



HAL
open science

Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques : applications en catalyse hétérogène

Kévin Guy

► **To cite this version:**

Kévin Guy. Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques : applications en catalyse hétérogène. Matériaux. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT : 2020REN1S090 . tel-03246977

HAL Id: tel-03246977

<https://theses.hal.science/tel-03246977v1>

Submitted on 2 Jun 2021

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 DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Kévin GUY

Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques : applications en catalyse hétérogène

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le Vendredi 27 Novembre 2020

Unité de recherche : **UMR CNRS 6226**

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Sophie CARENCO Chargée de recherche CNRS, Sorbonne Université
Alain DEMOURGUES Directeur de recherche CNRS, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Composition du Jury :

Nathalie HERLIN-BOIME	Directrice de recherche, CEA Saclay – Présidente du jury
Sophie CARENCO	Chargée de recherche CNRS, Sorbonne Université – Rapporteur
Alain DEMOURGUES	Directeur de recherche CNRS, ICMCB Bordeaux – Rapporteur
Tetsuo UCHIKOSHI	Professeur, National Institute for Materials Science – Examineur
Stéphane CORDIER	Directeur de recherche CNRS, ISCR Rennes – Directeur de thèse
Helena KAPER	Chargée de recherche CNRS, LSFC SGR Provence – Co-directrice de thèse
Fabien GRASSET	Directeur de recherche CNRS, LINK Tsukuba, ISCR Rennes – Co-directeur de thèse
Franck TESSIER	Directeur de recherche CNRS, ISCR Rennes – Encadrant de thèse

Invité

Patrick NGUYEN Market manager, Saint-Gobain Research Provence

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Kévin GUY

Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques : applications en catalyse hétérogène

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le Vendredi 27 Novembre 2020

Unité de recherche : **UMR CNRS 6226**

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Sophie CARENCO Chargée de recherche CNRS, Sorbonne Université
Alain DEMOURGUES Directeur de recherche CNRS, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Composition du Jury :

Nathalie HERLIN-BOIME	Directrice de recherche, CEA Saclay – Présidente du jury
Sophie CARENCO	Chargée de recherche CNRS, Sorbonne Université – Rapporteur
Alain DEMOURGUES	Directeur de recherche CNRS, ICMCB Bordeaux – Rapporteur
Tetsuo UCHIKOSHI	Professeur, National Institute for Materials Science – Examineur
Stéphane CORDIER	Directeur de recherche CNRS, ISCR Rennes – Directeur de thèse
Helena KAPER	Chargée de recherche CNRS, LSFC SGR Provence – Co-directrice de thèse
Fabien GRASSET	Directeur de recherche CNRS, LINK Tsukuba, ISCR Rennes – Co-directeur de thèse
Franck TESSIER	Directeur de recherche CNRS, ISCR Rennes – Encadrant de thèse

Invité

Patrick NGUYEN Market manager, Saint-Gobain Research Provence

Remerciements

Dans un premier temps, je remercie vivement Madame Sophie Carencu, Chargée de recherche CNRS à l'Université Paris Sorbonne, ainsi que Monsieur Alain Demourgues, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Mes remerciements vont également à Monsieur Tetsuo Uchikoshi, Professeur au National Institute for Materials Science, et Monsieur Patrick Nguyen, Market manager à Saint-Gobain Research Provence d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Enfin, Madame Nathalie Herlin-Boime, Directrice de Recherche au CEA Saclay, merci pour la présidence de ce jury. Je suis très reconnaissant envers tous les membres de ce jury pour leur enthousiasme et pour les idées et remarques constructives apportées le jour de la soutenance.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre différents laboratoires : les équipes CSM et V&C à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, L'IRL 3629 LINK et l'équipe LSFC de Saint-Gobain Research Provence. Je tiens donc à remercier chaleureusement tous les acteurs de ces entités, qui ont rendu possible cette collaboration, ainsi que les différentes tutelles : le CNRS, le NIMS, Saint-Gobain et l'Université de Rennes 1. Je remercie ainsi pour leur accueil le docteur Marc Fourmigué, le docteur Fabien Grasset, ainsi que Caroline Tardivat.

Je tiens également à remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail, et en particulier les personnes suivantes :

Mon directeur de thèse, Stéphane Cordier, ainsi que mes co-directeurs Helena Kaper, Fabien Grasset et Franck Tessier. Que ce soit à Rennes, Cavaillon ou Tsukuba, vous m'avez accordé une confiance sans limites durant ces trois années et avez toujours été très disponibles. Merci pour votre bienveillance constante ainsi que pour tout le savoir scientifique que vous m'avez transmis. Vous m'avez également montré la complexité de votre travail, et à vos côtés, j'ai grandi non seulement en tant que chercheur, mais également en tant qu'être humain. Vous m'avez également permis de voyager énormément durant cette thèse, une chance qui n'est pas offerte à tous les doctorants, et je ne vous remercierais jamais assez pour ça. Franck, nous avons traversé ces trois années ensemble, avec des hauts et des bas, mais tu as toujours été là pour me soutenir, et je ne l'oublierai pas.

Les membres de l'équipe LSFC à Saint-Gobain Research Provence, dirigée par Caroline Tardivat. Même si je n'ai finalement passé que quelques mois parmi vous, je me suis toujours senti parfaitement intégré. Mes pensées s'adressent particulièrement à Sidanth, Hassan, Maxime, Julie, Michaël,

Mangesh, Daniel et Tanguy ; je ne vous souhaite que le meilleur pour l'avenir, et j'espère que nos chemins se croiseront à nouveau.

Tetsuo Uchikoshi, David Lechevalier et Fabien Grasset. Toute ma gratitude pour m'avoir offert cette opportunité et de m'avoir accueilli au sein du LINK pendant ces 6 mois. Merci également à tous les membres du LINK, et notamment David Berthebaud, Ngan, Marion et Ourania.

De nombreuses collaborations ont eu lieu durant cette thèse. Ainsi, je tiens à remercier tout particulièrement Noée Dumait, Serge Paofai, Valérie Demange, Adèle Renaud, Corinne Lagrost, Toshiaki Takei, Yoshio Matsushita, Mitsuki Nishio, Daniel Aubert, Yohann Bréard, Denis Pelloquin, Francis Gouttefangeas et Régis Gautier. Merci d'avoir contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit et pour m'avoir transmis votre savoir.

Un grand merci à tous les membres des équipes V&C et CSM, et notamment à François Cheviré, Odile Merdrignac, Ronan Lebullenger, Jean Rocherullé et Nathalie Herbert. Mes pensées vont également à tous les doctorants, postdoctorants et stagiaires rennais que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, avec une mention spéciale pour : Erwan, Louis, Guillaume, Alexandre, Enora, Claire, Killian, Julie, Sylvain, Maxence et Clément ; un grand merci pour tous ces moments partagés, que ce soit au laboratoire, ou en dehors.

Pour terminer, je pense évidemment à ma famille. Je ne serais pas arrivé jusqu'ici sans vous. Merci de m'avoir supporté durant toutes ces années, j'ai été fier de présenter cette thèse devant vous. Merci à tous mes amis d'avoir été présents et de m'avoir soutenu durant toutes ces années. Un grand merci à Mathieu et Romane, j'ai toujours pu compter sur vous. Nous avons traversé ces trois années ensemble, et forgé des souvenirs inoubliables.

Liste des abréviations

AHM : Ammonium Heptamolybdate

ATG-MS : Analyse Thermogravimétrique suivie par Spectromètre de Masse

BET : (méthode de) Brunauer, Emmett et Teller

DFT : Density Functional Theory

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

EPMA : Electron Probe Microanalyser

FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field imaging

HDN : Hydrodenitrogenation reaction

HDS : Hydrodesulfurization reaction

HER : Hydrogen Evolution Reaction

HRTEM : High-Resolution Transmission Electron Microscopy

ISCR : Institut des Sciences Chimiques de Rennes

LINK : Laboratory for INnovative Key Materials and Structures (NIMS, Tsukuba)

LSFC : Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

ORR : Oxygen Reduction Reaction

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SAED : Selected Area Electron Diffraction

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

TBA : Tétrabutylammonium

TOF : TurnOver Frequency

TPR : Temperature Programmed Reduction

VIP : Vacuum Impregnation Procedure

WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy

WGS : Water-Gas-Shift reaction

Nomenclature des échantillons

Précurseurs :

HMC : composé à cluster $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$.

TMB : composé à cluster $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$.

TMC : composé à cluster $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$.

MoS₂-comm : sulfure de molybdène MoS₂ commercial.

MoS₂-KSCN : sulfure de molybdène MoS₂ synthétisé en bain de sel fondu KSCN.

Nitrures de molybdène :

Mo₅N₆-comm : Mo₅N₆ obtenu par nitruration à 700°C du précurseur MoS₂-comm.

Mo₅N₆-ref : Mo₅N₆ obtenu par nitruration à 690°C du précurseur MoS₂-KSCN.

Mo₂N-ref : γ -Mo₂N obtenu par nitruration à 700°C de l'oxyde de molybdène MoO₃.

Mo₂N-A : γ -Mo₂N obtenu par nitruration à 450°C de TMB avant optimisation de la synthèse.

Mo₅N₆-A : Mo₅N₆ obtenu par nitruration à 500°C de TMB avant optimisation de la synthèse.

TMB-450 : γ -Mo₂N obtenu par nitruration à 450°C de TMB après optimisation de la synthèse.

TMB-500 : Mo₅N₆ obtenu par nitruration à 500°C de TMB après optimisation de la synthèse.

TMB-650 : Mo₅N₆ obtenu par nitruration à 650°C de TMB après optimisation de la synthèse.

Carbures de molybdène :

Mo₂C-U_{ref} : α -Mo₂C de référence obtenu à partir des précurseurs MoCl₅ et urée.

Mo₂C-S_{ref} : α -Mo₂C de référence obtenu à partir des précurseurs AHM et saccharose.

TMC-U500 : MoO_xC_y obtenu à partir des précurseurs TMC et urée après traitement à 500°C.

TMC-U700 : α -Mo₂C obtenu à partir des précurseurs TMC et urée après traitement à 700°C.

HMC-S650 : α -Mo₂C obtenu à partir des précurseurs HMC et saccharose après traitement à 650°C.

Matériaux composites :

Mo₅N₆/CeO₂ : 10 % massique du nitrure TMB-650 dispersés sur CeO₂ par imprégnation.

Mo₅N₆/SiO₂ : 10 % massique du nitrure TMB-650 dispersés sur SiO₂ par imprégnation.

Mo₅N₆/C_{black} : 10 % massique du nitrure TMB-650 dispersés sur noir de carbone par imprégnation

Pt/Mo₂C-S_{ref} : 3 % massique de platine dispersés sur le carbure Mo₂C-S_{ref} par imprégnation.

Pt/HMC-S650 : 3 % massique de platine dispersés sur le carbure HMC-S650 par imprégnation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 13

Chapitre 1 : A la Recherche d'alternatives aux métaux nobles pour la catalyse hétérogène

INTRODUCTION 21

I/ LES COMPOSES A CLUSTERS DE METAUX DE TRANSITION 22

1) Définition générale 22

2) Structures et applications des composés à cluster octaédriques de métaux de transition 23

II/ LES MATERIAUX DE TYPE (OXY)NITRURES 25

1) Définition générale 25

2) Conséquence d'une substitution azote/oxygène 27

3) Propriétés des nitrures de métaux de transition..... 28

4) Applications des matériaux (oxy)nitrures de métaux de transition 28

III/ LES NITRURES DE MOLYBDENE 31

1) Structure du précurseur MoS₂..... 31

2) Structures des principaux nitrures de molybdène..... 32

3) Cas particulier de la phase Mo₅N₆ 34

4) Synthèses des nitrures de molybdène 36

a. Voies d'accès classiques 36

b. Voies de synthèse alternatives 37

IV/ LES CARBURES DE MOLYBDENE	39
1) Structures des principaux carbures de molybdène	39
2) Synthèses des carbures de molybdène.....	41
<i>a. Voies d'accès classiques</i>	<i>41</i>
<i>b. Voies de synthèse alternatives</i>	<i>42</i>
V/ APPLICATIONS DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDENE	44
1) Electrocatalyse.....	44
<i>a. Réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).....</i>	<i>44</i>
<i>b. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)</i>	<i>46</i>
3) Catalyse hétérogène.....	48
<i>a. Réaction d'hydrodésulfuration (HDS).....</i>	<i>48</i>
<i>b. Réaction d'hydrodézotation (HDN)</i>	<i>50</i>
<i>c. Catalyse de la synthèse d'ammoniac</i>	<i>53</i>
<i>d. Réaction de reformage du méthane.....</i>	<i>55</i>
VI/ LA REACTION DE WATER-GAS SHIFT (WGS).....	57
1) Généralités	57
2) Utilisations au niveau industriel.....	58
<i>a. Procédé de Fischer-Tropsch.....</i>	<i>58</i>
<i>b. Les piles à combustible</i>	<i>59</i>
3) Les matériaux pour la catalyse de la réaction WGS.....	62
<i>a. Les catalyseurs à base de métaux nobles.....</i>	<i>62</i>
<i>a. Les alternatives aux métaux nobles</i>	<i>65</i>
CONCLUSION	67
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	68

Chapitre 2 : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation

INTRODUCTION	79
I/ PREPARATION DES PRECURSEURS	80
1) Elaboration des clusters de métaux de transition	80
2) Elaboration de MoS ₂ avec une grande surface spécifique :	81
II/ SYNTHESSES DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDENE.....	81
1) La réaction de nitruration sous ammoniac	81
2) Nitruration des précurseurs des nitrures de molybdène	83
a. Nitruration de l'oxyde de molybdène MoO ₃	83
b. Nitruration de différents sulfures de molybdène.....	84
c. Nitruration des clusters de molybdène.....	84
3) Synthèse des carbures de molybdène	85
a. Préparation du composé de référence Mo ₂ C-U _{ref} par voie urée	85
b. Préparation du composé Mo ₂ C-S _{ref} par voie saccharose	86
III/ PRÉPARATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS	87
1) Dispersion de Mo ₅ N ₆ sur CeO ₂ et noir de carbone	87
2) Dispersion de Mo ₅ N ₆ sur SiO ₂	88
3) Dispersion de platine sur carbures de molybdène	89
IV/ CARACTERISATIONS DES NITRURES ET CARBURES.....	90
1) Diffraction par les rayons X (DRX).....	90

2) Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	92
3) Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	94
4) Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS.....	97
5) Analyse par microsonde de Castaing (EPMA-WDS).....	98
6) Dosage des éléments légers (O, N, C).....	99
7) Détermination de la surface spécifique (méthode BET)	100
8) Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS).....	101
9) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	102
V/ ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE WATER-GAS-SHIFT (WGS).....	103
1) Principe de la mesure et appareillage	103
2) Conditions expérimentales.....	104
a. Test catalytique de routine.....	104
b. Cycles successifs et test de stabilité.....	105
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	107
Chapitre 3 : Caractérisations et propriétés catalytiques des nitrures de molybdène	
INTRODUCTION	113
I/ LA VOIE DE SYNTHÈSE DE RÉFÉRENCE	114

1) Le nitrure Mo_2N formé à partir de MoO_3	114
2) Le nitrure Mo_5N_6 formé à partir de MoS_2	115
II/ LA VOIE DE SYNTHÈSE CLUSTER	118
1) Nitruration des composés à cluster de molybdène	118
2) Optimisation de la nitruration du composé à cluster TMB	120
III/ COMPARATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES NITRURES.....	126
1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).....	126
2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires.....	131
3) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (MET)	133
4) Conclusion partielle sur la synthèse et caractérisation des nitrures.....	135
IV/ RESOLUTION STRUCTURALE DE Mo_5N_6	136
1) Simulation des diffractogrammes à l'aide du logiciel Vesta.....	136
2) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	139
3) Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et HRTEM	141
<i>a. Imageries STEM et HRTEM simulées</i>	<i>141</i>
<i>b. Résultats expérimentaux</i>	<i>143</i>
V/ PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES NITRURES DE MOLYBDÈNE	144
1) Tests catalytiques non supportés	144
<i>a. Courbes light-off des nitrures de molybdène</i>	<i>144</i>
<i>b. Comparatif avec des catalyseurs de référence</i>	<i>146</i>
<i>c. Courbes light-off successives et tests de stabilité</i>	<i>147</i>
<i>d. Caractérisation après tests catalytiques.....</i>	<i>149</i>
2) Imprégnation de Mo_5N_6 sur support catalytique	155

CONCLUSION DU CHAPITRE 3.....159

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3161

Chapitre 4 : Synthèses des caractérisations des carbures de molybdène

INTRODUCTION167

I/ SYNTHESES DE CARBURES DE MOLYBDENE168

1) Utilisation de l'urée comme précurseur168

a. Reproduction de la synthèse de Giordano et al..... 168

b. Utilisation du composé à cluster $(TBA)_2Mo_6Cl_{14}$ 169

2) Utilisation du saccharose comme précurseur171

a. Reproduction de la synthèse de Vitale et al. 171

b. Utilisation du composé à cluster $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$ 172

II/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBURES173

1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).....173

2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires.....178

3) Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....179

4) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (TEM)180

5) Analyses thermogravimétriques suivies par spectrométrie de masse (ATG-MS)184

III/ PROPRIETES CATALYTIQUES DES CARBURES DE MOLYBDENE185

1) Utilisation de Mo_2C comme catalyseur pour la réaction WGS185

2) Utilisation de Mo ₂ C comme support catalytique	187
CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....	188
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	190
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	1901
ANNEXES	188

INTRODUCTION GENERALE

Le débat concernant la transition énergétique prend aujourd'hui une place considérable dans société. Face au risque d'épuisement des ressources fossiles (charbon, pétrole) et au spectre du réchauffement climatique engendré par l'émission de gaz à effet de serre, il est nécessaire de développer dès aujourd'hui de nouvelles sources d'énergies durables.

Le secteur du transport est au centre de ces préoccupations, puisque sur le sol français, il s'agit de la première source de gaz à effet de serre (29,7 %) devant l'industrie (25,8 %) et l'agriculture (18,9 %), d'après un rapport du centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique¹. La recherche d'alternatives aux moteurs thermiques utilisés pour les véhicules a permis de développer les moteurs électriques et hybrides. Cependant, alors qu'aucun gaz à effet de serre n'est émis directement par les véhicules électriques, il a été démontré qu'en prenant en compte le procédé de fabrication d'un moteur électrique ainsi que la production d'électricité nécessaire à son fonctionnement, ce type de véhicule émet à l'heure actuelle autant de gaz à effet de serre qu'un véhicule thermique².

La seconde alternative aux moteurs thermiques est l'utilisation du dihydrogène et de piles à combustible comme source énergétique. L'utilisation du dihydrogène en tant que combustible présente l'avantage de ne générer que de l'énergie électrique, de la vapeur d'eau et de la chaleur lors de sa combustion avec l'oxygène de l'air. A terme, le dihydrogène s'inscrit comme le vecteur le plus prometteur pour le développement de systèmes transportables. En France, le développement des voitures électriques et hybrides est privilégié, et les véhicules à hydrogène ne représentent que 0,003 % des ventes de véhicules en 2019³. Au niveau mondial, cette technologie est en forte croissance en Asie, et notamment au Japon et en Corée, où les constructeurs Toyota et Hyundai ainsi que les gouvernements respectifs poussent à son développement, et respectivement 1800 et 900 véhicules roulent à l'hydrogène dans ces pays. Aux Etats-Unis, la grande majorité des 6000 voitures à hydrogène sont immatriculées en Californie, où le gouvernement prône une politique très favorable à l'achat de ce type de véhicules⁴. Au total, environ 13000 véhicules fonctionnant à l'hydrogène étaient en circulation dans le monde en 2019, représentant une part négligeable des 1,2 milliard de véhicules en fonctionnement sur terre.

¹ Citepa, juin 2020. *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Format Secten.*

²A. Moro ; L. Lonza. *Electricity carbon intensity in european member states : impacts on GHG emissions of electric vehicles Transportation Research (2018) 5-14.*

³ *Répartition des ventes de véhicules particuliers neufs par énergie en 2020. Agence de la Transition Ecologique (<http://carlabelling.ademe.fr>).*

⁴ *The Fuel Cell Industry Review 2019 (www.FuelCellIndustryReview.com).*

Différents freins subsistent au développement des véhicules fonctionnant au dihydrogène, tels que la production et le stockage de celui-ci. En effet, la majorité du dihydrogène produit aujourd'hui est issu du gaz naturel, procédé rejetant du CO₂ en quantité, rendant cette technologie non viable écologiquement à l'heure actuelle. L'utilisation de métaux nobles très coûteux (platine, or, palladium) en tant que catalyseurs dans les piles à combustible est également un frein économique au développement à grande échelle de cette technologie.

L'objectif de cette thèse, en amont de l'application visée, réalisée entre l'Université de Rennes 1, le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), le National Institute of Materials Science (NIMS) et Saint-Gobain Research Provence (SGRP), est de mettre au point des matériaux peu coûteux pour la catalyse hétérogène de la réaction de Water-Gas Shift. Cette réaction est partie intégrante dans le fonctionnement d'une voiture à hydrogène, puisqu'elle permet de purifier le dihydrogène avant sa combustion. Actuellement, cette réaction est catalysée par des métaux nobles tels que le platine ou l'or pour des applications mobiles. Les matériaux de types nitrure et carbure de molybdène, possédant de bonnes propriétés catalytiques pour diverses réactions, sont envisagés.

Lors du chapitre 1, l'intérêt des matériaux de types nitrure et carbure de molybdène pour des applications en catalyse hétérogène sera démontré. Les différentes voies de synthèse amenant à ces matériaux seront également listées. Une partie de ce chapitre sera dédiée à la réaction de Water-Gas Shift, et notamment son principe de fonctionnement et ses applications. Enfin les différents catalyseurs étudiés pour cette réaction seront passés en revue. Le chapitre 2 décrit les différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées afin de s'assurer de la bonne pureté des poudres obtenues. Une large gamme de techniques a pu être utilisée durant cette thèse, allant de la microscopie en transmission à l'analyse élémentaire. Le chapitre 3 sera consacré aux nitrures de molybdène synthétisés durant ces travaux de thèse. La mise au point d'une voie de synthèse inédite à partir de clusters de métaux de transition et son optimisation a permis d'obtenir les phases Mo₅N₆ et Mo₂N. Les nitrures ainsi formés seront ensuite caractérisés en profondeur, en comparaison avec des matériaux de référence. Pour terminer, les propriétés catalytiques de ces matériaux pour la réaction de Water-Gas Shift seront grandement étudiées. Le dernier chapitre sera quant à lui centré sur la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse, toujours à partir de clusters de métaux de transition, amenant aux carbures de molybdène Mo₂C et MoO_xC_y. Ces matériaux seront ensuite testés en tant que supports catalytiques pour la réaction de Water-Gas Shift.

L'ensemble des expériences et analyses présenté dans ce manuscrit ont été obtenues dans les trois laboratoires dans lesquels j'ai eu l'opportunité de travailler : ISCR (UMR 6226) à Rennes, LSFC (UMR 3080) à Cavillon, et LINK (UMI3629) basé à Tsukuba (Japon).

CHAPITRE 1

A la Recherche d'Alternatives aux Métaux Nobles pour la Catalyse Hétérogène

INTRODUCTION	21
I/ LES COMPOSES A CLUSTERS DE METAUX DE TRANSITION	22
1) Définition générale	22
2) Structures et applications des composés à cluster octaédriques de métaux de transition	23
II/ LES MATERIAUX DE TYPE (OXY)NITRURES	25
1) Définition générale	25
2) Conséquence d'une substitution azote/oxygène	27
3) Propriétés des nitrures de métaux de transition.....	28
4) Applications des matériaux (oxy)nitrures de métaux de transition	28
III/ LES NITRURES DE MOLYBDENE	31
1) Structure du précurseur MoS ₂	31
2) Structures des principaux nitrures de molybdène.....	32
3) Cas particulier de la phase Mo ₅ N ₆	34
4) Synthèses des nitrures de molybdène	36
a. Voies d'accès classiques	36
b. Voies de synthèse alternatives	37
IV/ LES CARBURES DE MOLYBDENE	39
1) Structures des principaux carbures de molybdène	39
2) Synthèses des carbures de molybdène.....	41
a. Voies d'accès classiques	41
b. Voies de synthèse alternatives	42

V/ APPLICATIONS DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDENE	44
1) Electrocatalyse.....	44
a. Réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).....	44
b. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR).....	46
3) Catalyse hétérogène.....	48
a. Réaction d'hydrodésulfuration (HDS).....	48
b. Réaction d'hydrodézazotation (HDN).....	50
c. Catalyse de la synthèse d'ammoniac.....	53
d. Réaction de reformage du méthane.....	55
VI/ LA REACTION DE WATER-GAS SHIFT (WGS).....	57
1) Généralités	57
2) Utilisations au niveau industriel.....	58
a. Procédé de Fischer-Tropsch.....	58
b. Les piles à combustible.....	59
3) Les matériaux pour la catalyse de la réaction WGS.....	62
a. Les catalyseurs à base de métaux nobles.....	62
a. Les alternatives aux métaux nobles.....	65
CONCLUSION	67
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	68

INTRODUCTION

Ce premier chapitre aborde l'état de l'art des nitrures et carbures de métaux de transition, en particulier pour les matériaux à base de molybdène, ainsi que leurs nombreuses applications.

Tout d'abord, nous nous intéresserons aux composés à clusters de métaux de transition. Ces matériaux sont largement étudiés, notamment pour leurs propriétés optiques. Dans le cadre de cette thèse, les composés à clusters jouent un rôle original : celui de précurseurs pour l'obtention de matériaux nitrures et carbures. Dans ce cas précis, ce sont les propriétés nanométriques de ces composés à clusters qui vont permettre d'obtenir des nitrures et carbures avec des tailles de particules très faibles.

La seconde partie est dédiée aux matériaux (oxy)nitrures en général. De leurs propriétés remarquables liées à l'insertion d'azote, à leurs multiples applications, tant dans les domaines optiques (pigments, photocatalyse...) qu'électriques (semi-conducteurs, supraconducteurs...), cette classe de matériaux est aujourd'hui très largement étudiée.

Un des grands axes de ce chapitre concerne l'état de l'art des voies de synthèses reportées dans la littérature amenant à l'obtention des différents carbures et nitrures de molybdène, des plus classiques aux plus originales. Une attention particulière est portée sur leurs structures cristallines, notamment pour la phase Mo_5N_6 , dont une incertitude subsiste quant à son groupe d'espace. Les applications des nitrures et carbures de molybdène seront ensuite passées en revue, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène (reformage du méthane, hydrodésulfuration...).

Pour terminer, la dernière partie de ce chapitre s'intéresse à la catalyse hétérogène de la réaction de gaz à l'eau ou Water-Gas Shift (WGS) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Elle est au cœur de ces travaux de thèse, puisque la majorité des matériaux synthétisés sont étudiés pour catalyser cette réaction. Ses différentes applications industrielles notamment dans le domaine de l'énergie (procédé de Fischer-Tropsch, piles à combustible) seront développées. Une revue des catalyseurs utilisés à l'heure actuelle est également présentée, en partant des métaux nobles, catalyseurs les plus efficaces, mais également les plus coûteux, à leurs alternatives. Toutefois ces dernières sont encore loin de rivaliser avec les performances du platine et de l'or notamment.

I/ LES COMPOSES A CLUSTERS DE METAUX DE TRANSITION

Outre leur utilisation en tant que précurseurs pour la synthèse de nitrures et carbures de métaux de transition décrite dans cette thèse, les composés à clusters sont notamment utilisés pour des applications dans le domaine de l'optique ou de la catalyse hétérogène. Cette première partie revient brièvement sur leurs différentes structures et sur leurs principales applications.

1) Définition générale

Selon la définition de F.A. Cotton, qui fût le premier à utiliser le terme « *metal atom cluster* » au cours des années 1960, un cluster désigne un agrégat de dimension finie d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal–métal¹. De taille nanométrique, ces agrégats métalliques sont liés à différents types de ligands, influant directement sur les propriétés physico-chimiques des clusters. Ils peuvent prendre différentes géométries en fonction du nombre d'atomes métalliques les constituant (**Figure 1.1**).

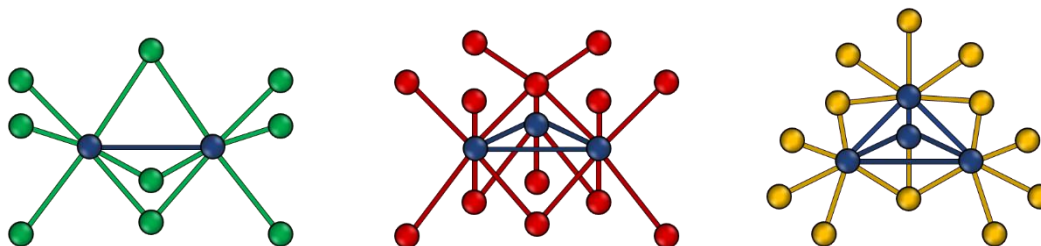


Figure 1.1 : Illustration des géométries de clusters linéaires, triangulaires ou tétraédriques (de gauche à droite). Les atomes métalliques sont représentés en bleu, et les ligands en vert, rouge ou jaune.

