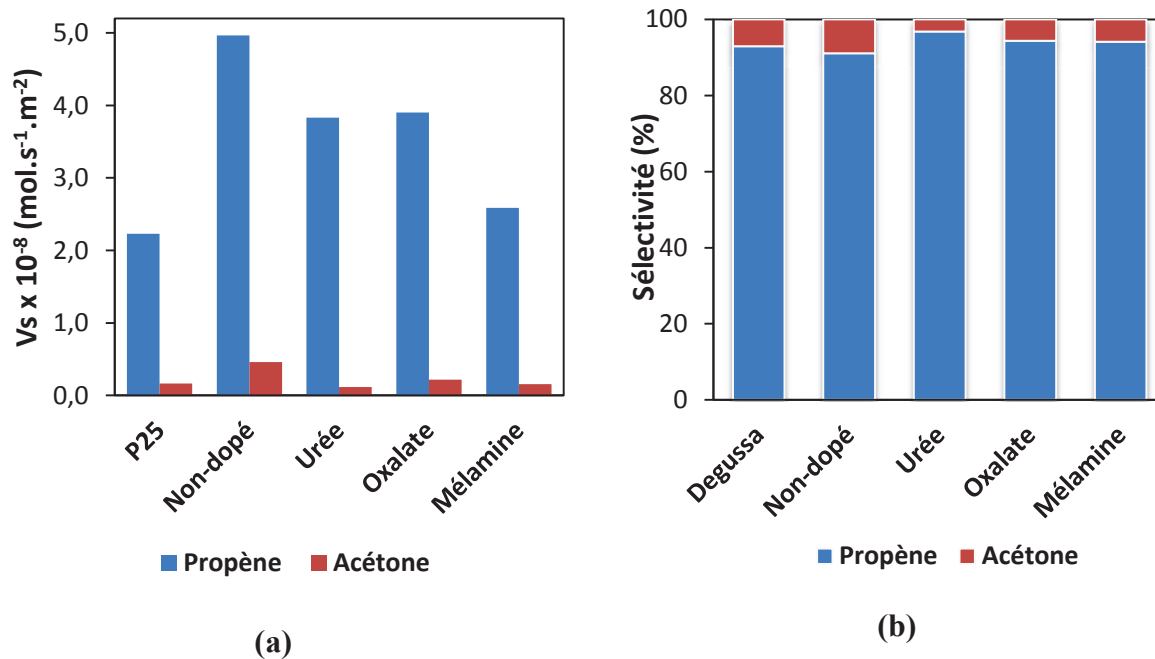


Figure 17. Vitesses de réaction (a) et sélectivités des produits (b) obtenues sur divers TiO₂ et sur la référence P25 à 523 K.

Nous pouvons remarquer que l'activité catalytique des solides TiO₂ « nitrate d'ammonium » en production du propène est environ deux fois plus élevée que celle de la référence P25. Malgré l'utilisation fréquente de cette réaction modèle pour l'étude des propriétés de surface des catalyseurs, il y a dans la littérature certains désaccords sur les vitesses de réaction (la déshydratation et la déshydrogénation) de plusieurs oxydes métalliques y compris le TiO₂. Par exemple, Gervasini et Auroux [59] et Cunningham et coll. [60] ont étudié la décomposition de 2-propanol sur TiO₂ (variété anatase) dans des conditions de température et de pression partielle identiques. Les comparaisons des vitesses données par unité de surface montraient des différences autour de deux ordres de grandeur pour la réaction de déshydratation et de plus de deux ordres de grandeur pour la déshydrogénation. Ces différences pourraient s'expliquer par l'utilisation de divers échantillons et probablement de différentes puretés et contaminants, entre les deux groupes de recherche. Cunningham et coll. [60] ont étudié la décomposition de l'isopropanol sur trois échantillons différents de TiO₂ et ils ont trouvé des activités variant de 1 à 2 ordres de grandeur à la fois pour les réactions de déshydratation et de déshydrogénation, sans une dépendance claire avec la structure cristalline ou la source de l'oxyde. Toutefois pour cette réaction, Bond et Flamerz [61] et Cunningham [60] ont été intéressés par le même TiO₂ commercial (P25 Degussa). Bien que la vitesse de déshydratation soit comparable dans les deux études, la vitesse de déshydrogénation a été très faible dans les travaux de Bond et de Flamerz, alors que Cunningham et coll. ont trouvé une grande sélectivité en acétone (96%).

IV.4.2.4. Corrélation entre les propriétés acido-basiques et l'activité photocatalytique des systèmes à base de TiO₂.

Nous avons comparé la vitesse de décomposition de l'IPA avec la production de l'hydrogène et l'oxydation photocatalytique de l'acide formique. Pour cela nous avons représenté les vitesses spécifiques (calculées par unité de surface) de la réaction de déshydratation en propène (représentée par les triangles) et de la déshydrogénation en acétone (représentée par les cercles) en fonction de la production de H₂, pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* (figure 18). De la même façon, la corrélation entre ces deux tests catalytiques a été réalisée pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits sous H₂ à 573 K (figure 19). Chaque catalyseur est représenté par les marques de même couleur.

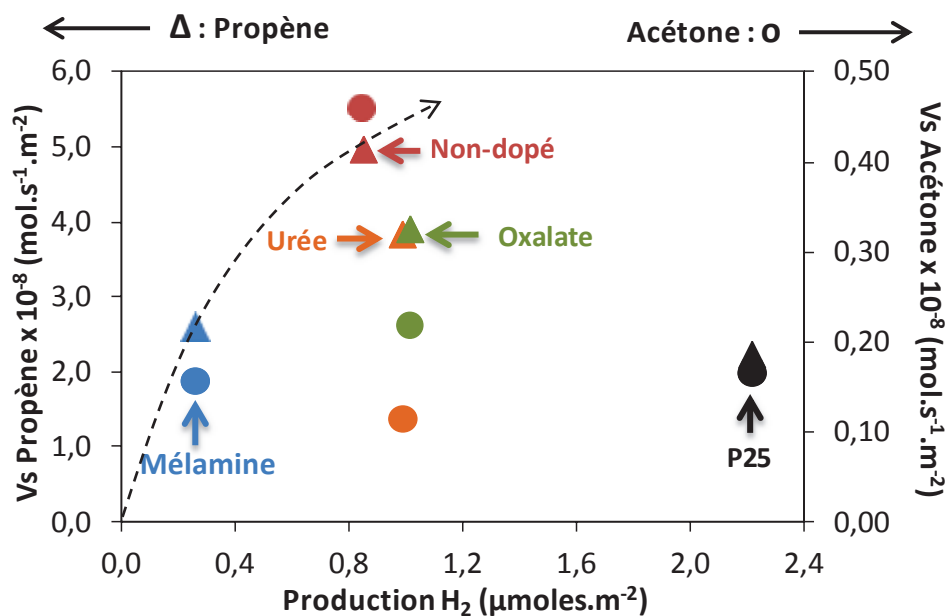


Figure 18. Vitesses de transformation de l'isopropanol en fonction de la production d'H₂, après la réduction des catalyseurs Pt/TiO₂ *in-situ*.

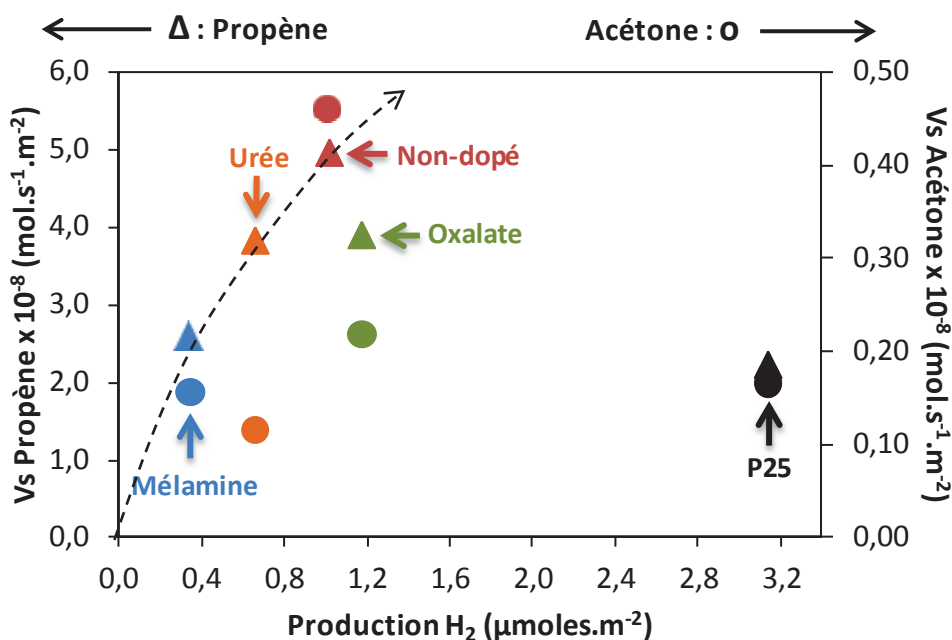


Figure 19. Vitesses de transformation de l'isopropanol en fonction de la production d'H₂, après la réduction des catalyseurs Pt/TiO₂ *ex-situ*.

Les représentations obtenues montrent que pour les catalyseurs « nitrate d'ammonium » les productions d'H₂ sont corrélées avec l'augmentation de l'acidité (*figure*

18). Sur cette figure, on peut remarquer que le solide qui a été stabilisé avec l'urée et celui stabilisé avec l'oxalate d'ammonium produisent la même quantité d'H₂, bien que leurs propriétés acido-basiques soient sensiblement différentes. Ces catalyseurs présentent des vitesses de réaction en propène à peu près similaires alors que la vitesse de la réaction de déshydrogénation est deux fois plus grande dans le cas du catalyseur dopé avec l'oxalate d'ammonium. Le système catalytique non-dopé Pt/TiO₂, beaucoup moins actif que les autres catalyseurs, semble exhiber un nombre de sites déshydratants et déshydrogénants bien plus élevé que les autres catalyseurs. Après l'activation des catalyseurs à 573 K sous H₂ (figure 19), on constate que le catalyseur dopé avec l'urée devient moins actif en diminuant son activité photocatalytique, par contre les autres catalyseurs deviennent plus actifs.

Nous avons également essayé de corrélérer les vitesses de dégradation de l'isopropanol (la déshydratation et la déshydrogénation) aux vitesses de la photo-oxydation catalytique de l'acide formique pour tous les catalyseurs testés et cette représentation est donnée dans la figure 20. Sur cette figure, on voit une corrélation entre la vitesse de dégradation de l'acide formique et l'acidité des catalyseurs (triangles sur la figure 20).

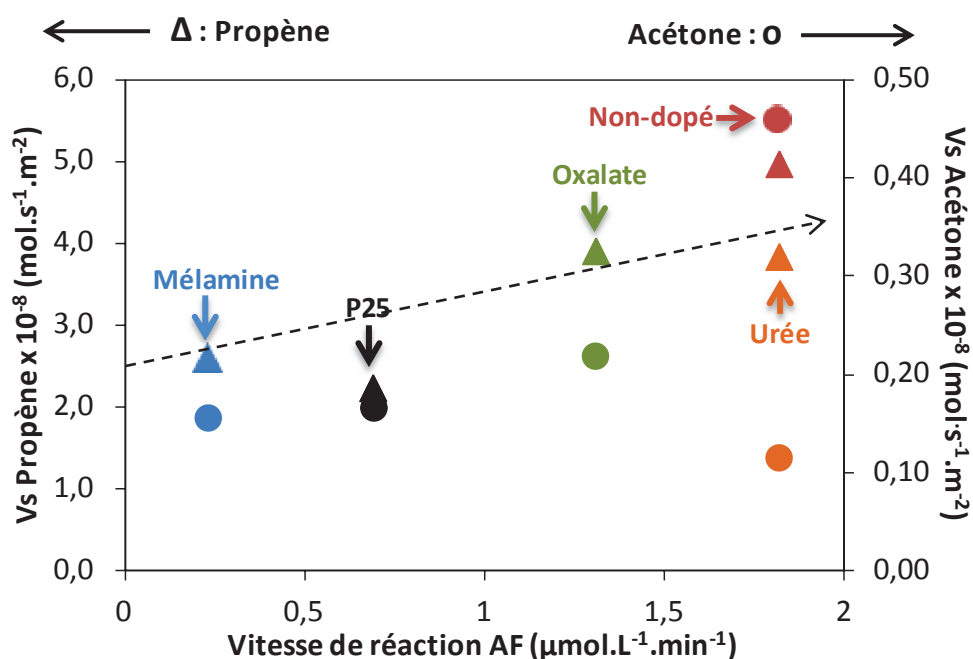


Figure 20. Relation entre la vitesse de décomposition de l'isopropanol et la vitesse de photo-oxydation catalytique de l'acide formique pour les catalyseurs « nitrate d'ammonium ».

En résumé, les séquences d'activités obtenues dans les trois réactions étudiées sont:

- En acidité:
Non dopé > Oxalate > Urée > Mélamine > P25
- En oxydation de l'acide formique:
Urée ~ Non dopé > Oxalate > P25 > Mélamine
- En production de l'hydrogène :
P25 > Oxalate > Urée ~ Non dopé > Mélamine

Dans leur ensemble, ces solides sont plus acides que la référence P25. L'activité photo catalytique ne change pourtant pas dans le même ordre de grandeur.

IV.4.3. Activité catalytique de solides TiO₂ préparé par la méthode à reflux.

La troisième technique non aqueuse qui a été utilisée pour la préparation des supports catalytiques à base de TiO₂ a été la méthode à reflux, utilisant les solvants aprotiques polaires comme milieu de synthèse. Comme dans les cas précédents, les solides ainsi préparés ont été étudiés au cours des réactions de déshydrogénation du méthanol, de photo-oxydation catalytique de l'acide formique et de la décomposition de l'isopropanol. De même, l'activité catalytique de la référence P25 a été étudiée au cours de ces réactions et comparée avec les catalyseurs préparés dans le milieu organique.

IV.4.3.1. Production d'H₂ à partir de la déshydrogénation du méthanol

Les photocatalyseurs contenant $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol Pt/m² ont été préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante décrite avant (*partie II.2*). Le *tableau 7* résume les propriétés de ces photocatalyseurs et leurs productions de H₂ pour 60 mg de catalyseur après 330 min d'irradiation, valeurs exprimées en (μmol) et (μmol/m²).

Tableau 7. Propriétés des catalyseurs Pt/TiO₂ « reflux » et leurs productions d'H₂.

Catalyseur ^a	Ss (m ² /g)	Pt (%)	Pt (at/nm ²)	Pt (mol/m ²)	[H ₂] (μmol) ^c		[H ₂] (μmol/m ²) ^d	
					in-situ	ex-situ	in-situ	ex-situ
Pt/P25	50	0,25	0,15	2,56 ^E -07	111	157	2,22	3,14
Pt/Sulfolane	234	1,14	0,15	2,50 ^E -07	63	74	0,27	0,32
Pt/Tripropylamine	269	1,31	0,15	2,50 ^E -07	62	55	0,23	0,20
Pt/CP ^b	277	1,35	0,15	2,50 ^E -07	43	55	0,16	0,20

^a : les supports ont été synthétisés par la méthode à reflux dans des solvants organiques

^b : carbonate de propylène (CP)

^c : productions de H₂ obtenues pour 60 mg de catalyseur réduit *in/ex-situ*

^d : productions de H₂ calculées par unité de surface pour les catalyseurs réduits *in/ex-situ*

(m_{catalyseur} = 60 mg).

Nous avons comparé les productions d'hydrogène (exprimées par unité de surface) en fonction du temps d'irradiation pour les photocatalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* directement dans le réacteur et réduits « *ex-situ* » à 573 K sous H₂ pendant 3 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans les graphiques 21 et 22.

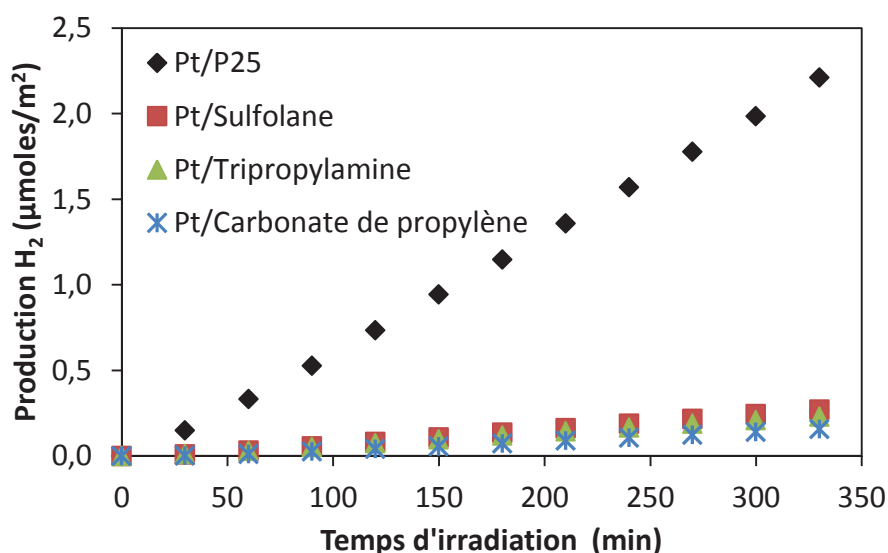


Figure 21. Production de H₂ en fonction du temps d'illumination avec les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* (m_{catalyseur} = 60 mg).

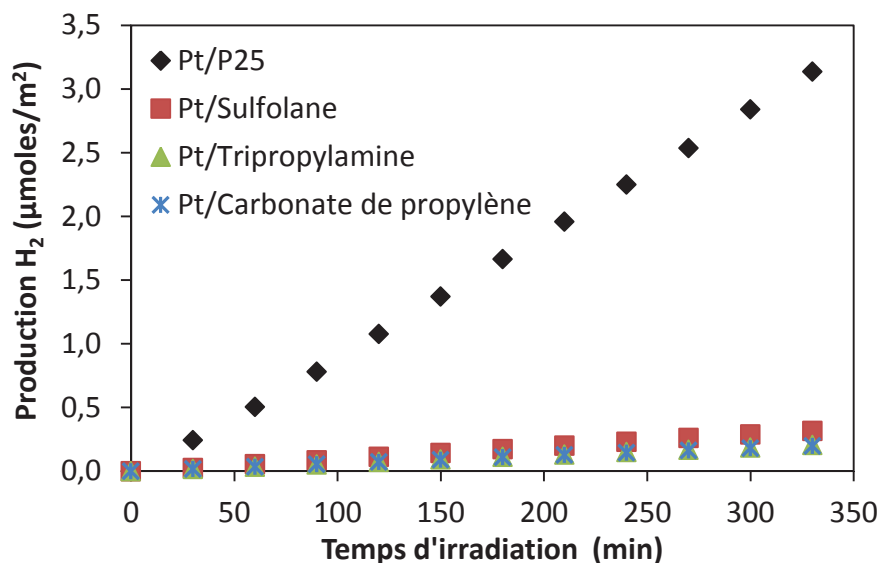


Figure 22. Production d'H₂ en fonction du temps d'illumination avec les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *ex-situ* ($m_{\text{catalyseur}} = 60 \text{ mg}$).

A partir de ces graphiques on constate que la production de H₂ exprimée par unité de surface de ces catalyseurs est faible, quel que soit le mode d'activation utilisé. Par contre en regardant les valeurs exprimées en µmoles, on voit qu'ils présentent des activités modérées malgré leurs grandes surfaces spécifiques. L'oxyde de titane commercial reste toujours le catalyseur le plus efficace pour la production photo catalytique de H₂.

IV.4.3.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique

L'oxydation photocatalytique (POC) de l'acide formique est réalisée dans les mêmes conditions que pour les autres méthodes décrites avant avec une concentration de l'acide formique de 1 g.L⁻¹. (longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$, filtre « 0-52 », flux irradiant de 6,2 mW.cm⁻²). La représentation de la photo-oxydation de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV des solides testés au cours de cette réaction est donnée dans la *figure 23*.