La nomenclature des matériaux de la famille des clusters est définie :

- Le terme **cluster** correspond au cœur métallique : M_x .
- Le **motif à cluster** définit le cœur métallique et les ligands liés à celui-ci : M_xL_y .
- Le **composé à cluster** équivaut au motif à cluster et à l'ion équilibrant sa charge : $A_n[M_xL_y]$.

Il existe deux types de composés à clusters :

- Ceux pour lesquels les ligands sont des halogènes ou des chalcogènes. Les atomes métalliques sont alors présents à un degré d'oxydation moyen ou bas. Ces composés sont synthétisés par chimie du solide à haute température, et nous intéresseront en particulier pour cette thèse.
- Les composés à clusters pour lesquels les atomes métalliques sont présents à un degré d'oxydation très bas, caractéristique de l'utilisation de ligands CO, phosphines, thiolates ou encore alcoxydes. Ces composés sont synthétisés par voie organométallique.

2) Structures et applications des composés à cluster octaédriques de métaux de transition

La chimie des composés à clusters de métaux de transition est étudiée à Rennes depuis les années 1970, principalement pour leurs propriétés de transport et leurs propriétés optiques. Les propriétés des composés à clusters dépendent de la nature du métal et des ligands, ainsi que du nombre d'électrons de valence par unité cluster². Par exemple, la géométrie octaédrique à faces coiffées de type $[M_6L_{14}]$ ($M = Mo, W, \text{etc.}$) possède des propriétés de luminescence remarquables, alors que ce n'est pas le cas pour la géométrie octaédrique à arêtes pontées $[M_6L_{18}]$ ($M = Nb, Ta, \text{etc.}$). Dans cette configuration (M désignant le métal, L les ligands et n la charge du cluster) les cœurs métalliques sont reliés à 14 ou 18 ligands. Parmi ces ligands, 6 sont dits « apicaux » et notés L^a , et sont situés en position terminale. Suivant la nature de l'atome métallique, 8 ou 12 ligands sont dits « inners » et notés L^i , coiffant chacune des faces ou arêtes de l'octaèdre métallique³. La **Figure 1.2** montre la structure des motifs à clusters de type $[M_6L_{14}]$ et $[M_6L_{18}]$. La majorité de ces travaux de thèse se concentre sur l'utilisation des motifs à clusters de type $[M_6L_{14}]$. Ces motifs à clusters sont des unités anioniques qui nécessitent d'être contrebalancées par un cation. La charge anionique varie entre -2 et -7 suivant la nature du métal et des ligands présents. Le contre-cation utilisé peut-être inorganique tel que Cs^+ ou NH_4^+ , ou encore organiques comme le cation tétrabutylammonium ($(C_4H_9)_4N^+$; *TBA*). La nature du contre-cation joue un rôle prépondérant notamment sur la solubilité des composés à clusters. Ainsi, le cluster $Cs_2Mo_6Br_{14}$ est très soluble dans l'éthanol, ce qui n'est pas le cas de $(TBA)_2Mo_6Br_{14}$, qui présente cependant une meilleure solubilité dans l'acétone. En ce qui concerne $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$, il est quant à lui très soluble dans l'eau distillée⁴. La nature du contre-cation joue également un rôle sur la structure cristalline, et notamment les groupes d'espace et les paramètres de maille des composés à clusters. La **Figure 1.3** présente la structure cristalline de $(TBA)_2Mo_6Cl_{14}$, cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1/n$, ainsi que celle de $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$, cristallisant quant à elle dans le groupe d'espace $C2/c^4$.

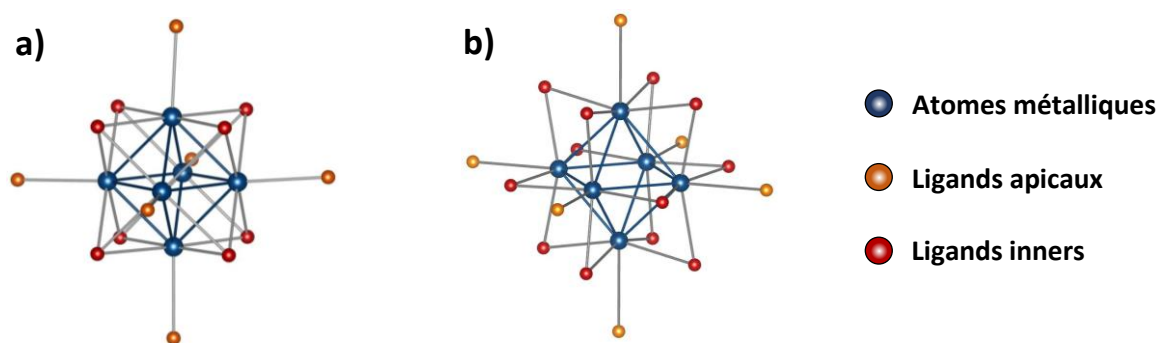


Figure 1.2 : Structure des motifs à clusters octaédriques de type $[M_6L_{14}]^n$ (a) et $[M_6L_{18}]^n$ (b).

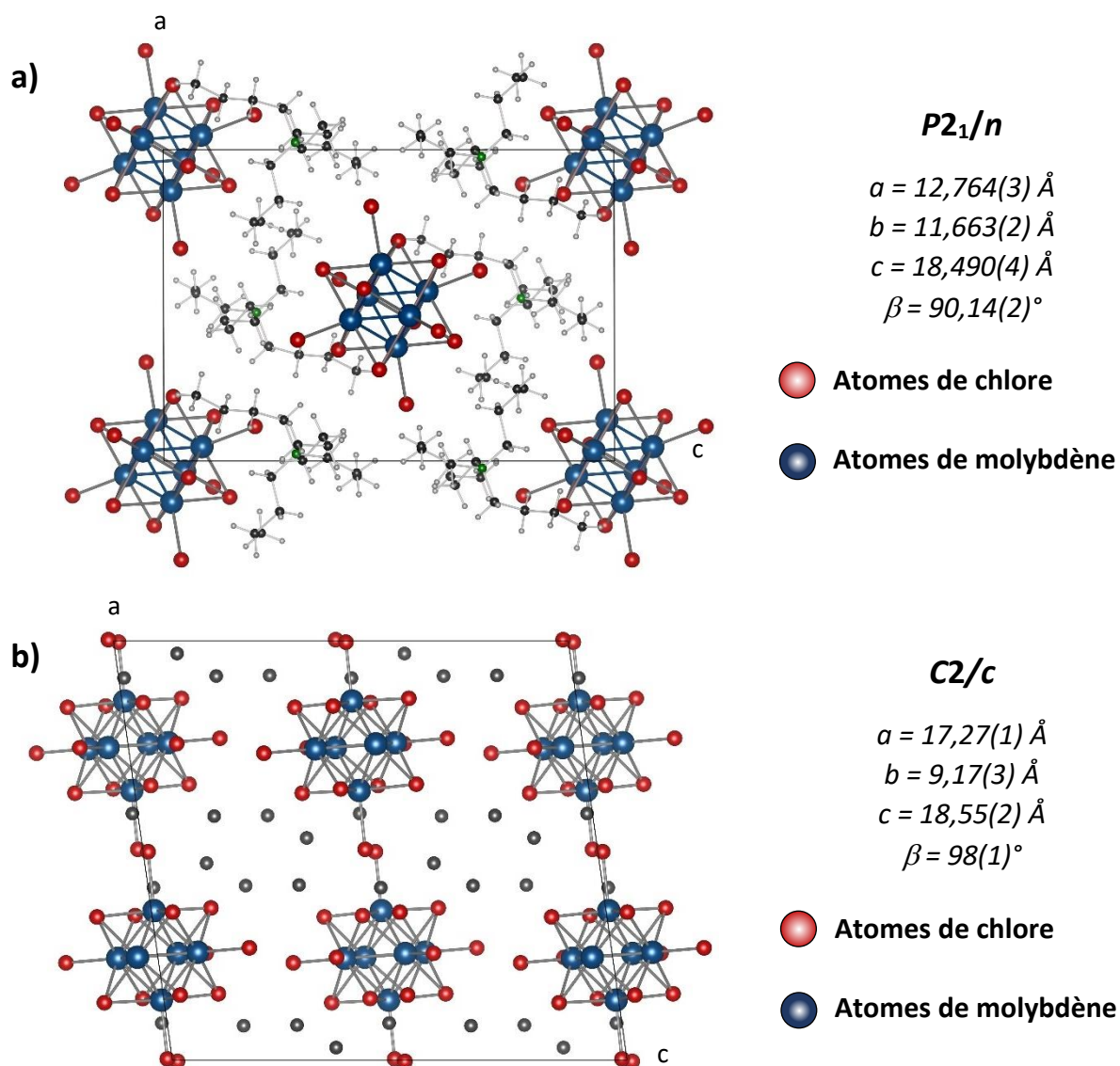


Figure 1.3 : Structure cristalline des composés à clusters $(TBA)_2Mo_6Cl_{14}$ (a) et $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$ (b).

Cependant, depuis les années 1970, l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Université de Rennes 1 a développé un savoir-faire important concernant, la chimie, la cristallographie et l'étude des propriétés physiques des composés à clusters de métaux de transition⁵. Les motifs à clusters de molybdène de type $[Mo_6L_{14}]^{n-}$ sont majoritairement utilisés pour leurs propriétés de luminescence dans le rouge et proche infrarouge. Par exemple, leurs intégrations dans des matrices organiques telles que les cristaux liquides en font des matériaux très attractifs pour l'optoélectronique, l'éclairage ou les applications photovoltaïques^{6,7}. De leur côté, les motifs à cluster de type $[M_6L_{18}]^{n-}$, et particulièrement ceux à base de tantale et de niobium sont utilisés, dans le cadre du projet LINK avec Saint-Gobain et le NIMS pour leurs propriétés d'absorption dans l'UV-visible et le proche infrarouge⁸.

Ivanova et al. ont récemment étudié l'activité photocatalytique de composés à clusters à base de molybdène pour la purification de l'eau⁹. Nagashima et al. ont regroupé dans une revue datant de 2014 les différentes applications en catalyse hétérogène des composés à clusters halogénures à base de métaux des groupes V à VII (Mo, W, Nb, Ta, Re)¹⁰. Ces composés ont été testés pour une grande gamme de réactions catalysées généralement par des métaux nobles (réactions de déshydrogénation et d'hydrogénolyse), par du cuivre ou du fer (synthèse du styrène et déshydratation d'alcools) ou encore par des oxydes non métalliques (déshydrohalogénéation et isomérisation d'oléfines). Les composés à cluster montrent alors des résultats satisfaisants pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène, sans atteindre les propriétés des métaux nobles.

Les motifs à clusters octaédriques de type $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ (X = Br, Cl) et $[\text{M}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ (M = Nb, Ta, W) sont les composés privilégiés lors de ces travaux de thèse, notamment grâce à la maîtrise de leur synthèse. Cependant, nous ne nous intéresserons pas à leurs propriétés optiques et catalytiques. Les composés à clusters seront ici utilisés de façon inédite en tant que précurseur pour la synthèse de nitrures et carbures de métaux de transition.

II/ LES MATERIAUX DE TYPE (OXY)NITRURES

Les matériaux (oxy)nitrures seront au centre de ce manuscrit, et notamment les nitrures de molybdène. Il est alors nécessaire de revenir sur les caractéristiques de cette famille de matériaux afin de justifier leur choix.

1) Définition générale

Les matériaux de type nitrure sont des composés formés d'azote et d'éléments moins électronégatifs que l'azote lui-même. Bien que l'azote appartienne au groupe V du tableau périodique des éléments, il se comporte différemment des autres éléments de ce groupe (P, As) de par son électronégativité plus élevée et l'absence d'orbitale d. Les nitrures et oxynitrures possèdent des propriétés attractives directement liées au rôle de l'azote¹¹. Entouré par le carbone et l'oxygène, l'azote occupe une position charnière et présente des similitudes avec l'un ou l'autre de ses voisins, ce qui explique l'existence de deux grandes familles de nitrures¹². Tout d'abord les (oxy)nitrures de type **iono-covalents**. Cette famille possède des caractéristiques proches des oxydes, avec un caractère covalent plus ou moins marqué suivant l'élément associé à l'azote. La plupart des (oxy)nitrures

appartiennent à cette famille. Les (oxy)nitrures avec un **caractère métallique** ont quant à eux des propriétés physico-chimiques proches de celles de la famille des carbures. Une forte interaction entre l'élément métallique et l'azote entre en jeu amenant à des propriétés uniques pour des applications en supraconductivité, magnétisme, ou encore catalyse hétérogène. Cette catégorie concerne principalement les nitrures de métaux de transition¹³.

L'insertion d'azote joue un rôle prépondérant sur la structure cristalline, qui peut être illustré en comparant le nitrure de titane TiN avec le titane métallique. Les atomes de titane forment un empilement hexagonal dans le métal, alors que le nitrure TiN possède une structure de type NaCl (**Figure 1.4**).

Dans ce cas précis, la nitruration modifie la structure cristalline, mais également les propriétés physico-chimiques. En effet, la dureté Vickers du nitrure TiN (2100 kg/mm²) est bien supérieure à celle du métal (55 kg/mm²), tout comme sa conductivité thermique (résistivité à T°_{amb} : TiN = 25 μΩ/cm ; Ti = 39 μΩ/cm)¹⁴. Le nitrure de titane TiN se distingue également par une couleur or, alors que son homologue métallique est gris.

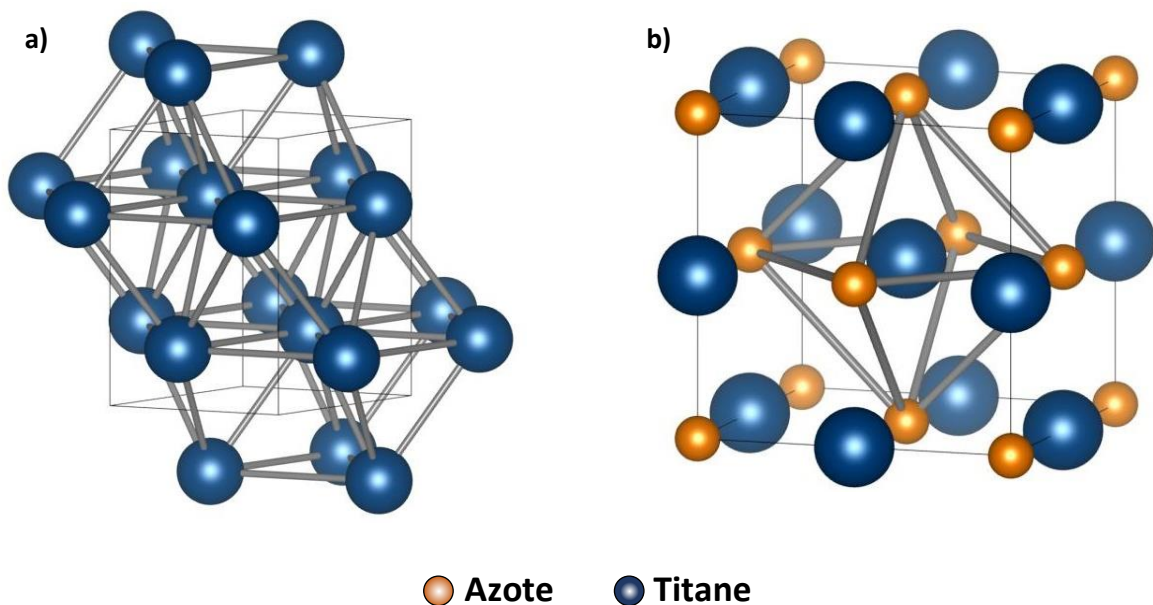
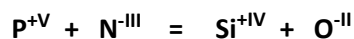


Figure 1.4 : Structures cristallines du titane métallique (a) et du nitrure TiN (b).

2) Conséquence d'une substitution azote/oxygène

La substitution de l'azote N^{3-} à l'oxygène O^{2-} se traduit par une augmentation de la charge anionique, c'est-à-dire par des formulations de nitrures ou d'oxynitrures différentes de celles des oxydes (par exemple dans le cas des composés à base de silicium : SiO_2 , Si_2N_2O , Si_3N_4). Afin de conserver une analogie avec la formulation de l'oxyde, on peut réaliser une substitution couplée, c'est-à-dire augmenter la charge du réseau cationique en parallèle du remplacement de l'oxygène par l'azote, afin de conserver la stœchiométrie anions/cations. L'oxynitride de phosphore PON est l'exemple parfait, puisqu'il dérive de SiO_2 d'après la substitution couplée suivante :



La substitution anionique de l'oxygène se traduit donc également par une augmentation du caractère covalent. La couleur permet d'illustrer ce caractère, puisque la plupart des oxydes sont blancs alors que les nitrures et oxynitrures peuvent être colorés. Les nitrures de métaux de transition sont, quant à eux, généralement de couleur noire, en accord avec le fait que l'élément de transition n'y possède pas son degré d'oxydation le plus élevé. Le tantale fait cependant exception, puisqu'on connaît des composés de type nitrure de couleur rouge orange (Ta_3N_5) et de type oxynitride de couleur jaune ($TaON$)¹⁵. La coloration des oxynitrures s'explique par la diminution de la valeur de l'interstice (ou *gap* en anglais) entre la bande de valence et la bande de conduction, comme le montre la **Figure 1.5** en prenant l'exemple de l'insertion d'azote dans TiO_2 . La coloration de ces matériaux en fait une alternative intéressante comme nouveaux pigments colorés^{16,13}.

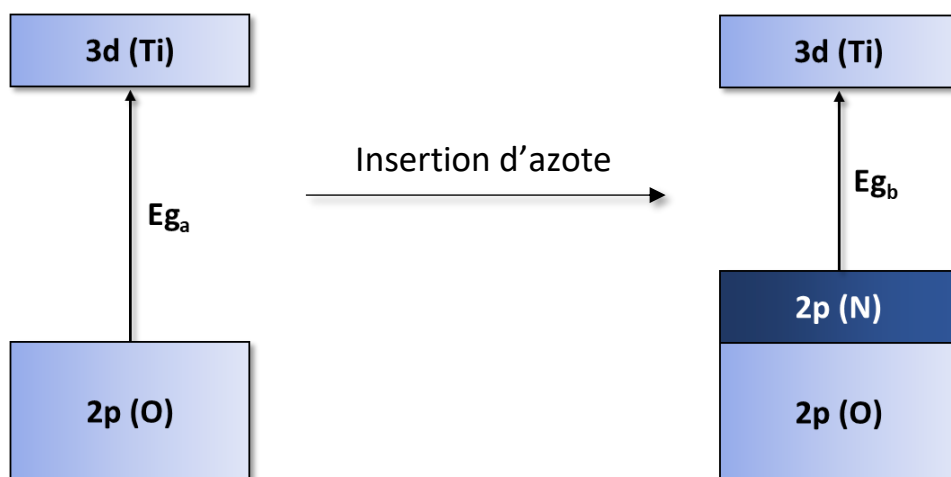


Figure 1.5 : Structure de bande de TiO_2 et impact de l'insertion d'azote sur la bande interdite (ou *band-gap* en anglais).

3) Propriétés des nitrures de métaux de transition

Les nitrures de métaux de transition, et par extension les carbures de ces mêmes métaux, possèdent des propriétés à la fois proches des métaux, mais également proches des céramiques, faisant de ces composés une classe de matériaux particulière.

Cette classe possède des températures de fusion relativement élevées, majoritairement supérieures à 3000°C sous air. Il est important de noter que les carbures possèdent des températures de fusion toujours plus élevées que celles des nitrures pour un métal donné. Ce caractère réfractaire des nitrures de métaux de transition leur vaut d'être régulièrement classés dans la catégorie des céramiques¹⁷.

Cette classe de matériaux possède également des duretés Vickers très élevées. Certains carbures de métaux de transition, tels que WC ou TiC sont utilisés comme revêtements pour les outils de coupe. Les valeurs de dureté Vickers peuvent atteindre 3000 kg/mm², et sont toujours supérieures pour les carbures que pour les nitrures. Les propriétés optiques, magnétiques et électriques des nitrures et carbures de métaux de transition se rapprochent d'un comportement métallique. De plus, certains matériaux de cette famille possèdent des propriétés supraconductrices très intéressantes. C'est notamment le cas des nitrures de molybdène et en particulier de la phase δ -MoN, possédant une température critique de 12 K¹⁸.

Contrairement aux carbures de métaux de transition, les nitrures ne sont pas réputés pour leur stabilité dans l'eau et sous atmosphère humide en général, engendrant une oxydation partielle ou totale. Cette propriété a été particulièrement observée durant ces travaux de thèse sur les nitrures de molybdène, et sera mentionnée à différentes reprises.

4) Applications des matériaux (oxy)nitrures de métaux de transition

Les différentes propriétés des matériaux (oxy)nitrures évoqués précédemment font que cette classe de composés trouve sa place dans une large gamme d'applications potentielles, allant de l'optique (pigments, luminescence, photocatalyse) au stockage de l'hydrogène (**Figure 1.6**). Les nitrures de métaux de transitions sont également largement étudiés pour la catalyse hétérogène de diverses réactions. Le paragraphe V.2 reviendra en détail sur ces applications.

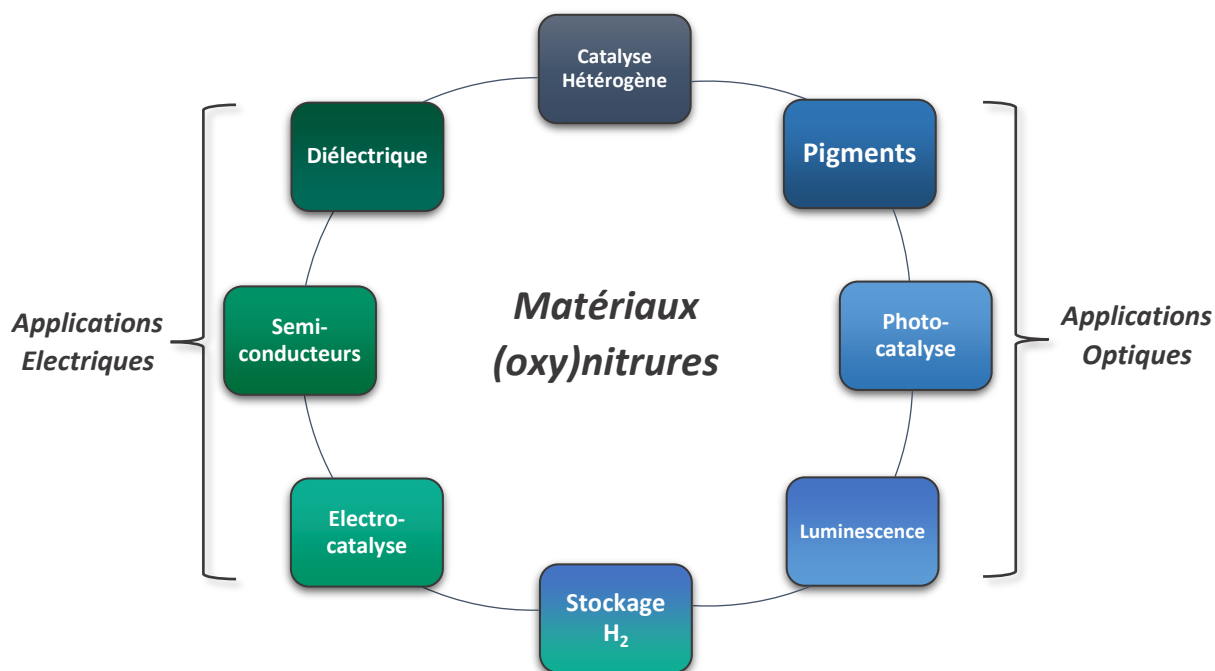


Figure 1.6 : Vue d'ensemble des différentes applications des matériaux de type (oxy)nitrures.

Les matériaux (oxy)nitrures et notamment ceux à base de tantale (TaON, Ta₃N₅) sont également largement étudiés pour la photocatalyse de la dissociation de l'eau (*overall water splitting* ; **Figure 1.7**) sous irradiation UV. Cette réaction est très largement étudiée depuis plusieurs dizaines d'années, notamment pour son fort potentiel de production d'hydrogène. Les oxydes métalliques font partie des matériaux les plus étudiés. L'oxyde de titane TiO₂ fait figure de référence et malgré une bande interdite élevée (3,2 eV), de nombreuses recherches portent sur l'amélioration de ses performances photocatalytiques^{19,20}.

Alors que la lumière UV ne représente que 4% de l'énergie solaire, le domaine du visible en représente, quant à lui, 43%. L'utilisation de cette lumière visible peut permettre de considérablement augmenter l'activité photocatalytique d'un matériau. Les matériaux de type (oxy)nitrure possèdent des bandes interdites inférieures à celles de leurs homologues oxydes (**Figure 1.5**, paragraphe II.2), ce qui permet de déplacer leur absorption des UV vers le visible. Cette gamme de matériaux devient alors particulièrement intéressante pour la réaction de dissociation de l'eau sous lumière visible²¹.

Domen et al. ont recensé depuis le début des années 2000 l'activité photocatalytique de différents matériaux (oxy)nitrures de configuration électronique d⁰ pour la photodégradation de l'eau²². Il a été montré au préalable que dans cette configuration, l'activité catalytique est meilleure, puisque les transitions électroniques et la création de paires électrons/trous s'effectuent entre une

bande de valence pleine et une bande de conduction vide. Ces (oxy)nitrures montrent une activité relativement élevée en photo-oxydation de l'eau sous lumière visible. Les composés à base de tantale Ta_3N_5 et $TaON$ sont les plus performants, leurs activités photocatalytiques étant près de 10 fois supérieures à celles des autres matériaux présentés ($LaTiO_2N$, $CaNbO_2N$, $LaTaO_2N$)²³. Ces premiers résultats obtenus sur Ta_3N_5 ont amené à la poursuite des recherches et à l'optimisation de l'activité catalytique de ce nitrure.

Que ce soit sous forme de film mince²⁴, de nanotubes alignés verticalement²⁵ ou encore dopé à base de manganèse et zirconium²⁶, Ta_3N_5 suscite l'intérêt de nombreux laboratoires dans le domaine de la photocatalyse sous lumière visible. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la phase Ta_3N_5 a été synthétisée à partir du composé à cluster $(TBA)_2Ta_6Cl_{18}$ sous ammoniac et testée pour la photocatalyse de la dissociation de l'eau. Les premiers résultats n'ayant été obtenus que récemment et étant incomplets, ceux-ci seront seulement évoqués dans les perspectives, en fin de manuscrit.

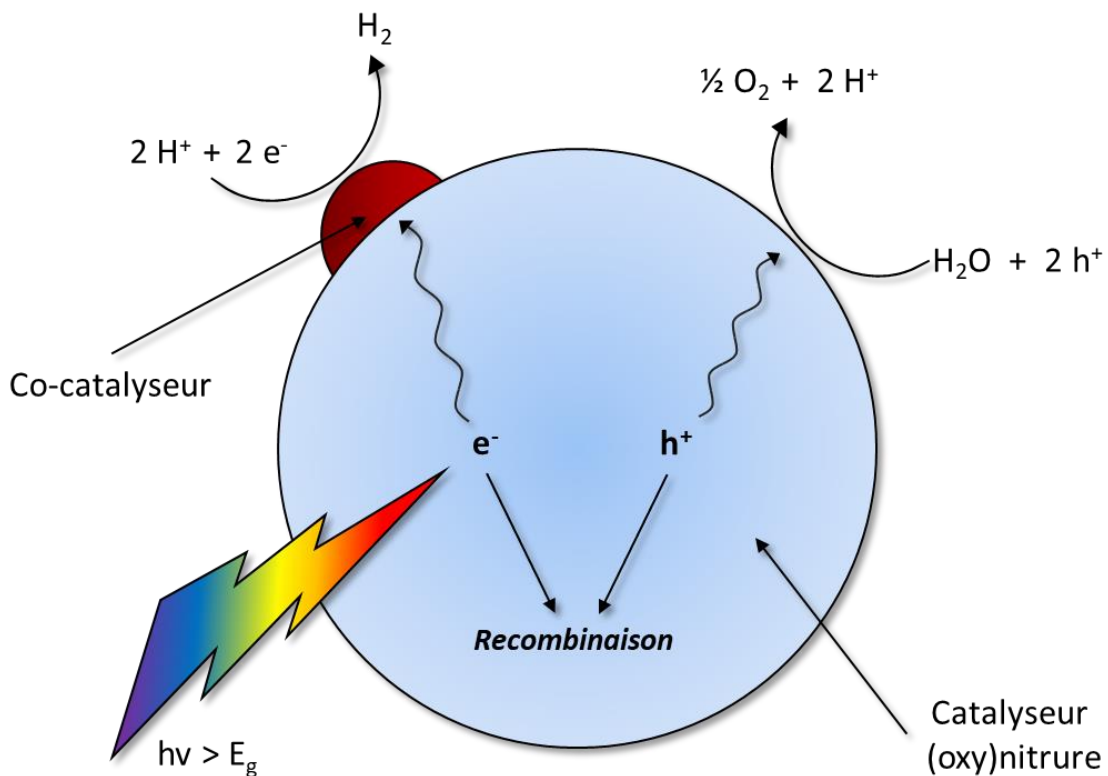


Figure 1.7 : Principe de fonctionnement de la réaction de dissociation de l'eau à la surface d'un catalyseur (oxy)nitrure en présence d'un co-catalyseur.

III/ LES NITRURES DE MOLYBDENE

Dans cette partie, les structures et les voies de synthèse des principaux nitrures de molybdène seront décrites et développées (γ -Mo₂N, δ -MoN et Mo₅N₆). Dans un premier temps, la structure de MoS₂ sera succinctement décrite. En effet, ce composé a été largement utilisé durant ces travaux de thèse et possède une structure relativement proche du nitrure Mo₅N₆ dont il était l'unique précurseur avant ces travaux. Un paragraphe sera également dédié au cas particulier de la phase Mo₅N₆, dont la structure cristallographique n'est que partiellement résolue. Des caractérisations ont été entreprises afin d'essayer de résoudre définitivement la structure de cette phase durant cette thèse.

1) Structure du précurseur MoS₂

Le nitrure Mo₅N₆, longuement étudié durant ces travaux de thèse, est synthétisé à partir du sulfure de molybdène MoS₂. La synthèse de MoS₂ et sa nitruration amenant à Mo₅N₆ faisant partie intégrante de ces travaux, la structure du précurseur est succinctement décrite ici.

Le sulfure MoS₂ cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Il est constitué d'un empilement d'atomes de soufre de type AABBA qui présente deux sites interstitiels (**Figure 1.8**) : tout d'abord des sites prismatiques situés entre les plans A et B occupés par les atomes de molybdène. Les sites octaédriques, situés entre les plans AA et les plans BB sont quant à eux vacants. MoS₂ se retrouve à l'état naturel sous deux formes cristallines distinctes : hexagonale (2H-MoS₂) et rhomboédrique (3R-MoS₂), qui diffèrent par le mode d'empilement des couches de soufre et de molybdène. De nombreux polytypes sont dérivés de ces deux structures. Wickman et al. en ayant même reportés 112²⁷. Les différents sulfures de molybdène évoqués dans ce manuscrit correspondent à la variété 2H-MoS₂.

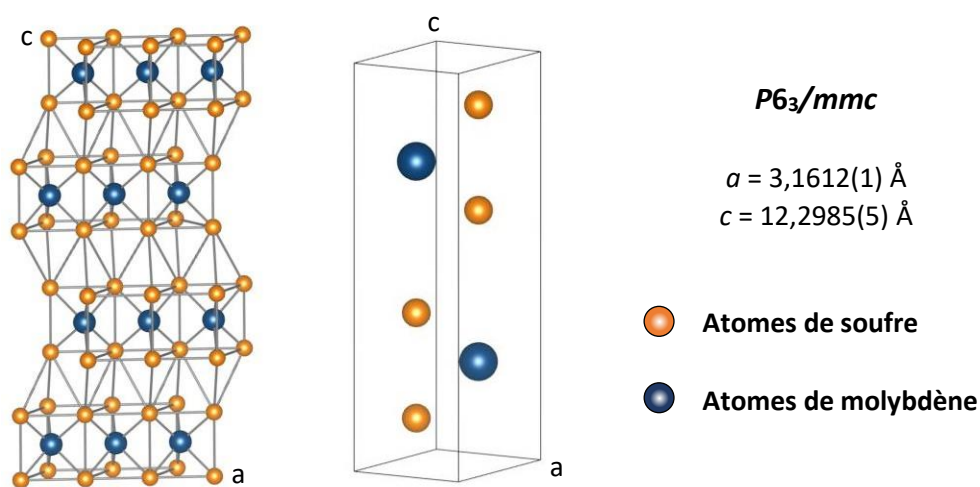


Figure 1.8 : Empilement des plans de molybdène et de soufre et maille élémentaire de MoS₂.

2) Structures des principaux nitrides de molybdène

Les nitrides de molybdène, au même titre que les autres nitrides de métaux de transition, peuvent être considérés comme des composés d'insertion de l'azote dans le réseau métallique. Le métal forme en général un réseau cubique faces centrées, hexagonal compact ou hexagonal simple dans lequel les atomes d'azote occupent les sites prismatiques ou octaédriques²⁸.

Jehn et al. ont travaillé à la fin des années 70 sur le système Mo-N à pression atmosphérique et mis à jour le diagramme de phase correspondant, qui est toujours d'actualité et présenté en **Figure 1.9**²⁹. Principalement trois phases nitrides de molybdène ont été mises en évidence et sont montrées en **Figure 1.10**. Tout d'abord le composé défini δ -MoN (50 %_{at} d'azote et 50%_{at} de molybdène) ; cette phase cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/mmc$ et correspond à un empilement d'atomes de molybdène dans lequel l'azote occupe la moitié des sites prismatiques.

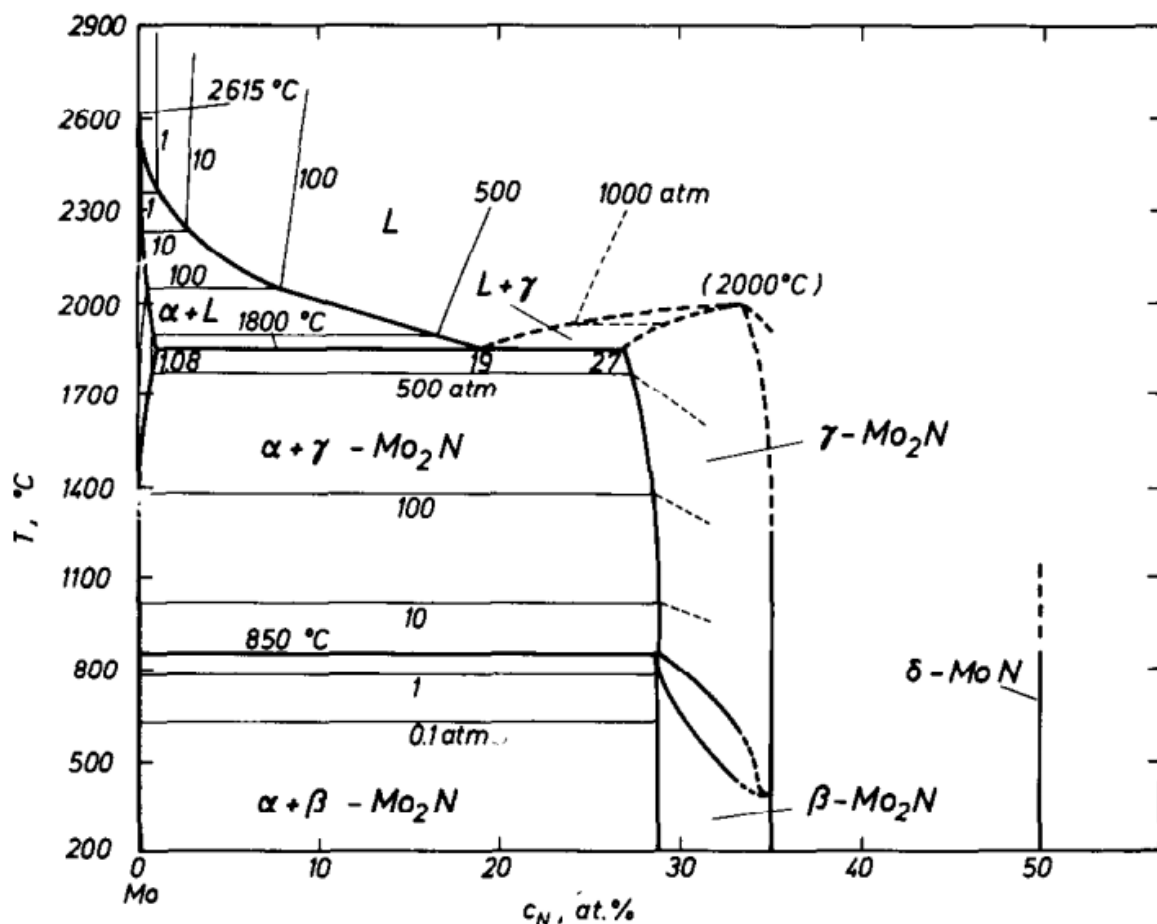


Figure 1.9 : Diagramme de phases du système Mo-N d'après les travaux réalisés par Jehn et al. au cours des années 1970²⁹.

Les phases $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ voient leur teneur en azote varier entre 27 à 35 %_{at}. La phase basse température $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ est constituée d'un réseau métallique distordu cubique faces centrées dans lequel les atomes d'azote sont ordonnés. Inumaru et al. ont caractérisé la phase $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ après dépôt en couche mince par ablation laser en utilisant une cible métallique de Mo et sous atmosphère N_2 ³⁰. Les caractérisations par diffraction des rayons X et affinements Rietveld ont permis de donner le groupe d'espace $I4_1/amd$ et les paramètres de maille $a = 4,1991(8)$ Å et $c = 7,996(7)$ Å pour cette phase. Ces résultats sont en accord avec les travaux de P. Ettmayer et al.³¹

La phase haute température $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ possède une structure de type NaCl. Bull et al. ont démontré, à partir d'un produit commercial de grande pureté, que la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ cristallise suivant le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec $a = 4,1613(1)$ Å. Les analyses par diffraction des rayons X et des neutrons ont toutes deux confirmé ces résultats³².

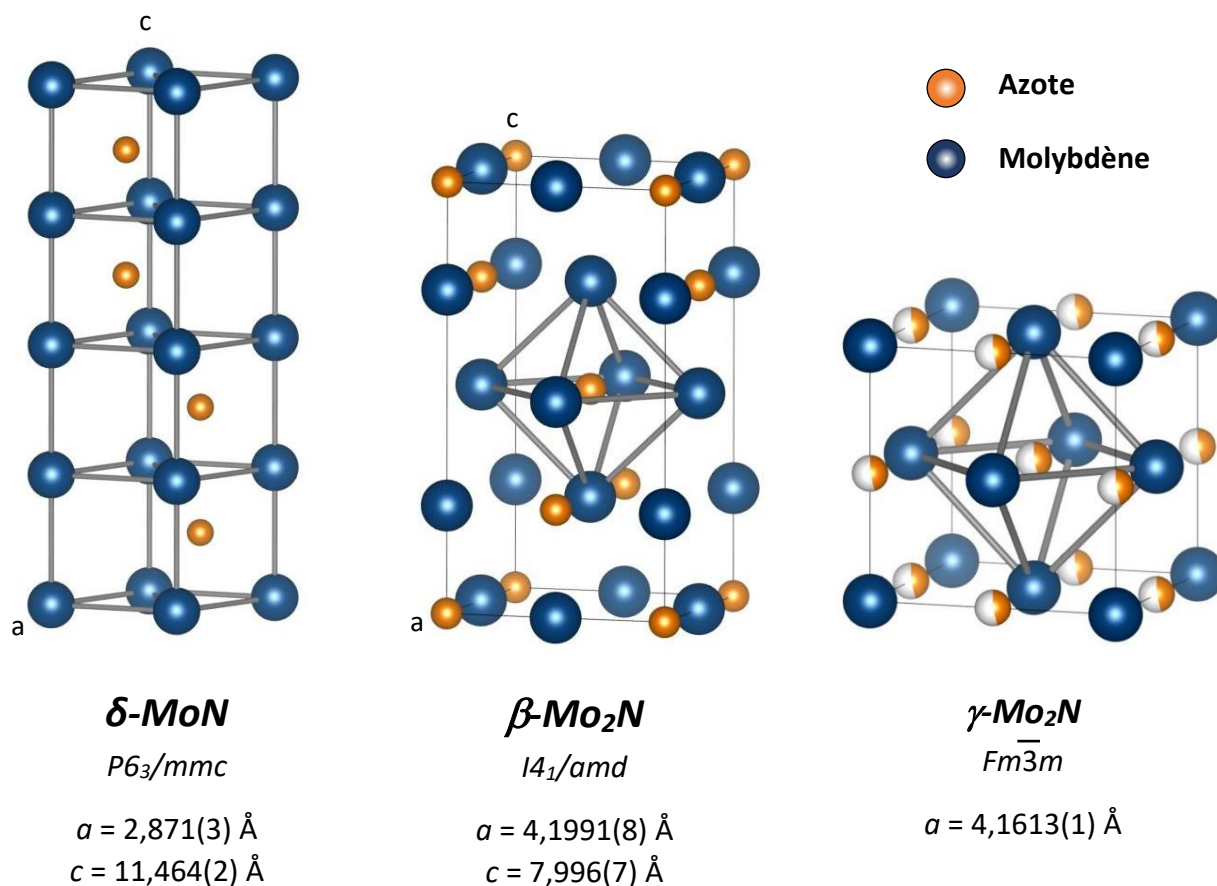


Figure 1.10 : Structures des principales phases du système Mo-N : $\delta\text{-MoN}$, $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

3) Cas particulier de la phase Mo_5N_6

Un autre nitrure hexagonal a pour la première fois été reporté par Troitskaya et al. De composition $\text{Mo}_{0,82-0,85}\text{N}$, il est obtenu par nitruration sous NH_3 de films minces de molybdène métallique, à 750°C^{33} . A la fin des années 1990, F. Tessier décrit dans sa thèse l'obtention d'une phase Mo_5N_6 par nitruration d'un précurseur MoS_2 de grande surface spécifique à 690°C ($200 \text{ m}^2/\text{g}$)²⁸. La structure peut être décrite comme étant un empilement de prismes et d'octaèdres d'azote, avec les atomes d'azote formant un empilement de type AABB (à l'image du soufre dans MoS_2 , **Figure 1.8**). D'après cette étude, les sites octaédriques présentent un taux d'occupation de 66% tandis que tous les sites prismatiques sont occupés par des atomes de molybdène. Il reste cependant une incertitude concernant le groupe d'espace dans lequel cristallise cette phase $P6_3/m$ ou $P6_322$ (**Figure 1.11.a et b**). En 2006, Vajenine et al. apportent des réponses concernant la structure de Mo_5N_6 en réalisant la nitruration d'un précurseur MoS_2 déposé initialement en couche mince, à 750°C et 800°C^{34} . Ils ont obtenu dans les deux cas un mélange de phases $\text{Mo}_5\text{N}_6 + \delta\text{-MoN}$. Après analyse par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission haute résolution, Vajenine et al. confirment le groupe d'espace $P6_3/m$ ³⁴. Cependant, à l'inverse des travaux de F. Tessier²⁸, leurs affinements Rietveld placent les lacunes de molybdène au niveau des sites prismatiques et non des sites octaédriques (**Figure 1.11.c**). De plus, selon leur modèle, ces lacunes sont ordonnées sur certains sites prismatiques seulement, et non réparties de manière aléatoire. Plus récemment encore, en 2015, Khalifah et al. étudièrent la structure de Mo_5N_6 ³⁵. D'après leurs travaux dans lesquels des données synchrotron, mais également par diffraction des neutrons ont pu être enregistrées, un placement non aléatoire des lacunes de molybdène révèle un nouveau groupe d'espace. Ils proposent alors $P6_3/mcm$, un groupe de plus haute symétrie que $P6_3/m$. Dans cette configuration, les lacunes de molybdène sont réparties de manière non aléatoire dans les sites octaédriques (**Figure 1.11.d**). Cette structure se rapproche alors de celle proposée par Tessier et al²⁸.

Aujourd'hui encore, la structure idoine de la phase Mo_5N_6 n'est pas connue avec certitude, notamment à cause de l'impossibilité de produire un monocristal de cette phase. Les quatre différentes hypothèses proposent des paramètres de maille et des groupes d'espace très proches, variant seulement d'un degré de symétrie plus ou moins élevé. L'incertitude subsiste quant au placement des lacunes au sein des sites prismatiques ou octaédriques. Le **Tableau 1.1** et la **Figure 1.11** détaillent les différentes structures de Mo_5N_6 relevées dans la littérature jusqu'à présent. Un des objectifs de ces travaux de thèse est de résoudre la structure de la phase Mo_5N_6 . Des calculs théoriques (*Density Functional Theory*; *DFT*) et des analyses par microscopie électronique en transmission apportent des réponses complémentaires. Ces résultats seront discutés lors du chapitre 3.

Tableau 1.1 : Paramètres de maille, groupe d'espace et position des lacunes de molybdène dans les quatre structures Mo_5N_6 proposées dans la littérature.

	Tessier ²⁸ (a)	Tessier ²⁸ (b)	Vajenine ³⁴ (c)	Khalifah ³⁵ (d)
a (Å)	4,896(1)	4,896(1)	4,8924(1)	4,8989(2)
c (Å)	11,06(1)	11,06(1)	11,0643(4)	11,0754(1)
V (Å ³)	229,6(2)	229,6(2)	229,35(1)	230,00(2)
Groupe d'espace	$P6_3/m$	$P6_322$	$P6_3/m$	$P6_3/mcm$
Site lacunes Mo	Octaèdres	Octaèdres	Prismes	Octaèdres

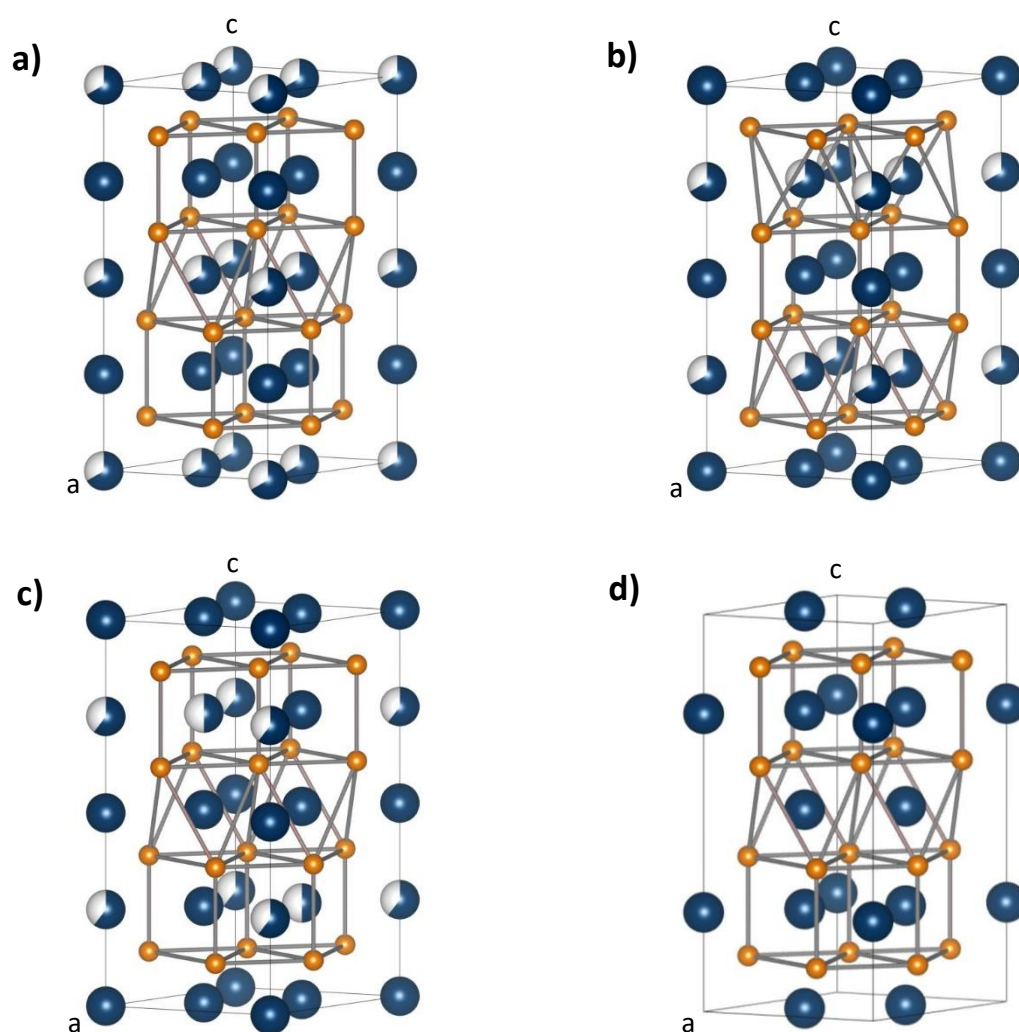
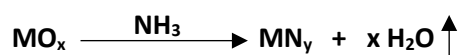


Figure 1.11 : Différentes structures de Mo_5N_6 proposées dans la littérature : modèles de Tessier et al. (a ; b), Vajenine et al. (c) et Khalifah et al. (d).

4) Synthèses des nitrures de molybdène

a. Voies d'accès classiques

Dues à la grande stabilité de N₂ (enthalpie de dissociation deux fois plus élevée qu'O₂) les réactions solide-gaz de nitruration impliquent généralement une autre espèce contenant de l'azote : l'ammoniac NH₃. On parle alors de réaction de nitruration. Il s'agit d'une des méthodes de nitruration les plus répandues. Elle est notamment utilisée pour la nitruration d'oxydes métalliques¹¹. Cependant, la nitruration d'un oxyde sous NH₃ n'est pas propice à l'obtention de grandes surfaces spécifiques, car la réaction génère de la vapeur d'eau qui favorise le frittage des produits²⁸ :



Dans les années 80, Boudart et al. furent les premiers à synthétiser du nitrure de molybdène de grande surface spécifique par nitruration contrôlée d'un oxyde de molybdène commercial MoO₃³⁵. L'obtention d'une phase γ -Mo₂N de 220m²/g par chauffage sous flux d'ammoniac à 710°C pendant 15 heures a relancé l'intérêt des nitrures de métaux de transition pour des applications en catalyse. Il est intéressant de souligner que cette réaction est topotactique, c'est-à-dire que le nitrure est pseudomorphique au précurseur MoO₃. C'est une donnée importante à prendre en compte puisque cela signifie qu'il est possible de contrôler la morphologie des phases nitrures en fonction du précurseur utilisé. En 2005, Gong et al. démontrent la possibilité de stabiliser la phase β -Mo₂N en utilisant N₂/H₂ en tant que gaz réactionnel en lieu et place de l'ammoniac³⁶.

En 1988, Lengauer et al. reportent la formation de la phase δ -MoN par nitruration de MoCl₅ à 600°C. L'utilisation de MoCl₅ est cependant contraignante, puisqu'elle nécessite de travailler sous atmosphère inerte, MoCl₅ se décomposant sous atmosphère ambiante en MoO₃ et HCl³⁷. Quelques années plus tard, Tessier et al. reportent la formation de la phase Mo₅N₆ par nitruration d'un précurseur MoS₂ de grande surface spécifique³⁸. En 2006, Vajenine et al. explorèrent également la réaction sous ammoniac des phases MoCl₅ et MoS₂³⁴. Ils reportent également l'obtention d'une phase pure δ -MoN en couche mince par pulvérisation cathodique. Plus récemment encore, Khalifah et al. ont reproduit ces synthèses pour étudier les propriétés électrocatalytiques des nitrures de molybdène Mo₅N₆ et δ -MoN³⁹ pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

La **Figure 1.12** synthétise les principales voies d'accès aux nitrures de molybdène, obtenus par nitruration de différents précurseurs.

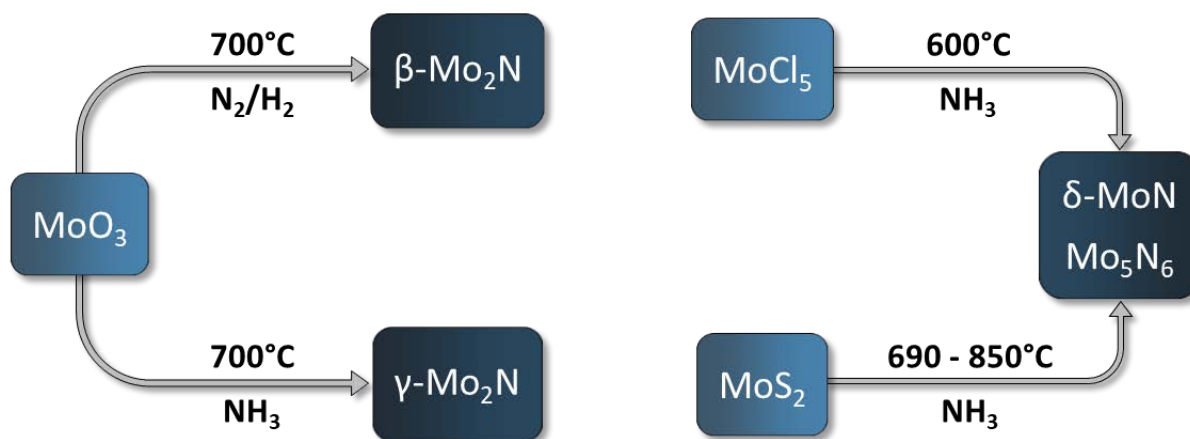


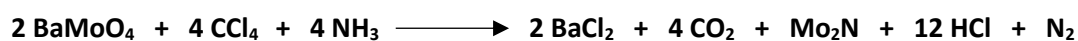
Figure 1.12 : Schématisation des différentes voies d'accès classiques aux principaux nitrures de molybdène.

b. Voies de synthèse alternatives

De nombreux groupes ont récemment décrit de nouvelles voies de synthèses originales conduisant à la formation de nitrures de molybdène, permettant de réduire les températures de réaction, d'obtenir des surfaces spécifiques plus importantes, ou encore de travailler en solution.

Wang et al. ont démontré qu'il était possible d'obtenir les phases δ -MoN et γ -Mo₂N à basse température, respectivement 600 et 400°C (au lieu de températures comprises entre 700 et 750°C habituellement), en utilisant comme précurseur l'oxyde MoO₂ amorphe, lui-même généré par la réduction de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ par l'hydrazine⁴⁰. Cependant, les surfaces spécifiques obtenues sont relativement faibles (33 m²/g pour Mo₂N et 10 m²/g pour MoN). Ces nitrures ont ensuite été testés pour la catalyse hétérogène de la réaction d'hydrodénitrogénéation (*hydrodenitrogenation reaction* ; HDN). L'activité catalytique de ces nitrures est cependant légèrement inférieure à celle des nitrures formés par les différentes méthodes conventionnelles.

Une autre méthode basse température amenant à la formation de γ -Mo₂N a été reportée par Afanasiev et al⁴¹. Pour cette voie de synthèse, une phase scheelite BaMoO₄ réagit avec un mélange gazeux CCl₄/NH₃ suivant la réaction :



Une nitruration complète peut être obtenue à des températures relativement basses, comprises entre 500 et 550°C. A partir du précurseur BaMoO₄, Afanasiev et al. obtiennent la phase γ -Mo₂N possédant une surface spécifique de l'ordre de 100 m²/g. Il est important de préciser que des traces de carbone restent présentes dans le nitrure de molybdène suite à cette réaction, et que la composition chimique résultante correspond à Mo₂N_{0,95}C_{0,05}.

Plusieurs voies de synthèses douces permettent d'obtenir des nitrures et carbures de métaux de transition. C'est notamment le cas des travaux de Giordano et al. qui proposent l'utilisation d'urée, jouant le rôle de solvant intermédiaire, d'agent stabilisant et de source d'azote⁴². Pour cette méthode, le précurseur MoCl₅ est dissous dans de l'éthanol pour former un orthoester métallique. L'urée est ajoutée à cette solution, qui est ensuite séchée après dissolution totale des précurseurs. Le gel ainsi formé est calciné sous N₂ à 800°C pendant quelques heures. L'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité de travailler en solution, permettant par exemple le dépôt en couche mince. Plus encore, elle permet d'obtenir une grande gamme de nitrures, puisqu'elle est adaptable à un grand nombre de métaux de transition, tels que le tungstène ou encore le titane, comme le montre le **Tableau 1.2**. Des poudres de très grandes surfaces spécifiques sont alors obtenues par cette voie de synthèse, pouvant atteindre les 200 m²/g pour les nitrures de gallium (GaN) ou de vanadium (VN).

Tableau 1.2 : Conditions de synthèses de différents nitrures de métaux de transition et surfaces spécifiques, d'après les travaux de Giordano et al⁴².

Précurseur	Ratio urée/métal	Produit formé	S _{BET} (m ² /g)
MoCl ₅	1	Mo ₂ N	12
WCl ₄	1	W ₂ N	64
NbCl ₅	3	NbN	23
CrCl ₃ .6H ₂ O	3	CrN	95
TiCl ₄	4	TiN	-
GaCl ₃	0,5	GaN	200
VOCl ₃	3	VN	300

IV/ LES CARBURES DE MOLYBDENE

Les carbures de molybdène et notamment la phase α -Mo₂C ont été synthétisés à partir de composés à clusters et testés pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS à l'image des nitrures de molybdène décrits précédemment. Ce paragraphe est dédié à la description des structures et des synthèses des principaux carbures de molybdène, et notamment aux voies de synthèses par chimie douces, adaptées durant cette thèse à l'utilisation des composés à cluster.