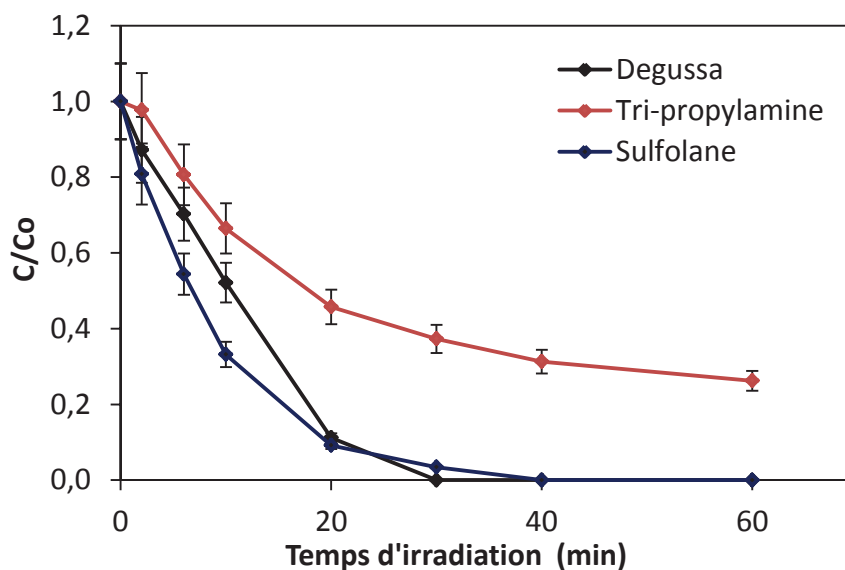


Figure 23. Photo-oxydation catalytique de l'acide formique pour TiO₂ préparé dans les nitrates fondus et pour la référence P25.

Les catalyseurs préparés par la méthode à reflux dans les solvants aprotiques polaires montrent une bonne activité photo-catalytique, supérieure à celle de la référence P25. Ils suivent la séquence : Sulfolane > P25 Degussa > Tripropylamine. Le *tableau 8* résume les valeurs des activités catalytiques de ces solides.

Tableau 8. Vitesses initiales d'oxydation photocatalytique de l'acide formique

Photocatalyseur	V _{AF} (μmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
P25 Degussa	0,75
Sulfolane	1,04
Trypropylamine	0,69

Les solvants organiques polaires sont donc des milieux réactionnels qui conduisent à des catalyseurs efficaces dans la destruction des polluants.

IV.4.3.3. Décomposition de l'isopropanol

Les résultats obtenus pour les vitesses de la réaction de déshydratation/déshydrogénation de l'isopropanol à 503 K sont illustrés par la *figure 24 (a)*. Sur la *figure 24 (b)* sont portées les sélectivités en propène et en acétone, après 3 h de réaction

à 503 K. Les performances catalytiques des différents catalyseurs préparés par nous-même et la référence P25 sont reportées dans le *tableau 9*.

Tableau 9. Décomposition de C₃H₇OH et résultats catalytiques de la réaction

Catalyseur	Propène			Acétone		
	Vs ^a	X _{PP} ^b (%)	S _{PP} ^c (%)	Vs ^a	X _{AC} ^b (%)	S _{AC} ^c (%)
P25	0,63	1,6	86	0,10	0,3	14
Sulfolane	2,55	27,3	98	0,04	0,5	~2
TPA*	2,16	26,2	98	0,03	0,5	~2
CP*	1,81	23,3	99	0,02	0,3	~1

^a : Vitesse spécifique de réaction de décomposition de IPA vers propène/acétone, (10⁻⁸ mol.s⁻¹.m⁻²).

^b : Conversion de IPA en propène (PP) et en acétone (AC).

^c : Sélectivités : PP = propène, AC = acétone.

* : TPA = tripropylamine ; CP = carbonate de propylène.

: Conditions de réaction : T = 503 K, P_{IPA} = 10 Torr, Débit total de 100 ml.min⁻¹.

Le propène, issu de la déshydratation de l'isopropanol est le produit majoritaire pour l'ensemble des catalyseurs. Bien que la quantité d'acétone mesurée reste très minoritaire, ce produit a été observé même à faible conversion. Dans le cas de supports catalytiques préparés par la méthode à reflux, la sélectivité en propène est beaucoup plus importante que la sélectivité en acétone, ce qui traduit par un nombre de sites déshydratants bien plus élevé que celui des sites déshydrogénants. La référence P25 présente la plus grande sélectivité en acétone (14 %) et une sélectivité en propène de l'ordre de 86 %.

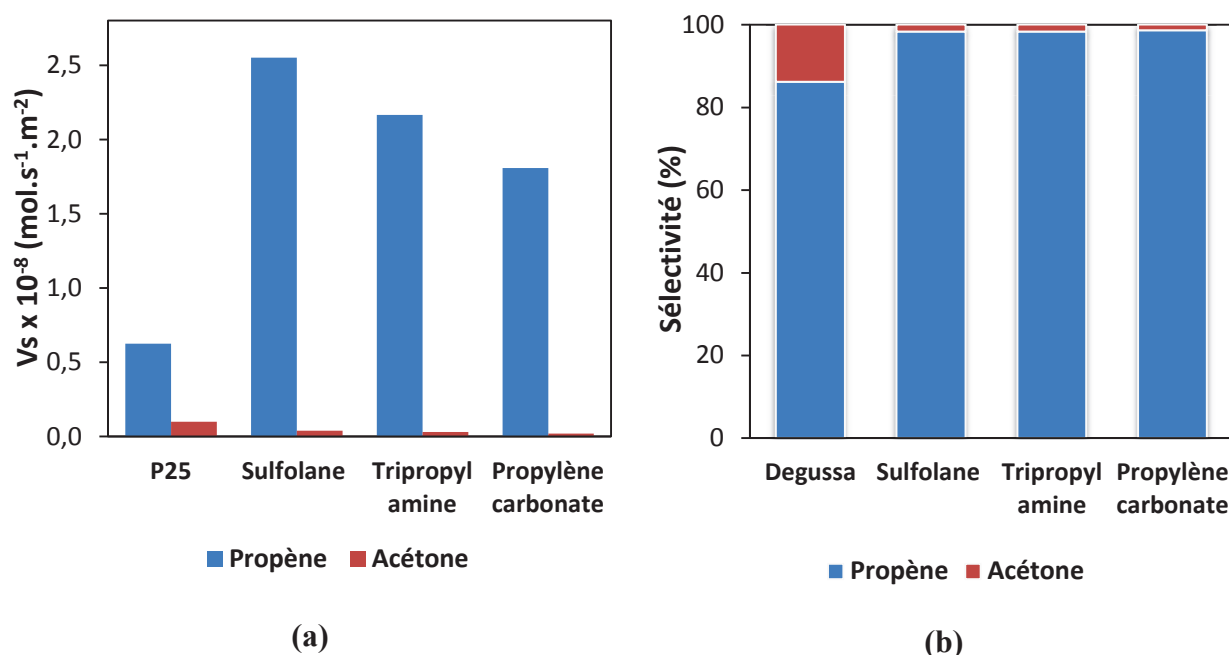


Figure 24. Vitesses de réactions (a) et sélectivités en produits (b) obtenues sur TiO₂ et sur la référence P25 à 503 K.

En représentant le logarithme de la vitesse de réaction (déshydratation/déshydrogénation) en fonction de l'inverse de la température, nous avons calculé les énergies d'activation de chaque réaction pendant la décomposition de l'IPA. L'énergie d'activation (E_a) de la réaction de déshydratation en propène est de l'ordre de 130 kJ.mol^{-1} et celle de production d'acétone est de l'ordre 30 kJ.mol^{-1} , sauf pour le support préparé dans le carbonate de propylène pour lequel E_a en acétone est voisine de 50 kJ.mol^{-1} . Pour la référence P25 nous avons trouvé une énergie $E_{a\text{propène}}$ de 140 kJ.mol^{-1} alors que l'énergie d'activation en acétone est autour de 55 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs sont proches entre elle et se trouvent en bon accord avec les résultats rapportés précédemment par Gervasini et Auroux [59]. Cela signifie que les variations de vitesses observées semblent plus liées à des variations du nombre des sites catalytiques que de leur nature et c'est en liaison avec les variations de surfaces spécifiques. En même temps, le rapport entre sites basiques et acides est fortement modifié en faveur de ces derniers.

IV.4.3.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique.

Comme pour les méthodes de préparation précédentes, nous avons essayé de corréler la décomposition de l'isopropanol (IPA) avec la production de l'hydrogène (catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in/ex-situ*) puis avec la photo-oxydation catalytique de l'acide formique. La relation entre les propriétés acido-basiques et la production de H₂ pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* est montrée dans la *figure 25*. Dans cette représentation, sur l'axe des y sont données les vitesses spécifiques (calculées par unité de surface) de la réaction de déshydratation en propène (les triangles), et de déshydrogénation en acétone (les cercles). Chaque catalyseur a la même couleur pour les deux réactions dans la décomposition de l'isopropanol. La même corrélation est donnée pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *ex-situ* dans la *figure 26*.

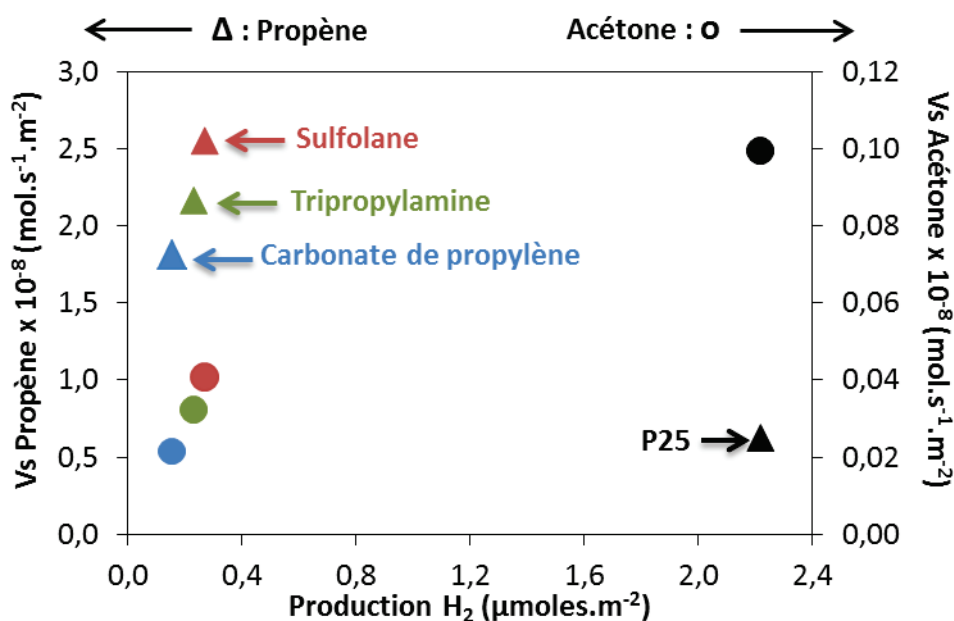


Figure 25. Relation entre la vitesse de décomposition de l'isopropanol et production d'H₂, après réduction *in-situ* des catalyseurs « reflux ».

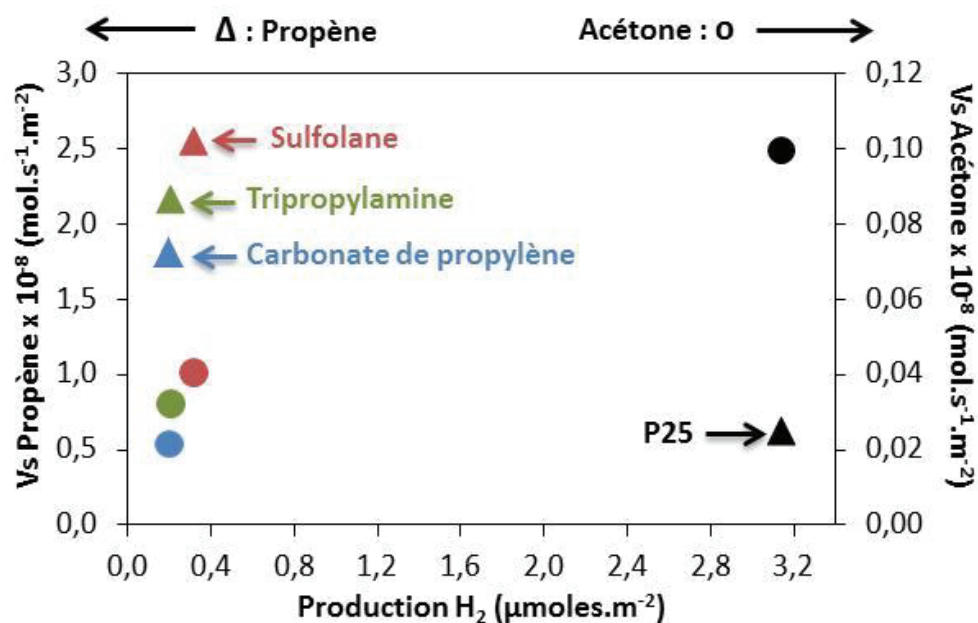


Figure 26. Relation entre la vitesse de décomposition de l'isopropanol et production d'H₂, après réduction *ex-situ* des catalyseurs « reflux ».

A partir de ces figures, on peut remarquer qu'il n'y a pas de différences importantes dans la production d'H₂ pour les catalyseurs activés in/ex-situ et qu'ils suivent la même séquence : Sulfolane > Tripropylamine > Carbonate de propylène. L'activité photo catalytique semble augmenter légèrement avec l'augmentation de l'acidité des catalyseurs Pt/TiO₂ dans la série des trois catalyseurs préparés par nous-mêmes. Cependant si on rajoute la référence à la série, cette corrélation n'existe plus. La référence P25 reste toujours le catalyseur le plus actif dans la production d'hydrogène.

Quant on compare les vitesses pour l'oxydation photocatalytique (POC) de l'acide formique en fonction des vitesses de déshydratation de l'IPA en propène (représenté par des triangles) et de déshydrogénation en acétone (représenté par des cercles) on remarque qu'il n'y a pas de relation entre les vitesses de réaction pour ces tests catalytiques (*figure 27*). Par conséquent, nous n'avons pas pu établir une corrélation entre les propriétés acido-basiques de ces systèmes catalytiques et leur activité dans la destruction de l'acide formique.

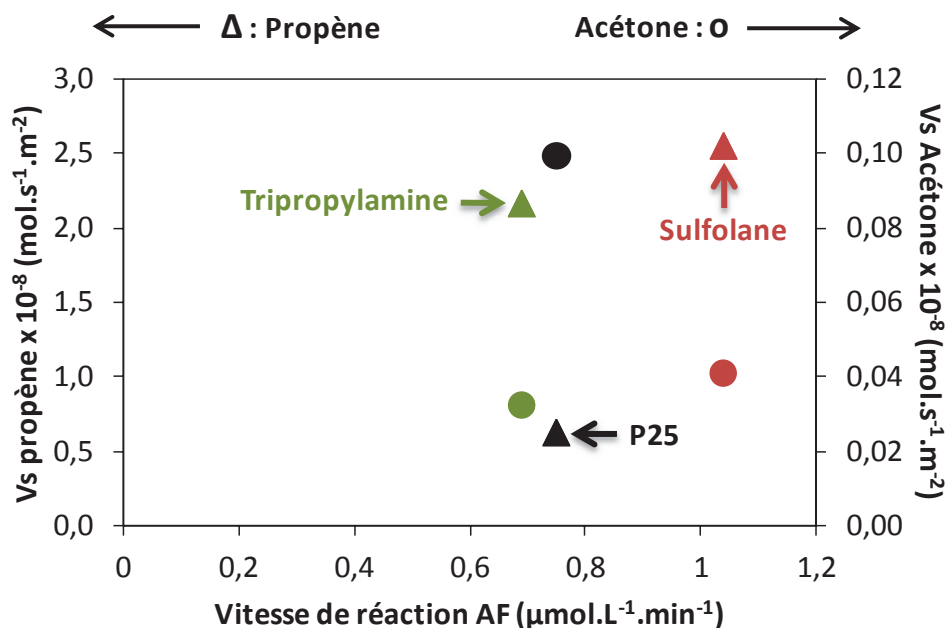


Figure 27. Vitesses de transformation de l'isopropanol en fonction de la vitesse de photo-oxidation catalytique de l'acide formique.

En résumé, les séquences d'activités obtenues dans les trois réactions étudiées sont:

- En acidité
Sulfolane > Tripropylamine > Carbonate de propylène >> P25
- En oxydation de l'acide formique
Sulfolane > P25 > Tripropylamine
- En production de l'hydrogène
P25 >> Sulfolane > Tripropylamine > Carbonate de propylène.

Ces nouveaux solides ont une acidité beaucoup plus importante que la référence. Cela est compatible avec une activité en photo oxydation meilleure que celle de P25; cependant ils montrent tous une activité faible en production de l'hydrogène.

IV.5. Evaluation de l'activité catalytique de TiO₂ préparé sous conditions hydrothermales.

Dans les paragraphes précédents nous avons présenté les activités catalytiques de solides synthétisés par les trois méthodes non aqueuses. Ces trois méthodes permettent d'obtenir des échantillons de TiO₂ anatase possédant des différences sensibles de morphologie (surfaces spécifiques, forme de particules, degré de cristallisation). Cependant tous les catalyseurs sont représentés par la même phase cristalline anatase. Il serait pourtant intéressant de comparer les propriétés des trois polymorphes existants de TiO₂, notamment anatase, rutile et brookite, tant entre eux-mêmes qu'avec nos catalyseurs précédemment décrits. Pour avoir une méthode par laquelle nous pouvons préparer trois phases pures de TiO₂ avec des structures bien connues (anatase, brookite et rutile) nous avons utilisé la technique hydrothermale.

IV.5.1. Production de H₂

Les photocatalyseurs contenant $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol Pt/m² ont été préparés par la méthode d'imprégnation à l'humidité naissante. Les supports utilisés pour la déposition du platine sont les différentes variétés cristallines de TiO₂ : l'anatase, la brookite et le rutile. Le *tableau 10* résume les propriétés de ces photocatalyseurs et les productions de H₂ pour 60 mg de catalyseur après 330 min de réaction, valeurs exprimées en (μmol) et (μmol/m²). L'oxyde de titane commercial P25 est donné pour comparaison.

Tableau 10. Propriétés des catalyseurs Pt/TiO₂ « hydrothermales » et leurs productions d'H₂

Catalyseur ^a	Ss (m ² /g)	Pt (%)	Pt (at/nm ²)	Pt (mol/m ²)	[H ₂] (μmol) ^b		[H ₂] (μmol/m ²) ^c	
					in-situ	ex-situ	in-situ	ex-situ
Pt/P25	50	0,25	0,15	$2,56^E-07$	111	157	2,22	3,14
Pt/Rutile	75	0,46	0,15	$2,53^E-07$	99	50	1,32	0,67
Pt/Anatase	68	0,34	0,15	$2,56^E-07$	39	51	0,57	0,75
Pt/Brookite	66	0,33	0,15	$2,56^E-07$	13	18	0,20	0,27

^a : les supports ont été synthétisés sous conditions hydrothermales

^b : les productions de H₂ sont obtenues pour 60 mg de catalyseur réduit *in/ex-situ*

^c : les productions de H₂ calculées par unité de surface pour les catalyseurs réduits *in/ex-situ* ($m_{\text{catalyseur}} = 60 \text{ mg}$).

Les figures 28 et 29 montrent les productions d'H₂ calculées par unité de surface en fonction du temps d'irradiation pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* et *ex-situ*.