1) Structures des principaux carbures de molybdène

La plupart des carbures de métaux de transition possèdent des structures cristallines cubiques faces centrées dans lesquelles le carbone occupe les positions interstitielles. Ce n'est pas le cas des carbures de molybdène, pour lesquelles au moins six phases ont été identifiées, possédant des structures cubiques, orthorhombiques ou encore hexagonales. Ces différentes phases sont présentées dans le **Tableau 1.3**⁴³. Le diagramme de phase du système Mo-C est rapporté en **Figure 1.13**. Il est important de préciser que seules les phases α -Mo₂C et γ -MoC sont thermodynamiquement stables à température ambiante. Les phases η -Mo₃C₂ et δ -MoC_{1-x} sont stables seulement à hautes pressions et températures. On peut également noter que la plupart des phases carbures montrent un domaine de stabilité large variant de 0,45 à 0,95% de carbone⁴⁴. On remarque également dans la littérature différentes phases oxycarbures, et notamment la phase MoO_xC_y, cristallisant dans une structure cubique faces centrées homologue à δ -MoC_{1-x} ou encore au nitrure γ -Mo₂N⁴⁵.

Tableau 1.3 : Structures et empilements des principaux carbures de molybdène⁴³.

Phase	Structure	Empilement
α -Mo ₂ C	Orthorhombique	ABAB
β -Mo ₂ C	Hexagonale	ABAB
η -Mo ₃ C ₂	Hexagonale	ABCACB
δ -MoC _{1-x}	Cubique	ABCABC
γ -MoC	Hexagonale	AAAA
γ -MoC _{1-x}	Hexagonale	AABB

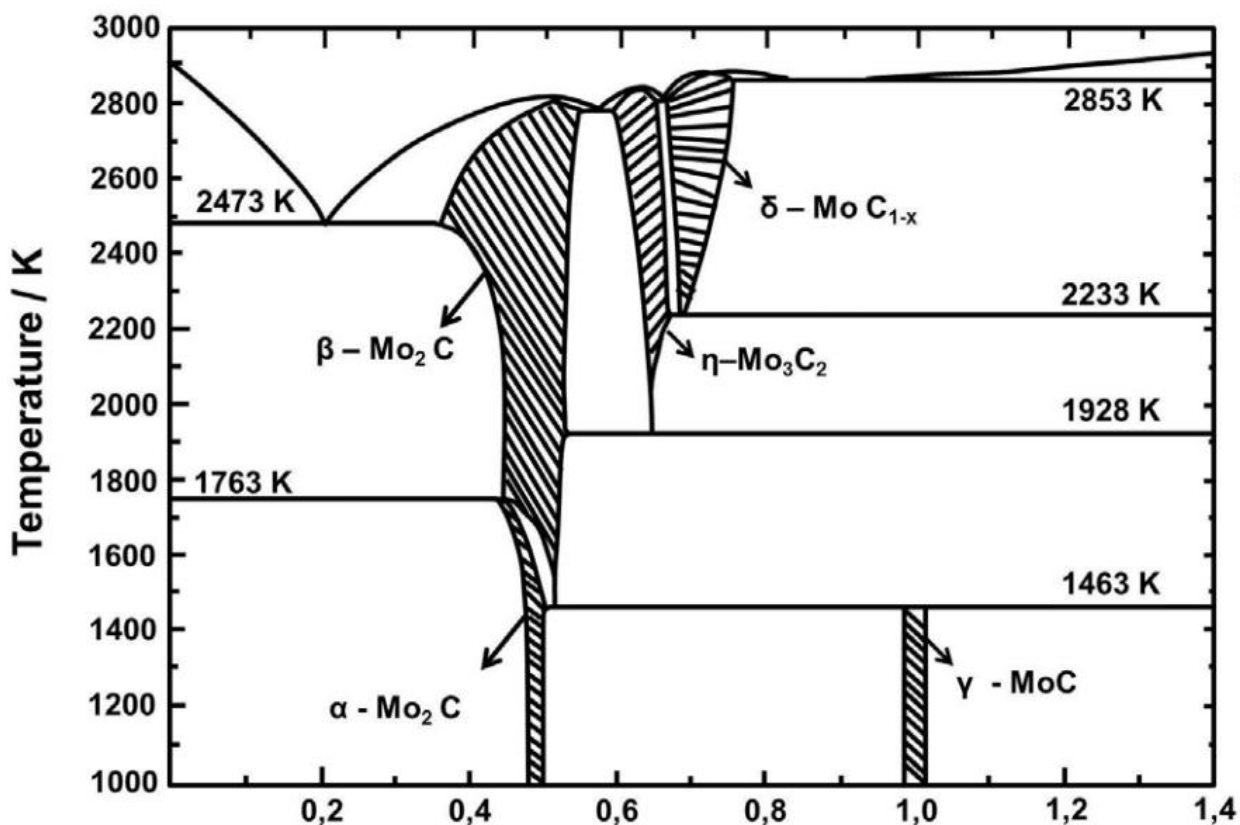


Figure 1.13 : Diagramme de phases du système Mo-C d'après les travaux réalisés par Villars et al. au cours des années 1980⁴⁴.

$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ est la phase la plus largement étudiée dans la littérature, notamment pour ses propriétés en catalyse hétérogène. En 1926, Westgren et al. proposent une structure hexagonale pour la phase $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$. Limitée par les moyens techniques de l'époque, leur étude concerne uniquement la diffraction des rayons X. En raison du faible facteur de diffusion du carbone, ils ne furent en mesure de donner avec certitude que les positions atomiques des atomes de molybdène⁴⁶. $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ est alors décrit dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($a = 3,004 \text{ \AA}$ et $c = 4,725 \text{ \AA}$).

En 1962, Parthé et al. entreprennent de résoudre la structure de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ en réalisant une étude par diffraction des neutrons⁴⁷. Cette étude permet de décrire sa structure dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $Pbcn$ ($a = 4,72(4) \text{ \AA}$; $b = 6,00(4) \text{ \AA}$ et $c = 5,19(9) \text{ \AA}$). Dans cette configuration, les atomes de molybdène sont situés aux positions $8d$ et les atomes de carbone aux positions $4c$, dans les sites octaédriques. Cette structure consiste alors en un empilement de type ABAB, comme montré en Figure 1.14.

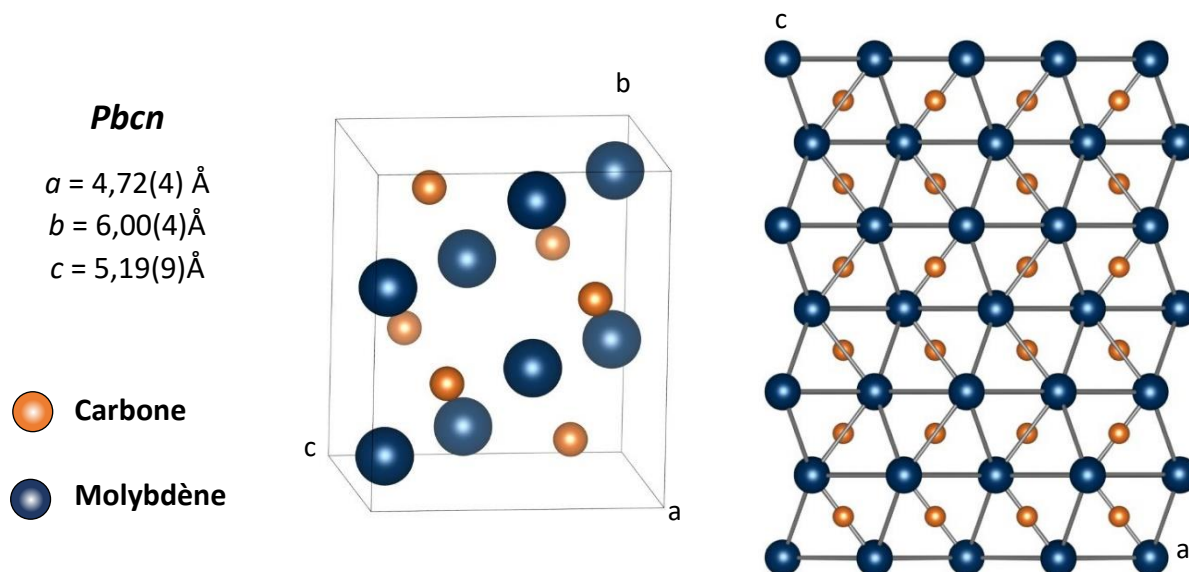


Figure 1.14 : Empilement des plans de molybdène et de carbone et mailles élémentaires de la phase α - Mo_2C .

2) Synthèses des carbures de molybdène

a. Voies d'accès classiques

La voie d'accès classique au carbure de molybdène α - Mo_2C consiste à traiter un précurseur oxyde MoO_3 sous atmosphère 20% CH_4/H_2 à 600°C. Cette synthèse est notamment reportée par Boudart et al.⁴⁸, Xiao et al.⁴⁹ et Bouchy et al.⁵⁰. Ces derniers montrent également la possibilité de stabiliser la phase cubique δ - MoC_{1-x} à partir du même précurseur MoO_3 . Pour y arriver, l'intermédiaire γ - Mo_2N est d'abord formé à 700°C sous flux d'ammoniac, avant d'être traité sous un mélange gazeux CH_4/H_2 à 700°C. La carburation du nitrure γ - Mo_2N (cubique faces centrées) permet de stabiliser la phase δ - MoC_{1-x} possédant la même structure cristalline. La **Figure 1.15** schématise les voies d'accès classiques des carbures α - Mo_2C et δ - MoC_{1-x} .

Yamaura et al. souhaitant étudier ses propriétés supraconductrices, η - Mo_3C_2 , a été synthétisé à partir de poudres de molybdène métallique et de carbone⁵¹. Les deux réactifs sont placés dans une capsule de tantale recouverte de nitrure de bore (BN) pour éviter tout contact direct avec le tantale. La capsule est placée dans des conditions de pressions et températures élevées pendant une heure, respectivement 6 GPa et 1700°C.

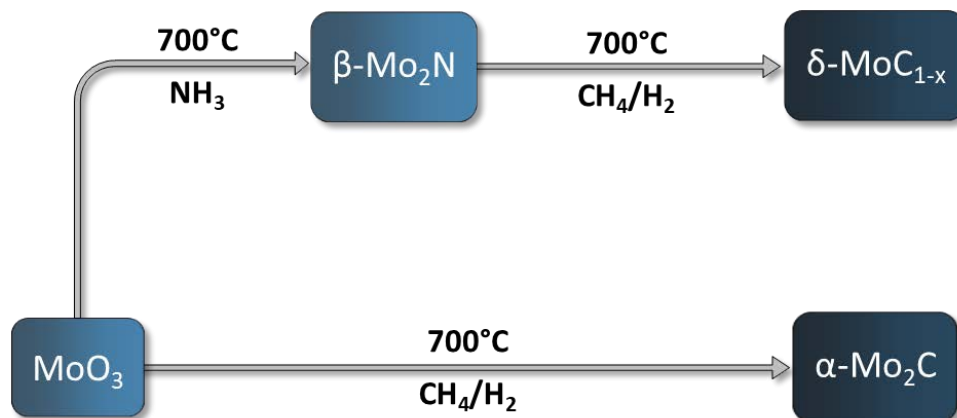


Figure 1.15 : Schéma des voies d'accès classiques aux principaux carbures de molybdène.

b. Voies de synthèse alternatives

La voie de synthèse douce à base d'urée décrite par Giordano et al. et évoquée précédemment pour la synthèse des nitrures de molybdène et d'autres éléments de transition s'applique également aux carbures⁴². Pour rappel, cette méthode consiste à dissoudre dans l'éthanol un sel métallique tel que MoCl₅ en présence d'urée, avant traitement sous N₂ à 800°C. En modifiant le ratio urée/sel, la réaction tend soit vers la formation d'un nitrure, soit vers la formation d'un carbure. Dans le cas du molybdène, si ce ratio est de 1, le nitrure γ-Mo₂N est obtenu, alors que si ce ratio est de 7, la phase α-Mo₂C est formée. Le **Tableau 1.4** montre les conditions de synthèse et les surfaces spécifiques de différents carbures de métaux de transition obtenus par cette voie de synthèse.

Vitale et al. proposent également une autre méthode d'obtention d'un carbure de molybdène en solution à partir d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (AHM ; (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) et de saccharose⁵². Les deux précurseurs sont dissous dans de l'eau distillée (ratio molaire entre le molybdène et le saccharose égal à un), puis la solution est séchée à l'étuve à 100°C pendant 24h, avant d'être traitée sous H₂ pendant 24h à 450°C, permettant d'obtenir la phase cubique δ-MoC_{1-x} sous forme de nanoparticules.

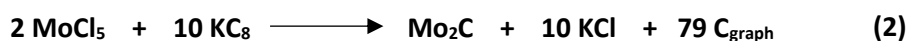
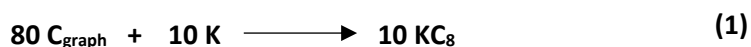
Gavrilova et al. décrivent également une méthode de préparation similaire amenant cependant à la formation de la phase orthorhombique α-Mo₂C⁵³. De l'AHM et du glucose sont dissous dans de l'eau distillée en présence d'acide citrique. Après séchage pendant cinq heures à 130°C, la poudre obtenue est traitée sous argon à 700°C pendant 2h. Le carbure α-Mo₂C ainsi obtenu est ensuite dispersé sur Al₂O₃ pour application en catalyse hétérogène.

Tableau 1.4 : Conditions de synthèses de différents carbures de métaux de transition et surfaces spécifiques, d'après les travaux de Giordano et al⁴².

Précurseur	Ratio urée/métal	Produit	S _{BET} (m ² /g)
MoCl ₅	7	Mo ₂ C	22
WCl ₄	7	WC	84
NbCl ₅	10	NbC	140
TiCl ₄	10	TiC	200
VOCl ₃	8	VC	450

Zeng et al. ont travaillé sur la synthèse du carbure Mo₂C à basse température par réduction d'un halogénure de molybdène⁵⁴. La réduction du composé MoCl₄(THF)₂ (THF = TétraHydroFurane : C₄H₈O) en présence d'une quantité stœchiométrique de LiB(C₂H₅)₃H à -10°C pendant 24 heures amène à la formation d'une poudre noire très fine. Le produit ainsi formé est très peu cristallisé, en atteste la largeur et la faible intensité des pics de diffraction. Un traitement thermique sous vide à 450°C permet de faire cristalliser le composé, et ainsi de confirmer qu'il s'agit de la phase orthorhombique α-Mo₂C.

Carenco et al. ont travaillé sur la synthèse de nanoparticules de carbures de métaux de transition (dont Mo₂C) dispersées sur du graphite⁵⁴. Cette synthèse repose tout d'abord sur la fonctionnalisation du graphite dans un bain de sel de potassium fondu, amenant à la formation de carbure de potassium KC₈ à la surface du graphite (réaction (1)). Le chlorure de molybdène MoCl₅, ajouté lors de la seconde étape sans présence de solvant, permet à la réaction (2) d'avoir lieu. KCl est ensuite facilement éliminé par lavage à l'éthanol et à l'eau distillée. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de carbures directement dispersées sur du graphite par une réaction rapide et ne nécessitant aucune étape de traitement thermique.



Actuellement, un projet en parallèle entre le LINK/ISCR (Fabien Grasset), le CEA Saclay (Nathalie Herlin-Boime) et le NIMS (Tetsuo Uchikoshi) vise à synthétiser des carbures de molybdène par pyrolyse laser (laser CO₂ à 10,6 μm) à partir d'AHM dissous dans de l'eau distillée et sous atmosphère Ar/C₂H₄. Cette méthode de synthèse devrait permettre de synthétiser en grande quantité des carbures de molybdène pour des applications en catalyse hétérogène. Les premiers résultats montrent la faisabilité du procédé, et des mélanges de phases Mo₂C + MoO₂ + C sont obtenus⁵⁵.

Après optimisation du procédé de synthèse, une possibilité serait de remplacer le précurseur AHM par des composés à cluster à base de molybdène, et d'utiliser les propriétés nanométriques des composés à clusters pour obtenir des carbures avec des surfaces spécifiques plus importantes.

Durant ces travaux de thèse, la synthèse des carbures de molybdène a été étudiée en adaptant les voies de synthèses décrites par Giordano et al.⁴² et Vitale et al.⁵² en remplaçant les précurseurs de molybdène utilisés (MoCl₅ et AHM) par des composés à clusters de molybdène. L'utilisation d'un précurseur nanométrique devrait permettre d'obtenir des carbures avec des tailles de particules plus petites, et de plus grandes surfaces spécifiques. Cette étude est au cœur du chapitre 4 de ce manuscrit.

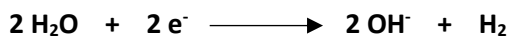
V/ APPLICATIONS DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDENE

Les nitrures et carbures de métaux de transition, et en particulier ceux à base de molybdène sont principalement utilisés pour la catalyse hétérogène d'une grande gamme de réactions. Plusieurs exemples seront donnés dans ce paragraphe, de la réaction d'évolution de l'hydrogène, à la synthèse de l'ammoniac, en passant par la réaction d'hydrodézotation.

1) Electrocatalyse

a. Réaction d'évolution de l'hydrogène (HER)

L'énorme demande mondiale d'énergie ainsi que la diminution des combustibles fossiles suscitent un vif intérêt pour le développement et la production d'énergies alternatives. Dans cette optique, l'électrolyse de l'eau en utilisant l'énergie solaire est l'une des alternatives les plus attrayantes pour la production de dihydrogène. L'eau peut être réduite en H₂ dans un milieu acide suivant la réaction d'évolution de l'hydrogène (*Hydrogen Evolution Reaction ; HER*) :



Cette réaction est catalysée de la manière la plus efficace à l'aide de platine. Le coût de ce métal noble limite l'utilisation de la réaction HER au niveau industriel. Il est donc nécessaire de trouver des alternatives moins coûteuses. Ma et al. ont alors entrepris d'utiliser le nitrure Mo₂N et le carbure Mo₂C pour catalyser cette réaction⁵⁶. Les deux composés ont été synthétisés suivant la voie de synthèse utilisant l'urée comme précurseur, mise au point par Giordano et al. et discutée précédemment⁴². Cette voie d'accès permet d'obtenir des nanoparticules de taille monodisperse pour Mo₂C et Mo₂N, respectivement de 11 et 16 nm. Les essais ont été menés aussi bien en milieu acide (pH = 0) qu'en milieu basique (pH = 14). Le carbure Mo₂C synthétisé par la voie urée se démarque par

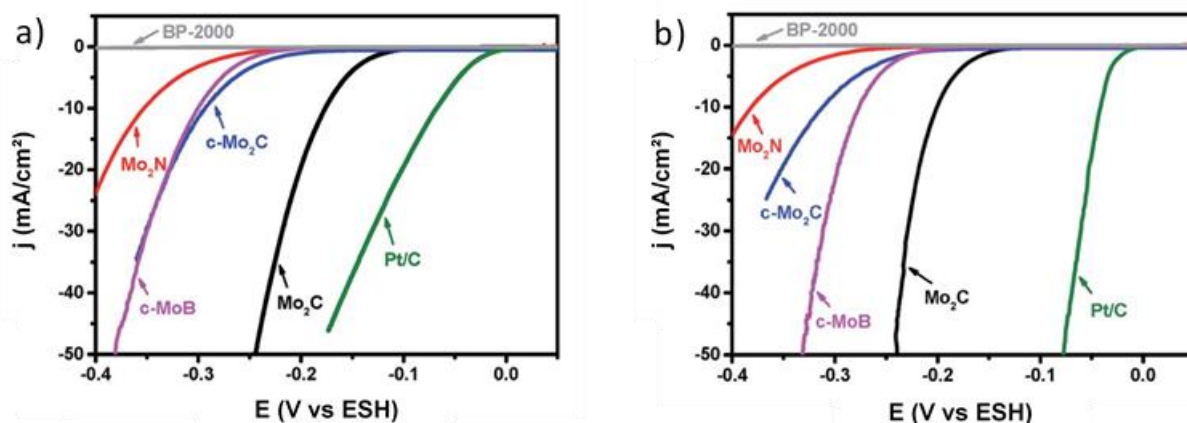


Figure 1.16 : Courbes de polarisation de Mo_2N et Mo_2C , synthétisés par voie urée, comparées avec le platine, Mo_2C -commercial et MoB commercial en milieu basique (a) et en milieu acide (b). L'échantillon BP-2000 correspond au carbone seul. Résultats issus des travaux de Ma et al.⁵⁶

son activité catalytique supérieure à celle d'autres catalyseurs testés dans les mêmes conditions (Mo_2N , Mo_2C -commercial et MoB -commercial) comme le montre la **Figure 1.16**, même si les résultats obtenus restent en retrait du platine. Chen et al. ont de leur côté travaillé sur l'incorporation d'atomes de nickel dans la structure de Mo_2N afin d'améliorer les propriétés catalytiques du nitrure pour la réaction HER⁵⁷. L'échantillon est préparé à partir d'AHM et de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), traités sous ammoniac à 700°C. Un ratio atomique Mo/Ni égal à cinq est déterminé par EDX. Les propriétés catalytiques en milieu acide pour la réaction HER de cet échantillon (NiMoN_x) sont comparées à celles du platine, ainsi qu'à un échantillon purement métallique (NiMo) et au nitrure sans nickel (MoN) ; les résultats sont présentés en **Figure 1.17.a**. L'incorporation de nickel permet d'améliorer l'activité catalytique du nitrure et de se rapprocher de celle du platine.

Kumar et al. ont étudié les propriétés catalytiques d'un nanomatériau hybride $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Mo}_2\text{C}$ pour la réaction HER⁵⁸. La synthèse amenant à ce matériau se déroule en deux étapes. Tout d'abord, le précurseur métallique est formé à partir d'AHM et d'hexaméthylènetétramine (HMT). Ces deux réactifs sont dissous dans l'eau distillée, puis séchés à 80°C pendant quelques heures. Ensuite, C_3N_4 est mélangé à ce précurseur dans un mortier, et cette poudre est traitée sous ammoniac à 700°C. L'ajustement du ratio entre le précurseur métallique et C_3N_4 permet d'obtenir un mélange de 50 % de Mo_2N et 50 % de Mo_2C . Ce matériau est testé pour la réaction HER en milieu acide (pH = 0) dans les conditions similaires de celles utilisées par Ma et al. La courbe de polarisation de ce matériau, nommé MoCat, est présentée en **Figure 1.17.b**. Les propriétés catalytiques de ce matériau hybride se rapprochent de celles du platine, montrant que l'interface entre Mo_2N et Mo_2C améliore grandement l'activité catalytique.

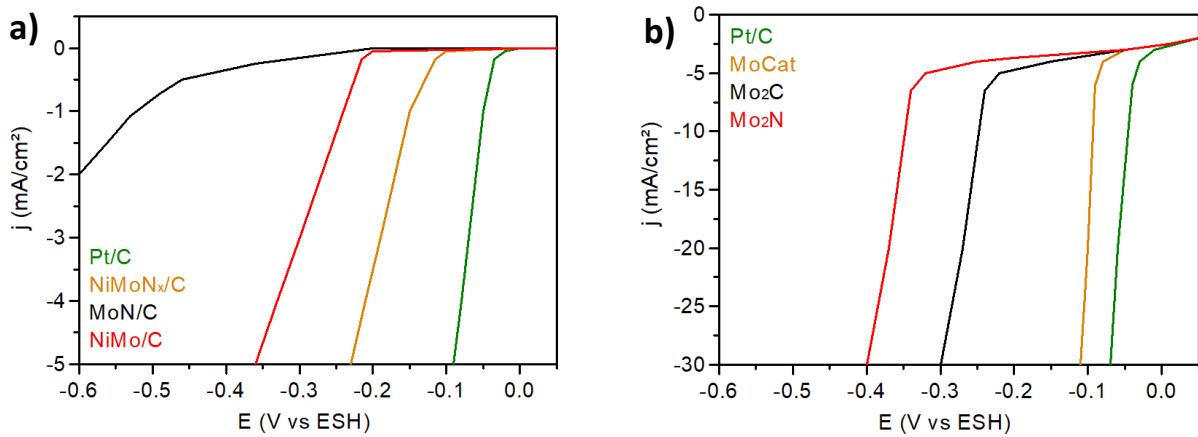
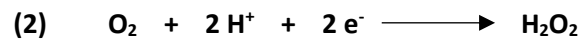


Figure 1.17 : Courbes de polarisation de l'échantillon NiMoN_x, comparée avec Pt, Ni-Mo et MoN en milieu acide, issus des travaux de Chen et al⁵⁷. (a) Courbes de polarisation de l'échantillon Mo₂N/Mo₂C, comparée avec Pt en milieu acide, issues des travaux de Kumar et al⁵⁸. (b).

b. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

A l'image de la réaction HER, la réaction de réduction de l'oxygène (*Oxygen Reduction Reaction ; ORR*) peut être une alternative pour la production d'énergie non fossile. Cette réaction se décline de deux manières différentes :



La réaction impliquant quatre électrons (équation 1) est notamment la réaction cathodique dans les piles à combustible à membrane d'échange de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell ; PEMFC*). Ce type de piles à combustible offre une alternative viable à l'utilisation des énergies actuelles pour un grand nombre d'applications, et notamment en ce qui concerne les applications mobiles telles que les transports. Tout comme la réaction HER, cette réaction est catalysée efficacement à l'aide de platine, limitant son développement à grande échelle. Les nitrures et carbures de métaux de transition sont considérés comme la classe de matériaux la plus prometteuse pour remplacer le platine au niveau industriel pour la réaction ORR. Les composites nitrures/carbures à base de fer ou de cobalt montrent des performances proches du platine, mais leur développement est limité par une mauvaise stabilité de l'activité catalytique dans le temps^{59,60}. Dans ce contexte, Kreider et al. étudient l'utilisation d'oxynitrures de molybdène et l'impact de l'incorporation d'oxygène sur les propriétés catalytiques⁶¹.

Tableau 1.5 : Propriétés catalytiques des oxynitrides de molybdène, corrélées avec le pourcentage atomique d'oxygène, d'après les travaux de Kreider et al.⁶¹.

Catalyseur	%at. (oxygène)	Potentiel onset (V vs ESH)	Densité de courant maximum (mA/c ²)
Mo ₂ NO	21	0,45	2,51
MoNO _{1-x}	8	0,49	2,98
MoN	3	0,55	3,77

Les phases (oxy)nitrides MoN, MoNO_{1-x} et Mo₂NO sont déposées en couche mince par pulvérisation cathodique. Le pourcentage atomique d'oxygène de chaque échantillon est déterminé par XPS et SIMS. Le **Tableau 1.5** montre les résultats pour la réaction ORR de chaque échantillon en milieu acide (pH = 0). Les auteurs concluent que plus la quantité d'oxygène est importante, plus l'activité catalytique est faible, faisant de MoN le catalyseur le plus prometteur.

Zhong et al. ont de leur côté étudié l'activité catalytique pour la réaction ORR du nitrure γ -Mo₂N supporté sur carbone⁶². Cet échantillon est préparé à partir d'une solution d'AHM dans laquelle le carbone est dispersé. Après séchage, le produit obtenu est traité à 700°C pendant deux heures sous ammoniac. L'échantillon Mo₂N/C (20 %_m de nitrure) est ensuite testé en milieu acide (0,5 M H₂SO₄) et ses performances comparées avec celles d'un oxyde de molybdène et du carbure de tungstène WC. Mo₂N/C conduit aux meilleures performances brutes avec un potentiel onset de 0,46 V (vs ESH). La stabilité du catalyseur est également étudiée, montrant que les performances catalytiques de Mo₂N/C sont stables pendant au moins 60 heures en milieu acide.

Khalifah et al. ont travaillé sur une gamme de nitrures de molybdène pour cette même réaction ORR³⁹. Les phases γ -Mo₂N, δ -MoN et Mo₅N₆ sont synthétisées par réaction sous ammoniac, respectivement en utilisant MoO₃, MoCl₅ et MoS₂ comme précurseurs. Les résultats obtenus en milieu acide (pH = 0) sont présentés en **Figure 1.18**. Les nitrures de molybdène hexagonaux (δ -MoN et Mo₅N₆) présentent des activités catalytiques supérieures à γ -Mo₂N, ce qui suggère que les améliorations sont dues soit à la valence plus élevée du molybdène, soit à une coordination et un environnement plus favorable dans les structures hexagonales.

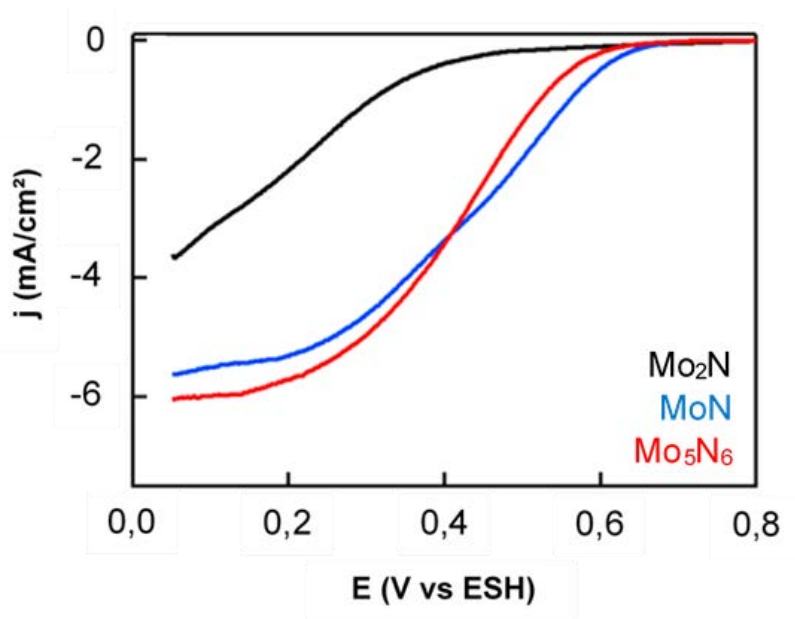


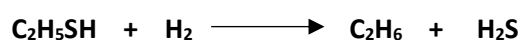
Figure 1.18 : Courbes de polarisation des nitrures γ -Mo₂N, δ -MoN et Mo₅N₆ en milieu acide³⁹.

3) Catalyse hétérogène

Une réaction de catalyse est hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans des états différents. Typiquement, le catalyseur est sous forme solide et les réactifs sont gazeux ou liquides. La nécessité d'utiliser un catalyseur est primordiale pour un grand nombre de réactions chimiques, notamment pour augmenter la cinétique de la réaction. Pour un certain nombre d'applications, les métaux nobles sont privilégiés pour leur grande activité, mais leur prix élevé est un frein au développement de certaines technologies. Il est alors nécessaire de trouver de nouveaux matériaux tout aussi efficaces et moins chers que les métaux nobles. Dans cette optique, les composés à base de molybdène ont déjà fait leurs preuves pour la catalyse hétérogène de plusieurs réactions chimiques.

a. Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)

La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est notamment utilisée pour éliminer le soufre présent dans le gaz naturel ou dans les produits issus du raffinage pétrolier (fioul, kérosène, diesel...). Cette réaction consiste en la formation de H₂S en présence de dihydrogène sur un lit catalytique formé généralement d'un support Al₂O₃ sur lequel un catalyseur de type Ni-Mo ou Ni-Co est déposé. En prenant l'exemple de l'éthanethiol (C₂H₅SH), composé sulfuré présent dans quelques produits pétroliers, la réaction HDS peut s'écrire de cette façon :



Les premiers travaux menés sur les carbures de métaux de transition remontent au début des années 1990. Lee et al. utilisent alors le carbure $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ pour la réaction HDS du thiophène et obtiennent une activité catalytique similaire à celle d'un des catalyseurs de référence de l'époque : $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁶³. Sajkowski et al. s'intéressent aux propriétés du carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ supporté sur Al_2O_3 , et obtiennent une activité deux fois supérieure à celle du catalyseur commercial $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁶⁴. En 1996, Aegerter et al. étudient également les propriétés de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ pour la réaction HDS du thiophène, mais également celles de la phase nitrure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ⁶⁵. Ces deux catalyseurs présentent des activités équivalentes à $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ se démarque cependant par une très grande stabilité. Depuis 2009, une directive de l'Union européenne place la limite de soufre présente dans le diesel à 10 ppm (contre 50 ppm ultérieurement) ce qui a eu pour effet de relancer l'intérêt de la recherche pour la catalyse de la réaction HDS⁶⁶. Afin d'atteindre ces chiffres, de nombreuses études ont vu le jour pour la mise au point de nouveaux matériaux, puisque les catalyseurs conventionnels ne permettent pas d'arriver à ce résultat à faible coût⁶⁷. Hynaux et al. ont travaillé sur la catalyse de la réaction HDS par des carbures de molybdène supportés sur carbone⁶⁸. Récemment, ces travaux ont été repris et approfondis par Wang et al⁶⁹. L'étude s'est portée sur la réaction modèle de désulfuration du dibenzothiophène (DBT). Deux routes parallèles permettent cette réaction, comme le montre la **Figure 1.19** : la voie directe de désulfuration (VDD), menant à la formation de biphenyle (BPh), et la voie d'hydrogénation (VHY) passant par l'intermédiaire tétrahydrodibenzothiophène (THDBT) avant la formation des produits cyclohexylbenzène (CHB) et bicyclohexyle (BCH). La voie d'hydrogénation, passant par la formation d'un intermédiaire, nécessite plus d'énergie. Il est alors nécessaire d'utiliser un catalyseur favorisant la voie directe de désulfuration.

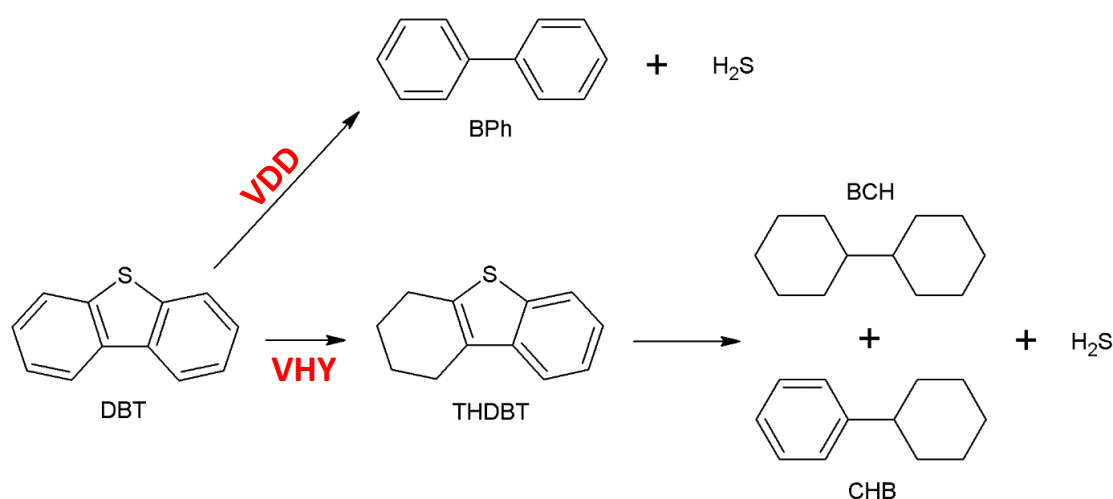


Figure 1.19 : Route globale de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) suivant la voie directe de désulfuration (VDD) et la voie d'hydrogénation (VHY) d'après les travaux de Hynaux et al⁶⁸.

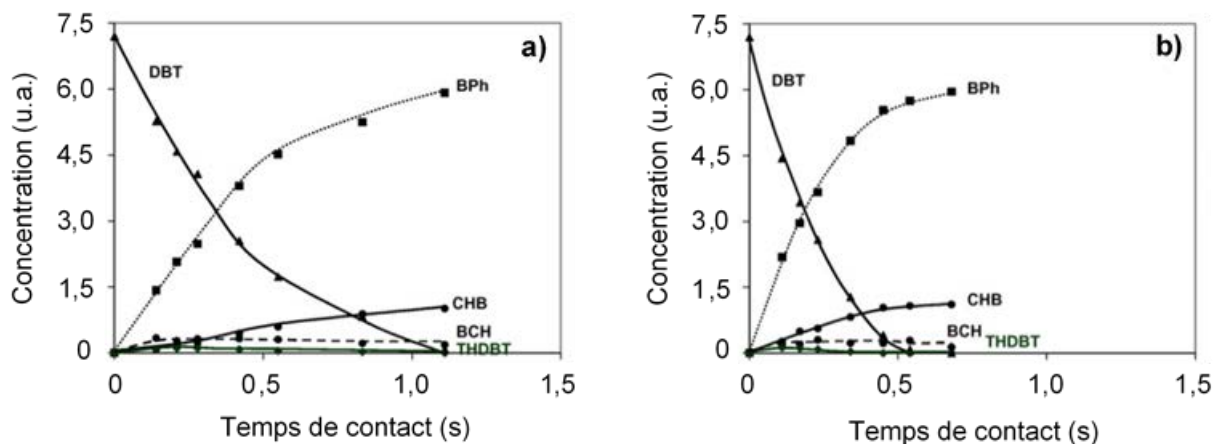


Figure 1.20 : Concentration de DBT, produit intermédiaire (THDBT) et produits (BPh, CHB et BCH) en fonction du temps, issus de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène⁶⁸.

Le carbure de molybdène Mo_2C est déposé sur deux supports en carbone différents : l'un prétraité avec de l'acide nitrique (dénommé $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{AN}}$), l'autre non (appelé $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$). La fonctionnalisation du carbone à l'aide d'acide nitrique permet une meilleure dispersion du carbure à sa surface. La **Figure 1.20** montre les concentrations du réactif de départ (DBT), des produits finaux (BPh, BCH et CHB) ainsi que du produit intermédiaire (THDBT) pour les deux échantillons $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{AN}}$ (a) et $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ (b). Pour les deux catalyseurs, une conversion totale du DBT est obtenue après quelques secondes. On observe également une très grande sélectivité pour la voie directe de désulfuration (VDD), en attestent les fortes concentrations en BPh et les faibles concentrations en CHB, BCH et THDBT. Le prétraitement à l'acide nitrique a un impact sur le temps de contact nécessaire à l'obtention d'une conversion totale du DBT, permettant d'obtenir une conversion totale dans un laps de temps inférieur.

b. Réaction d'hydrodézotation (HDN)

L'élimination des hétéroatomes est une étape importante dans la transformation des matières premières hydrocarbures en produits commercialement utiles. A l'image des atomes de soufre, éliminés par la réaction HDS, il est nécessaire de se débarrasser des atomes d'azote présents dans les matières premières issues du raffinage pétrolier. On parle alors de réaction d'hydrodézotation (*hydrodenitrogenation* ; HDN). L'élimination de l'azote et du soufre est généralement réalisée via une réaction sous dihydrogène à 350°C . Dans ces conditions, H_2 est utilisé non seulement pour briser les liaisons C-N et C-S, mais également pour saturer les composés aromatiques. Ce dernier point

consomme au moins autant de dihydrogène que les réactions de dénitruration et désulfuration⁷⁰. À l'inverse de la réaction de désulfuration, l'élimination d'un atome d'azote par voie catalytique nécessite une saturation complète des cycles aromatiques. Trouver un catalyseur permettant de dénitrurer sans saturation des cycles aromatiques environnants représenterait un avancement important. Les catalyseurs industriels utilisés pour la réaction HDN sont identiques à ceux permettant la réaction HDS, les deux réactions étant généralement couplées. Les catalyseurs Ni-Mo et Ni-Co, dont les performances ont été discutées dans le paragraphe précédent concernant la réaction HDS, favorisent la saturation des cycles aromatiques à leur dénitruration.

Schlatter et al. ont travaillé dès les années 1980 sur la capacité des nitrures et carbures de molybdène à catalyser la réaction HDN, sans saturation des cycles aromatiques, et ainsi diminuer la quantité de H₂ nécessaire⁷¹. La dénitruration de la quinoline, amenant à la formation de propylbenzène (PB) et de propylcyclohexane (PCH) suivant le mécanisme réactionnel décrit en **Figure 1.21** est étudiée.

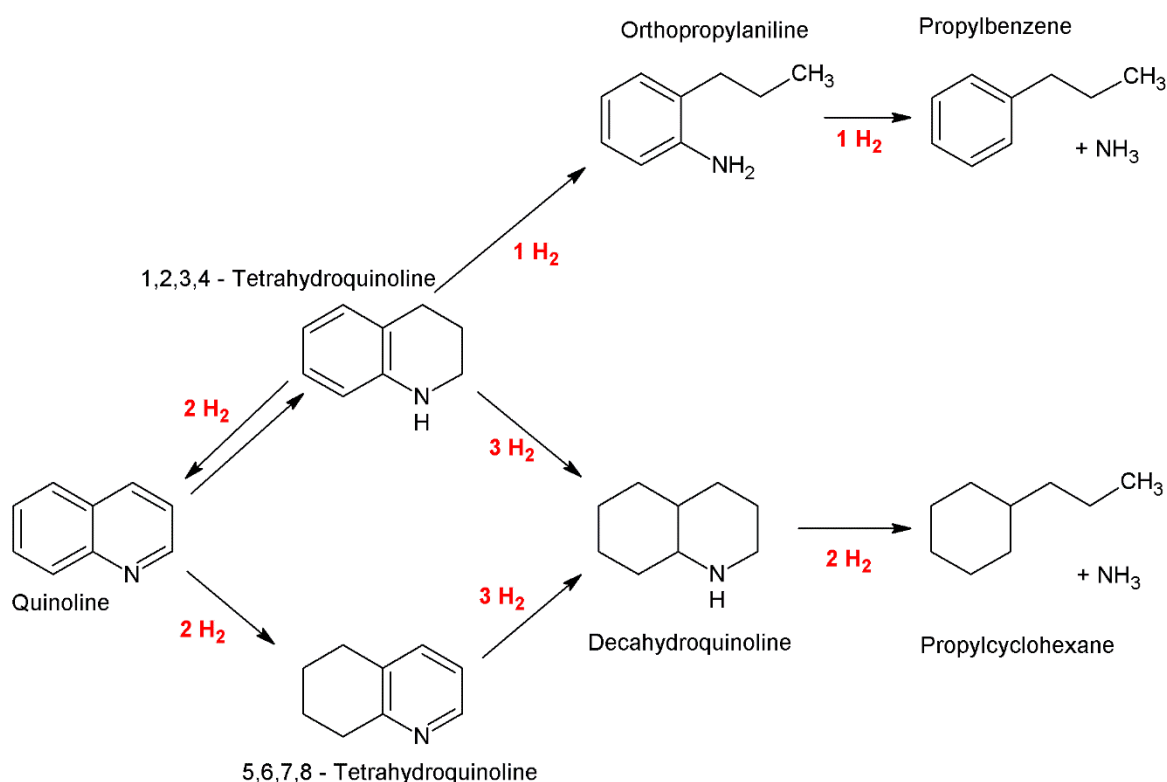


Figure 1.21 : Mécanisme réactionnel de l'hydrodézazotation de la quinoline en propylbenzène et propylcyclohexane, d'après les travaux de Schlatter et al⁷¹.

Ce mécanisme permet de mettre en image que la voie de saturation totale des cycles aromatiques, amenant à la formation de propylcyclohexane, nécessite bien plus de dihydrogène que la voie directe de dénitruration, conduisant à la formation de propylbenzène.

Afin de trouver un catalyseur favorisant la formation de propylbenzène, Schlatter et al. utilisèrent Mo_2N et Mo_2C . La **Figure 1.22** montre l'activité et la sélectivité de ces deux matériaux, en comparaison avec le catalyseur industriel $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$. L'activité catalytique de Mo_2N et Mo_2C est équivalente à celle de $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ au bout de quelques heures, bien que l'utilisation du catalyseur commercial permette à la réaction HDN d'être plus rapide. Cependant, alors que $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ favorise exclusivement la formation de propylcyclohexane, l'utilisation de Mo_2N et plus particulièrement Mo_2C permet de favoriser la formation de propylbenzène. Ceci contribue grandement à diminuer le coût en dihydrogène pour la dénitruration de la quinoline. Puisque les réactions HDN et HDS sont généralement couplées, et dans les situations pour lesquelles le taux d'azote est élevé et celui de soufre faible, l'utilisation des catalyseurs Mo_2N et Mo_2C offre l'opportunité d'éliminer sélectivement l'azote, et ce avec un coût en hydrogène plus faible.

Lewandowski et al. ont récemment travaillé sur cette même réaction HDN, en utilisant Mo_2C et également W_2C comme catalyseurs⁷². Ils utilisèrent non pas la réaction de dénitruration de la quinoline comme Schlatter et al., mais celle du carbazole, avec un mécanisme d'hydrogénation sensiblement identique, avec une voie menant à un composé aromatique saturé (cyclohexylbenzène) et un composé non saturé (bicyclohexyle).

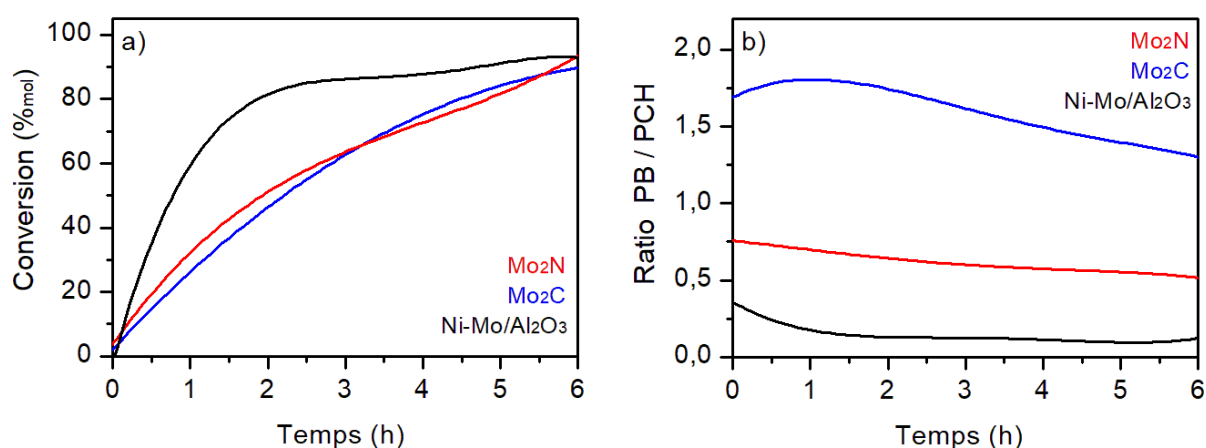


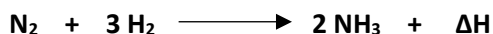
Figure 1.22 Activité catalytique (a) et sélectivité (b) des catalyseurs Mo_2C , Mo_2N et $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ pour l'hydrodénitration de la quinoline en propylbenzène (PB) et propylcyclohexane (PCH), d'après les travaux de Schlatter et al⁷¹

Les carbures de molybdène et de tungstène sont synthétisés respectivement à partir des oxydes commerciaux MoO₃ et WO₃ sous flux de CH₄/H₂ à 700°C. Pour Mo₂C et W₂C, la réaction HDN du carbazole est entièrement orientée vers la formation du composé non saturé et ses isomères, réduisant alors la quantité d'hydrogène nécessaire pour mener à bien cette réaction. Mo₂C et W₂C possèdent des propriétés similaires pour la catalyse de cette réaction.

Claridge et al. ont étudié l'impact de l'utilisation d'un support catalytique et de l'ajout d'un second élément métallique, tel que Ni ou Co, au carbure Mo₂C sur les propriétés de Mo₂C lors de l'hydrodézotation de la pyridine⁷³. Les composés Co_{0,4}Mo_{0,6}C et Ni_{0,4}Mo_{0,6}C montrent une conversion totale de la pyridine avec une grande stabilité, supérieure à 140 heures, ce qui n'est pas le cas de Mo₂C pour cette réaction, dont l'activité chute après 20 heures. Mo₂C est ensuite dispersé sur différents supports catalytiques, tels que ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ ou TiO₂. L'utilisation de catalyseurs supportés mène à une diminution de l'activité par rapport à Mo₂C seul. Mo₂C/Al₂O₃ se démarque cependant avec des performances proches de Mo₂C pour la réaction HDN de la pyridine.

c. Catalyse de la synthèse d'ammoniac

Les nitrures et carbures de molybdène Mo₂N et Mo₂C sont également utilisés pour la catalyse hétérogène de la synthèse de l'ammoniac. Cette réaction s'opère généralement par le procédé Haber-Bosch, consistant en l'hydrogénation du diazote en présence de H₂, à 400°C et sous une pression de 0,1 MPa :



Le rôle principal du catalyseur (à base de fer au niveau industriel) dans cette réaction est la dissociation des liaisons N-N. Oyama et al. ont montré dès le début des années 1990 que la phase γ -Mo₂N possède une forte activité pour cette réaction, notamment en comparaison avec les catalyseurs industriels tels que le ruthénium ou le fer⁷⁴. En 2001, Kojima et al. ont alors travaillé sur cette phase γ -Mo₂N, mais également sur les carbures α -Mo₂C et δ -MoC_{1-x}⁷⁵. Les phases Mo₂N et Mo₂C sont synthétisées à partir de l'oxyde commercial MoO₃ à 700°C, respectivement sous NH₃ et CH₄/H₂. La phase δ -MoC_{1-x} est obtenue par traitement sous flux CH₄/H₂ du nitrure Mo₂N. Dans le cadre de l'utilisation des catalyseurs commerciaux à base de fer et de ruthénium, le dopage par un élément tel que le césium ou le cobalt a pour résultat l'augmentation de l'activité catalytique⁷⁶. En effet, l'ajout d'un dopant permet de donner un électron supplémentaire au site actif et ainsi de dissocier le diazote plus facilement. Kojima et al. décident alors d'étudier l'impact du dopage au césium et cobalt des catalyseurs nitrures et carbures. Les propriétés catalytiques des phases γ -Mo₂N, α -Mo₂C et δ -MoC_{1-x}, avec et sans dopage, sont reportées dans le **Tableau 1.6**.

Tableau 1.6 : Propriétés catalytiques des nitrures et carbures de molybdène pour la catalyse hétérogène de la synthèse de l'ammoniac, avec ou sans dopage, d'après les travaux de Kojima et al⁷⁵.

	Vitesse de réaction ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{cat}}$)			Activité spécifique ($\mu\text{mol/m}^2$)		
	Aucun	Cs (2% _{at})	Co (5% _{at})	Aucun	Cs (2% _{at})	Co (5% _{at})
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	43	163	206	0,3	2,5	1,3
$\delta\text{-MoC}_{1-x}$	567	833	389	4,2	9,6	2,7
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	614	-	409	19,2	-	8,7

L'activité catalytique des phases carbures seules est largement supérieure à celle de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Cependant, alors que la phase nitrure et le carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ sont stables sous les conditions de test, ce n'est pas le cas de $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, qui se dégrade rapidement. Le dopage a des effets largement différents suivant le catalyseur utilisé. Par l'addition de césium, les activités de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ sont augmentées. Le dopage au cobalt a un effet positif seulement sur l'activité catalytique de la phase nitrure. Concernant le carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, l'addition de CsNO_3 lors de l'étape de carburation empêche la formation d'une phase pure de carbure, et du molybdène métallique est principalement présent. Le dopage au cobalt de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ quant à lui a un impact négatif sur les propriétés catalytiques de ce carbure. La phase $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ non dopée semble être alors le composé le plus actif pour la catalyse hétérogène de la synthèse de l'ammoniac d'après cette étude.

Récemment, Hargreaves et al. décidèrent de s'intéresser à l'activité catalytique de différents carbures ternaires à base de molybdène et de cobalt, et principalement aux composés $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ et $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$, et de les comparer avec celle du nitrure $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ⁷⁷. Ces trois composés sont préparés à partir du même précurseur CoMoO_4 , par différents traitements thermiques sous ammoniac (pour la phase nitrure) ou sous mélange gazeux CH_4/H_2 (pour les phases carbures). Tous ces matériaux ont des structures similaires, cristallisant dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$. Malgré la nature isostructurale de ces trois composés, les performances catalytiques sont disparates, comme le montre le **Tableau 1.7**. Le carbure $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ s'avère inactif pour la synthèse d'ammoniac dans les conditions testées par Hargreaves et al. (500°C ; 60 mL/min de gaz réactif H_2/N_2). Il est observé que l'activité catalytique de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$, d'abord inférieure à celle du nitrure $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, augmente au fil du temps et se stabilise après 40 minutes. Des analyses post-réaction ont révélé que la substitution de l'azote au carbone se produit pendant la réaction jusqu'à conversion quasi complète du carbure $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ en nitrure $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$. La réactivité des atomes d'azote présents dans le réseau étant alors à l'origine de la forte activité des matériaux ternaires à base de cobalt et molybdène.

Tableau 1.7 : Propriétés catalytiques et surfaces spécifiques des composés ternaires à base de cobalt et molybdène, d'après les travaux de Hargreaves et al⁷⁷.

	Co ₃ Mo ₃ N	Co ₃ Mo ₃ C	Co ₆ Mo ₆ C
Vitesse ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{cat}}$)	489	461	Aucun
Surface spécifique (m^2/g)	18	13	3

d. Réaction de reformage du méthane

Le reformage du méthane est une réaction consistant en la transformation de CH₄ en matériaux valorisables, et notamment en dihydrogène, via la réaction de vaporeformage, consistant à faire réagir le méthane en présence de vapeur d'eau aux alentours de 900°C, à la surface d'un catalyseur à base de platine suivant la réaction :



La formation de monoxyde de carbone CO, produit hautement toxique pour les êtres vivants, est alors problématique. Afin de l'éliminer, cette réaction de vaporeformage est alors suivie de la réaction WGS, consistant en la transformation de CO en CO₂ (gaz à effet de serre) en présence de vapeur d'eau à la surface d'un catalyseur à base de nickel ou de chrome :



Le reformage du méthane peut également conduire à la formation d'autres composés, tels que l'éthylène (C₂H₄) et le benzène (C₆H₆), deux matières premières pétrochimiques relevant un intérêt industriel important. Dans l'optique d'obtenir une grande sélectivité envers la formation de benzène, les composés à base de molybdène sont étudiés depuis la fin des années 1990⁷⁸. Solymosi et al. se sont intéressés à l'activité de l'oxyde de molybdène MoO₃ supporté sur différents oxydes, et notamment sur SiO₂⁷⁹. Les auteurs démontrent que la formation d'hydrocarbures n'intervient qu'après la réduction de MoO₃ en MoO₂ sous l'effet du gaz réducteur CO. Parmi tous les hydrocarbures formés (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆H₆ et C₇H₈), l'utilisation d'un catalyseur à base d'oxyde de molybdène donne une sélectivité importante pour la formation de benzène C₆H₆.

A l'inverse, Oshikawa et al. ont étudié la catalyse de cette réaction de reformage du méthane sur différents carbures et nitrures de molybdène afin de trouver une alternative moins coûteuse au platine, avec une forte sélectivité pour la formation de dihydrogène⁸⁰. Le pourcentage de conversion du méthane ainsi que les taux de formation du dihydrogène, du benzène et de l'éthylène

sont reportés dans le **Tableau 1.8**. On y observe que $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ est la phase la plus active pour la décomposition du méthane. A noter que le carbure $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ et le nitrure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, bien moins actifs que $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$, se transforment au cours de la réaction catalytique en cette phase $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$, ce qui a pour conséquence d'augmenter grandement leurs activités.

La réaction de reformage du méthane peut également intervenir dans des conditions sèches, c'est-à-dire sans la présence de vapeur d'eau. Cette réaction endothermique est réalisée aux alentours de 650°C en présence de CO_2 :



Au cours des dernières années, il y a eu un regain d'intérêt pour le reformage catalytique du méthane avec du dioxyde de carbone, plutôt que de la vapeur d'eau, pour la production de gaz de synthèse (*syngas*; H_2/CO). Ce procédé est attrayant sur le plan industriel, car il donne un ratio des produits formés H_2/CO égal à un, recherché notamment pour le procédé de Fischer-Tropsch, permettant la transformation de la biomasse en biocarburants⁸¹. En effet, dans le cas de ce procédé, un ratio supérieur à un favorise une réaction de méthanation. De plus, de nombreux gisements de gaz naturel contiennent des quantités importantes de dioxyde de carbone. Sur le plan environnemental, cette réaction est bien plus séduisante que le vaporeformage en raison de la réduction des émissions de dioxyde de carbone et de méthane, les deux gaz contribuant le plus à l'effet de serre. Le dernier avantage d'un reformage du méthane par le dioxyde de carbone en lieu et place de la vapeur d'eau est la température de réaction en deçà (650°C contre 900°C pour le vaporeformage), engendrant un gain d'énergie non négligeable.

Tableau 1.8 : Propriétés catalytiques de différents carbures et nitrures de molybdène pour la réaction de vaporeformage du méthane, d'après les travaux de Oshikawa et al⁸⁰.

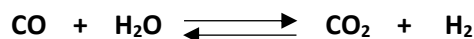
Catalyseur	Conversion CH_4 (%)	Taux de formation H_2 (mmol/min/mol _{cat})	Taux de formation C_2H_4 ($\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mol}_{\text{cat}}$)	Taux de formation C_6H_6 (nmol/min/mol _{cat})
$\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$	6,7	59,3	2,85	2,6
$\delta\text{-MoC}_{1-x}$	4,9	46,0	4,01	1,1
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	4,1	33,0	2,31	1,8
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	9,4	78,3	6,25	0,8

VI/ LA REACTION DE WATER-GAS SHIFT (WGS)

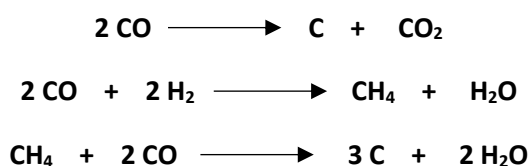
Alors que les nitrures de molybdène ont été grandement utilisés pour la catalyse hétérogène de diverses réactions, aucune étude n'a été publiée concernant la réaction WGS sur ces matériaux. Concernant les carbures de molybdène, la plupart des essais réalisés pour la réaction WGS l'ont été en présence d'un co-catalyseur tels que le platine ou l'or. Durant cette thèse, les nitrures de molybdène ont été testés pour la première fois pour la catalyse de cette réaction. Dans cette partie, nous reviendrons en détail sur les caractéristiques, les applications et les différents catalyseurs utilisés pour la réaction WGS, que ce soit au niveau industriel ou les potentielles alternatives.