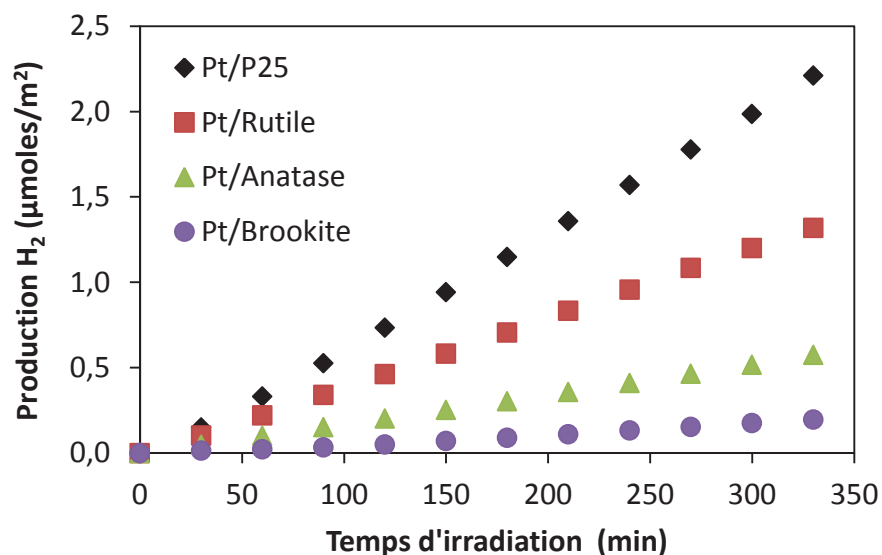


Figure 28. Production de H₂ pour les catalyseurs « hydrothermales » Pt/TiO₂ réduits *in-situ*.

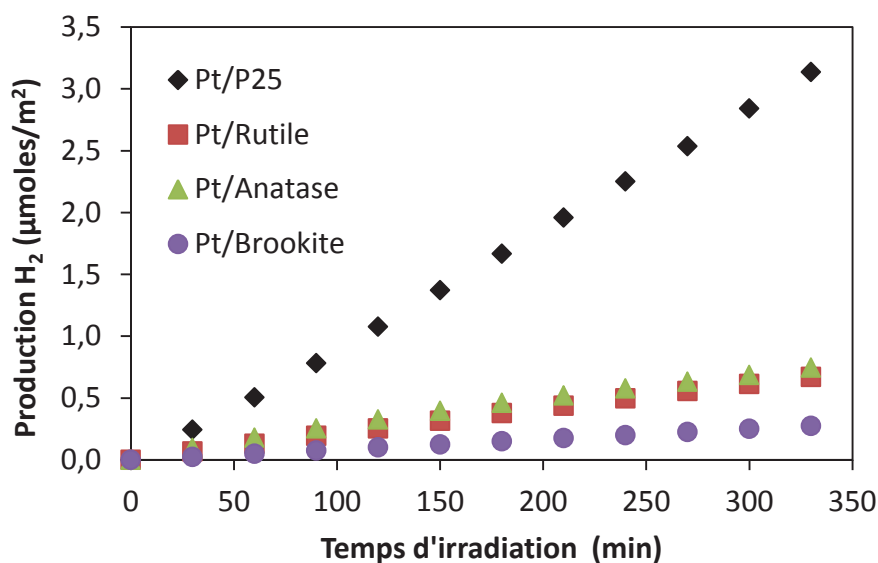


Figure 29. Production de H₂ pour les catalyseurs « hydrothermales » Pt/TiO₂ réduits *ex-situ*.

A partir de la *figure 28* on peut remarquer que parmi les trois variétés cristallines obtenues sous conditions hydrothermales, le rutile présente la plus grande activité catalytique. L'évolution de la production de H₂ suit la séquence : Pt/Rutile > Pt/Anatase > Pt/Brookite. Après la réduction des catalyseurs *ex-situ* (*figure 29*), leurs activités augmentent légèrement sauf dans le cas du système Pt/Rutile. La référence P25 Degussa reste de nouveau plus active dans la production de H₂. D'après la littérature, il est bien connu que ces trois variétés cristallines de TiO₂ ont les mêmes unités structurales octaédriques avec différents arrangements des atomes en surface [62]. Les phases rutile et anatase sont les plus étudiées alors que la phase brookite est moins connue, conséquence des difficultés de sa préparation dans une forme pure nanocristalline. L'anatase est la phase la plus largement utilisée dans la photocatalyse. Le rutile est la phase la plus stable au point de vue thermodynamique et possède une bande interdite plus petite que la phase anatase. La largeur de bande E_g est de l'ordre de 3,1-3,2 eV : E_g (rutile) = 3,0 eV, E_g (anatase) = 3,2 eV et E_g (brookite) = 3,22 eV. Actuellement il n'y a pas de « clarté » dans la littérature en ce qui concerne l'activité relative des polymorphes de TiO₂ en photocatalyse. La phase la plus utilisée en catalyse est l'anatase, mais dans certains cas, la phase rutile a été trouvée être plus active que l'anatase [63].

Le rôle principal du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal. Pourtant d'autres effets se produisent à l'interface métal – support. Ils ont pour résultat des modifications importantes des propriétés catalytiques et physicochimiques du métal, mais aussi de celles du support. Ohno et coll. [64] ont montré que les facettes (110) du rutile fournissent les sites réducteurs et les plans (011) fonctionnent comme sites d'oxydation. A cause d'un effet de synergie entre les plans (110) et (011), les particules de rutile sont considérées comme étant très efficaces pour certaines réactions photocatalytiques.

Les systèmes catalytiques Pt/TiO₂ ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission afin de définir la morphologie des catalyseurs et la taille des cristallites de platine. Les clichés du catalyseur à base de Pt supporté sur TiO₂ de la phase rutile sont présentés sur la *figure 30*. Les particules du platine métallique peuvent être distinguées par un contraste plus sombre sur la surface du support. Les images MET montrent une distribution homogène du platine sur les nano bâtonnets de rutile, avec une taille qui varie entre 4 nm et 6 nm.

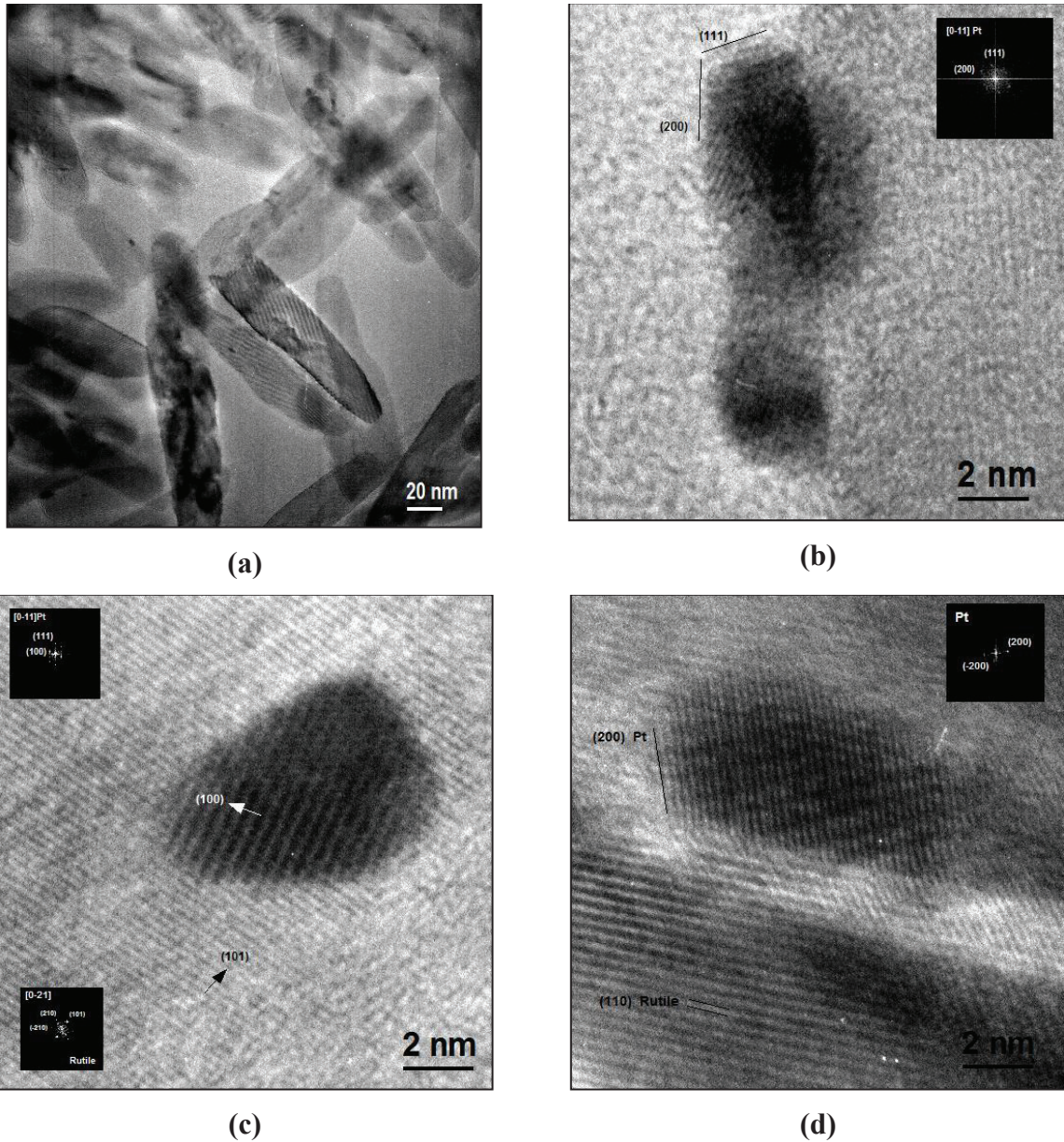


Figure 30. Clichés MET de la distribution homogène du platine déposé sur TiO₂ sous la variété du rutile.

Les observations TEM indiquent que le platine (au moins la partie observable par la microscopie) se trouve sur le rutile sous forme de particules en radeau (« *raft-like* »). Cette morphologie, souvent désirable dans les applications catalytiques, augmente l'interaction entre la phase oxyde et le métal. Ainsi, l'activité plus importante sur rutile pourrait en partie provenir de cette forme des particules. En même temps, l'augmentation du contact Pt - TiO₂ est propice à l'interaction forte métal - support (l'effet SMSI), qui peut expliquer la diminution d'activité de catalyseur Pt/Rutile après la réduction in-situ. Par contre, le TiO₂ de

la variété brookite, conduit à une mauvaise dispersion du platine qui est, d'après nos études TEM, systématiquement situé sur les coins des particules du support, comme cela est montré sur la *figure 31*. Par conséquent, le catalyseur Pt/Rutile présente une meilleure activité dans la production de H₂ que le système Pt/Brookite.

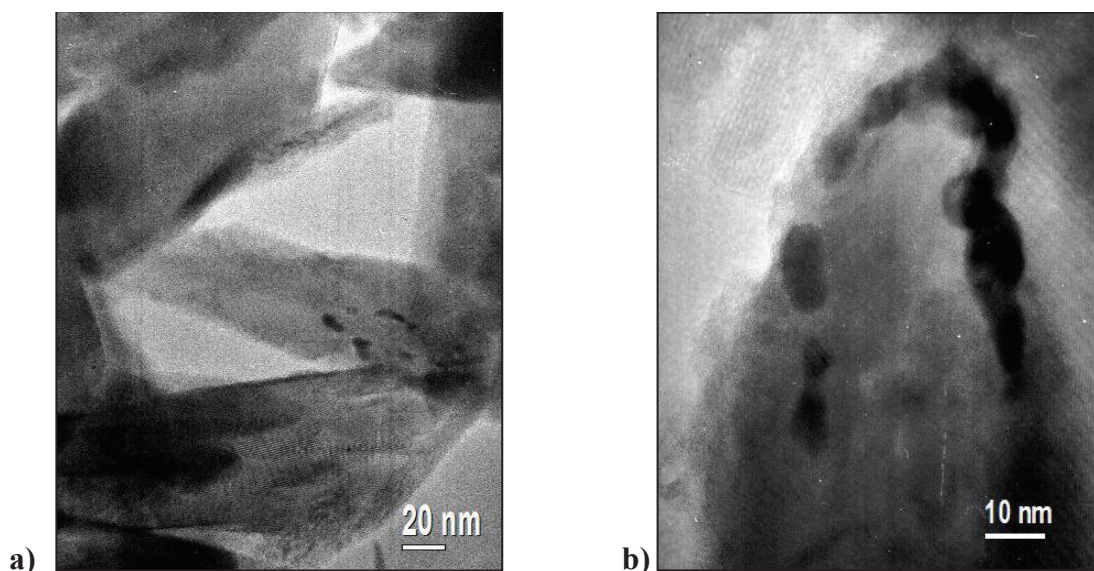


Figure 31. Clichés TEM démontrant la distribution du platine sur les coins des particules de brookite.

En ce que concerne l'anatase, ces particules ne sont pas assez stables sous le faisceau des électrons du microscope, ne nous permettant pas d'obtenir les images de haute résolution de qualité nécessaire pour juger sur la forme des particules de platine.

IV.5.2. La photo-oxydation catalytique de l'acide formique

L'oxydation photocatalytique de l'acide formique a été réalisée de la même façon que dans le cas des supports synthétisés dans des milieux non aqueux pour la gamme de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm (filtre « 0-52 »). Le flux irradiant est de $6,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ et la concentration de l'acide formique est 1 g.L^{-1} . Pour comparaison, l'activité de la référence P25 a été également mesurée. Les courbes de dégradation de l'acide formique (AF) sur les systèmes catalytiques Pt/TiO₂ sont données dans la *figure 32* et leurs vitesses dans le *tableau 11*.

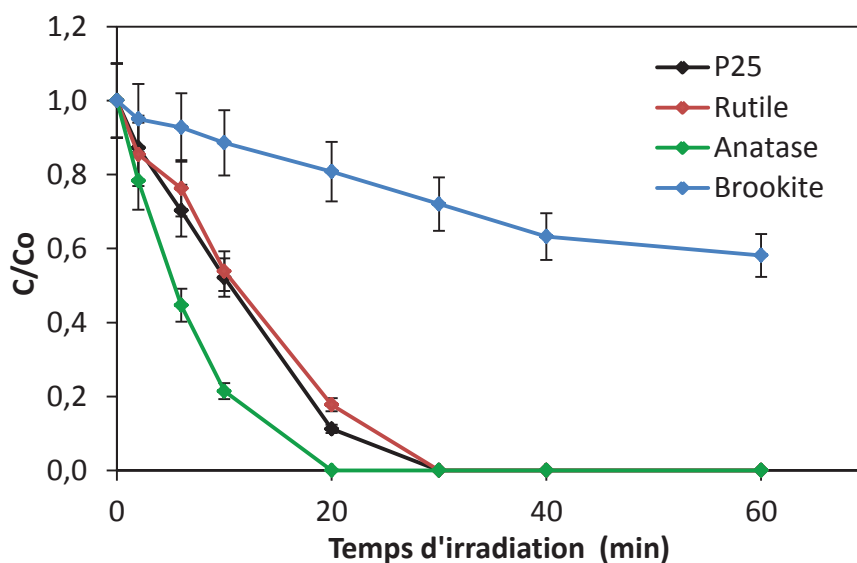


Figure 32. Photo oxydation catalytique d'acide formique pour TiO₂ avec différents variétés cristallines et la référence P25.

Les catalyseurs préparés par voie hydrothermale montrent une bonne activité photo-catalytique dans la photo-oxydation catalytique de l'acide formique (AF), supérieure à la référence P25. La dégradation de AF suit la séquence : Anatase > P25 ~ Rutile > Brookite. Donc la phase anatase de TiO₂, présente une activité excellente dans la destruction des polluants. La séquence des activités en photo oxydation de l'AF est encore une fois différente de celle obtenue pour la production de l'hydrogène.

Tableau 11. Vitesses initiales de l'oxydation photocatalytique de l'acide formique

Photocatalyseurs	V _{AF} (μmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
P25	0,75
Rutile	0,77
Anatase	1,30
Brookite	0,15

IV.5.3. Décomposition de l'isopropanol

Dans les conditions opératoires utilisées pour la décomposition de l'isopropanol ($T = 483\text{-}543\text{ K}$, $P_{\text{isopropanol}} = 10\text{ Torr}$ sous N_2), les produits de réaction que nous avons identifiés dans tous les supports TiO_2 testés ont été le propène comme produit principal et de petites quantités d'acétone. Pour que l'on puisse comparer l'acidité de ces supports, nous avons évalué leur activité catalytique obtenue à 523 K . Dans la *figure 33 (a)* sont représentées les vitesses spécifiques calculées pour la déshydratation en propène et la déshydrogénation en acétone. On peut remarquer que les vitesses de production en propène pour les trois variétés cristallines de TiO_2 sont beaucoup plus importantes que celle de la référence P25. En regardant les sélectivités en produits de réaction (*figure 33 (b)*) on voit que le nombre de sites déshydratants est bien plus grand que celui des sites déshydrogénants, surtout pour les phases d'anatase et rutile qui présentent des sélectivités supérieures à 99% .

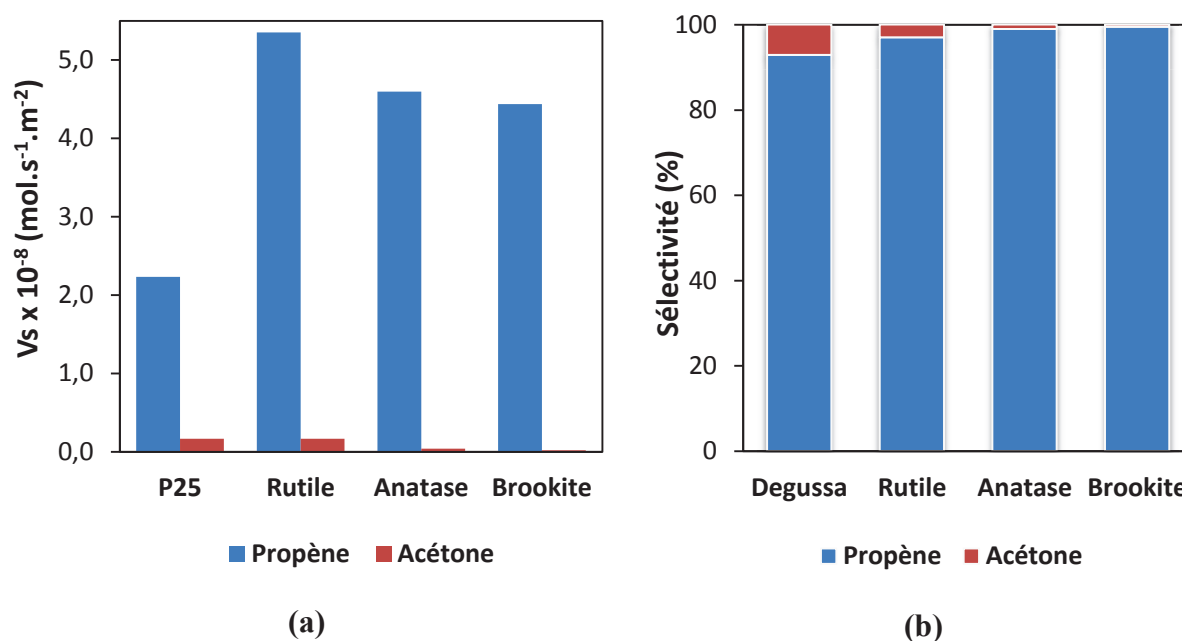


Figure 33. Vitesse de réaction (a) et sélectivités en produits (b) obtenues sur différentes phases cristallines de TiO₂ et sur la référence P25 à 523 K.

IV.5.4. Corrélation entre le test isopropanol et l'efficacité photocatalytique

Nous avons essayé de comparer les propriétés acido-basiques des catalyseurs avec la production en H₂ et la photo-oxydation catalytique de l'acide formique. Pour cela nous avons représenté les vitesses spécifiques (calculées par unité de surface) de la réaction de déshydratation en propène (les triangles) et de déshydrogénation en acétone (représentée par les cercles) en fonction de la production de H₂, pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits *in-situ* (figure 34). De la même façon, la corrélation entre ces deux tests catalytiques a été réalisée pour les catalyseurs Pt/TiO₂ réduits sous H₂ à 573 K (figure 35). Les résultats ont montré que la production de H₂ des catalyseurs activés directement sous UV augmente avec l'augmentation de l'acidité. Cette corrélation, comme dans les cas précédents, ne peut être tracée qu'à l'intérieur de la série de catalyseurs préparés par nous-mêmes, et elle cesse d'exister si l'on inclut la référence P25. Après l'activation ex-situ, la production de l'hydrogène ne peut plus être corrélée à la décomposition de l'isopropanol.

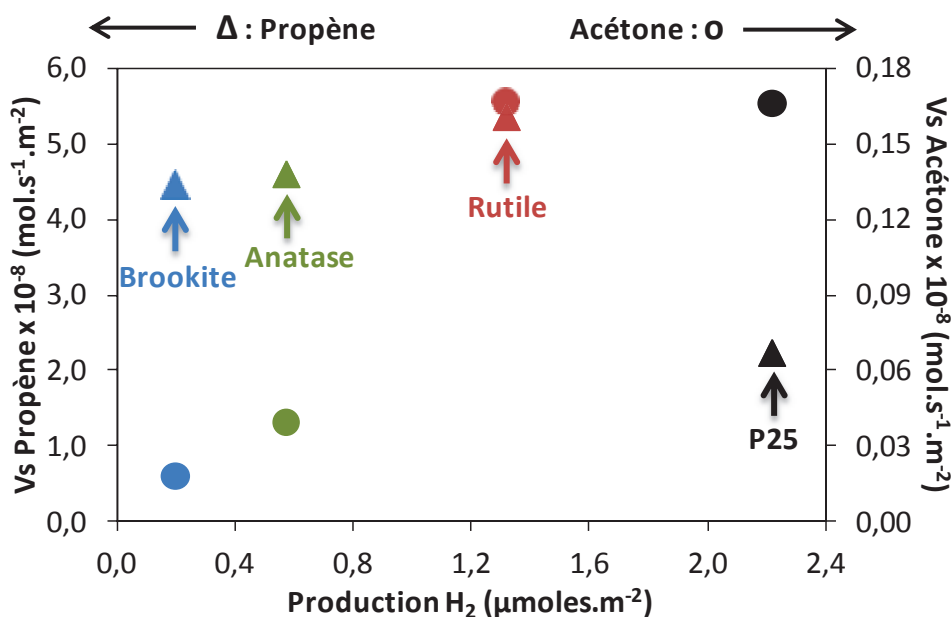


Figure 34. Transformation de l'isopropanol en fonction de la production d'H₂, après réduction des catalyseurs *in-situ*.

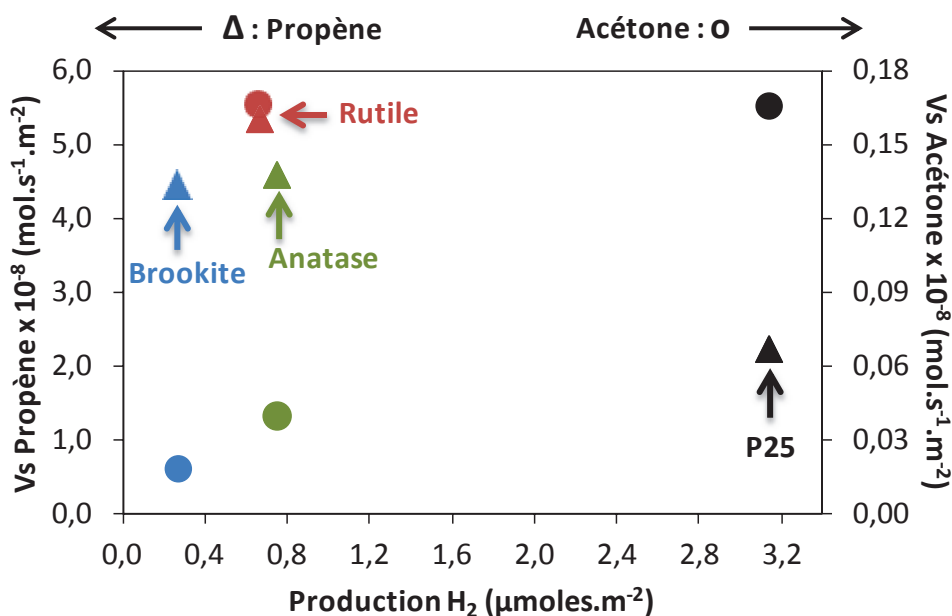


Figure 35. Transformation de l'isopropanol en fonction de la production d'H₂, après réduction des catalyseurs *ex-situ*.

De la même façon nous avons essayé de corréliser les vitesses de dégradation de l'isopropanol aux vitesses de la photo-oxydation catalytique de AF, *figure 36*. Dans ce cas, la photo-oxydation de l'acide formique n'a pas de corrélation avec les propriétés acido-basiques des supports.

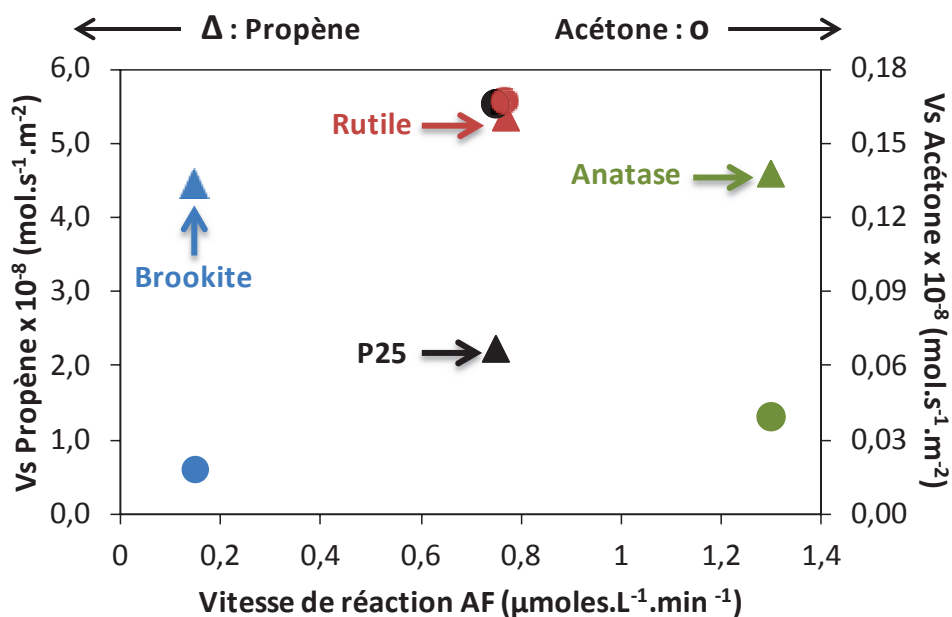


Figure 36. Transformation de l'isopropanol en fonction de la vitesse de photo-oxydation catalytique de l'acide formique.

En conclusion de cette section, les séquences d'activités obtenues dans les trois réactions sont :

- En acidité :
Rutile > Anatase > Brookite > P25
- En oxydation de l'acide formique :
Anatase > P25 ~ Rutile > Brookite
- En production de l'hydrogène :
P25 > Rutile > Anatase > Brookite

Nous pouvons constater encore une fois la différence de l'ordre d'activité entre l'oxydation de l'AF et la production de l'hydrogène. Trois échantillons de différentes variétés cristallines de TiO₂ montrent une acidité supérieure à la référence P25. L'activité en POC de l'anatase est bien supérieure à celle de la référence, mais tous les solides montrent une activité plus faible que le solide Degussa P25 en production d'hydrogène

IV.6. Conclusions du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des tests catalytiques en production de l'hydrogène par déshydrogénation du méthanol ainsi que ceux de l'oxydation photocatalytique de l'acide formique. Nous avons également utilisé la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol (IPA) comme test de caractérisation des propriétés acido-basiques de nos systèmes.

Quatre séries de matériaux catalytiques à base de TiO₂ ont été étudiées : les solides préparés par les réactions Lux-Flood dans les bains fondants de nitrates alcalins; ceux obtenus par la méthode du nitrate d'ammonium ; ceux préparés par le reflux dans les solvants organiques polaires et enfin ceux synthétisés par le traitement hydrothermal de sols de titane hydratés (les procédures de préparation sont décrites en détail dans le *Chapitre III*).

Parmi les catalyseurs à base de métaux nobles supportés, le système Pt/TiO₂ a été choisi dans la réaction de déshydrogénation du méthanol. Dans tous les cas nous avons comparé les productions d'H₂ des photocatalyseurs réduits « *in-situ* » directement sous UV et

ceux qui ont été activés « *ex-situ* » sous hydrogène à 537 K. L'apparition du phénomène de SMSI semble se manifester pour ces derniers.

En comparant les solides de ces quatre séries nous pouvons observer des différences sensibles d'activité entre les catalyseurs, tant à l'intérieur des séries correspondant à la même technique de préparation, qu'entre les solides issus de différentes séries. Ces quatre groupes de catalyseurs ont des caractéristiques structurales et morphologiques très variables. Par exemple, les solides issus des solvants organiques ont de grandes aires spécifiques et une acidité accrue. Les solides préparés par voie hydrothermale sont composés de particules bien cristallisées à l'état pur pour les trois phases de TiO₂. Les solides « nitrate d'ammonium » contiennent très probablement de petites quantités d'azote sous forme nitrure. Nous avons essayé ensuite de mettre en correspondance une ou plusieurs de ces caractéristiques morphologiques ou structurales avec la performance catalytique. De manière générale nous constatons qu'il n'y a pas (ou plutôt, nous n'avons pas trouvé) un descripteur unique, ou une propriété cible qui pourrait être mise en correspondance directe avec la performance photocatalytique. De plus, la performance photocatalytique ne peut pas être définie en tant qu'une caractéristique unique. En effet, les activités en production d'H₂ et celles en photo-oxydation ne varient jamais dans le même ordre.

En résumant les résultats, on peut voir également, que nous obtenons assez souvent de très bons catalyseurs de photo-oxydation. En revanche, aucun de nos solides n'a jamais dépassé la référence commerciale pour la production d'hydrogène. Pour expliquer cette observation, notons que le TiO₂, Degussa P25, est préparé dans un chalumeau à la température dépassant 1273 K. Par conséquent cet oxyde est non poreux et contient très peu d'impuretés de surface et/ou de défauts. De toute évidence (voir le mécanisme dans la *figure 1*), la réaction de production d'H₂ est la plus exigeante vis à vis de la pureté de l'oxyde. En effet, une fois formé sur la surface de l'oxyde un électron doit parcourir un chemin important pour se trouver sur la particule de platine. Si les centres de recombinaison (défauts, impuretés) sont présents sur ce chemin, l'événement catalytique n'aura pas lieu. Par contre dans le cas de la photo-oxydation, un trou doit être disponible sur la surface pour entamer le cycle catalytique, posant beaucoup moins de contraintes sur la pureté de surface. Par conséquent, nos catalyseurs préparés tous aux températures modérées contiennent certainement plus de défauts et d'impuretés et se montrent performants en photo oxydation, mais pas en production d'H₂.

Quant à l'acidité, son influence sur la production d'H₂ peut être déduite du mécanisme, rappelé dans la *figure 1*, qui implique la dissociation hétérolytique de la molécule amphotère

de méthanol. Par conséquent la surface d'un catalyseur doit présenter des sites acides et basiques pour adsorber respectivement un anion methoxy et un proton. Si l'acidité est trop forte (catalyseurs « reflux »), cette dissociation est gênée et donc la performance catalytique devient faible. L'acide formique, au contraire, peut s'adsorber avec son groupement carbonyle, ce qui rend moins contraignantes les conditions sur l'acidité de la surface.

Références bibliographiques

- [1] P. Pichat, M.N. Mozzanega, H. Courbon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83** (1987) 697.
- [2] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, *Appl. Catal. B Environ.* **67** (2006) 217.
- [3] W.C. Lin, W.D. Yang, I.L. Huang, T.S. Wu, Z.J. Chung, *Energy and Fuels* **23** (2009) 2192.
- [4] D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6133.
- [5] I.A. Ichou, M. Formenti, B. Pommier, S.J. Teichner, *J. Catal.*, **91** (1985) 293.
- [6] A. Fujishima, K. Honda *Nature* **238** (1972) 37-38.
- [7] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10871
- [8] H. Kominami, S. Muratami, J. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10501.
- [9] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem.Rev.* **93** (1993) 341.
- [10] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1** (2000) 1.
- [11] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*. **353** (1991) 737.
- [12] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49
- [13] C.A. Bignozzi, R. Argazzi, C.J. Kleverlaan, *J. Chem. Soc. Rev.* **29** (2000) 87
- [14] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 23
- [15] J. Nelson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) 87
- [16] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* **330** (1987) 556
- [17] Y. Zhu, J. Shi, Z. Zhang, C. Zhang, X. Zhang, *Anal. Chem.* **74** (2002) 120
- [18] R.K. Sharma, M.C. Bhatnagar, G.L. Sharma, *Sens. Actuators B Chem.* **46** (3) (1998) 194
- [19] E. Traversa, G. Gusmano, G. Gnappi, A. Montenero, *Sens. Actuators B Chem.* **31** (1-2) (1996) 59
- [20] B.L. Bischoff, M.A. Anderson, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 1772.
- [21] J.B. Yin, X.P. Zhao, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4633.
- [22] C.P. Sibu, S.R. Kumar, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2876.
- [23] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
- [24] J.M. Herrmann, *Helvetica Chim. Acta*, **84** (2001) 2731.
- [25] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, *Appl. Catal. B*, **67** (2006) 217.
- [26] M. Kang, D.H. Choi, S.J. Choung, *J. Ind. Eng. Chem*, **11** (2005) 240.
- [27] S.B. Kim, J.Y. Lee, H.T. Jang, W.S. Cha, S.C. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.* **9** (2003) 440.
- [28] G.B. Avery Jr., Y. Tang, R.J. Kieber, J.D. Willey *Atm. Environ.* **35** (2001) 3353.
- [29] H. Kawaguchi *Chemosphere*, **26** (1993) 1965.
- [30] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *J. Catal.* **201** (2001) 46.
- [31] R.W. Matthews, *Water Res.* **24** (1990) 653.
- [32] L. Davydov, P.G. Smirniotis, *J. Catal.* **191** (2000) 105.
- [33] D.S. Muggli, M.J. Backes, *J. Catal.* **209** (2002) 105.
- [34] M.E. Manriquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Molec. Catal. A* **220** (2004) 229.
- [35] R. Valarivan, C.N. Pillai, C.S. Swamy, *Reat. Kinet. Catal. Lett.* **53** (1994) 429.
- [36] M.A. Aramendía, V. Boáu, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* **184** (1999) 115.
- [37] N. Satoh, J.I. Hayashi, H. Hattori, *Appl. Catal. A* **202** (2000) 207.
- [38] G. Cai, Z. Lin, R. Shi, C. He, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, *Appl. Catal. A* **125** (1995) 29.

- [39] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal. A* **145** (1999) 291.
- [40] X. Chen, Y. Shen, S.L. Suib, C.L. O'Young, *J. Catal.* **197** (2001) 292.
- [41] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. Lpez-Salinas, *J. Mol. Catal. A*, **137** (1999) 239.
- [42] J.E. Rekoske, A.A. Barteu, *J. Catal.* **165** (1997) 57.
- [43] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M.Cheng, G.Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 4078.
- [44] H. G Yang, C. H Sun, S. Qiao, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *Nature* **453** (2008) 638.
- [45] X.Q. Gong, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B*, **109** (42) (2005) 19560.
- [46] A. Tilocca, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19314.
- [47] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 170.
- [48] A.K. Dayte, D.S. Kalakkad, M.H. Yao, D.J. Smith, *J. Catal.*, **155** (1995) 148.
- [49] C.P. Hwang, C.T. Yeh, *J. Mol. Catal. A*, **112** (1996) 295.
- [50] T. Huizinga, R. Prins, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 287.
- [51] J.P. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1392.
- [52] P. Gajardo, T.M. Apple, C. Dybowski, *Chem. Phys. Lett.* **74** (1980) 306.
- [53] T. Huizinga, J. van Grondelle, R. Prins, *Appl. Catal.* **10** (1984) 199.
- [54] F. Amano, T. Yasumoto, O.P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayamad, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, (2009) 2311.
- [55] M.R. Mostafa, A.M. Youssef, and S.M. Hassan, *Mater. Lett.* **12** (1991) 207.
- [56] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New J. Chem.*, **26** (2002) 1167.
- [57] M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo *Chem. Eng. J.*, **157** (2010) 45.
- [58] J.M. Herrmann, *Catal. Today* **53** (1999) 115.
- [59] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **131** (1991) 190.
- [60] J. Cunningham, B.K. Hodnett, M. Ilyas, J. Tobin, E.L. Leahy, J.L.G Fierro, *Faraday Discussions* **72**, (1981) 283.
- [61] G.C. Bond, S. Flamerz, *Appl. Catal.* **33**, (1987) 219.
- [62] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **7** (1995) 663.
- [63] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, *Appl. Catal. A Gen.* **244** (2003) 383.
- [64] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New J. Chem.*, **26** (2002) 1167.

Chapitre V

Catalyseurs à base de manganèse

Chapitre V : Catalyseurs à base de manganèse

Introduction	152
V.1. Catalyseurs supportés préparés en une seule étape	153
V.1.1. Préparation des catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti	153
V.1.2. Mécanisme réactionnel dans les nitrates fondus.	154
V.1.3. Phases cristallines et composition chimique des oxydes mixtes Zr-Mn et Ti-Mn.....	156
V.1.4. Morphologie, surface spécifique et porosité des solides.	161
V.1.5. Spectres d'absorption UV-visible des solides préparés dans les nitrates fondus en une seule étape	165
V.2. Oxydation totale du benzène et du toluène sur les supports Mn-Zr-O et Mn-Ti-O.... 	166
V.3. Conclusions du chapitre V	170
Références bibliographiques	172

Introduction

Dans les dernières décennies une activité intense de recherche a été réalisée sur l'élaboration de nouveaux matériaux inorganiques pour des applications en catalyse, céramique, optoélectronique et bien d'autres. Pour obtenir de nouveaux composés ou des morphologies originales pour les composés connus, l'utilisation de nouveaux milieux réactionnels a été l'une des approches les plus importantes. Ainsi, pour préparer des solides bien dispersés, ont été utilisées des techniques de préparation alternatives, comme les liquides ioniques organiques [1], les microémulsions [2], les fluides supercritiques [3], les méthodes solvothermales et hydrothermales [4,5]. Une alternative pour la préparation des catalyseurs est fournie par l'utilisation des sels organiques à bas point de fusion comme milieu de réaction [6]. Ainsi, les nitrates des métaux alcalins peuvent être facilement appliqués comme solvants à cause de leur point de fusion bas (seulement 393 K pour l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$) et l'habilité de l'anion nitrate d'être donneur pour l'anion oxyde O^{2-} ou l'atome oxygène O [7,8]. Cette technique dite des sels fondus permet l'obtention d'oxydes très bien dispersés avec des propriétés texturales avantageuses pour les applications en catalyse [9,10]. Par exemple, la réaction simultanée de composés de Zr et Mo avec l'eutectique $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ donne des dispersions fines d'oxydes qui contiennent des particules de ZrO_2 de 5 nm avec des espèces molybdates fixées sur la surface [11,12]. La stabilité thermique de ces systèmes est très bonne grâce à la formation d'une monocouche métastable de molybdate sur la surface de la zircone [13]. Le système Ni-W-Zr préparé par la méthode des sels fondus a montré une bonne activité dans les réactions modèles d'hydrotraitement [14].