1) Généralités

La réaction WGS possède deux principaux intérêts : convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂, mais également produire du dihydrogène H₂. L'équation bilan de la réaction est donnée ci-dessous :



Un regain d'intérêt pour la réaction WGS est apparu ces dernières années, avec la recherche de nouvelles sources d'énergie et le développement des piles à combustible⁸². Il s'agit d'une réaction réversible et exothermique ($\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ/mol}$). En raison de ce caractère exothermique, cette réaction est thermodynamiquement défavorable à des températures élevées. A haute température, et en fonction du ratio des gaz réactifs, des sous-produits tels que du carbone et du méthane peuvent alors être formés suivant les réactions secondaires suivantes^{83,84} :



Pour des applications stationnaires (procédé de Fischer-Tropsch), et afin de surmonter cette limitation thermodynamique tout en maintenant un rendement élevé, la réaction WGS est réalisée en plusieurs étapes. La réaction se passe tout d'abord à haute température (*high temperature shift ; HTS*) sur une gamme allant de 350 à 600°C, alors que la seconde étape (*low temperature shift ; LTS*) se déroule à des températures comprises entre 150 et 300°C. Différents catalyseurs sont utilisés pour chacune des étapes⁸⁵. Par exemple, des catalyseurs à base de fer (Fe₂O₃/Cr₂O₃) et à base de cuivre (CuO/ZnO/Al₂O₃) sont généralement utilisés, respectivement pour les étapes HTS et LTS.

En ce qui concerne les applications mobiles, et notamment pour les piles à combustible pour véhicules, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs ne nécessitant pas de prétraitement avant chaque utilisation. Il est alors impossible d'utiliser les catalyseurs à base de fer et de cuivre cités précédemment. A l'heure actuelle, les métaux nobles, et notamment le platine et l'or, sont privilégiés pour la catalyse de la réaction WGS pour ces applications. Le coût élevé des métaux nobles est alors un frein au développement à grande échelle des piles à combustible.

2) Utilisations au niveau industriel

a. Procédé de Fischer-Tropsch

La synthèse de biocarburants, et notamment de biokérosène et de biogazole, est l'une des pistes étudiées pour pallier la raréfaction des sources conventionnelles de pétrole et à la demande toujours plus croissante d'énergie⁸⁶.

L'utilisation de la biomasse, et notamment des résidus agricoles, pour la formation de biocarburants est une alternative écologiquement viable. Ce procédé appelé voie thermochimique (*Biomass To Liquid ; BTL*) permet la formation de biocarburants après gazéification de la biomasse et purification (**Figure 1.23**). Le procédé BTL fait intervenir la réaction de Fischer-Tropsch, permettant de convertir le syngas en biocarburants, après plusieurs étapes de post-traitements⁸⁷. Les composés hydrocarbonés sont formés au cours du procédé de Fischer-Tropsch, selon la réaction suivante :



Afin d'accélérer la cinétique des réactions, des catalyseurs à base de cobalt et de fer sont généralement utilisés. Les catalyseurs à base de fer favorisent la formation d'oléfines pour des applications en pétrochimie, tandis que le cobalt permet la production de kérosène et de gazole.

Afin d'obtenir le produit désiré par le procédé de Fischer-Tropsch, il est nécessaire de contrôler le ratio entre les réactifs CO et H₂. La réaction WGS intervient alors. Puisqu'il s'agit d'un équilibre thermodynamique, elle permet d'augmenter au besoin la concentration en CO ou en H₂ dans le syngas⁸⁸. Le procédé BTL est complexe et très coûteux, il est nécessaire de réduire son coût en développant des matériaux moins onéreux, dont de nouveaux catalyseurs pour la réaction WGS.

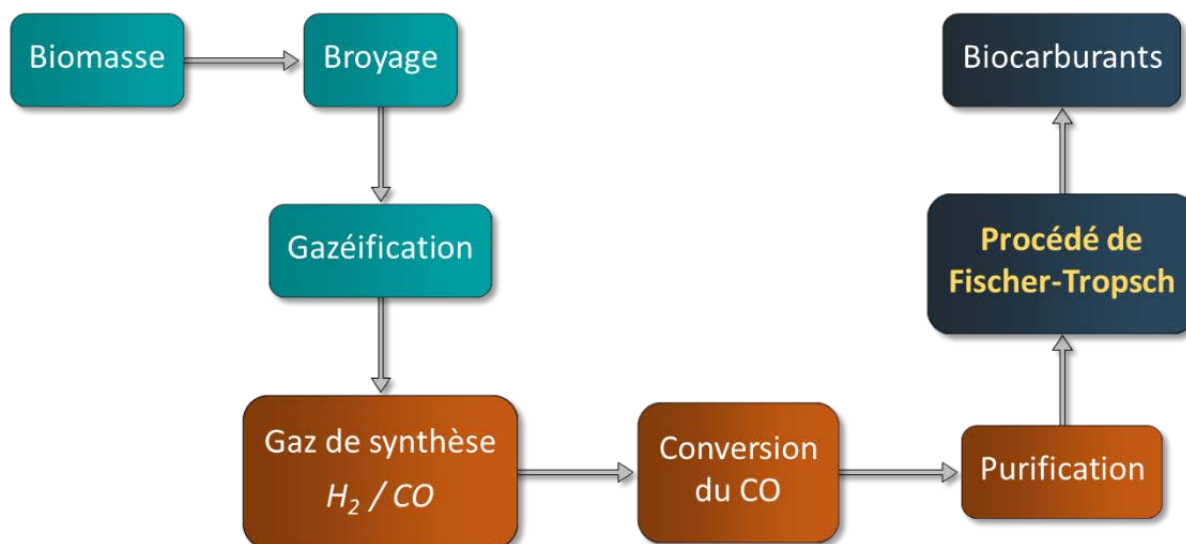


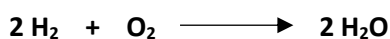
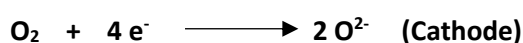
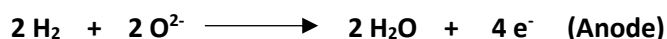
Figure 1.23 Schéma de la transformation de la biomasse en biocarburants (biokérosène et biogazole) par le biais du procédé de Fischer-Tropsch.

b. Les piles à combustible

La recherche de sources d'énergie respectueuses de l'environnement devient de plus en plus urgente. L'une des technologies pouvant répondre à cette problématique est la pile à combustible, qui utilise le dihydrogène comme carburant et n'émet que de la vapeur d'eau. De nombreux types de piles à combustible sont étudiés, dont les piles à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*) et les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), parmi les plus prometteuses⁸⁹.

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les piles SOFC tiennent leur nom de la nature de l'électrolyte, composé d'une céramique dense, généralement à base de zirconie yttrée ($ZrO_2 - Y_2O_3$). La cathode est formée d'un oxyde de structure pérovskite de type manganite de lanthane dopé ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Enfin, l'anode est fabriquée à partir d'un composite céramique-métal à base de nickel et zirconium. Dans cette configuration, les demi-équations anodique et cathodique, ainsi que l'équation bilan sont les suivantes :



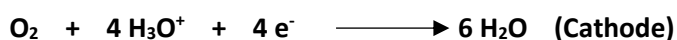
Ce type de pile à combustible fonctionne à haute température, sur une gamme allant de 750 à 1000°C. Cette caractéristique possède ses avantages, mais également ses inconvénients. A ces températures, il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur à base de platine, mais à base de nickel, moins onéreux. L'un des avantages de la pile SOFC est d'accepter plusieurs sortes de combustibles, et en particulier le syngas produit directement au niveau de la cellule par deux réactions simultanées : le vaporeformage du méthane et la réaction WGS⁹⁰. Dans le cas des piles SOFC, notamment grâce aux températures de fonctionnement élevées, le reformage du monoxyde de carbone présent dans le syngas intervient directement au sein de la pile à combustible, par la réaction d'oxydation de CO :



En ce qui concerne les applications visées, la cible principale reste le secteur du transport, afin de remplacer l'association moteur thermique / batterie dans les véhicules. Le problème principal empêchant le développement à grande échelle des piles SOFC concerne la température élevée de fonctionnement. En effet, il est nécessaire de monter le système en température afin de produire de l'énergie. Les piles SOFC peuvent cependant être très utiles pour des applications stationnaires, telles que les générateurs de secours. Pour ce type d'application, les SOFC peuvent être continuellement en fonctionnement, et le coût de maintien n'est pas pénalisant.

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les piles PEMFC reposent sur le même principe global de fonctionnement, mais utilisent un polymère sulfoné et fluoré comme électrolyte (généralement du NafionTM : C₇HF₁₃O₅S·C₂F₄). Ces piles à combustible fonctionnent à des températures bien plus basses (entre 60 et 90°C) faisant de ce système l'un des plus prometteurs. La température des piles PEMFC doit être maintenue en dessous des 90°C afin d'éviter une chute du niveau d'hydratation de l'électrolyte, et donc une baisse du transfert des protons au sein de celui-ci. La température des différents gaz réactifs et du système en général demande alors une attention particulière pour garantir un bon fonctionnement global et une durée de vie importante des piles PEMFC⁹¹. Le fonctionnement interne de la pile est légèrement différent de celui des piles SOFC, bien que l'équation bilan reste identique :



Afin de catalyser cette réaction, du platine est dispersé au niveau de la cathode. L'utilisation de métaux nobles comme catalyseur a un impact important sur le prix très élevé des piles PEMFC. De plus, le reformage des combustibles hydrocarbonés pour produire l'hydrogène s'accompagne de la formation de sous-produits, dont le CO qui est toxique pour la membrane des piles PEMFC à des concentrations supérieures à 100 ppm. En effet, plus la quantité de monoxyde de carbone dans la pile à combustible est importante, plus les performances des piles PEMFC diminuent jusqu'à arrêt total de leur fonctionnement⁹². La réaction WGS fournit alors une méthode pour transformer le CO toxique en CO₂ qui peut être toléré par la pile à combustible. Cette réaction s'accompagne également de la formation de H₂ pouvant être utilisé pour le fonctionnement des piles PEMFC. La possibilité d'éliminer le CO tout en formant du H₂ donne une dimension importante à la catalyse de la réaction WGS pour cette application. Des catalyseurs efficaces tels l'or ou le platine existent, mais pose des problèmes en termes de coûts⁹³⁻⁹⁵. Il est alors nécessaire de trouver des alternatives moins onéreuses afin de permettre le développement des piles PEMFC. Ce type de piles à combustible est très prometteur pour des applications dans le domaine du transport grâce à la grande durabilité de l'électrolyte. En ce qui concerne les applications pour véhicules, les piles de type PEMFC sont à privilégier pour leur température de fonctionnement inférieure aux piles SOFC. Cependant, l'usage de catalyseurs à base de platine est un frein au développement de ces technologies, à cause de son coût important. Il est alors nécessaire de trouver des alternatives aux métaux nobles pour la catalyse de la réaction WGS. Pour viser des applications dans le domaine du transport, **il est primordial d'utiliser des catalyseurs ne nécessitant pas de prétraitement pour être fonctionnels**. En effet, il est difficile d'imaginer devoir prétraiter le catalyseur avant chaque utilisation de son véhicule personnel. La **Figure 1.24** schématise le fonctionnement d'une pile PEMFC et la place de la réaction WGS dans celle-ci.

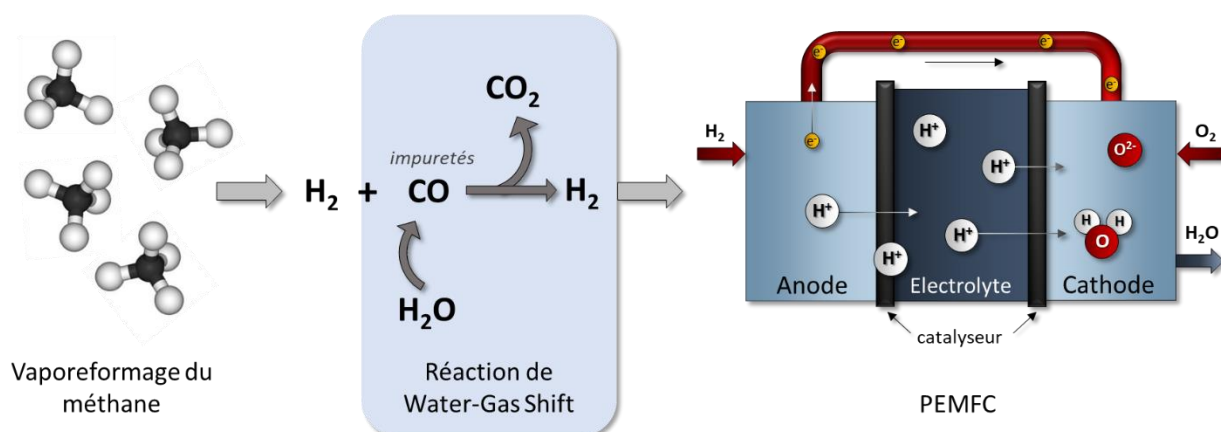


Figure 1.24 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC et rôle de la réaction WGS.

3) Les matériaux pour la catalyse de la réaction WGS

Une des particularités de la réaction WGS est l'absence de la normalisation des conditions de tests catalytiques. Ainsi, afin de comparer les différentes études, il est préférable de calculer la vitesse de la réaction, correspondant au nombre de moles de CO transformées par seconde et par gramme de catalyseur. Cependant, cette valeur ne prend pas en compte la nature des gaz réactifs, que ce soit le ratio molaire entre CO et H₂O, ou la présence d'autres gaz dans le mélange réactif, pouvant avoir un impact important sur les performances catalytiques. On distingue alors principalement deux types de mélanges gazeux réactifs :

- Un mélange contenant seulement CO et H₂O, ainsi qu'un gaz porteur inerte tel que l'argon ou l'hélium, correspondant aux conditions idéales de la réaction WGS.
- Un mélange plus proche des conditions industrielles, contenant également quelques %_{vol.} de dihydrogène et de CO₂, directement dans le mélange réactif.

a. Les catalyseurs à base de métaux nobles

Les catalyseurs à base de métaux nobles, et notamment de platine et d'or, sont reconnus comme étant les plus efficaces. Fonctionnant à basse température et ne nécessitant aucun prétraitement oxydant ou réducteur afin de les activer, ils font office de références pour la réaction WGS. Ils sont encore largement étudiés, notamment en association avec différents supports catalytiques, tels que CeO₂, SiO₂ ou encore TiO₂. Gonzalez et al. ont récemment étudié l'impact du support sur un catalyseur composé de 0,5 %_m de platine dispersé sur CeO₂, TiO₂ ou sur un mélange Ce-TiO₂, possédant une surface spécifique de 60 m²/g dans chacun des cas⁹³.

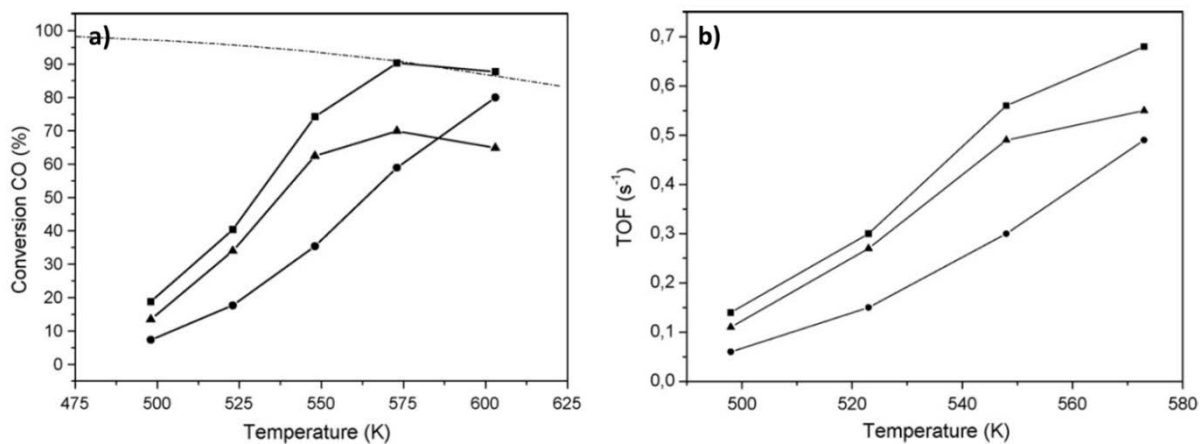


Figure 1.25 Conversion de CO en CO₂ (a) et constante catalytique (b) en fonction de la température pour les catalyseurs Pt/CeO₂ (●), Pt/TiO₂ (▲) et Pt/Ce-TiO₂ (■).

La **Figure 1.25** montre la conversion de CO en CO₂, ainsi que la constante catalytique (*TurnOver Frequency ; TOF*) en fonction de la température pour chacun des trois catalyseurs. Dans le cadre de la réaction WGS, le TOF correspond au nombre de moles de CO qu'un catalyseur peut transformer en CO₂ par site catalytique et par unité de temps (généralement en secondes). On observe que le platine, lorsqu'il est supporté sur un support Ce-TiO₂, possède une meilleure activité catalytique obtenant une conversion maximale de CO en CO₂ à partir de 300°C. L'ajout de titane dans CeO₂ permet de faciliter la réductibilité du support catalytique à basse température, et d'après l'hypothèse des auteurs, explique la meilleure activité et stabilité de cet échantillon.

Andreeva et al. ont de leur côté étudié l'impact du pourcentage massique d'or dispersé sur un support catalytique CeO₂⁹⁴. Respectivement 1, 3 et 5 %_m d'or sont dispersés sur CeO₂ à partir des précurseurs HAuCl₃.3H₂O et Na₂CeO₃ dissous dans de l'eau distillée. Les courbes montrant la conversion de CO en CO₂ en fonction de la température est disponible en **Figure 1.26.a**. Plus la quantité d'or est importante, plus l'activité catalytique augmente, atteignant les 100 % de conversion à 300°C. Les auteurs se sont également intéressés à l'impact du ratio des gaz réactifs H₂O/CO. Comme on peut le voir en **Figure 1.26.b**, l'activité catalytique augmente légèrement avec le ratio H₂O/CO, c'est-à-dire en augmentant la quantité de vapeur d'eau dans le mélange réactif.

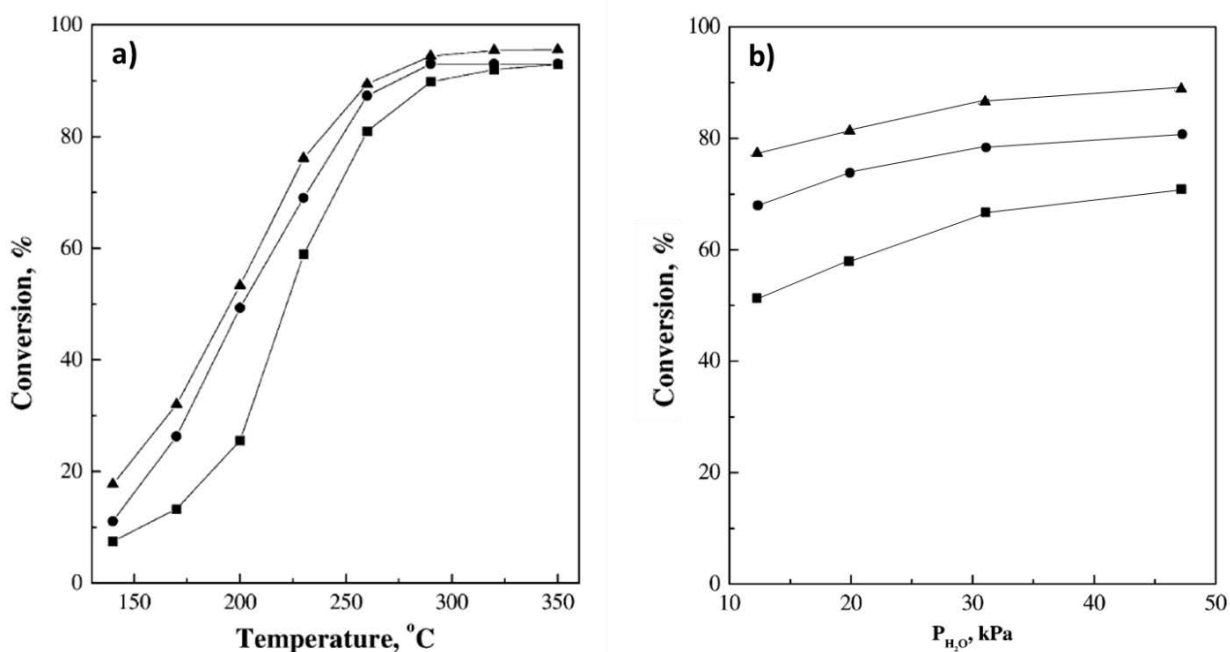


Figure 1.26 Conversion de CO en CO₂ en fonction de la température (a) et en fonction du ratio H₂O/CO pour les catalyseurs Au/CeO₂: 1%_m Au (■), 3%_m Au (●) et 5%_m Au (▲).

Ces dernières années, l'utilisation des carbures de molybdène comme supports catalytiques pour la réaction WGS a été étudiée, couplé avec des catalyseurs à base de métaux nobles. Les différents groupes travaillant sur cette thématique mettent en avant l'interaction forte entre la phase active et le support, amenant à des propriétés catalytiques supérieures à basse température. Dong et al. reportent notamment la dispersion d'or sur la phase cubique δ -MoC_{1-x} à partir d'AHM et de HAuCl₄⁹⁵. La forte interaction entre l'or et le carbure de molybdène conduit à une grande dispersion de l'or à la surface du support catalytique, et ainsi à une conversion maximale du CO en CO₂ dès 140°C.

Sabnis et al. ont étudié les propriétés du platine, de l'or et du palladium lorsqu'ils sont dispersés sur le carbure de molybdène orthorhombique α -Mo₂C⁹⁶. Dans chacun des cas, 1,5%_m de métaux nobles sont déposés sur le carbure de molybdène. Les vitesses de réaction à 120°C de chacun des catalyseurs sont données dans le **Tableau 1.9**. On peut alors classer leurs efficacités suivant l'ordre : Pt > Au > Pd, bien que les vitesses de réaction des catalyseurs soient relativement identiques.

Le **Tableau 1.9** regroupe les vitesses de la réaction WGS à une température donnée de différentes études s'intéressant à des catalyseurs à base de métaux nobles déposés sur du carbure de molybdène^{97,98}. Bien que les conditions expérimentales diffèrent entre chaque étude, notamment au niveau du ratio H₂O/CO, et que les vitesses de réaction ne sont pas données par les auteurs pour la même température, une tendance semble se dégager. En effet, l'utilisation comme support catalytique du carbure cubique δ -MoC_{1-x} donne de meilleures performances que sur α -Mo₂C.

Tableau 1.9 : Propriétés catalytiques pour la réaction WGS à une température donnée de différents métaux nobles déposés sur carbure de molybdène, adapté d'après les travaux de Dong et al⁹⁵.

Catalyseur	Gaz réactif	Température (°C)	Vitesse (mol _{CO} /g/s)	Référence
Au/MoC _{1-x}	3% CO – 10% H ₂ O – He	140	5,0.10 ⁻⁵	[95]
Au/Mo ₂ C	7% CO – 22% H ₂ O – Ar	120	1,6.10 ⁻⁶	[96]
Pt/Mo ₂ C	7% CO – 22% H ₂ O – Ar	120	1,8.10 ⁻⁶	[96]
Pd/Mo ₂ C	7% CO – 22% H ₂ O – Ar	120	1,4.10 ⁻⁶	[96]
Pt/Mo ₂ C	11% CO – 21% H ₂ O – N ₂	200	1,0.10 ⁻⁴	[97]
Au/MoC _{1-x}	11% CO – 21% H ₂ O – Ar	120	10,7.10 ⁻⁵	[98]

a. Les alternatives aux métaux nobles

Des catalyseurs alternatifs moins coûteux que les métaux nobles sont déjà commercialisés depuis plusieurs années. On retrouve notamment le catalyseur $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ destiné à la conversion de CO en CO_2 à haute température (HTS) ainsi que le catalyseur $\text{CuO}/\text{ZnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ efficace à basse température (LTS)⁸². Bien que le coût de ces catalyseurs soit largement inférieur à celui des métaux nobles, comme déjà évoqué, ils nécessitent un prétraitement réducteur afin d'être activés, rendant leur utilisation impossible pour des applications mobiles telles que les piles à combustible pour véhicules.

La plupart des recherches concernant les alternatives aux métaux nobles pour la réaction WGS se concentrent autour de quatre éléments : Cu, Fe, Ni et Zn. Le **Tableau 1.10**, issu d'une revue de Pal et al. donne quelques propriétés catalytiques de ces catalyseurs, généralement dispersés sur CeO_2 , TiO_2 ou Al_2O_3 ⁹⁹. Difficile cependant de les comparer entre eux, tant les conditions de test sont différentes. Une conversion maximale est atteinte pour ces catalyseurs aux alentours de 400°C , et ils sont stables à minima pendant plusieurs heures. Ils nécessitent cependant tous un prétraitement pour être actifs.

Tableau 1.10 : Conversion de CO à une température donnée pour la réaction WGS de différents catalyseurs à base de Fe, Ni, Cu et Zn, adapté d'après la revue de Pal et al⁹⁹.

Catalyseur	Conversion de CO (%)	T ($^\circ\text{C}$)	Stabilité (h)	Référence
CuO/CeO_2	67	400	4	[100]
$\text{CuO}/\text{Ce}/\text{Zn}$	78	400	5	[100]
$\text{Fe}/\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	70	450	9	[101]
$\text{Fe}/\text{Al}/\text{CuO}$	76	450	10	[102]
$\text{CuO}/\text{Ni}/\text{C}$	65	330	20	[103]
CuO/TiO_2	60	450	12	[104]
$\text{CuO}/\text{Ce}-\text{TiO}_2$	67	450	12	[104]
$\text{Ni}/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$	95	450	-	[105]
Fe_2O_3	60	450	10	[106]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	65	450	10	[106]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	66	450	12	[106]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	91	450	15	[106]

Les carbures de molybdène, en plus d'avoir été étudiés en tant que supports catalytiques, montrent également qu'ils peuvent être utilisés comme phase active avec de très bonnes propriétés catalytiques pour la réaction WGS. Moon et al. comparent les activités de différents carbures orthorhombiques α - Mo_2C , obtenus par traitement sous CH_4/H_2 d'un oxyde de molybdène commercial MoO_3 à différentes températures¹⁰⁷. Les surfaces spécifiques des carbures, synthétisés entre 620 et 670°C, varient de 50 à 65 m^2/g . La **Figure 1.27** montre la vitesse de la réaction WGS en fonction de la température et du temps pour les carbures de molybdène, en comparaison avec un catalyseur commercial CuZnAl. Les performances de la phase α - Mo_2C formée à 650°C sont supérieures à celles du catalyseur commercial. La stabilité, étudiée à 250°C, est également bien meilleure pour le catalyseur α - Mo_2C , l'activité catalytique étant relativement stable pendant une centaine d'heures (**Figure 1.27.b**).

Liu et al. ont investigué par chimie théorique la nature de la forte activité des carbures de métaux de transition pour la réaction WGS¹⁰⁸. En utilisant la DFT, les auteurs ont mis en évidence que l'oxydation partielle du carbure Mo_2C durant la réaction WGS, et donc la formation d'une phase oxycarbure MoO_xC_y , permet d'obtenir des propriétés catalytiques remarquables. La présence de liaisons C-O-Mo permet alors une meilleure adsorption et dissociation des gaz réactifs CO et H_2O .

Nagai et al. ont de leur côté montré que l'insertion de cobalt dans la structure du carbure cubique δ - MoC permet d'augmenter la conversion de CO en CO_2 de 40% dans leurs conditions de test¹⁰⁹. Ce dopage au cobalt donne au carbure de molybdène des propriétés proches de celles du catalyseur commercial CuZnAl.

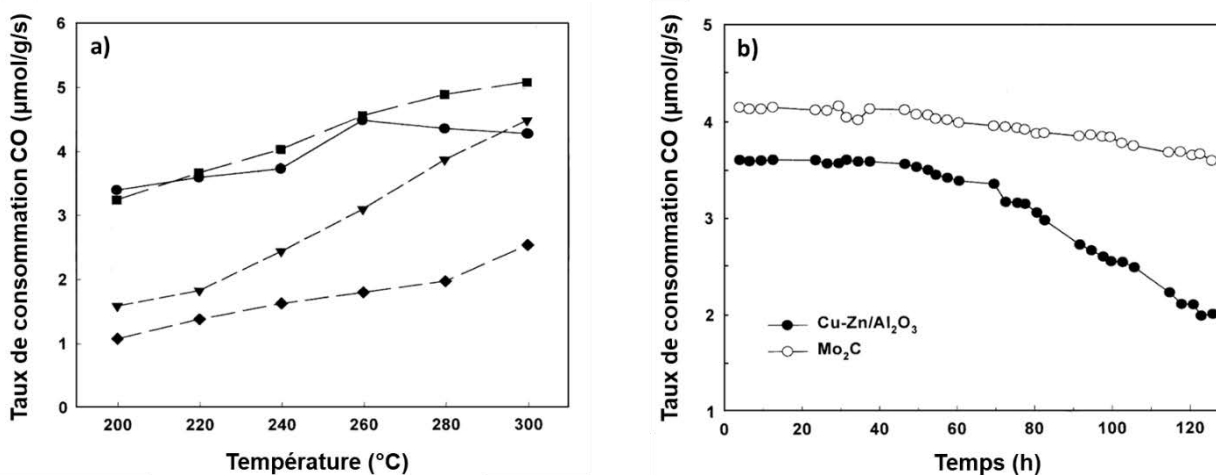


Figure 1.27 Taux de consommation de CO en fonction de la température (a) et en fonction du temps (b) pour le catalyseur commercial CuZnAl (●) et les carbures de molybdène Mo_2C synthétisés à 630 (▼), 650 (■) et 670°C (◆)¹⁰⁷.