Les composés organiques volatils (COV) comprennent tous les composés organiques présents dans l'atmosphère, à l'exception de CH_4 , CO et CO_2 . En raison de possibles dangers attribués aux COV, des règlements sévères pour contrôler leurs émissions ont été adoptés [15]. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont très actifs pour l'élimination des COV non halogénés [16]. Pourtant, ils sont coûteux et peuvent être facilement désactivés par frittage ou empoisonnement par des impuretés comme le chlore ou le soufre. Pour ces raisons, des catalyseurs alternatifs pour l'oxydation des COV sont à l'étude. Récemment, les catalyseurs à base de manganèse ont reçu une attention importante comme des systèmes peu chers et écologiques [17]. Les oxydes binaires à base de Mn [18-19], les oxydes mixtes contenant Mn comme les manganites [20] ou des spinelles [21], des argiles pontées [22], des coprécipités [23] ou des oxydes mixtes supportés [24-25] ont été essayés comme des alternatives aux catalyseurs à base de métaux nobles pour la combustion des COV, y compris les alcools, les hydrocarbures

aromatiques et chloroaromatiques. Les oxydes de manganèse avec des structures tunnel, comme le cryptomélane, montrent une bonne activité catalytique dans la photodégradation des polluants organochlorés [26,27]. L'oxyde de Mn supporté sur zircone présente une intéressante activité pour l'oxydation du méthane et du chlorométhane [28,29].

Nous avons élargi la technique des sels fondus pour la préparation des catalyseurs mixtes Mn-Zr et Mn-Ti qui seront étudiés dans les réactions d'oxydation totale du benzène et du toluène.

V.1. Catalyseurs supportés préparés en une seule étape

V.1.1. Préparation des catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti

Les mélanges qui contiennent les sels précurseurs de Ti ou Zr et Mn avec des nitrates de métaux alcalins 10 fois en excès molaire, (tous les réactifs sont fournis par Sigma-Aldrich) ont été placés dans un réacteur tubulaire en Pyrex. La réaction s'effectue sous balayage d'azote en deux étapes : la déshydratation entre 393 K – 453 K suivie de la réaction à 773 K pendant 3 h. Après la réaction, les produits ont été lavés à l'eau distillée, filtrés et séchés à l'air à 373 K. Le *tableau 1 (a)* et *(b)* présente la composition du mélange réactionnel utilisé pour ces préparations. On a préparé une série d'oxydes mixtes qui contiennent 10, 25 et 50 % teneur massique de MnO_2 , en supposant que la stœchiométrie du solide est donnée par la formule $xMnO_2 \cdot yMO_2$ ou $M = Ti, Zr$.

Tableau 1 (a). Composition du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse de Mn-Zr-O

Designation du solide	Quantité des précurseurs utilisés dans la réaction, (g) ^a	
10-Mn-Zr-Cl	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 4,71	MnCl ₂ : 0,28
25-Mn-Zr-Cl	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 3,92	MnCl ₂ : 0,72
50-Mn-Zr-Cl	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 2,61	MnCl ₂ : 1,44
10-Mn-Zr-K	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 4,71	KMnO ₄ : 0,36
25-Mn-Zr-K	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 3,92	KMnO ₄ : 0,90
50-Mn-Zr-K	ZrOCl ₂ , 8H ₂ O: 2,61	KMnO ₄ : 1,81

^a un mélange KNO₃-NaNO₃ en excès molaire de 10 fois, a été utilisé comme mélange réactionnel pour toutes les préparations.

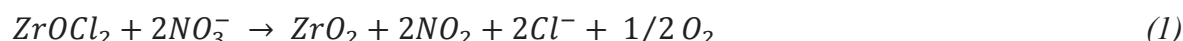
Tableau 1 (b). Composition du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse de Mn-Ti-O.

Désignation du solide	Quantité des précurseurs utilisés dans la réaction, (g) ^a	
10-Mn-Ti-Cl	TiOSO ₄ , H ₂ O: 3,59	MnCl ₂ : 0,28
25-Mn-Ti-Cl	TiOSO ₄ , H ₂ O: 2,99	MnCl ₂ : 0,72
50-Mn-Ti-Cl	TiOSO ₄ , H ₂ O: 1,99	MnCl ₂ : 1,44
10-Mn-Ti-K	TiOCl ₂ , HCl: 7,20	KMnO ₄ : 0,36
25-Mn-Ti-K	TiOCl ₂ , HCl: 6,00	KMnO ₄ : 0,90
50-Mn-Ti-K	TiOCl ₂ , HCl: 4,00	KMnO ₄ : 1,81

^a un mélange KNO₃-NaNO₃ en excès molaire de 10 fois, a été utilisé comme mélange réactionnel pour toutes les préparations.

V.1.2. Mécanisme réactionnel dans les nitrates fondus.

Grâce à l'ionisation, les nitrates fondus présentent une excellente capacité de dissolution, une basicité élevée [8,30] et un potentiel d'oxydation important [31]. Les réactions entre les précurseurs des métaux de transition et les nitrates fondus des métaux conduisent à la précipitation des oxydes ou à la formation des espèces solubles. Par exemple, ZrO₂ peut être obtenu à partir de l'oxychlorure de Zr (IV) selon l'équation (1) :



Par les réactions de plusieurs métaux comme Mo, W, V et Cr on peut obtenir des anions insolubles. Ainsi, MoO₃ subit des transformations en plusieurs étapes et conduit à l'obtention des molybdates des métaux alcalins A₂MoO₄ (A = K, Na) selon la réaction globale (2) :



Si les réactions (1) et (2) se produisent simultanément dans le fondant, à la fin on obtient des nanoparticules de ZrO₂ recouvertes en surface des espèces molybdates. Plus généralement, en faisant réagir deux ou plusieurs précurseurs inorganiques dans les nitrates fondus on obtient un ensemble de solides qui peuvent être distingués selon deux grandes classes. Dans la première catégorie on remarque les composés bimétalliques ou plus complexes

qui contiennent un ion alcalin du fondant (par exemple $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ [32]) ou des composés sans l'inclusion des ions alcalins (par exemple BaWO_4 [33]). La deuxième classe comprend les catalyseurs supportés. Il a été observé que les réactions simultanées dans les sels fondus avec des combinaisons à trois éléments métalliques permet la préparation de mélanges des espèces Ni-Mo(W) répandues sur la surface de la zircone : MMo/ZrO_2 et MW/ZrO_2 avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [34]. La combinaison Mn-Zr a été brièvement étudiée par Afanasiev et coll. [6] comme un système qui conduit aux catalyseurs supportés. Cependant, dans le cas du manganèse, on ne sais pas quelles espèces sont impliquées dans l'interaction et de quelle façon les catalyseurs supportés sont formés.

Les oxydes purs ZrO_2 et TiO_2 peuvent être obtenus par la réaction des sels fondus avec les précurseurs hydratés ZrOCl_2 et TiOSO_4 à 773 K [35,36]. L'influence de la nature du métal alcalin et celle de la température de réaction sur les propriétés des produits ont été reportées par Afanasiev et Geantet [36] et plus tard par Marote et ses collaborateurs [37]. Les réactions dans les sels fondus de divers composés du titane produisent des dispersions d'anatase [38]. La réaction des sels fondus avec le précurseur TiOSO_4 dans le domaine 573-773 K conduit à la formation de TiO_2 cristallisé, avec une grande surface spécifique [39]. Cependant l'ajout des additifs basiques (Na_2O , Na_2CO_3) permet de préparer des feuillets titanates [40], alors que TiO_2 est le seul produit obtenu dans les nitrates fondus dans un large domaine de température.

La littérature disponible montre que dans les nitrates fondus, le manganèse peut varier son état d'oxydation sur une large échelle. Les réactions des sels fondus de plusieurs composés du manganèse ont été décrites par Kerridge et Tariq [41]. MnCl_2 et MnSO_4 réagissent avec l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ pour donner MnO_2 à 623 K. Toutefois MnO_2 peut réagir avec les nitrates fondus en présence d'oxoacides conduisant aux solutions incolores de Mn (II) [42]. Par contre, si certaines oxobases sont ajoutées à la réaction, des manganates avec les degrés d'oxydation V et VI du Mn peuvent être obtenus [43].

Les clichés de diffraction X des produits obtenus ont été analysés après les réactions de MnCl_2 et KMnO_4 avec $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 773 K. Après la réaction des deux précurseurs MnCl_2 et KMnO_4 , les solides présentent la phase cryptomélane (PDF 00-0441386), un oxyde avec la formule empirique $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. Les analyses chimiques montrent une correspondance pour cette formule, avec $x = 0,2$ pour MnCl_2 ($\text{Na}_{1,1}\text{K}_{0,7}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) et $x = 0,5$ pour KMnO_4 ($\text{Na}_{0,5}\text{K}_{1,0}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$). Par conséquent, seuls les composés de Mn avec différents états d'oxydation, réagissent dans le mélange $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 773 K ce qui conduit aux anions manganates insolubles dans l'eau, avec un état d'oxydation intermédiaire entre Mn (III) et Mn (IV).

V.1.3. Phases cristallines et composition chimique des oxydes mixtes Zr-Mn et Ti-Mn.

Les résultats précédemment obtenus dans les préparations en milieu sels fondus ont montré que 773 K est la température optimale pour obtenir des oxydes purs ZrO_2 et TiO_2 avec une grande surface spécifique. C'est pourquoi, seuls la nature des précurseurs et leurs quantités utilisées ont été variées dans cette étude. $MnCl_2$ et $KMnO_4$ ont été choisis en tant que précurseurs de manganèse pour vérifier si l'état d'oxydation initial du Mn aura un impact sur les propriétés des produits. Pour l'ensemble des préparations, nous avons obtenu des oxydes de Ti et Zr bien cristallisés. Dans la *Figure 1* sont présentées les analyses DRX pour les solides Mn-Zr-O utilisant comme précurseur pour la phase Mn, soit $KMnO_4$ (*Figure 1-a*) soit $MnCl_2$ (*Figure 1-b*).

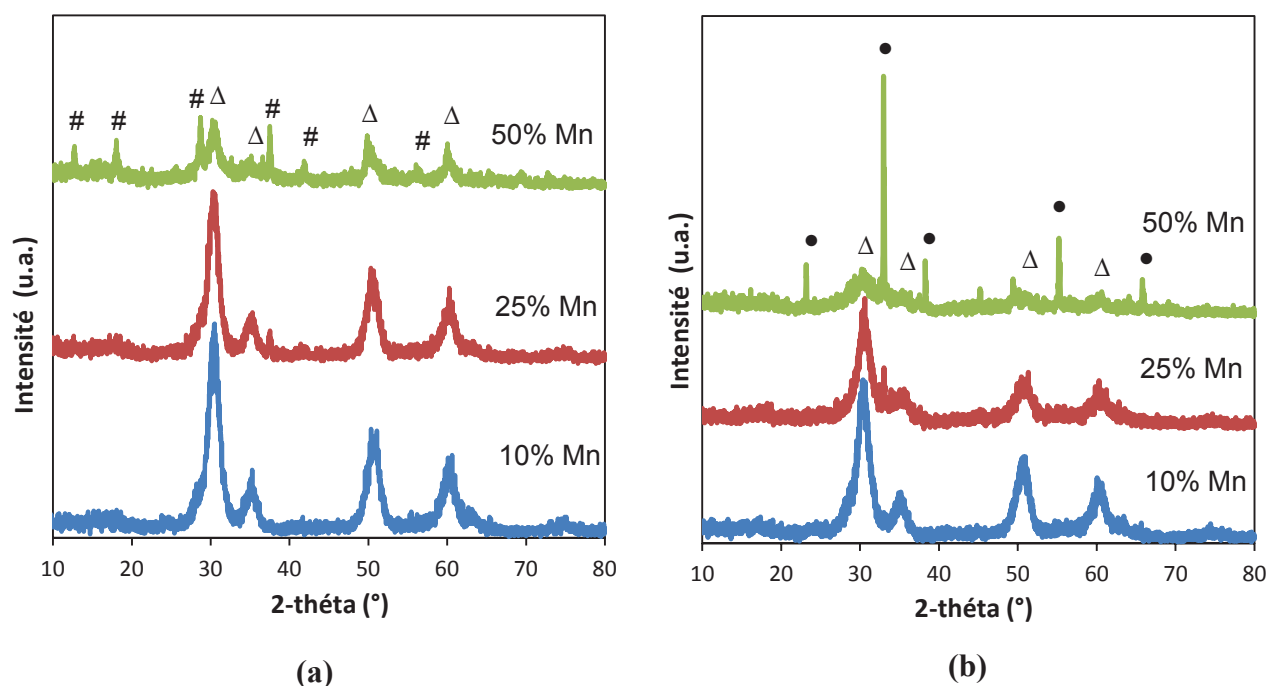


Figure 1. Clichés DRX des oxydes Mn-Zr obtenus en fonction de la teneur en Mn en utilisant comme précurseur (a) $KMnO_4$ et (b) $MnCl_2$. Légende : # - $K_xMn_8O_{16}$ cryptomélane; Δ - ZrO_2 (tétraonale); • - Mn_2O_3 .

Les deux oxydes mixtes Mn-Zr avec 10% de Mn contiennent seulement la phase tétraonale de la zircone. Dans le solide 25-Mn-Zr-Cl préparé à partir de $MnCl_2$, une impureté de la phase cubique de Mn_2O_3 a été détectée, correspondant à moins de 5% de Mn_2O_3 de la

variété bixbyite (JCPDS 01-089-4836). Dans le même temps, dans le solide 25-Mn-Zr-K préparé à partir de KMnO_4 , apparaissent de petites impuretés de la phase cryptomélane, également à 4-5% vol. Avec 50% d'incorporation du Mn, les pics de ces phases contenant le Mn, deviennent très intenses. L'analyse de Riedvelt donne 30,7% de la phase Mn_2O_3 pour le solide 50-Mn-Zr-Cl et 37% de la phase cryptomélane pour le solide 50-Mn-Zr-K. Pour les deux types de préparation, les résultats de l'analyse DRX conduisent à la conclusion qu'environ 20% de l'incorporation du Mn sur ZrO_2 peuvent être atteints sans la formation de composés cristallins du Mn, probablement par la diffusion des espèces de manganèse sur la surface ZrO_2 . Dans le *tableau 2* sont rapportés la composition des oxydes mixtes Mn-Zr, la taille des particules et leurs propriétés texturales.

Tableau 2. Composition des phases et propriétés physiques des oxydes Mn-Zr synthétisés par la technique des sels fondus en une seule étape.

Désignation	DRX ^a	d_{DRX}^b (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	R_p (nm)
10-Mn-Zr-Cl	ZrO_2 (T)	4,5	219	0,31	4,4
25-Mn-Zr-Cl	ZrO_2 (T), $\epsilon\text{Mn}_2\text{O}_3^c$	3,9	234	0,26	3,8
50-Mn-Zr-Cl	ZrO_2 (T), Mn_2O_3	2,5	168	nd	nd
10-Mn-Zr-K	ZrO_2 (T)	5,1	150	0,25	5,1
15-Mn-Zr-K	ZrO_2 (T), $\epsilon\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	5,3	164	0,37	7,3
50-Mn-Zr-K	ZrO_2 (T), $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	5,8	nd	nd	nd

^a variété cristalline : T =tétraгонаle

^b taille des cristallites calculée à partir des DRX pour le plan (101) du ZrO_2

^c ϵ signifie des impuretés en faibles quantités

Les clichés de diffraction des rayons X pour les catalyseurs supportés Mn-Ti utilisant comme précurseur pour la phase Mn, KMnO_4 et MnCl_2 sont représentés respectivement dans les *figure 2(a)* et *2(b)*.

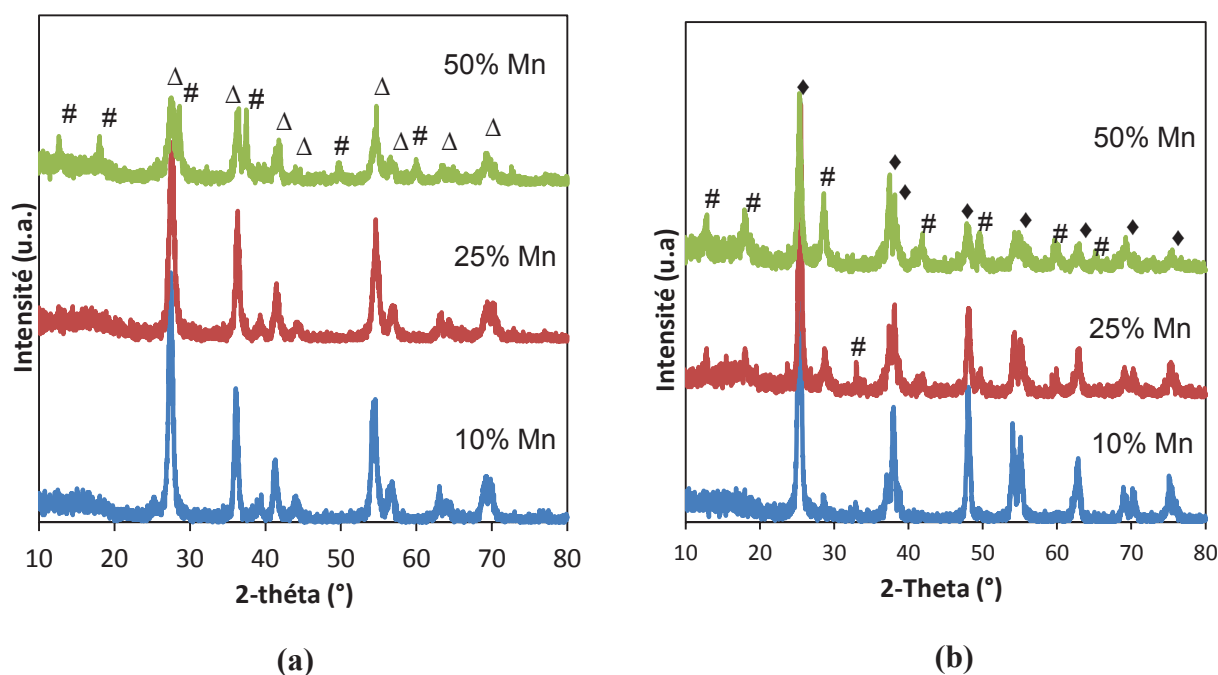


Figure 2. Clichés DRX des oxydes Mn-Ti en fonction de la teneur en Mn utilisant comme précurseur (a) KMnO_4 et (b) MnCl_2 . Légende : # - $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ cryptomélane; Δ - TiO_2 (rutile); \blacklozenge - TiO_2 (anatase).

Le tableau 3 présente la composition de phase des oxydes mixtes Mn-Zr, la taille des particules et leurs propriétés texturales.

Tableau 3. Composition des phases et propriétés physiques des oxydes Mn-Ti synthétisés par la technique des sels fondus en une seule étape.

Désignation	DRX ^a	d_{DRX}^b (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	R_p (nm)
10-Mn-Ti-Cl	TiO_2 (A)	24,4	90	0,48	22
25-Mn-Ti-Cl	TiO_2 (A), $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	19,5	65	0,37	24
50-Mn-Ti-Cl	TiO_2 (A), $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	8,0	nd	nd	nd
10-Mn-Ti-K	TiO_2 (R)	14,1	73	0,17	9,3
15-Mn-Ti-K	TiO_2 (R)	13,6	68	0,12	7,1
50-Mn-Ti-K	TiO_2 (R), $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	10,0	nd	nd	nd

^a variété cristalline : A =anatase et R =rutile

^b taille des cristallites calculée à partir des DRX pour le plan (101) du TiO_2

Dans les oxydes mixtes Mn-Ti, tandis que le polymorphe d'oxyde de titane n'est pas le même, la phase cristalline contenant le Mn, est toujours le cryptomélan. L'analyse de Rietveld a donné 10% pour le solide 25-Mn-Ti-Cl et 36% pour le solide 50-Mn-Ti-Cl, ce qui indique que moins de Mn peut être répandu sur la surface de TiO₂ que dans le cas de ZrO₂. En utilisant les précurseurs KMnO₄ et TiOCl₂, la phase cryptomélan a été observée seulement pour 50% d'incorporation de Mn (50-Ti-Mn-K), ce qui représente seulement 20% de mélange des deux phases. En accord avec la présence de cryptomélan dans les échantillons avec une grande incorporation de Mn, on a trouvé par analyse chimique des quantités importantes de métaux alcalins dans les solides ainsi préparés (*tableau 4*).

Tableau 4. Composition chimique des solides préparés avec différentes teneurs en Mn

Désignation	Analyses chimiques des solides préparés par sels fondus		
	Mn %	K %	Na %
10-Mn-Zr-Cl	6,10	0,10	0,074
25-Mn-Zr-Cl	15,74	0,15	0,094
50-Mn-Zr-Cl	nd	nd	nd
10-Mn-Zr-K	6,50	0,82	0,21
25-Mn-Zr-K	15,00	0,63	0,37
50-Mn-Zr-K	nd	nd	nd
10-Mn-Ti-Cl	6,80	2,05	1,03
25-Mn-Ti-Cl	14,4	4,77	2,14
50-Mn-Ti-Cl	nd	nd	nd
10-Mn-Ti-K	6,20	0,52	0,11
25-Mn-Ti-K	12,80	1,28	0,32
50-Mn-Ti-K	nd	nd	nd

Il semble intéressant de discuter les différences considérables observées dans les compositions des phases pour les solides obtenus, en fonction des précurseurs utilisés. Tout d'abord, on remarque que les deux précurseurs TiOSO₄ et TiOCl₂ donnent deux polymorphes du dioxyde de titane, respectivement l'anatase et le rutil. La nature du sel précurseur pour le manganèse n'a aucune influence sur l'état d'oxydation finale de Mn dans le cas des supports Mn-Ti, et est le même que pour la réaction du Mn seul. Toutefois, dans le cas des solides Mn-Zr-Cl, la phase Mn₂O₃ est différente de celle obtenue lors de la réaction de MnCl₂ seul

(cryptomélane) ce qui suggère que les espèces Zr influencent fortement le mécanisme de réaction du Mn. Cela peut être expliqué par l'hypothèse que certains composés mixtes Mn (II)-Zr (IV) ont été initialement formés, qui sont ensuite oxydés par le fondant et décomposés en ZrO_2 et Mn_2O_3 . D'autre part, il semble que TiO_2 ne peut pas prendre des quantités considérables de Mn(II), mais interagit plus facilement avec les plus petits ions de Mn (IV) produits pendant la décomposition du permanganate. Pour savoir s'il y a la formation de solution solide, les échantillons choisis ont été calcinés sous air à 1073 K. Les solides à base de ZrO_2 montrent une stabilité remarquable après calcination. La variété tétragonale de ZrO_2 a été la seule phase détectée par DRX après calcination du solide 25-Mn-Zr-Cl, alors qu'environ 9% de la phase monoclinique baddéleyte ont été observés dans le solide 25-Mn-Zr-K calciné. La taille des cristallites augmente dans le même temps de 3,9 à 9,5 nm dans le solide 25-Mn-Zr-Cl et de 5,3 à 16 nm pour le solide 25-Mn-Zr-K. Aucune évolution importante des pics dans les solides calcinés à 1073 K ne peut être établie avec certitude. Par conséquent, nos préparations ne conduisent pas à la formation de solutions solides dans ZrO_2 (quel que soit le degré d'oxydation du Mn). Au contraire, la stabilisation est due au greffage des espèces du deuxième métal, comme cela a été décrit par Lahousse et coll. [17].

Le seul oxyde ternaire de Mn et Zr que l'on trouve dans la base de données cristallographique ICSD est $Zr_{0,8}O_{1,8}Mn_{0,2}$ dans lequel Zr(IV) est remplacé par les ions Mn(II) [44]. Le remplacement de Zr par Mn dans le réseau de ZrO_2 semble être favorisé par le Mn avec de faibles états d'oxydation. En effet, les rayons cristallographiques pour Zr(VI) (1,04 – 0,92 Å selon le nombre de coordination) et pour Mn(II) (0,89 – 1,04 Å), calculés par Shannon [45], sont proches, mais le rayon de Mn(IV) est beaucoup plus petit (0,53 – 0,67 Å). Le rayon de Mn(III) est de 0,72 – 0,78 Å et son insertion au sein du réseau devrait entraîner une diminution significative des paramètres du réseau, ce qui n'est pas le cas de nos échantillons à base de zircone, ni après préparation, ni après calcination à 1073 K. Le rayon cristallographique de Ti(IV) hexacoordonné est de 0,75 Å étant ainsi mieux compatible avec celui adopté par les ions Mn(IV) dans le réseau de TiO_2 , que pour ZrO_2 . En effet, les variations des paramètres de maille de TiO_2 avec l'ajout de plus de 8% (rapport atomique) d'oxyde de Mn ont été étudiées et il a été conclu que, à 1273 K sous l'air, Mn est incorporé comme Mn^{4+} dans la structure de TiO_2 jusqu'à 1,24% [46]. En accord avec sa solubilité, l'excès de Mn réagit avec TiO_2 pour former des composés à base de Mn(II) comme $MnTiO_3$. Les clichés de diffraction X des solides à base de TiO_2 calcinés à 1073 K, ont montré que le Mn n'améliore pas de manière significative la stabilité thermique du dioxyde de titane. Après calcination, la taille des cristallites a augmenté à plus de 200 nm et les solides se présentent sous la variété rutile de TiO_2 . Nous notons

également qu'il n'y a pas un déplacement de la position des pics de TiO_2 par rapport à la position des pics d'anatase et de rutile, ni après la préparation, ni dans les solides calcinés ce qui indique qu'il n'y a pas la formation de solution solide.

V.1.4. Morphologie, surface spécifique et porosité des solides.

Les deux types de supports à base de ZrO_2 , Mn-Zr-Cl et Mn-Zr-K, se présentent sous forme d'agglomérats sphériques avec une taille de 200 nm jusqu'à 1 μm , agglomérats formés à partir de particules sphériques primaires (*figure 3-a*). La taille des particules primaires déterminée par microscopie électronique en transmission est en accord à celle déterminée par diffraction de rayons X. Ainsi, la totalité de l'échantillon 25-Mn-Zr-Cl contient des cristallites avec une taille de 3 à 6 nm. Aucune orientation préférentielle des cristallites n'a été observée. Les analyses par EDS montrent que le manganèse est distribué de manière homogène sur les particules de ZrO_2 . Quelques particules de cryptomélane ou des impuretés de Mn_2O_3 ont été trouvées après une analyse plus approfondie des solides.

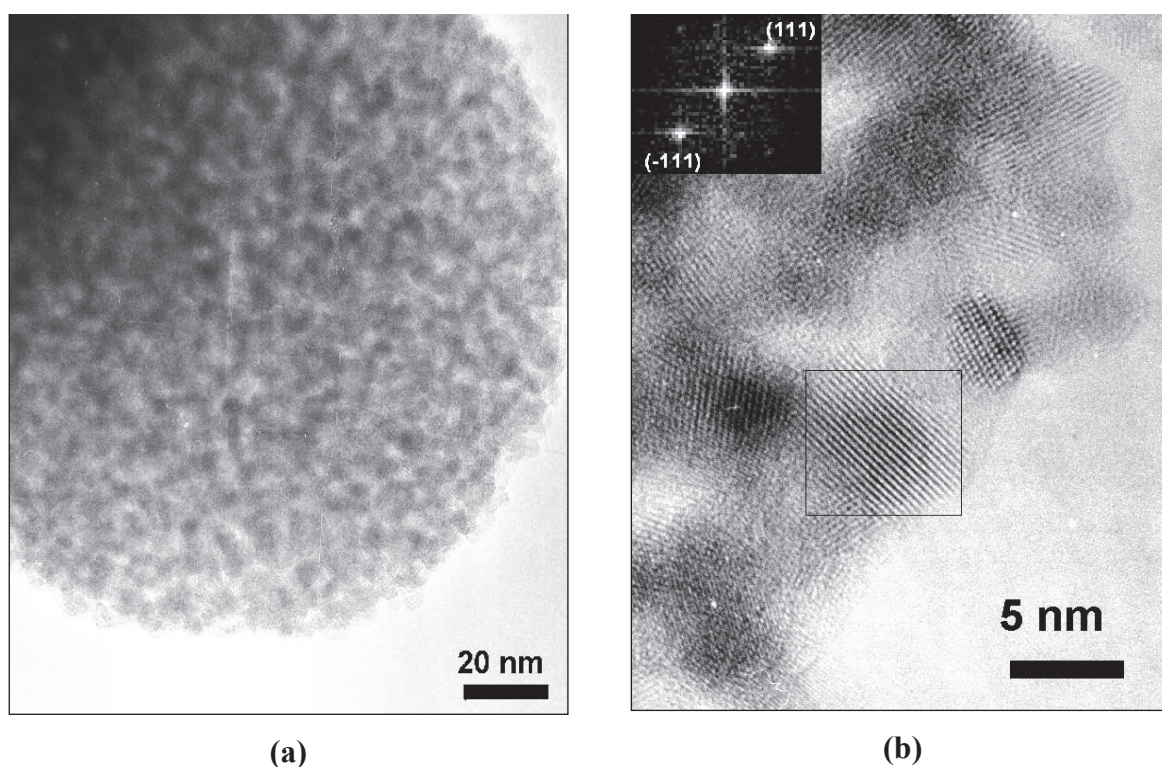


Figure 3 Images MET du solide 25-Mn-Zr-Cl : (a) grossissement 300,000. L'analyse EDS montre une teneur de 15% en Mn pour toute la région représentée ; (b) grossissement 1,000,000. L'image insérée représente la diffraction numérique indiquée par le rectangle.

La surface spécifique des solides à base de ZrO_2 change avec la taille des particules. Seul l'oxyde de zirconium pur préparé dans les mêmes conditions contient des cristallites de 10-12 nm avec une surface spécifique (S_{sp}) de $110 \text{ m}^2/\text{g}$. Par conséquent, l'introduction de Mn conduit à un doublement de l'aire spécifique. Cet effet a été précédemment observé dans le cas du Mo et W. Il faut préciser que la présence des ions Mn(II) dissous améliore le frittage de ZrO_2 [47], c'est à dire qu'elle produit un effet opposé.

Les isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K montrent l'existence de mésoporosité dans tous les solides, porosité due aux vides interparticulaires entre les cristallites primaires (*Figure 4*). Les isothermes obtenues sont de type H1 selon la classification IUPAC, dû à l'assemblage compact de sphères homogènes et à la distribution limitée de taille des pores [48]. Ces pores peuvent être directement observés dans les images de microscopie électronique en transmission (*figure 3-b*). L'effet bénéfique du Mn sur les propriétés texturales des solides Mn-Zr augmente avec l'augmentation de la quantité de Mn et a été plus important pour les échantillons avec 25% molaire du Mn que pour ceux contenant 10 % molaire de Mn. L'introduction de quantités supplémentaire de Mn, conduit à la formation des phases Mn, ce qui détermine pour les solides avec 50% Mn, une diminution de leurs S_{sp} , comme attendu (*tableau 2*).

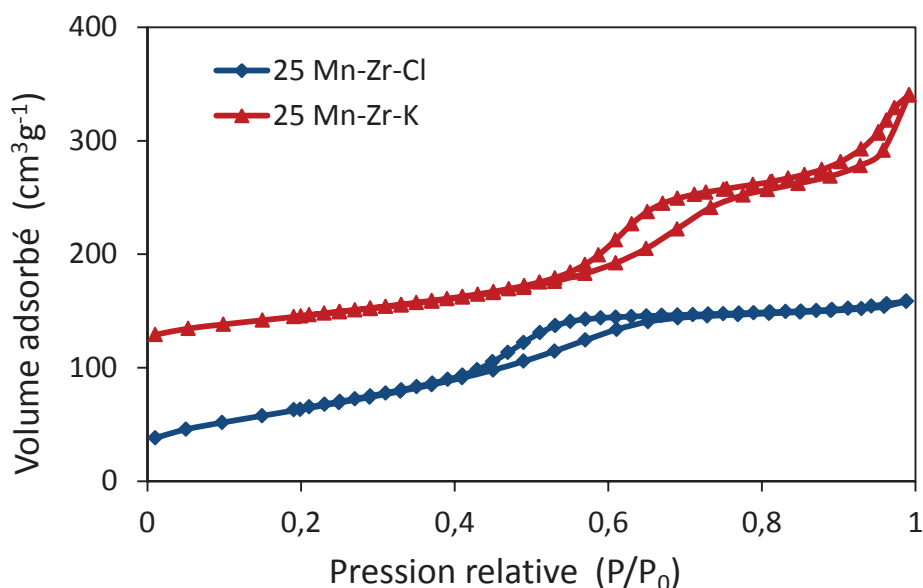


Figure 4. Isothermes d'adsorption/désorption pour les catalyseurs à base de ZrO_2 .

Les solides à base de TiO_2 mettent en évidence deux types de morphologies différentes, qui correspondent aux deux polymorphes de l'oxyde de titane. La taille des cristallites est plus grande dans le cas de TiO_2 que pour ZrO_2 , en accord avec les valeurs des aires spécifiques et les analyses par DRX. Les solides Ti-K qui contiennent la phase rutile se présentent sous la forme de cristaux non sphériques pour lesquels la croissance se fait à partir d'un centre commun (*figure 5-a*). Les clichés par MET montrent que les cristallites sont orientés selon l'axe c du rutile et les facettes exposées sont de la forme $\{110\}$. Ce type de morphologie est caractéristique de la phase cristalline rutile obtenu en solution [49,50]. L'épaisseur des bâtonnets de TiO_2 est de 15 à 20 nm, alors que leur longueur varie entre 50 et 200 nm.

Dans les solides synthétisés avec le précurseur TiOSO_4 , les particules isotropes d'anatase conduisent à la formation d'agglomérats déformés (*figure 5-b*). De nouveau, le manganèse a été distribué de façon homogène sur tout le volume des échantillons.

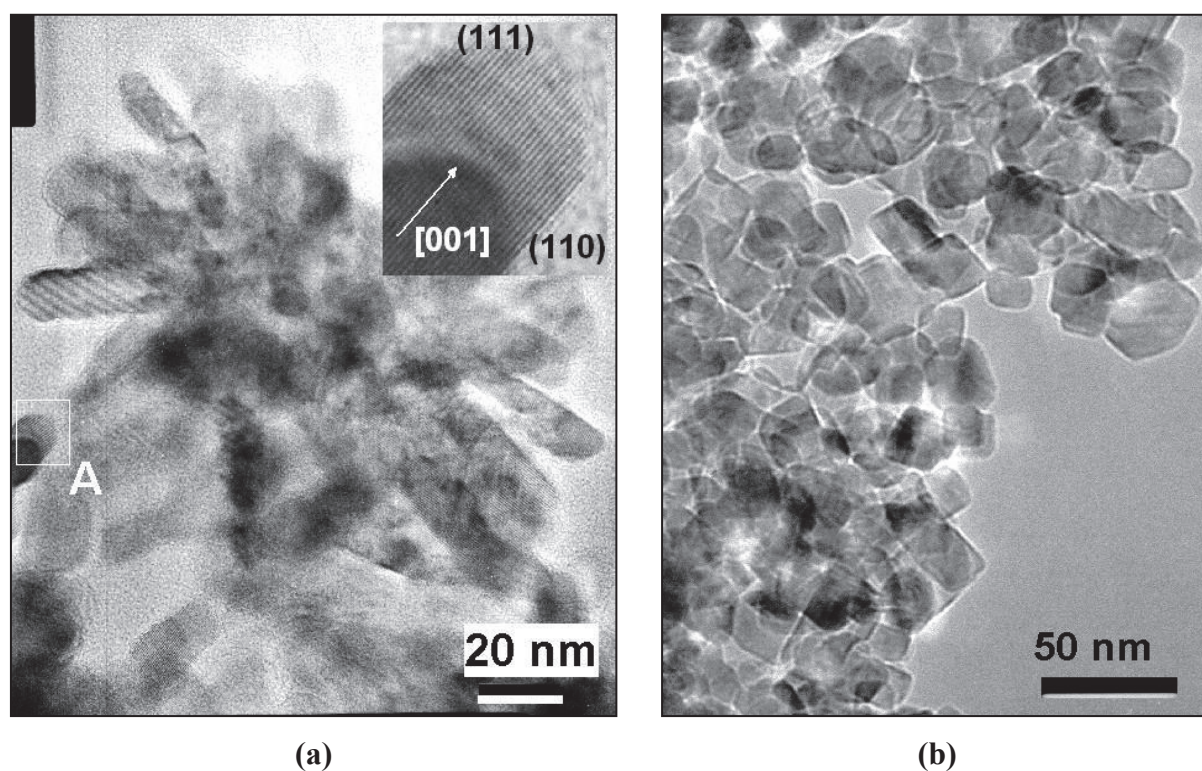


Figure 5. Clichés MET: (a) solide 25-Mn-Ti-K au grossissement 400,000, à l'intérieur est représenté un zoom sur un bâtonnet de la zone A ; (b) solide 25-Mn-Ti-Cl au grossissement 150,000, les analyses EDS montrent une distribution homogène de Mn dans ces particules.

La forme des isothermes d'adsorption/désorption de N_2 est très différente, étant en corrélation avec les morphologies observées (*figure 6*).

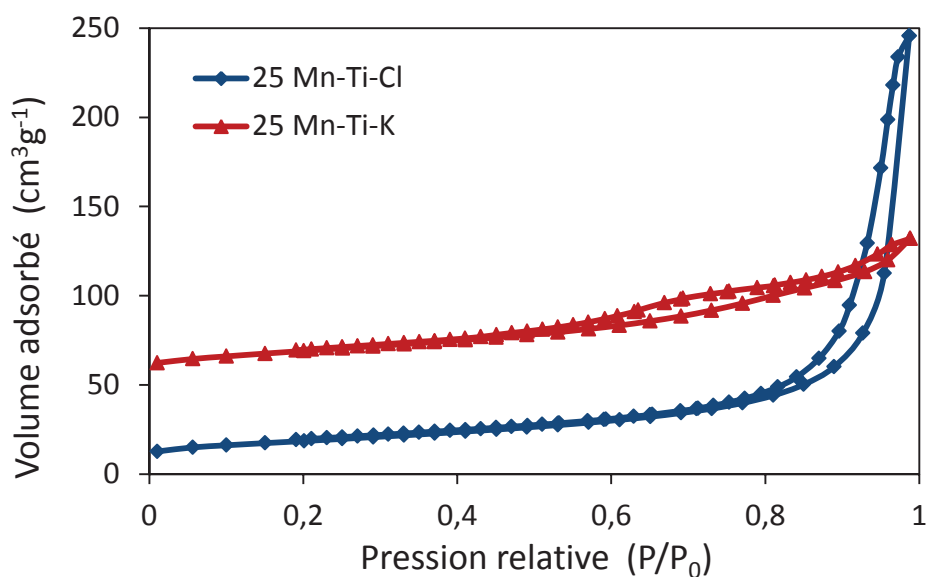


Figure 6. Isothermes d'adsorption/désorption pour les catalyseurs à base de TiO_2 .