CONCLUSION

Les nitrures et carbures de métaux de transition, et en particulier ceux à base de molybdène, montrent des propriétés catalytiques intéressantes pour diverses réactions utilisées pour des applications liées à des problématiques énergétiques, telles que les réactions HER et ORR (production de dihydrogène comme alternative à l'énergie fossile) ou encore la réaction HDS (diminution de la concentration en soufre dans le gaz naturel).

Cependant, très peu d'études ont été réalisées sur cette gamme de matériaux pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS. Cette dernière est notamment utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC afin d'éliminer le monoxyde de carbone, hautement toxique pour la membrane de ces piles à combustible. Les piles PEMFC, fonctionnant au dihydrogène, pourraient permettre à long terme d'être une alternative écologiquement viable aux moteurs thermiques utilisés actuellement dans les véhicules. Malheureusement, l'usage de catalyseurs à base de métaux nobles est un frein à son développement. Il est alors nécessaire de se pencher vers des catalyseurs alternatifs ne nécessitant aucun prétraitement pour être activés, possédant des performances stables et composés d'éléments abordables en termes de coûts.

Les nitrures et carbures de molybdène sont alors envisagés comme alternatives aux métaux nobles pour la catalyse de la réaction WGS. Afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés physico-chimiques optimales pour ce type d'application, une voie de synthèse inédite a été développée. En effet, les composés à cluster, famille de matériaux reconnue pour ses propriétés nanométriques, seront utilisés pour la première fois comme précurseurs pour l'obtention de nitrures et carbures de molybdène.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- (1) Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (9), 1217–1220.
- (2) Gabriel, J.-C. P.; Boubekeur, K.; Uriel, S.; Batail, P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcohalide Clusters. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (7), 2037–2066.
- (3) Cordier, S.; Kirakci, K.; Pilet, G.; Méry, D.; Astruc, D.; Perrin, A.; Perrin, C. Elaboration of Hybrid Nanocluster Materials by Solution Chemistry. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, 33 (2), 81–88.
- (4) Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and Characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo₆ Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631 (2–3), 411–416.
- (5) Chevrel, R.; Sergent, M.; Prigent, J. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *J. Solid State Chem.* **1971**, 3 (4), 515–519.
- (6) Ehni, P.; Guy, K.; Ebert, M.; Beardsworth, S.; Bader, K.; Forschner, R.; Bühlmeyer, A.; Dumait, N.; Roiland, C.; Molard, Y.; Laschat, S. Luminescent Liquid Crystalline Hybrid Materials by Embedding Octahedral Molybdenum Cluster Anions with Soft Organic Shells Derived from Tribenzo[18]Crown-6. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (40), 14340–14351.
- (7) Guy, K.; Ehni, P.; Paofai, S.; Forschner, R.; Roiland, C.; Amela-Cortes, M.; Cordier, S.; Laschat, S.; Molard, Y. Lord of The Crowns: A New Precious in the Kingdom of Clustomesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (36), 11692–11696.
- (8) Renaud, A.; Wilmet, M.; G. Truong, T.; Seze, M.; Lemoine, P.; Dumait, N.; Chen, W.; Saito, N.; Ohsawa, T.; Uchikoshi, T.; Ohashi, N.; Cordier, S.; Grasset, F. Transparent Tantalum Cluster-Based UV and IR Blocking Electrochromic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5 (32), 8160–8168.
- (9) Ivanova, M. N.; Vorotnikov, Y. A.; Plotnikova, E. E.; Marchuk, M. V.; Ivanov, A. A.; Asanov, I. P.; Tsygankova, A. R.; Grayfer, E. D.; Fedorov, V. E.; Shestopalov, M. A. Hexamolybdenum Clusters Supported on Exfoliated H-BN Nanosheets for Photocatalytic Water Purification. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (9), 6439–6448.
- (10) Nagashima, S.; Kamiguchi, S.; Chihara, T. Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals. *Metals* **2014**, 4 (2), 235–313.
- (11) Marchand, R.; Laurent, Y.; Guyader, J.; L'Haridon, P.; Verdier, P. Nitrides and Oxynitrides: Preparation, Crystal Chemistry and Properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, 8 (4), 197–213.
- (12) Ray, E. Matériaux Oxynitrides pour l'énergie : Applications à la Photocatalyse Visible et à la Catalyse Hétérogène. Thèse de doctorat, Rennes 1, **2011**.
- (13) Marchand, R. Caractères Spécifiques de l'azote Dans Les Nitrures et Oxynitrides. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **1999**, 2 (11), 669–673.
- (14) Oyama, S. T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides; Springer, **1996**.
- (15) Orhan, E.; Tessier, F.; Marchand, R. Synthesis and Energetics of Yellow TaON. *Solid State Sci.* **2002**, 4 (8), 1071–1076.

- (16) Diot, N. Université de Rennes 1. Nouveaux Oxynitrures de Type Pérovskite ou Fluorine dans pour Application comme Pigments Colorés. Thèse de doctorat, Rennes 1, **1999**
- (17) Gouin, X. Synthèse et Etude Morphologique de Poudres de Composés de Type Nitrure à Base de Cr, Mo ou Ta : Caractérisations et Applications. Thèse de doctorat, Rennes 1, **1993**.
- (18) Matthias, B. T.; Hulm, J. K. A Search for New Superconducting Compounds. *Phys. Rev.* **1952**, *87* (5), 799–806.
- (19) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (20) Kudo, A. Development of Photocatalyst Materials for Water Splitting with the Aim at Photon Energy Conversion. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109* (1270), S81–S88.
- (21) Tessier, F.; Maillard, P.; Cheviré, F.; Domen, K.; Kikkawa, S. Optical Properties of Oxynitride Powders. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117* (1361), 1–5.
- (22) Maeda, K.; Domen, K. New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (22), 7851–7861.
- (23) Domen, K.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Takata, T.; Kudo, A.; Kobayashi, H.; Inoue, Y. New Aspects of Heterogeneous Photocatalysts for Water Decomposition. *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18* (6), 862–866.
- (24) Yokoyama, D.; Hashiguchi, H.; Maeda, K.; Minegishi, T.; Takata, T.; Abe, R.; Kubota, J.; Domen, K. Ta₃N₅ Photoanodes for Water Splitting Prepared by Sputtering. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (7), 2087–2092.
- (25) Li, Y.; Takata, T.; Cha, D.; Takanabe, K.; Minegishi, T.; Kubota, J.; Domen, K. Vertically Aligned Ta₃N₅ Nanorod Arrays for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (1), 125–131.
- (26) Seo, J.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Hisatomi, T.; Shibata, N.; Minegishi, T.; Domen, K. Mg–Zr Cosubstituted Ta₃N₅ Photoanode for Lower-Onset-Potential Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), 12780–12783.
- (27) Wickman, F. E.; Smith, D. K. Molybdenite Polytypes in Theory and Occurrence. I. Theoretical Considerations of Polytypism in Molybdenite. *Am. Mineral.* **1970**, *55* (11–12), 1843–1856.
- (28) Tessier, F. Nouvelles Voies d'accès à des Nitrures de Métaux de Transition, en Particulier avec Mo, W et Nb. Préparations et Caractérisations. Thèse de doctorat, Rennes 1, **1996**.
- (29) Jehn, H.; Ettmayer, P. The Mo-N Phase Diagram. *J. Common Met.* **1978**, *58* (1), 85–98.
- (30) Inumaru, K.; Baba, K.; Yamanaka, S. Synthesis and Characterization of Superconducting β -Mo₂N Crystalline Phase on a Si Substrate: An Application of Pulsed Laser Deposition to Nitride Chemistry. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (24), 5935–5940.
- (31) Ettmayer, P. Das System Molybdän-Stickstoff. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **1970**, *101* (1), 127–140.

- (32) Bull, C. L.; Kawashima, T.; McMillan, P. F.; Machon, D.; Shebanova, O.; Daisenberger, D.; Soignard, E.; Takayama-Muromachi, E.; Chapon, L. C. Crystal Structure and High-Pressure Properties of γ -Mo₂N Determined by Neutron Powder Diffraction and X-Ray Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (6), 1762–1767.
- (33) Troitskaya, N. V.; Pinsker, Z. G. *Krystallografiya Krisa.* **1961**, *6* (4).
- (34) Ganin, A. Yu.; Kienle, L.; Vajenine, G. V. Synthesis and Characterisation of Hexagonal Molybdenum Nitrides. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (8), 2339–2348.
- (35) Cao, B.; Neuefeind, J. C.; Adzic, R. R.; Khalifah, P. G. Mo Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Structural and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2128–2136.
- (36) Volpe, L.; Boudart, M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides. *J. Solid State Chem.* **1985**, *59* (3), 332–347.
- (37) Gong, S.; Chen, H.; Li, W.; Li, B. Synthesis of β -Mo₂N_{0.78} Hydrodesulfurization Catalyst in Mixtures of Nitrogen and Hydrogen. *Appl. Catal. Gen.* **2005**, *279* (1), 257–261.
- (38) Lengauer, W. Formation of Molybdenum Nitrides by Ammonia Nitridation of MoCl₅. *J. Cryst. Growth* **1988**, *87* (2), 295–298.
- (39) Marchand, R.; Tessier, F.; DiSalvo, F. J. New Routes to Transition Metal Nitrides: And Characterization of New Phases. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (1), 297–304.
- (40) Wang, H.; Wu, Z.; Kong, J.; Wang, Z.; Zhang, M. Synthesis of Transition Metal Nitride by Nitridation of Metastable Oxide Precursor. *J. Solid State Chem.* **2012**, *194*, 238–244.
- (41) Afanasiev, P.; Laurenti, D. CCl₄ Assisted Preparation of Highly Dispersed Molybdenum and Tungsten Nitrides. *Top. Catal.* **2012**, *55* (14–15), 940–949.
- (42) Giordano, C.; Erpen, C.; Yao, W.; Milke, B.; Antonietti, M. Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (21), 5136–5144.
- (43) Satish C. I. High Pressure Synthesis and Characterization of Non-Oxide Superconductors. PhD thesis, Hokkaido University, **2013**.
- (44) Villars, P.; Prince, A.; Okamoto, H. Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams; ASM Int., **1995**.
- (45) Bouchy, C.; Pham-Huu, C.; Heinrich, B.; Chaumont, C.; Ledoux, M. J. Microstructure and Characterization of a Highly Selective Catalyst for the Isomerization of Alkanes: A Molybdenum Oxycarbide. *J. Catal.* **2000**, *190* (1), 92–103.
- (46) Westgren, A.; Phragmén, G. Röntgenanalyse der Systeme Wolfram-Kohlenstoff und Molybdän-Kohlenstoff. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156* (1), 27–36.
- (47) Parthé, E.; Sadogopan, V. The Structure of Dimolybdenum Carbide by Neutron Diffraction Technique. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (3), 202–205.
- (48) Lee, J. S.; Volpe, L.; Ribeiro, F. H.; Boudart, M. Molybdenum Carbide Catalysts: II. Topotactic Synthesis of Unsupported Powders. *J. Catal.* **1988**, *112* (1), 44–53.

- (49) Xiao, T.; York, A. P. E.; Williams, V. C.; Al-Megren, H.; Hanif, A.; Zhou, X.; Green, M. L. H. Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (12), 3896–3905.
- (50) Bouchy, C.; Hamid, S.; G. Derouane, E. A New Route to the Metastable FCC Molybdenum Carbide $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$. *Chem. Commun.* **2000**, *0* (2), 125–126.
- (51) Yamaura, K.; Huang, Q.; Takayama-Muromachi, E. Superconductivity and Structure of $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$. *Phys. C Supercond.* **2008**, *468* (15), 1135–1137.
- (52) Vitale, G.; Frauwallner, M. L.; Scott, C. E.; Pereira-Almao, P. Preparation of Nano-Crystalline Mo Carbides and Insights on Their Structures. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *408* (1), 178–186.
- (53) Gavrilova, N. N.; Myachina, M. A.; Ardashev, D. V.; Nazarov, V. V.; Skudin, V. V. Sol-Gel Synthesis of Membrane $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts with Different Architectures and Their Catalytic Activity in the Reaction of Carbon Dioxide Conversion of Methane. *Kinet. Catal.* **2018**, *59* (5), 635–643.
- (54) Zeng, D.; Hampden-Smith, M. J. Room-Temperature Synthesis of Molybdenum and Tungsten Carbides, Mo_2C and W_2C , via Chemical Reduction Methods. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (5), 968–970.
- (55) Ressnig, D.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C.; Carenco, S. An expeditious synthesis of early transition metal carbide nanoparticles on graphitic carbons *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9546.
- (56) Badaki, P. Synthèse et caractérisation des carbures de molybdène par pyrolyse laser. CEA Saclay, Université Rennes 1. Rapport de Stage M2, **2020**.
- (57) Ma, L.; Ting, L. R. L.; Molinari, V.; Giordano, C.; Yeo, B. S. Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Molybdenum Carbide and Molybdenum Nitride Nanocatalysts Synthesized via the Urea Glass Route. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8361–8368.
- (58) Chen, W.-F.; Sasaki, K.; Ma, C.; Frenkel, A. I.; Marinkovic, N.; Muckerman, J. T.; Zhu, Y.; Adzic, R. R. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel–Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (25), 6131–6135.
- (59) Kumar, R.; Rai, R.; Gautam, S.; Sarkar, A. D.; Tiwari, N.; Nath Jha, S.; Bhattacharyya, D.; K. Ganguli, A.; Bagchi, V. Nano-Structured Hybrid Molybdenum Carbides/Nitrides Generated in Situ for HER Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (17), 7764–7768.
- (60) Wu, G.; More, K. L.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science* **2011**, *332* (6028), 443–447.
- (61) Lefèvre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science* **2009**, *324* (5923), 71–74.
- (62) Kreider, M. E.; Stevens, M. B.; Liu, Y.; Patel, A. M.; Statt, M. J.; Gibbons, B. M.; Gallo, A.; Ben-Naim, M.; Mehta, A.; Davis, R. C.; Ilevlev, A. V.; Nørskov, J. K.; Sinclair, R.; King, L. A.; Jaramillo, T. F. Nitride or Oxynitride? Elucidating the Composition–Activity Relationships in Mo Nitride Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (7), 2946–2960.
- (63) Zhong, H.; Zhang, H.; Liu, G.; Liang, Y.; Hu, J.; Yi, B. A Novel Non-Noble Electrocatalyst for PEM Fuel Cell Based on Molybdenum Nitride. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (5), 707–712.

- (64) Lee, J. S.; Lee, K. H.; Lee, J. Y. Selective chemisorption of carbon monoxide and hydrogen over supported molybdenum carbide catalysts. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 362–366.
- (65) Sajkowski, D. J.; Oyama, S. T. Catalytic Hydrotreating by Molybdenum Carbide and Nitride: Unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃. *Appl. Catal. Gen.* **1996**, *134* (2), 339–349.
- (66) Aegerter, P. A.; Quigley, W. W. C.; Simpson, G. J.; Ziegler, D. D.; Logan, J. W.; McCrea, K. R.; Glazier, S.; Bussell, M. E. Thiophene HDS over Mo Carbide and Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface. *J. Catal.* **1996**, *164* (1), 109–121.
- (67) Directive 2009/30/CE du Parlement européen. *Journal Officiel de l'Union Européenne*, **2009**.
- (68) Song, C.; Ma, X. New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *41* (1), 207–238.
- (69) Hynaux, A.; Sayag, C.; Suppan, S.; Trawczynski, J.; Lewandowski, M.; Szymanska-Kolasa, A.; Djéga-Mariadassou, G. Kinetic Study of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Molybdenum Carbides Supported on Functionalized Carbon Black Composite: Influence of Indole. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *72* (1), 62–70.
- (70) Wang, H.; Liu, S.; Smith, K. J. Understanding Selectivity Changes during Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on Mo₂C/Carbon Catalysts. *J. Catal.* **2019**, *369*, 427–439.
- (71) Katzer, J. R.; Sivasubramanian, R. Process and Catalyst Needs for Hydrodenitrogenation. *Catal. Rev.* **1979**, *20* (2), 155–208.
- (72) Schlatter, J. C.; Oyama, S. T.; Metcalfe, J. E.; Lambert Jr, J. M. Catalytic Behavior of Selected Transition Metal Carbides, Nitrides, and Borides in the Hydrodenitrogenation of Quinoline. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27* (9), 1648–1653.
- (73) Szymańska-Kolasa, A.; Lewandowski, M.; Sayag, C.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G. Comparison between Tungsten Carbide and Molybdenum Carbide for the Hydrodenitrogenation of Carbazole. *Catal. Today* **2007**, *119* (1), 35–38.
- (74) Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J.; Tsang, S. C.; Green, M. L. H. New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide. *J. Catal.* **1998**, *180* (1), 85–100.
- (75) Oyama, S. T. Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides. *Catal. Today* **1992**, *15* (2), 179–200.
- (76) Kojima, R.; Aika, K. Molybdenum Nitride and Carbide Catalysts for Ammonia Synthesis. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *219* (1), 141–147.
- (77) Aika, K.; Takano, T.; Murata, S. Preparation and Characterization of Chlorine-Free Ruthenium Catalysts and the Promoter Effect in Ammonia Synthesis: 3. A Magnesia-Supported Ruthenium Catalyst. *J. Catal.* **1992**, *136* (1), 126–140.
- (78) AlShibane, I.; Daisley, A.; Hargreaves, J. S. J.; Hector, A. L.; Laassiri, S.; Role of Composition for Co-Mo Carbide in Ammonia Synthesis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 9214–9222.

- (79) Liu, S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects. *J. Catal.* **1999**, *181* (2), 175–188.
- (80) Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Szöke, A. Dehydrogenation of Methane on Supported Molybdenum Oxides. Formation of Benzene from Methane. *Catal. Lett.* **1995**, *32* (1–2), 43–53.
- (81) Oshikawa, K.; Nagai, M.; Omi, S. Characterization of Molybdenum Carbides for Methane Reforming by TPR, XRD, and XPS. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (38), 9124–9131.
- (82) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. Catalytic Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Nickel Catalysts I. Catalyst Characterization and Activity. *Appl. Catal. Gen.* **1996**, *142* (1), 73–96.
- (83) Callaghan, C. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach. PhD Thesis, Worcester Polytechnic Institute, **2006**.
- (84) Xu, J.; Froment, G. F. Methane Steam Reforming and WGS. *AIChE J.* **1989**, *35* (1), 88–96.
- (85) Xue, E.; O’Keeffe, M.; Ross, J. R. H. Water-Gas Shift Conversion Using a Feed with a Low Steam to Carbon Monoxide Ratio and Containing Sulphur. *Catal. Today* **1996**, *30* (1–3), 107–118.
- (86) Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd Edition. **1991**.
- (87) Bournay, L.; Heraud, J.-P.; Pierron, A.-C. *Production de biokérosène et de biogazole par la voie thermo-chimique*. Techniques de l'ingénieur, **2016**.
- (88) Fedou, S.; Caprani, E.; Douziech, D.; Boucher, S. Conversion of Syngas to Diesel. *Petroleum technology quarterly* **2008**, *13* (3), 87–91.
- (89) Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. Intrinsic Kinetics of the Gas–Solid Fischer–Tropsch and Water Gas Shift Reactions over an Iron Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *193* (1), 39–53.
- (90) Candusso, D.; Glises, R.; Hissel, D.; Kauffmann, J.-M.; Pera, M.-C. *Piles à combustible PEMFC et SOFC - Description et gestion du système*. Techniques de l'ingénieur, **2007**.
- (91) Fantozzi, G.; Niepce, J.-C.; Bonnefont, G. Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications; Dunod, **2013**.
- (92) Glises, R.; Hissel, D.; Harel, F.; Péra, M. C. New Design of a PEM Fuel Cell Air Automatic Climate Control Unit. *J. Power Sources* **2005**, *150*, 78–85.
- (93) González, I. D.; Navarro, R. M.; Wen, W.; Marinkovic, N.; Rodríguez, J. A.; Rosa, F.; Fierro, J. L. G. A Comparative Study of the Water Gas Shift Reaction over Platinum Catalysts Supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-Modified TiO₂. *Catal. Today* **2010**, *149* (3), 372–379.
- (94) Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Falaras, P.; Bourlinos, A.; Travlos, A. Low-Temperature WGS Reaction over Au/CeO₂ Catalysts. *Catal. Today* **2002**, *72* (1), 51–57.
- (95) Dong, J.; Fu, Q.; Jiang, Z.; Mei, B.; Bao, X. Carbide-Supported Au Catalysts for Water–Gas Shift Reactions: A New Territory for the Strong Metal–Support Interaction Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (42), 13808–13816.

- (96) Sabnis, K. D.; Cui, Y.; Akatay, M. C.; Shekhar, M.; Lee, W.-S.; Miller, J. T.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Water–Gas Shift Catalysis over Transition Metals Supported on Molybdenum Carbide. *J. Catal.* **2015**, *331*, 162–171.
- (97) Yao, S.; Zhang, X.; Zhou, W.; Gao, R.; Xu, W.; Ye, Y.; Lin, L.; Wen, X.; Liu, P.; Chen, B.; Crumlin, E.; Guo, J.; Zuo, Z.; Li, W.; Xie, J.; Lu, L.; Kiely, C. J.; Gu, L.; Shi, C.; Rodriguez, J. A.; Ma, D. Atomic-Layered Au Clusters on α -MoC as Catalysts for the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *Science* **2017**, *357* (6349), 389–393.
- (98) Schweitzer, N. M.; Schaidle, J. A.; Ezekoye, O. K.; Pan, X.; Lincic, S.; Thompson, L. T. High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2378–2381.
- (99) Pal, D. B.; Chand, R.; Upadhyay, S. N.; Mishra, P. K. Performance of Water Gas Shift Reaction Catalysts: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *93*, 549–565.
- (100) Kušar, H.; Hočevár, S.; Levec, J. Kinetics of the Water–Gas Shift Reaction over Nanostructured Copper–Ceria Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *63* (3), 194–200.
- (101) Ladebeck, J.; Kochloefl, K. Cr-Free Iron-Catalysts for Water-Gas Shift Reaction. *Studies in Surface Science and Catalysis.* **1995**, *91*, 1079–1083.
- (102) Kundu, M. L.; Sengupta, A. C.; Maiti, G. C.; Sen, B.; Ghosh, S. K.; Kuznetsov, V. I.; Kustova, G. N.; Yurchenko, E. N. Characterization of Chromia-Promoted γ -Iron Oxide Catalysts and Their CO Conversion Efficiency. *J. Catal.* **1988**, *112* (2), 375–383.
- (103) Farzanfar, J.; Rezvani, A. R. Study of a Mn–Cr/TiO₂ Mixed Oxide Nanocatalyst Prepared via an Inorganic Precursor Complex for HT-WGS. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18* (2), 178–186.
- (104) Maciel, C. G.; Silva, T. de F.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. Hydrogen Production and Purification from the Water–Gas Shift Reaction on CuO/CeO₂–TiO₂ Catalysts. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 52–59.
- (105) Haryanto, A.; Fernando, S. D.; To, S. D. F.; Steele, P. H.; Pordesimo, L.; Adhikari, S. Hydrogen Production through the Water–Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts. *Energy Fuels* **2009**, *23* (6), 3097–3102.
- (106) Boudjemaa, A.; Daniel, C.; Mirodatos, C.; Trari, M.; Auroux, A.; Bouarab, R. In Situ DRIFTS Studies of High-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Chromium-Free Iron Oxide Catalysts. *Comptes Rendus Chim.* **2011**, *14* (6), 534–538.
- (107) Moon, D. J.; Ryu, J. W. Molybdenum Carbide Water–Gas Shift Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications. *Catal. Lett.* **2004**, *92* (1–2), 17–24.
- (108) Liu, P.; Rodriguez, J. A. Water-Gas-Shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxycarbide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19418–19425.
- (109) Nagai, M.; Matsuda, K. Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction over Cobalt–Molybdenum Carbide Catalyst. *J. Catal.* **2006**, *238* (2), 489–496.

CHAPITRE 2

**Techniques expérimentales de
synthèse et de caractérisation**

INTRODUCTION	79
I/ PREPARATION DES PRECURSEURS	80
1) Elaboration des clusters de métaux de transition	80
2) Elaboration de MoS ₂ avec une grande surface spécifique :	81
II/ SYNTHESES DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDENE.....	81
1) La réaction de nitruration sous ammoniac	81
2) Nitruration des précurseurs des nitrures de molybdène	83
a. Nitruration de l'oxyde de molybdène MoO ₃	83
b. Nitruration de différents sulfures de molybdène.....	84
c. Nitruration des clusters de molybdène.....	84
3) Synthèse des carbures de molybdène	85
a. Préparation du composé de référence Mo ₂ C-U _{ref} par voie urée	85
b. Préparation du composé Mo ₂ C-S _{ref} par voie saccharose	86
III/ PRÉPARATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS.....	87
1) Dispersion de Mo ₅ N ₆ sur CeO ₂ et noir de carbone	87
2) Dispersion de Mo ₅ N ₆ sur SiO ₂	88
3) Dispersion de platine sur carbures de molybdène	89
IV/ CARACTERISATIONS DES NITRURES ET CARBURES.....	90
1) Diffraction par les rayons X (DRX)	90
2) Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	92
3) Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	94

4) Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS.....	97
5) Analyse par microsonde de Castaing (EPMA-WDS).....	98
6) Dosage des éléments légers (O, N, C).....	99
7) Détermination de la surface spécifique (méthode BET).....	100
8) Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS).....	101
9) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	102
V/ ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE WATER-GAS-SHIFT (WGS).....	103
1) Principe de la mesure et appareillage.....	103
2) Conditions expérimentales.....	104
a. Test catalytique de routine.....	104
b. Cycles successifs et test de stabilité.....	105
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2.....	107

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des nitrures et carbures de métaux de transition ainsi que de leurs précurseurs. Dans un premier temps, les synthèses des précurseurs utilisés pour la formation des matériaux nitrures et carbures seront brièvement explicitées (clusters de métaux de transition, MoS₂, MoO₃). Les synthèses des nitrures et carbures (Mo₂C, Mo₅N₆, Mo₂N) issues de la littérature, reproduites durant ces travaux de thèse pour servir de comparatif avec les nouveaux matériaux issus de la voie cluster, sont également présentées.

Les techniques de caractérisation utilisées seront succinctement décrites, incluant leur principe de fonctionnement ainsi que les équipements correspondants. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales (DRX, MEB, MET, mesure de surface spécifique), les analyses chimiques (EDS, WDS-EPMA, analyses élémentaires), l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-MS) ainsi que la caractérisation optique infrarouge (FTIR).

La dernière partie du chapitre sera consacrée au principe de fonctionnement du banc catalytique utilisé pour tester les matériaux synthétisés pour la réaction WGS. Le fonctionnement de l'équipement, les conditions expérimentales ainsi que les différents types d'essais réalisés seront détaillés.

I/ PREPARATION DES PRECURSEURS

1) Elaboration des clusters de métaux de transition

Les clusters de métaux de transition sont utilisés lors de ces travaux de thèse en tant que précurseurs pour l'obtention de carbures et nitrures de métaux de transition. Les composés à clusters sont synthétisés par Noée Dumait à l'ISCR dans l'équipe CSM (Chimie du Solide et Matériaux).

(TBA)₂Mo₆Br₁₄ (TMB)¹:

Ce composé est obtenu par métathèse cationique par addition de (TBA)Br (2,5 équivalents molaires) dans une solution de Cs₂Mo₆Br₁₄ dissoute dans l'acétone (**Figure 2.1**). Le Cs₂Mo₆Br₁₄ est au préalable préparé à partir de quantités stœchiométriques de MoBr₂ et de CsBr dans un tube scellé de silice sous vide chauffé à 800°C pendant trois jours. TMB se présente sous la forme d'une poudre orange. Pour terminer, TMB est lavé plusieurs fois à l'éthanol afin d'éliminer l'excès de (TBA)Br.

(H₃O)₂Mo₆Cl₁₄ (HMC)²:

Un mélange stœchiométrique de MoCl₅ et de chlorure de sodium NaCl est chauffé dans un tube de quartz scellé jusqu'à 720°C pendant 10 heures, en présence d'un large excès de molybdène métallique. Le précurseur NaMo₆Cl₁₃ ainsi formé est dissous dans l'éthanol et laissé sous agitation à 60°C pendant 10 heures. Après addition d'acide chlorhydrique concentré puis évaporation de la solution sous hotte aspirante, des cristaux de (H₃O)₂Mo₆Cl₁₄ sont obtenus.