La distribution de la taille des pores calculée avec la formule BJH, n'est pas valable pour ces solides à cause de volumes poreux petits et d'une distribution de taille de pores très large. L'assemblage des particules isotropes d'anatase conduit à la formation de grands pores avec une large distribution de taille allant jusqu'au domaine de la macroporosité. L'isotherme du solide 25-Mn-Ti-Cl présente une hystérésis de type H1. L'isotherme de l'échantillon 25-Mn-Ti-K, qui contient la phase rutile, est beaucoup plus plat et correspond à une hystérésis de type H comme on pouvait s'y attendre dans le cas de l'agglomération des particules aciculaires du rutile, formées à partir d'un centre commun.

Pour les systèmes à base de TiO_2 il n'y a aucun effet bénéfique sur les surfaces spécifiques avec l'introduction de Mn. La surface spécifique d'oxyde de titane pur, préparé dans les sels fondus, est 50-100 m^2/g , en fonction des conditions de travail. Une augmentation de la quantité de Mn conduit à une certaine diminution de l'aire spécifique. Selon des résultats non publiés, d'autres oxoanions (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) n'améliorent pas les propriétés texturales du dioxyde de titane préparé dans les sels fondus.

V.1.5. Spectres d'absorption UV-visible des solides préparés dans les nitrates fondus en une seule étape

Tous les solides préparés présentent des couleurs de brun-jaunâtre à gris, ce qui suggère que le degré d'oxydation de Mn est supérieur à (II) et que sa configuration électronique varie d'un solide à l'autre. Malheureusement, la spectroscopie XPS n'est pas très convainquante pour les oxydes de manganèse, parce que les valeurs des énergies de liaison (BE) ne diffèrent que faiblement. Ainsi, pour les oxydes Mn(II) [51], Mn(III) [52] et Mn(IV) [53,54], les valeurs (BE) ne varient que de 0,1 à 0,3 eV. Certaines informations qualitatives sur l'état d'oxydation du Mn peuvent être obtenues à partir des spectres optiques. La spectroscopie de réflectance pour les oxydes mixtes Mn-Ti-O a été décrite dans la référence [55] ; il a également été montré que seulement une faible quantité de Mn(IV) peut être dissous dans le réseau de TiO₂. Les quatre spectres des échantillons avec 25% de Mn présentés dans la *figure 7* sont très différents, ce qui signifie évidemment que les deux précurseurs, MnCl₂ et KMnO₄, conduisent à différentes distributions de l'état d'oxydation du Mn.

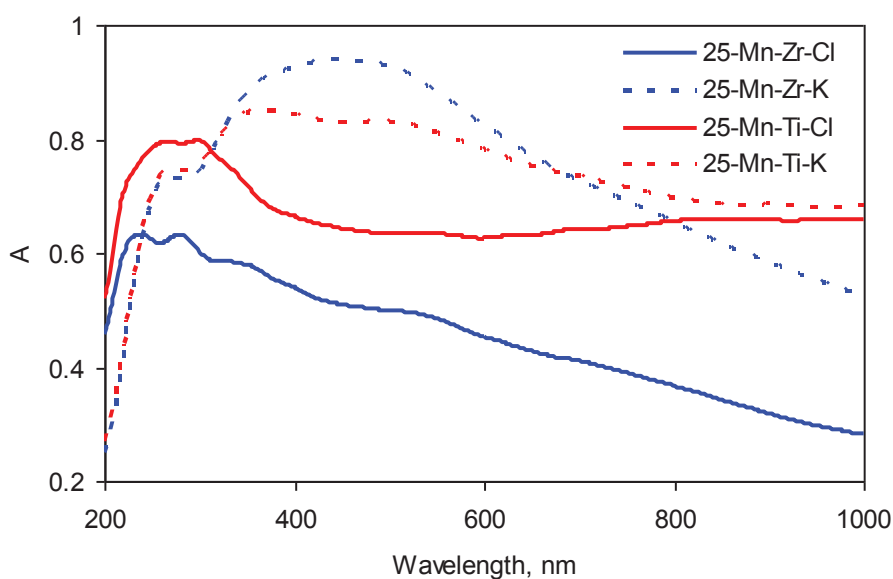


Figure 7. Spectres s'absorption de quatre catalyseurs avec la même teneur en Mn

La principale différence entre ces spectres est que les échantillons préparés avec KMnO₄ montrent un maximum large entre 400 et 600 nm, alors que les solides dérivés de MnCl₂ ont des bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus faibles. Le spectre de la zircone pure préparée par la technique de sels fondus ne présente qu'une faible absorption à environ 220 nm, ce qui correspond à une largeur de bande interdite de 4,9 eV [56]. Par conséquent,

dans les supports à base de ZrO_2 toutes les bandes d'absorption, au-dessus de 4,9 eV peuvent être attribuées au manganèse. D'autre part, les spectres de TiO_2 pur présentent une forte absorption dans la région UV, parce que, dans le cas de cet oxyde, les bandes de conduction et de valence sont beaucoup plus proches (3,2 eV) et donc la bande de TiO_2 interfère avec l'absorption par les espèces Mn (*figure 7*). Les spectres des solides préparés avec $MnCl_2$, montrent des bandes d'absorption à 290 et 350 nm ce qui indique la présence des cations Mn(III). L'absorption continue des échantillons dans le domaine visible, peut aussi être liée au transfert $d-d$ de Mn(III). Egalement, l'absorption à 530 nm indique la présence simultanée de Mn(IV). Il a été montré que le Mn(IV) sous forme de MnO_2 donne une forte absorption au-dessus de 400 nm [57]. Toutefois, les différences entre les divers types de MnO_2 ne sont pas suffisamment précises pour identifier les variétés cristallines. En plus, le cryptomélane donne un pic d'absorption similaire à MnO_2 . La largeur de bande des nanofibres de cryptomélane de type K- MnO_2 a été trouvée à 1,32 eV [58]. Nos résultats et les données de la littérature permettent de conclure que le maximum d'absorption dans la région 400-600 nm est due aux espèces Mn(IV).

En général, les spectres UV-vis suggèrent que les différences entre les solides préparés avec $MnCl_2$ et avec $KMnO_4$ sont dues à la présence de quantités plus grandes de Mn(III) dans le premier précurseur et de Mn(IV) dans le deuxième. Un état d'oxydation supérieur du précurseur conduit à un état d'oxydation plus élevé dans le produit. Par conséquent, le degré d'oxydation du Mn dans les solides préparés dans les sels fondus dépend de son état initial dans le précurseur. D'autres études de ces systèmes utilisant les spectroscopies ESR, XANES et la spectrométrie d'émission de rayons X sont prévues.

V.2. Oxydation totale du benzène et du toluène sur les supports Mn-Zr-O et Mn-Ti-O.

Deux hydrocarbures aromatiques, benzène et toluène, ont été utilisés comme molécules modèles dans les tests d'oxydation, pour vérifier la capacité d'oxydation de COV des systèmes préparés. La validité de nos tests catalytiques et leurs corrélations avec les études précédentes ont été vérifiées par des essais utilisant des catalyseurs de référence d'activités déjà connues (*tableau 5*). Nous avons également étudié l'activité catalytique de la référence perovskite $LaCoO_3$, qui a été préparée par la technique sol-gel comme décrite par Rousseau et coll. [59].

La *figure 8* montre la conversion en fonction de la température pour l'oxydation totale du benzène en présence de catalyseurs à base de manganèse et certaines références. La même représentation graphique est donnée dans la *figure 9* pour l'oxydation totale du toluène. Nous avons déterminé la température qui conduit à une conversion de 50 % (T_{50}) pour l'oxydation totale du toluène et nous avons trouvé la valeur de 502 K (*tableau 5*) qui est en accord avec les résultats obtenus par Li et ses collaborateurs [60]; ces auteurs ont trouvé pour T_{50} des valeurs entre 483 et 523 K pour la perovskite dopé La-Co-Sr-Fe (condition de travail : 20 % O_2 , 500 ppm toluène dans He, GHSV total = 30,000 ml gcat⁻¹ h⁻¹). Dans le cas du $LaCoO_3$ pur, Alifanti et coll. [61] ont trouvé des valeurs de T_{50} égales à 603 K pour l'oxydation totale du benzène et à 517 K dans le cas de l'oxydation totale du toluène, en utilisant des conditions proches des nôtres {mélange de benzène ou de toluène (17000 ppm) avec de l'air, avec un débit de 100 ml.min⁻¹ ; GHSV total = 60,000 ml.g.cat⁻¹.h⁻¹}.

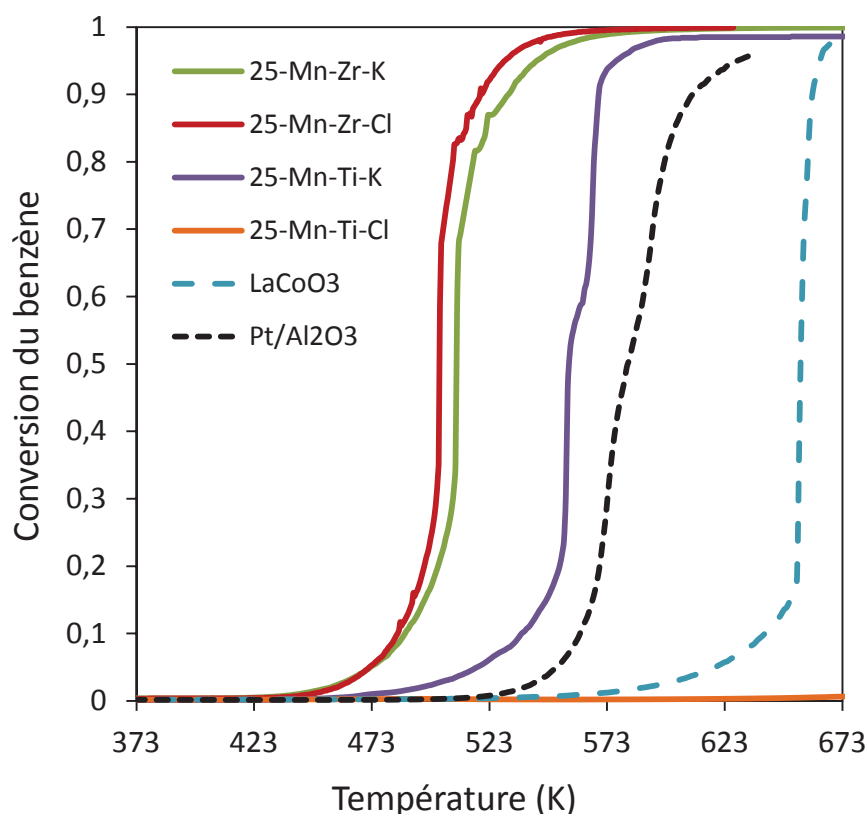


Figure 8. Représentation de la conversion en fonction de la température pour l'oxydation totale du benzène en présence de catalyseurs contenant Mn et certaines références.

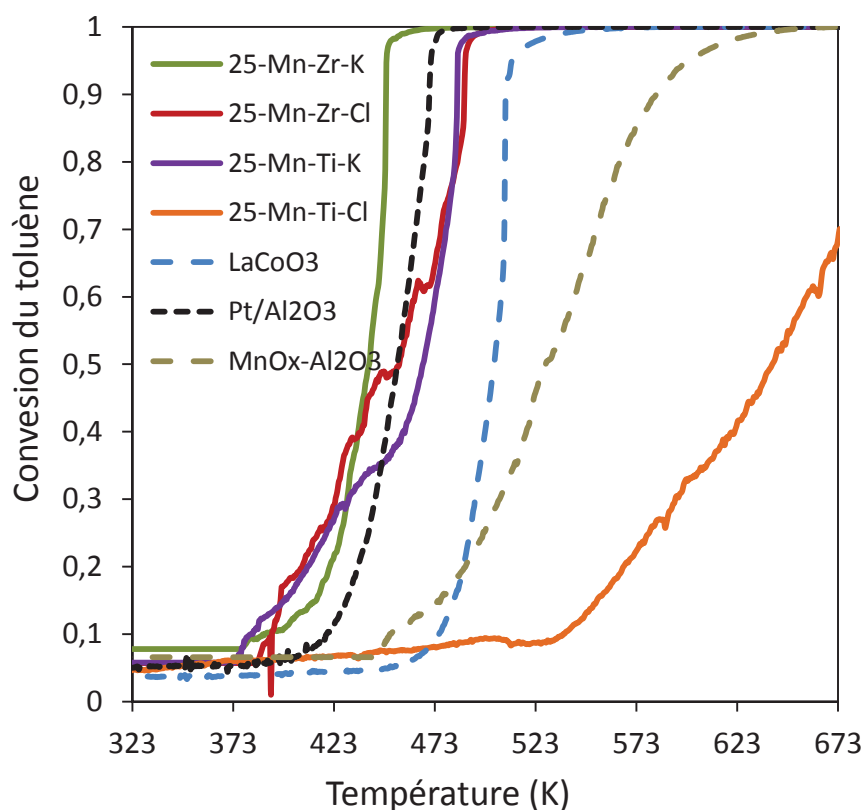


Figure 9. Représentation de la conversion en fonction de la température pour l'oxydation totale du toluène en présence de catalyseurs contenant Mn et certaines références.

Une autre référence utilisée au cours de nos tests catalytiques a été $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans le cas de cette référence, les données de la littérature pour la température à T_{50} sont plus variées parce qu'elles dépendent de la méthode de préparation, du support utilisé et de la teneur en Pt. Généralement, il a été rapporté que la valeur de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est comprise entre 453 et 473 K [62,63]. Encore une fois, notre valeur obtenue de T_{50} pour cette réaction en présence du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est proche des données trouvées dans la littérature. Pour les valeurs à T_{50} dans le cas de l'oxydation totale du benzène, les données de la littérature sont très variables ce qui nous empêche de comparer nos données avec celles-ci. Nos résultats sont proches de ceux rapportés par Garetto et coll. [64]. Il faut préciser que nous avons utilisé des concentrations assez élevées de composés aromatiques, contrairement aux valeurs autour de quelques dizaines ou centaines de ppm appliquées dans certaines études [65].

L'oxydation complète des COV est un problème important puisque la production des produits polluants (comme le CO) peut persister même à des conversions élevées de COV [19]. Comme le montre les histogrammes obtenus par spectrométrie de masse, sur tout le domaine de températures utilisées, le CO_2 est le seul produit d'oxydation. L'évolution des conversions au

cours du temps confirme la stabilité des catalyseurs, au moins pendant 10 h. Comme le montre le *tableau 5*, des différences importantes d'activité catalytique ont été trouvées pour les catalyseurs à base de TiO_2 alors que dans le cas des catalyseurs à base de ZrO_2 il n'y a que des différences mineures.

Tableau 5. Températures T_{50} pour les réactions d'oxydation du benzène et du toluène dans le cas des catalyseurs préparés par la méthode sels fondus et certaines références.

Catalyseur	$T_{1/2}$ benzène (K)	$T_{1/2}$ toluène (K)
25-Mn-Zr-K	509	440
25-Mn-Zr-Cl	518	463
25-Mn-Ti-K	556	456
25-Mn-Ti-Cl	673 <	645
1% Pt/ Al_2O_3	581	455
LaCoO ₃	655	502
10% MnO ₂ / Al_2O_3	-	532

L'avantage de la zircone n'est pas seulement lié aux grandes surfaces spécifiques, mais il semble exister aussi un effet chimique intrinsèque. Des valeurs de T_{50} similaires ont été obtenues pour les solides Mn-Zr-Cl et Mn-Zr-K, malgré des états d'oxydation du Mn différents dans les deux solides. Un effet bénéfique de la zircone sur les performances oxydatives du manganèse a été précédemment observé comme pour la combustion de phénanthrène adsorbé sur les oxydes mixtes Zr-Mn, dans l'étude réalisée par López et coll [66]. Dans leur travail, l'oxydation des hydrocarbures sur des systèmes Zr-Mn a été trouvée entre 573 et 673 K. L'effet positif des supports de dioxyde de titane et de zirconium dans l'activité oxydative des catalyseurs à base de manganèse a été également observée dans d'autres réactions telles que l'oxydation de l'éthanol [67], et il apparaît clairement dans nos résultats que l'activité des catalyseurs supportés sur zircone est plus élevée que celle de la référence $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*tableau 5*). Dans le cas de TiO_2 , le solide 25-Mn-Ti-Cl qui présente la phase anatase, montre une activité très faible par rapport au 25-Mn-Ti-K avec le rutile. Cela peut être expliqué par la faible dispersion des espèces de manganèse sur le support.

L'évolution des activités de nos catalyseurs préparés en une seule étape sont similaires pour les deux réactions, l'oxydation du benzène et celle du toluène. Toutefois, les catalyseurs

étudiés présentent des valeurs différentes d'activité en oxydation de ces deux hydrocarbures (benzène et toluène), plus particulièrement quand on rajoute les références et cela pourrait être lié aux différents mécanismes réactionnels impliqués au cours de la réaction de ces molécules. De telles différences entre la réactivité du benzène et du toluène ont déjà été remarquées par Alifanti et coll. [61].

Un exemple trouvé dans la littérature et qui peut être comparé avec nos catalyseurs, décrit l'oxydation du toluène sur des oxydes mixtes à base de Mn, incluant aussi les systèmes Mn-Zr, qui ont été préparés dans des émulsions inverses ou par co-précipitation [68]. Dans le travail de Li et coll. [68], la T_{50} pour l'oxydation du toluène a été trouvée autour de 533 K, donc avec 373 K de plus que la T_{50} de nos catalyseurs Mn-Zr. Des hydroxydes en feuillets contenant du Mn(IV), ont été étudiés dans l'oxydation totale du toluène par Dula et coll. [54] et leurs valeurs obtenues pour T_{50} , sont autour de 523 K. Par conséquent, la technique de sels fondus présente un avantage pour la préparation des catalyseurs dans l'oxydation des composés organiques volatils. Le point-clé est probablement la forme chimique favorable des espèces Mn dispersées sur la surface ainsi que les grandes surfaces spécifiques des catalyseurs.

V.3. Conclusions du chapitre V

Les sels fondus (SF) avec de bas points de fusion, sont des liquides ioniques pratiques et peu coûteux, qui peuvent être utilisés comme solvants pour la préparation des matériaux catalytiques. Ils sont plus faciles à mettre en œuvre que la méthode hydrothermale et la technique des sels fondus permet d'avoir des vitesses de réaction plus élevées, un meilleur contrôle de la nucléation, une excellente dispersion des produits et le contrôle de leurs formes. La technique SF est donc particulièrement bien adaptée pour la préparation en une seule étape des catalyseurs supportés. La méthode SF a certaines caractéristiques similaires à la méthode de combustion, qui permet aussi la synthèse en une seule étape des oxydes bien dispersés comme dans le cas de Mn-Ce décrit par Ioannides et coll. [69-70]. Nous avons démontré dans ce chapitre que les catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti, peuvent être obtenus en une seule étape. Le catalyseur Mn/ZrO₂ préparé en utilisant cette technique montre d'excellentes propriétés texturales et une grande activité dans les réactions modèles pour l'oxydation des COV. Cette activité semble être la plus élevée jamais enregistrée pour cette catégorie des catalyseurs. Dans cette thèse nous avons étudié seulement l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, mais les catalyseurs obtenus dans ce travail pourraient avoir des applications pour d'autres types de

réactions comme la déchloration [71], l'hydrogénation [72], la réduction des NO_x [73-74], la déshydrogénation oxydante de l'éthyle benzène [75] et bien d'autres.

Références bibliographiques

- [1] J. Hao, Th. Zemb, *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* **12** (2007) 129.
- [2] I. Capek, *Adv. Coll. Interface Sci.* **110** (2004) 49.
- [3] E. Reverchon, R. Adami, *J. Supercrit. Fluids* **37** (2006) 1.
- [4] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53** (2007), 117.
- [5] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 15.
- [6] P. Afanasiev, C. Geantet, *Coord. Chem. Rev.* **1725** (1998), 178.
- [7] D. H. Kerridge, in D.G. Lovering, R.J. Gale (Eds.) "Molten Salt Techniques", Plenum Press, New York, 1983, Vol 1, Chap 9, p. 243.
- [8] D. H. Kerridge, in J.J. Lagovski (Ed.), "Chemistry of Non-aqueous Solvents", Acad. Press. N.Y. 1978, Vol. VB , p. 270.
- [9] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breyse, B. Durand, T. des Courieres, *Catal. Today* **20** (1994) 273.
- [10] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1653.
- [11] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, *J. Catal.* **153** (1995) 17.
- [12] P. Afanasiev, C. Geantet, D.H. Kerridge, *J. Mater. Chem.* **5(2)** (1995) 347.
- [13] P. Afanasiev, *Mater. Chem. Phys.* **47** (1997), 231.
- [14] P. Afanasiev, M. Cattenot, C. Geantet, N. Matsubayashi, K. Sato, S. Shimada, *Appl. Catal. A* **237** (2002), 227.
- [15] S. C. Kim, *J. Hazard. Mater. B* **91** (2002), 285.
- [16] S. Ojala, U. Lassi, M. Härkönen, T. Maunula, R. Silvonen, R.L. Keiski, *Chem. Engineer. J.* **120** (2006), 11.
- [17] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* **178** (1998), 214.
- [18] G.K. Boreskov, B.I. Popov, V.N. Bibin, E.S. Kozishnikova, *Kinet. Katal.* **9** (1968) 796.
- [19] Y.F. Han, L. Chen, K. Ramesh, Z. Zhong, F. Chen, J. Chin, H. Mook, *Catal. Today* **131** (2008) 35.
- [20] P.E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B* **4** (1994) 225.
- [21] H.G. Lintz, K. Wittstock, *Catal. Today* **29** (1996) 457.
- [22] T. Mishra, P. Mohapatra, K.M. Parida, *Appl. Catal. B* **79** (2008) 279.
- [23] E.F. Lopez, V.S. Escribano, C. Resini, J.M.G. Amores, G. Busca, *Appl. Catal. B* **29** (2001) 251.
- [24] E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* **70** (2001) 213.
- [25] C. Reed, Y. Xi, S.T. Oyama, *J. Catal.* **235** (2005) 378–392.
- [26] D. Frias, S. Nouisir, I. Barrio, M. Montes, T. Lopez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Mater. Charact.* **58** (2007) 776.
- [27] M.A. Lemus, T. Lopez, S. Recillas, D.M. Frias, M. Montes, J.J. Delgado, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A* **281** (2008) 107.
- [28] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* **243** (2003) 67.
- [29] D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, *Appl. Catal. B* **52** (2004) 135
- [30] F. Duke, M. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5061.
- [31] D.H. Kerridge, J.D. Burke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 1307.
- [32] M. Jia, P. Afanasiev, M. Vrinat, *Appl. Catal. A*, **278** (2005) 213.
- [33] P. Afanasiev, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4622.
- [34] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, T. des Courieres, in: *Hydrotreating Technology for Pollution Control*, ed.:M.L. Occelli, R. Chianelli, Marcel Dekker, Inc., 1996, p. 235.
- [35] M. Jerbounui, B. Durand, M. Roubin, *Ann Chim. Sci. Mater.* **16** (1991), 569.
- [36] P. Afanasiev, C. Geantet, *Mater. Chem. Phys.* **41** (1995) 18.
- [37] P. Marote, B. Durand, J.P. Deloume, *J. Solid State Chem.* **163** (2002) 202.

- [38] D.H. Kerridge, J. Cancela Rey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975), 2257.
- [39] V. Harle, J.P. Deloume, L. Mosoni, B. Durand, M. Vrinat, M. Breysse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 197.
- [40] P. Afanasiev, *J. Mater. Sci* **41** (2006) 1187.
- [41] D.H. Kerridge, S. A. Tariq, *Inorg. Chim. Acta* **2** (1968), 367.
- [42] B.J. Brough, D.A. Habboush, D.H. Kerridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968), 2870.
- [43] B.J. Brough, D.A. Habboush, D.H. Kerridge, *Inorg. Chim. Acta* **6** (1972), 366.
- [44] G. Bayer, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 294.
- [45] R.D. Shannon, C. T. Prewitt *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 1427.
- [46] M. Valigi, A. Cimino, *J. Solid State Chem.* **12** (1975), 135.
- [47] S. Ramesh, S. Meenaloshini, C.Y. Tan, W.J. Kelvin Chew, W.D. Teng, *Ceram.Int.* **34** (2008) 1603.
- [48] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1991).
- [49] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New J. Chem.* **26** (2002) 1167.
- [50] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee, *Chem. Commun.* **10** (2006) 1115.
- [51] T. Rao, M. Shen, L. Jia, J. Hao, J. Wang, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1743.
- [52] B.N. Ivanov-Emin, N.A. Nevskaya, B.E. Zaitsev, T.M. Ivanova, *Zh. Neorg. Khim.* **27** (1982) 3101.
- [53] V. Subramanian, H.W. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B.Q. Wei, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 20207.
- [54] R. Dula, R. Janik, T. Machej, J. Stoch, R. Grabowski, E.M. Serwicka, *Catal. Today* **119** (2007) 327.
- [55] D. Cordischi, M. Valigli, D. Gazzoli, V. Indovina, *J. Solid State Chem.* **15** (1975) 82.
- [56] P. Afanasiev, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 18293.
- [57] S.J. Li, Z.C. Ma, J. Zhang, J.Z. Liu, *Catal. Commun.* **9** (2008) 1482.
- [58] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvag, P. Norby, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 13134.
- [59] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernoux, *Appl. Catal. B*, **88** (2009) 438.
- [60] N. Li, A. Boréave, J.P. Deloume, F. Gaillard, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 1396.
- [61] M. Alifanti, M. Florea, V.I. Pârvulescu, *Appl. Catal. B* **70** (2007) 400.
- [62] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, *Appl. Catal. A* **340**, (2008) 125.
- [63] A.C.C. Rodrigues, *Catal. Commun* **8** (2007) 1227.
- [64] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. B* **32** (2001) 83.
- [65] S.K. Gangwal, M.E. Mullis, J.J. Spivey, P.R. Caffrey, *Appl. Catal.* **36** (1988) 231.
- [66] E.F. López, V.S. Escribano, C. Resini, J.M.G. Amores, G. Busca, *Solid State Sci.* **4** (2002) 951
- [67] J. Trawczynski, B. Bielak, W. Mista, *Appl. Catal. B* **55** (2005) 277.
- [68] W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, *Catal. Today* **93–95** (2004) 205.
- [69] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Catal. Comm.* **6** (2005) 497.
- [70] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B* **84** (2008) 303.
- [71] J.I.G. Ortiz, B. Rivas, R.L. Fonseca, S. Martín, J.R. González-Velasco *Chemosphere*, **68** (2007) 1004
- [72] A. Chen, H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen, Z. Gao, *J. Molec. Catal. A.* **203** (2003) 299.
- [73] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, *Appl. Catal. B* **79** (2008) 347.
- [74] M. Kantcheva, *J. Catal.* **204** (2001) 479.
- [75] D.R. Burri, K.M. Choi, D.S. Han, J.B. Koo, S.E. Park, *Catal. Today* **115** (2006) 242.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer de nouvelles techniques de préparation de matériaux catalytiques. Nous avons préparé des oxydes simples et mixtes utilisant des milieux réactionnels non conventionnels. Le but était d'obtenir des matériaux avec des propriétés contrôlées, notamment en ce qui concerne la taille des cristaux et la nature des plans cristallins exposés. Les oxydes ciblés dans ce mémoire ont été l'oxyde de titane, qui a reçu une grande attention pour ses applications en photocatalyse, et ensuite les oxydes mixtes Mn-Zr et Mn-Ti connus comme des catalyseurs actifs pour la combustion des COV et l'oxydation totale du méthane. L'oxyde de zircone présente un intérêt croissant dans le domaine de la catalyse hétérogène comme support d'oxydes ou de métaux.

Nous avons étudié les réactions dans deux types de solvants non aqueux : les liquides ioniques (nitrates fondus) et les solvants organiques polaires. Les nitrates fondus ont été choisis comme solvants du fait de certaines propriétés caractéristiques intéressantes: (1) les températures de fusion relativement basses des nitrates et de leurs mélanges ; (2) la capacité de dissoudre de nombreux composés inorganiques insolubles dans l'eau ; (3) la possibilité de stabiliser des ions métalliques à l'état d'oxydation instable dans les solutions conventionnelles et (4) l'élimination complète de l'eau comme solvant ou réactif. Les solvants aprotiques polaires ont été une autre classe de milieux non aqueux envisagés pour la synthèse des matériaux catalytiques. L'utilisation de ces solvants a eu deux aspects importants : le contrôle de la taille des particules et la modification des énergies relatives des plans cristallins par rapport aux mêmes plans dans les milieux aqueux.

Trois méthodologies ont été employées pour la préparation des solides à base de TiO_2 présentant des propriétés variées et contrôlées. Tout d'abord les synthèses dans les bains fondants des nitrates alcalins dopés avec différents anions ont été envisagées pour la synthèse de TiO_2 pur. La maîtrise des paramètres de synthèse (température de réaction, anions dopants, composition du mélange réactionnel) nous a permis un bon contrôle des propriétés texturales de ces matériaux et de la nature des plans cristallins exposés. L'ajout de l'anion F^- au cours de la synthèse de TiO_2 conduit à l'exposition des facettes les plus réactives (001) de l'anatase alors que l'anion Cl^- conduit à la formation des plans stables (101). Une autre approche facile de synthèse en une seule étape, utilisant TiOCl_2 comme précurseur et un stabilisateur organique contenant de l'azote, a été proposée afin d'obtenir TiO_2 bien dispersé. Les matériaux ainsi préparés présentent des particules de taille et de forme variable en fonction de la nature

du stabilisateur utilisé. La troisième méthode non aqueuse utilisée pour la synthèse du TiO₂ était le traitement à reflux dans des solvants organiques. Nous avons montré que les solvants aprotiques polaires sont un milieu approprié pour la production de supports à grande surface spécifique. La méthode hydrothermale nous a permis de synthétiser trois différents polymorphes de TiO₂, à l'état pur.

La valorisation catalytique des matériaux ainsi synthétisés a porté sur leur usage en photocatalyse et sur la compréhension des liens entre les performances photocatalytiques et d'autres propriétés telles que la forme des particules et leur acidité. Deux réactions modèles issues du domaine de la photocatalyse ont été employées afin d'évaluer l'activité catalytique de ces matériaux : la production de H₂ à partir de la déshydrogénation du méthanol (MeOH) et la photo-oxydation catalytique (POC) de l'acide formique (AF). La réaction modèle de décomposition de l'isopropanol (IPA) a été utilisée comme test de caractérisation des propriétés acido-basiques de nos systèmes. Parmi les catalyseurs à base de métaux nobles supportés, le système Pt/TiO₂ a été choisi pour la réaction de déshydrogénation du MeOH. Dans tous les cas, nous avons comparé les photocatalyseurs réduits « *in situ* » dans le milieu réactionnel et « *ex-situ* » par de l'hydrogène en phase gaz. L'apparition du phénomène de SMSI semble se manifester pour ces derniers.

Les résultats des tests catalytiques montrent que nous avons obtenu de très bons catalyseurs de photo-oxydation. Par contre, aucun de nos systèmes catalytiques n'a jamais dépassé la référence de TiO₂ P25 Degussa dans la production de H₂. Il est important de remarquer que les activités en production de H₂ et celles en photo-oxydation de l'acide formique ne varient jamais dans le même ordre. Tout d'abord, nous avons essayé de corréler les vitesses de décomposition de l'isopropanol avec les productions de H₂ obtenues sur les quatre séries de solides. Nous avons également essayé de mettre en évidence un lien entre la vitesse de décomposition de l'isopropanol avec les vitesses de POC de l'acide formique. Nous avons constaté qu'il n'existait pas de paramètre ou de propriété unique qui pourraient être mis en correspondance directe avec la performance photocatalytique de nos catalyseurs.

La préparation de solides en milieux nitrates fondus a aussi été appliquée avec succès à l'obtention de catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti en une seule étape. Des oxydes ZrO₂ et TiO₂ très bien dispersés, recouverts d'espèces Mn (état d'oxydation III et IV) ont été obtenus. Les propriétés catalytiques de ces oxydes mixtes ont été étudiées dans les réactions modèles d'oxydation totale du benzène et d'oxydation totale du toluène. Les catalyseurs obtenus dans les nitrates fondus ont montré une activité très supérieure à celle des catalyseurs de référence. Le catalyseur 25-Mn-Zr-K (avec 25 % d'incorporation de Mn, préparé à partir de KMnO₄

comme précurseur) a montré l'activité la plus élevée pour la combustion des deux hydrocarbures aromatiques avec des valeurs T_{50} de 509 K dans le cas de l'oxydation du benzène et de 440 K dans le cas de l'oxydation du toluène. Ces paramètres sont largement supérieurs à ceux des systèmes analogues rapportés dans la littérature.

En conclusion, notre travail a permis de développer des techniques originales de synthèse pour des matériaux catalytiques utilisant les milieux réactionnels non aqueux. Les catalyseurs ainsi préparés présentent des propriétés texturales et catalytiques intéressantes.

Annexes

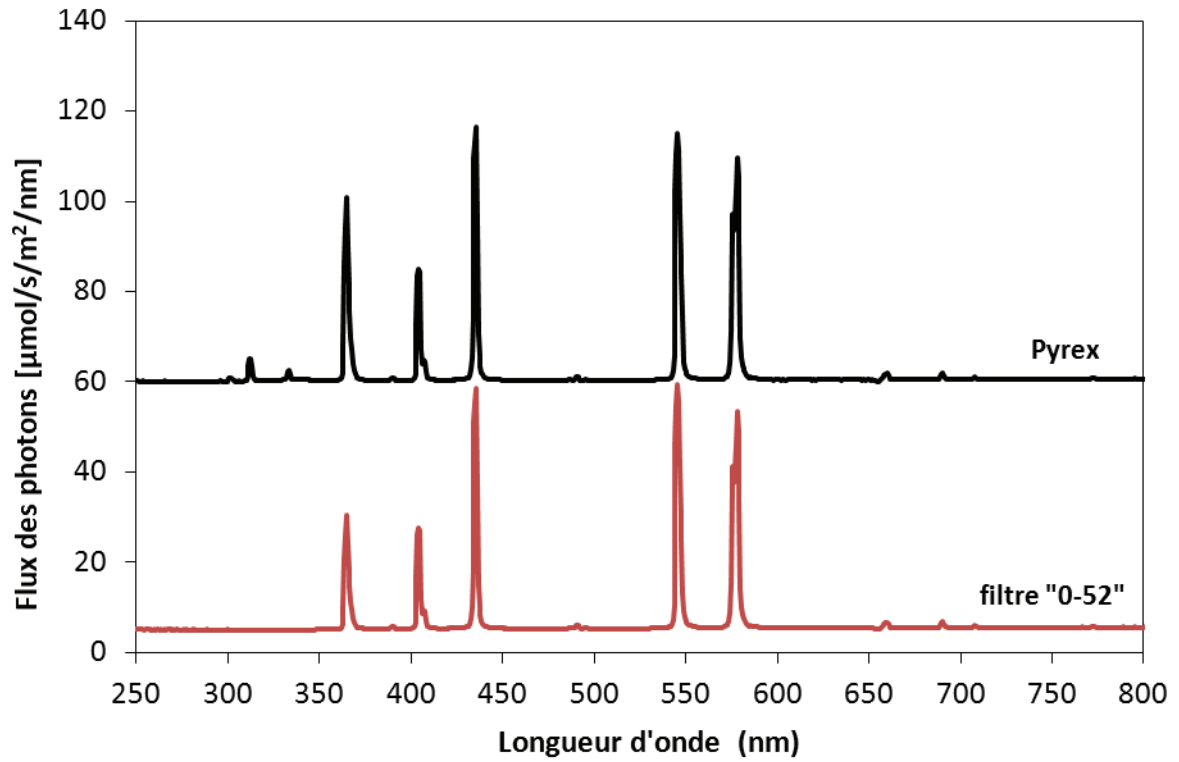
ANNEXE 1

Composition chimique des supports préparés par la méthode des nitrates fondus et dopés avec différents anions.

Support	Na (%)	K (%)	Li (%)	F (%)	Cl (%)
Na(K)-Ti-F	0,31	0,42	-	0,24	789 ppm
K-Ti-F	0,35	2,87	-	1,93	0,21
Li-Ti-F	0,13		1,04	1,00	0,11
Na(K)-Ti-S	0,25	0,22	-	-	-
Li-Ti-Cl	-	-	0,26	-	868 ppm

ANNEXE 2

Spectre d'émission de la lampe HPK-125 W (PHILIPS)



La fenêtre optique « 0-52 » coupe les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 340 nm transmettant une partie des photons UV et des photons visibles.

RESUME

Dans la synthèse des matériaux catalytiques, deux aspects orientent en particulier les recherches actuelles: le contrôle de taille afin d'obtenir des nanoparticules finement divisées et le contrôle précis de la morphologie. Dans cette étude, nous avons utilisé les milieux non aqueux pour élaborer des matériaux catalytiques à base d'oxydes des métaux de transition (Ti, Zr, Mn). Trois méthodologies ont été employées pour la préparation des solides à base de TiO₂. La synthèse dans les nitrates fondus dopés avec différents anions permet un bon contrôle des propriétés texturales des matériaux et de la nature des plans cristallins exposés. Les préparations utilisant le nitrate d'ammonium stabilisé avec des molécules organiques azotées conduit à des solides présentant des tailles et des formes de particules variables en fonction de la nature du stabilisateur. Le traitement à reflux dans des solvants organiques polaires conduit à l'obtention des supports TiO₂ de grandes surfaces spécifiques. Pour la valorisation catalytique de ces matériaux, deux réactions appliquées au domaine de la photocatalyse ont été employées: la production d'H₂ par déshydrogénation du méthanol et l'oxydation photocatalytique de l'acide formique. La réaction modèle de décomposition de l'isopropanol a été utilisée comme test de caractérisation des propriétés acido-basiques de nos systèmes. La technique de nitrates fondus a été également appliqué avec succès pour l'obtention en une seule étape des catalyseurs supportés Mn-Zr et Mn-Ti. Ces catalyseurs montrent une excellente activité pour l'oxydation totale de composés organiques volatils (COV).

TITLE: Synthesis of nanostructured materials in nonaqueous solvents

ABSTRACT

Two major challenges are particularly important for current research in the catalytic materials synthesis: preparation of finely divided particles and control of their shape. In this work we used non aqueous solvents to prepare catalytic materials containing transition metals oxides (Ti, Mn, Zr). Three techniques were applied to prepare TiO₂-based solids. Reactions in molten alkali metal nitrates doped with different anions offered good control of textural properties and of the nature of exposed facets of nanocrystalline particles. Synthesis in molten ammonium nitrate stabilized with organic nitrogen-containing compounds provided TiO₂ solids with variable size and shape as a function of stabilizer used. The reflux treatment in polar organic solvents leads to titania supports having high specific surface area. Two reactions from the field of photocatalysis were employed to valorize the obtained catalysts: H₂ production by methanol dehydrogenation and photocatalytic oxidation of formic acid. Isopropanol decomposition has been used to determine the acid-base properties of the solids. Molten nitrate technique was then successfully applied in order to obtain in one-step highly dispersed Mn-Zr and Mn-Ti supported oxide catalysts. These systems showed excellent activity for the total oxidation of volatile organic compounds (VOC).

DISCIPLINE : Catalyse

MOTS-CLES : Nitrates fondus, synthèse non aqueuse, zircon, titane, manganèse, photocatalyse, acide formique, isopropanol, oxydation des COV.

UFR de Chimie et Biochimie, Bât. E. Chevreul, Domaine Scientifique de la Doua,
43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon,
2 Avenue Al. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.