(TBA)₂Mo₆Cl₁₄ (TMC)²:

TMC est également préparé à partir du précurseur NaMo₆Cl₁₃. Ce dernier est dissous dans l'éthanol et laissé sous agitation 10 heures à 60°C. Après ajout de HCl concentré et d'un excès de (TBA)Cl, le cluster TMC précipite et se présente sous forme de poudre jaune.

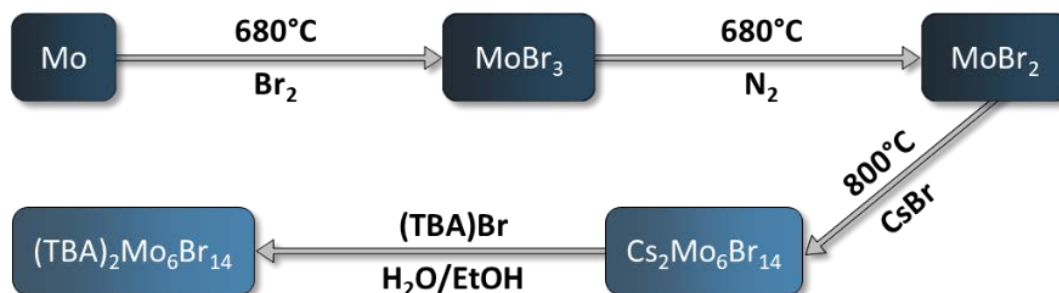


Figure 2.1 : Schématisation du protocole de synthèse du composé à clusters (TBA)₂Mo₆Br₁₄.

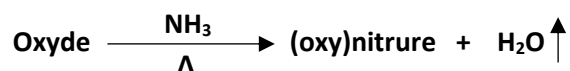
2) Elaboration de MoS₂ avec une grande surface spécifique :

Comme expliqué au cours du chapitre précédent, la nitruration d'un sulfure MoS₂ commercial de faible surface spécifique ne permet pas d'obtenir le nitrure Mo₅N₆ pur, mais seulement le mélange de phases Mo₅N₆ + MoN. Cela est notamment dû à la faible surface spécifique du produit commercial, amenant à une plus faible réactivité du sulfure. Tessier et al.³ ont démontré que l'utilisation d'une poudre MoS₂ de grande surface spécifique permet de stabiliser la phase Mo₅N₆. Dans cette optique, MoS₂ est synthétisé en bain de KSCN fondu, en se basant sur les travaux de Milbauer et al.⁴, ainsi que ceux de Kerridge et al.⁵. Cette méthode de chimie douce en bain de sel fondu a l'avantage de permettre de travailler à des températures relativement basses en chimie du solide (350°C). Pour synthétiser MoS₂ par cette voie de synthèse, 10 g d'un oxyde de molybdène commercial MoO₃ sont mélangés avec un large excès de KSCN (10 équivalents massiques environ). Une fois le mélange homogénéisé, il est transféré dans un cristalliseur. La calcination a lieu dans un four à moufle pendant 15h, sous air, à 350°C (rampe de 10°C/min). Après avoir laissé refroidir jusqu'à la température ambiante, une poudre noire très fine est recueillie après lavages à l'eau et à l'éthanol absolu, puis séchage à l'étuve à 100°C.

II/ SYNTHÈSES DES NITRURES ET CARBURES DE MOLYBDÈNE

1) La réaction de nitruration sous ammoniac

Pour synthétiser les matériaux nitrures ou oxynitrures, l'utilisation d'ammoniac comme source d'azote est la méthode la plus répandue. Lors de l'utilisation d'un précurseur oxyde en présence de NH₃, la réaction bilan est la suivante :



Toutes les réactions de nitruration abordées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'ISCR au sein de l'équipe Verres et Céramiques dans des fours tubulaires permettant de traiter les précurseurs sous NH₃ ou N₂, jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°C (**Figure 2.2**). Dans le cadre d'une réaction de nitruration, l'utilisation d'ammoniac est recommandée, les liaisons **N-H** étant plus faciles à rompre énergétiquement que la triple liaison **N≡N** du diazote (enthalpie de dissociation respectivement de 46 et 945 kJ/mol). En effet, l'ammoniac se dissocie aux alentours de 550°C en azote et hydrogène et cette dissociation joue un double rôle : celui d'agent de nitruration et d'agent réducteur. Le caractère réducteur de l'hydrogène est indispensable, puisqu'il permet de fixer l'oxygène et de l'éliminer sous forme de vapeur d'eau. De nombreux paramètres influencent la nitruration : température, débit d'ammoniac ou encore la morphologie de la poudre⁶.

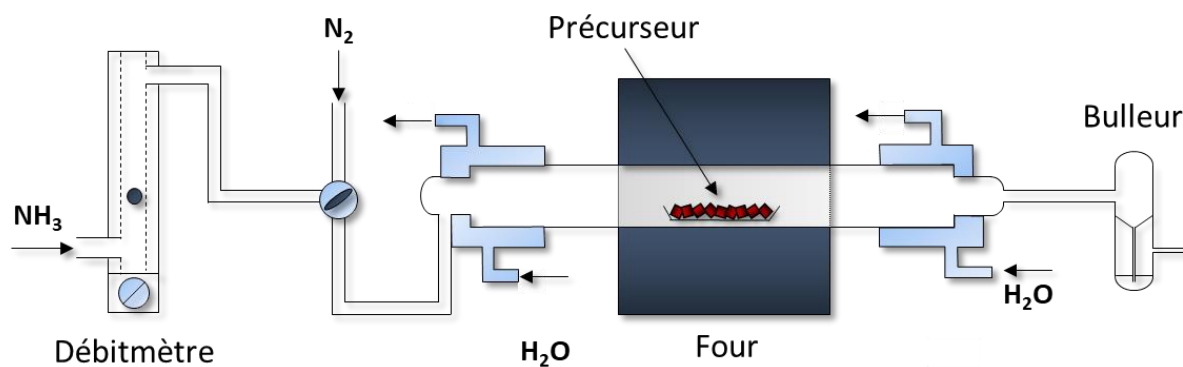


Figure 2.2 : Schéma du four tubulaire utilisé permettant la nituration sous NH₃.

Contrairement à la réaction entre un précurseur oxyde et l'ammoniac, la nituration d'un précurseur sulfure amène à la formation de H₂S et non de vapeur d'eau. La formation de H₂S, gaz hautement toxique par inhalation, nécessite alors de prendre des précautions concernant l'étanchéité du four et la circulation du gaz. Cette réaction, décrite ci-dessous, a été mise en évidence dans les travaux de thèse de F. Tessier⁷ :



Lors de la nituration d'un précurseur de type composé à cluster A_xM₆L_y (x = 2 ou 4 ; y = 14 ou 18), le sous-produit formé ne sera ni de la vapeur d'eau, ni H₂S, mais dépendra de la nature des ligands et du contre-cation présent dans le cluster. Par exemple, dans le cadre de la nituration du cluster (TBA)₂Mo₆Br₁₄, la réaction de nituration sera la suivante :



Il sera alors nécessaire de prendre des précautions en fonction de la nature des sous-produits formés. Dans le cas de la nituration du cluster (TBA)₂Mo₆Br₁₄, les sous-produits (TBA)Br et (NH₄)Br étant solides, ils peuvent obstruer les lignes de gaz, et il est alors nécessaire de placer de la laine de roche en sortie de four pour éviter ce phénomène. Pour la nituration de certains clusters à base de chlore, on forme potentiellement HCl, un gaz toxique. L'étanchéité du montage est alors primordiale.

2) Nitruration des précurseurs des nitrures de molybdène

a. Nitruration de l'oxyde de molybdène MoO_3

Concernant les nitrures de molybdène, Boudart et Volpe ont démontré au cours des années 80 qu'il était possible d'obtenir la phase Mo_2N avec une surface spécifique supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ à partir d'un oxyde commercial de formule brute MoO_3 ⁸. Durant cette thèse, Mo_2N a été synthétisé suivant leur protocole. Ce composé servira de point de comparaison avec nos produits issus de la voie de synthèse cluster, décrite plus tard dans ce manuscrit.

Cette réaction topotactique nécessite un protocole de montée en température bien précis, qui permet de conserver la morphologie en forme de couches bidimensionnelles du précurseur oxyde dans le nitrure final. Il est nécessaire de chauffer en commençant avec une rampe faible de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour éviter le frittage de la poudre et conserver une surface spécifique importante. La rampe peut ensuite être légèrement augmentée à partir de 450°C . Boudart et al. ont montré qu'en utilisant une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sur l'ensemble de la synthèse, ils obtenaient une poudre très agglomérée, perdant toutes ses propriétés de poudre fine, mettant en évidence la nécessité de travailler avec une rampe très faible. La température est ensuite fixée à 700°C pendant 24h, puis la descente à température ambiante est effectuée sous flux d'azote selon l'inertie du four. Le protocole de synthèse avec ses différentes rampes de températures et temps de palier de réaction est porté en **Figure 2.3**.

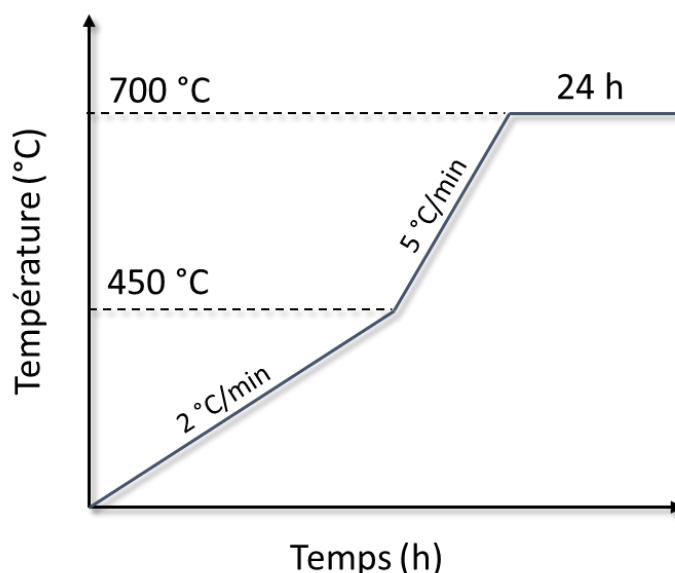


Figure 2.3 : Protocole de synthèse de Mo_2N à partir d'un précurseur MoO_3 , d'après les travaux de Boudart et al.⁸

b. Nitruration de différents sulfures de molybdène

La nitruration du précurseur MoS₂ a été étudiée au cours des dernières années^{7,9,10}. Il s'agit du seul précurseur connu à ce jour permettant de stabiliser une nouvelle phase de formule brute Mo₅N₆. Cependant, la nitruration d'une poudre commerciale MoS₂ de faible surface spécifique (MoS₂-comm) aboutit uniquement à un mélange de phases Mo₅N₆ + MoN. Comme indiqué précédemment, il a été démontré qu'il est nécessaire d'utiliser MoS₂ de plus grande surface spécifique et donc potentiellement d'une réactivité plus importante, synthétisé en bain de sel fondu KSCN (MoS₂-KSCN) pour isoler la phase Mo₅N₆ à l'état pur⁷. Dans le cas de la nitruration des précurseurs MoS₂-comm et MoS₂-KSCN, les conditions de synthèse ont été affinées lors des travaux de thèse de F. Tessier¹⁰, et sont réutilisées ici (**Tableau 2.1**).

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales pour la nitruration du précurseur MoS₂ commercial et du précurseur MoS₂ synthétisé par voie KSCN.

	Mo ₅ N ₆ -comm	Mo ₅ N ₆ -KSCN
<i>Précurseur</i>	MoS ₂ -comm	MoS ₂ -KSCN
<i>Vitesse de montée en T° (°C/min)</i>	5	5
<i>Température de palier (°C)</i>	750	690
<i>Durée du palier (h)</i>	96	48
<i>Débit d'ammoniac (L/h)</i>	35	35

c. Nitruration des clusters de molybdène

Cette voie de synthèse consistant à la nitruration sous ammoniac de précurseurs clusters étant inédite, il a été nécessaire d'optimiser les conditions de synthèse afin d'obtenir des produits purs avec les meilleures propriétés physico-chimiques. Une discussion concernant le choix du cluster, et l'affinement des paramètres de nitruration (température, débit d'ammoniac, durée du palier) constitue le cœur du prochain chapitre.

3) Synthèse des carbures de molybdène

a. Préparation du composé de référence $\text{Mo}_2\text{C-U}_{ref}$ par voie urée

Cette voie de synthèse décrite par Giordano et al. permet l'obtention d'un carbure de molybdène par voie de chimie douce, en faisant réagir de l'urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ et du chlorure de molybdène MoCl_5 dans une solution éthanoïque¹¹. Pour se faire, 1 g de MoCl_5 est pesé en boîte à gants (MoCl_5 se décompose en MoO_3 et HCl sous air) et dissous dans 2,5 mL d'éthanol. 1,54 g d'urée sont ajoutés à la solution. La solution est ensuite placée dans un cristalliseur et évaporée à l'étuve à 80°C. La poudre obtenue est alors chauffée à 800°C à 5°C/min pendant 10 heures non pas sous N_2 comme indiqué dans les travaux de Giordano et al., mais sous atmosphère réductrice (5% H_2/Ar) afin d'éviter une éventuelle oxydation partielle du produit. La phase orthorhombique $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ est alors obtenue ($\text{Mo}_2\text{C-U}_{ref}$). Le protocole de synthèse est schématisé en **Figure 2.4**.

Cette voie de synthèse est ensuite adaptée aux clusters de molybdène, afin d'obtenir des carbures de molybdène avec des tailles de particule et des surfaces spécifiques plus importantes. L'optimisation du protocole de synthèse (choix du cluster, ratio molaire urée/cluster, température et atmosphère de calcination) étant au centre de ces travaux de recherche, celle-ci sera discutée lors du Chapitre 4.

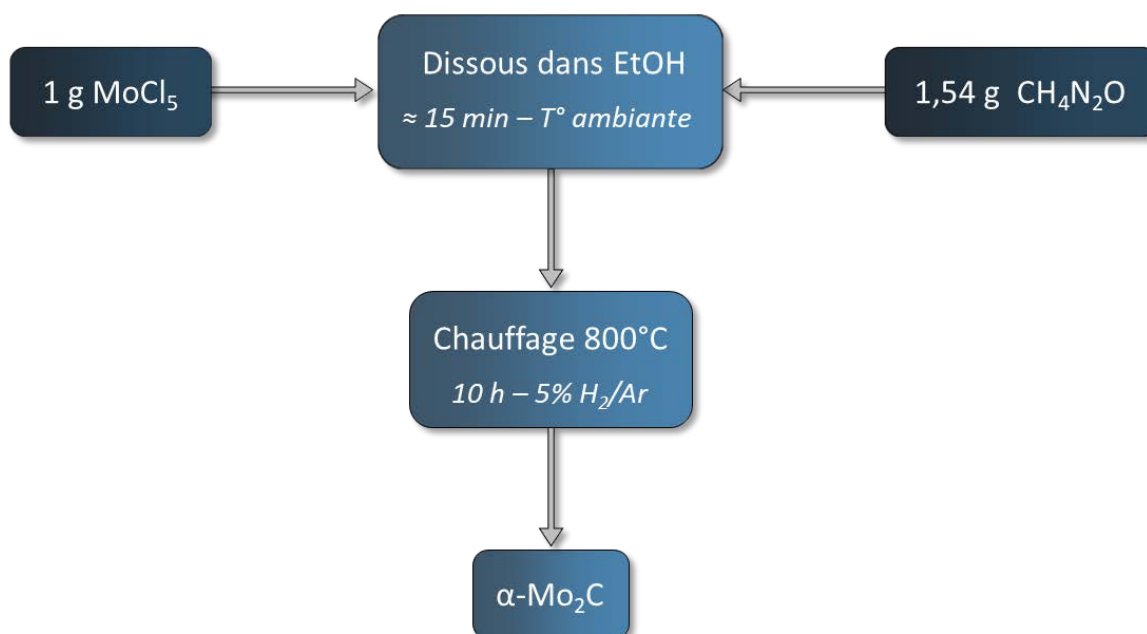


Figure 2.4 : Protocole de synthèse de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ suivant la voie de Giordano et al¹¹.

b. Préparation du composé Mo_2C - S_{ref} par voie saccharose

Cette seconde voie de synthèse par chimie douce définie par Vitale et al. permet l'obtention des phases carbures $\delta\text{-MoO}_x\text{C}_y$ (cubique) et $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (orthorhombique)^{12,13}. De l'AHM et du saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ sous forme de sucre de table sont utilisés comme réactifs de départ. Un ratio molaire C/Mo égal à deux est préconisé par les auteurs. Expérimentalement 5 g d'AHM et 1,64 g de saccharose sont dissous séparément, respectivement dans 50 et 5 mL d'eau distillée. La solution de saccharose est ensuite ajoutée à celle contenant l'AHM, placée sous agitation magnétique et homogénéisée pendant 15 min à température ambiante. Le mélange est ensuite transféré dans un cristalliseur et séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée dans un mortier d'agate, puis traitée à 700°C sous atmosphère 5% H_2/Ar pendant 24 heures (rampe de 5°C/min). Cette dernière étape est légèrement modifiée par rapport à la publication de référence, qui reporte l'utilisation d'hélium et un traitement thermique à 800°C pendant 30 minutes. La phase orthorhombique $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (Mo_2C - S_{ref}) est obtenue et le protocole de synthèse est schématisé en **Figure 2.5**. Afin d'obtenir la phase cubique $\delta\text{-MoO}_x\text{C}_y$, un traitement thermique de 24 heures à 400°C, toujours avec une rampe de 5°C/min, est nécessaire sur le même précurseur. Cependant, cet échantillon n'est pas reproduit puisque les auteurs reportent fréquemment la présence de l'oxyde MoO_2 .

La voie de synthèse saccharose est également adaptée aux clusters de molybdène, toujours afin d'obtenir des carbures de molybdène avec des surfaces spécifiques plus importantes et une taille de particules plus faible. Ces résultats seront évoqués lors du Chapitre 4.

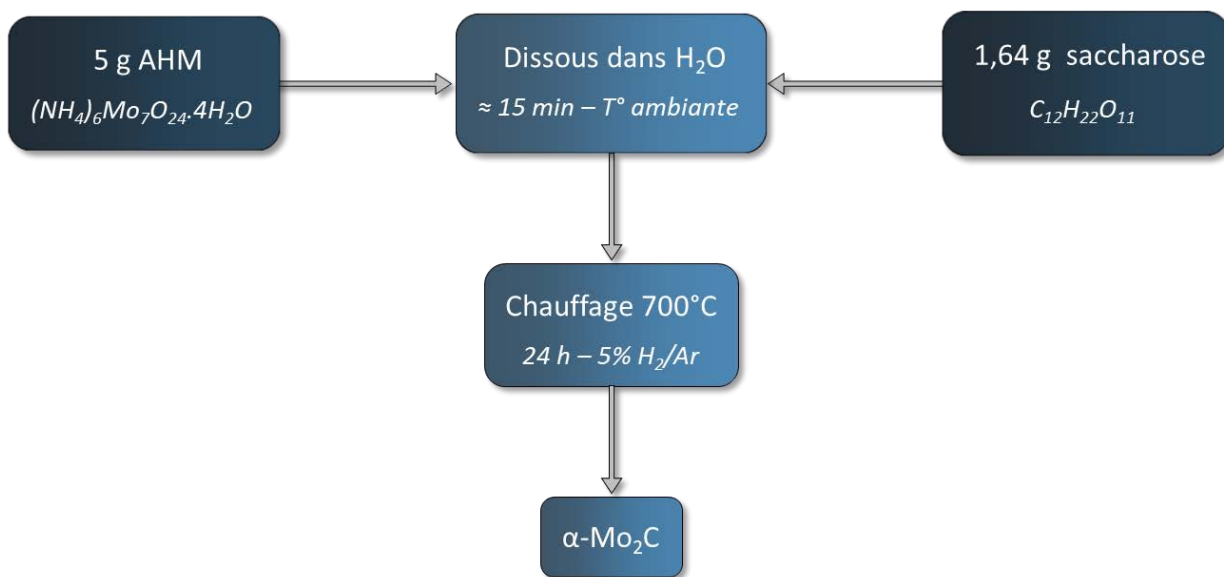


Figure 2.5 : Protocole de synthèse de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ suivant la voie de Vitale et al.^{12,13}

III/ PRÉPARATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS

Afin de doper l'activité catalytique, ou simplement d'obtenir une surface spécifique plus importante, les catalyseurs sont régulièrement dispersés sur des matériaux, actifs ou non. On parle de supports catalytiques. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le catalyseur Mo_5N_6 a été dispersé sur trois supports catalytiques différents : CeO_2 (Sigma Aldrich, $70 \text{ m}^2/\text{g}$), SiO_2 (Nittestu Mining Co., $300 \text{ m}^2/\text{g}$) et noir de carbone (synthétisé à SGRP, $10 \text{ m}^2/\text{g}$). Dans chacun des cas, les synthèses sont réalisées de manière à obtenir 10 \%_m de Mo_5N_6 dispersé sur chaque support, afin de pouvoir comparer par la suite l'impact de chacun d'entre eux sur les propriétés catalytiques.

Les carbures de molybdène Mo_2C et MoO_xC_y décrits dans ce manuscrit sont quant à eux utilisés en tant que supports catalytiques, et 10 \%_m de cuivre sont dispersés à leur surface à partir de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1) Dispersion de Mo_5N_6 sur CeO_2 et noir de carbone

900 mg de support catalytique sont dispersés préalablement dans 30 mL d'eau distillée à l'aide d'un bain ultrasonique. Après trois heures, 100 mg de catalyseur Mo_5N_6 sont ajoutés, et l'ensemble est replacé sous ultrasons pour trois heures supplémentaires. Après cette étape de dispersion, l'eau distillée est éliminée par évaporation rotative. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 120°C pendant approximativement 12 heures. Avant les différents essais catalytiques ou caractérisations, cette dernière est finement broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Le protocole de dispersion est strictement identique, que ce soit pour la cérine CeO_2 ou le noir de carbone C_{black} .

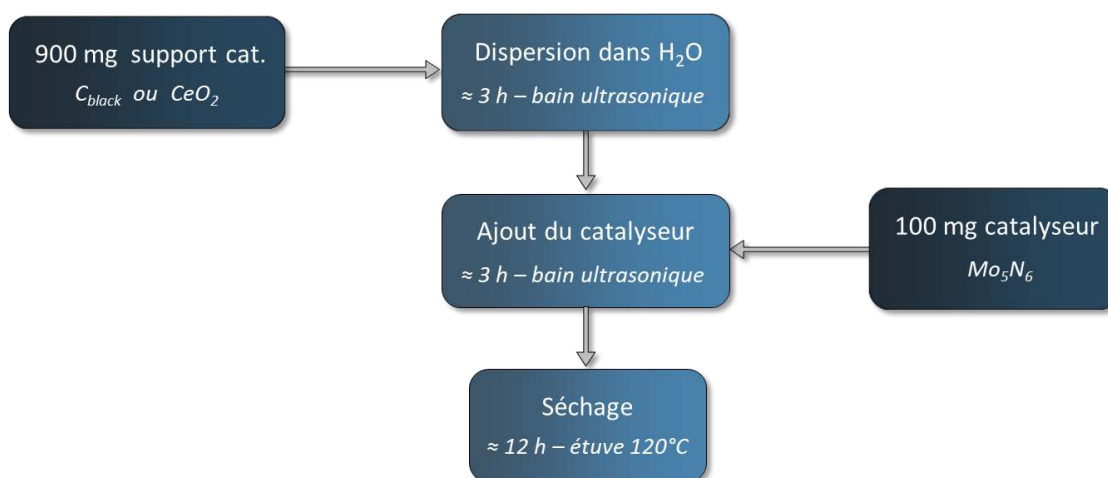


Figure 2.6 : Protocole expérimental de l'imprégnation du catalyseur Mo_5N_6 sur support catalytique noir de carbone et CeO_2 .

2) Dispersion de Mo_5N_6 sur SiO_2

A l'inverse des supports catalytiques CeO_2 et C_{black} , le cas des nanosphères de SiO_2 est particulier, puisque c'est le cluster TMB qui est dispersé avant traitement thermique sous ammoniac, et non directement le nitrure Mo_5N_6 . L'aspect nanométrique du cluster ainsi que sa solubilité dans les solvants communs vont permettre d'obtenir une meilleure dispersion de ce dernier sur le support SiO_2 .

La dispersion du cluster TMB dans des nanoparticules sphériques et poreuses de SiO_2 se base sur les travaux développés à l'UMI 3629 LINK et publiés par Nguyen et al. visant à disperser des clusters de molybdène de formule $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ à l'intérieur d'une silice creuse par imprégnation sous vide (*Vacuum Impregnation Procedure ; VIP*) pour des applications d'absorption UV¹⁴. Le VIP permet de déposer le cluster à la surface de SiO_2 , mais également potentiellement à l'intérieur des sphères poreuses. Cette méthode d'imprégnation est réutilisée ici pour déposer le cluster TMB sur SiO_2 , puis faire réagir le nanocomposite sous NH_3 afin de former Mo_5N_6 .

Une partie des expériences ont été réalisées au LINK pendant mon séjour de 6 mois. 200 mg de cluster TMB sont dispersés dans 14 mL d'acétone par agitation magnétique pendant 24 heures dans un bécher. 350 mg de SiO_2 sont ajoutés à cette solution. Le bécher est alors placé dans une chambre à vide (dessiccateur en plastique) reliée à une pompe à membrane permettant d'obtenir un vide de 0,1 MPa pendant 6 heures. La poudre obtenue est ensuite lavée 3 fois à l'acétone, puis séchée 30 minutes dans une étuve à 100°C. L'imprégnation sous vide, qui peut être répétée plusieurs fois, permet alors de disperser le cluster à l'intérieur et à l'extérieur des sphères de SiO_2 . Ce procédé est schématisé en **Figure 2.7**. Le composite obtenu est ensuite traité sous ammoniac pendant 48 heures à 650°C.

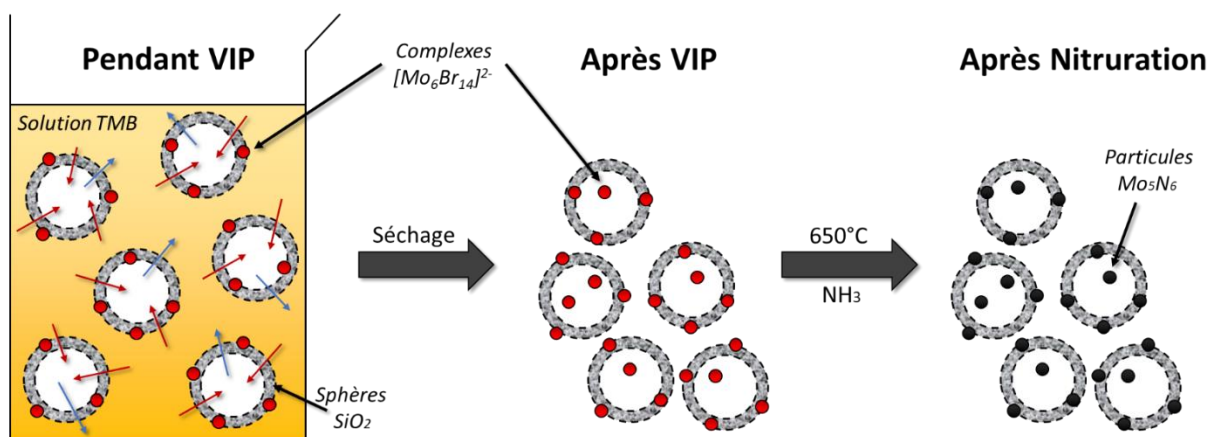


Figure 2.7 : Synthèse du nanocomposite $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{SiO}_2$ par VIP puis réaction sous ammoniac à 650°C.

3) Dispersion de platine sur carbures de molybdène

Les carbures de molybdène synthétisés à partir des voies urée et saccharose décrites précédemment ont pour vocation d'être utilisés comme supports catalytiques pour la réaction WGS.

Du platine, jouant le rôle de phase active, est alors dispersé à la surface des carbures par un procédé classique d'imprégnation. L'objectif étant d'utiliser un catalyseur de référence afin de déterminer quel carbure possède les meilleures propriétés en tant que support catalytique. 900 mg de carbure de molybdène sont d'abord dispersés dans de l'isopropanol dans un bain ultrasonique. 50 mg de nitrate de platine sont dissous séparément dans un volume minimum d'isopropanol (approx. 10 mL) et ajoutés goutte à goutte à la dispersion de carbure de molybdène. Le mélange ainsi obtenu est laissé pendant 6 heures à 80°C. Pour terminer, l'isopropanol est éliminé par évaporation rotative, puis le produit obtenu est séché à l'étuve à 100°C pendant quelques heures.

Avant utilisation du catalyseur, une calcination à 200°C pendant 2 heures est nécessaire afin d'éliminer les groupements NO_3 du nitrate de platine. Le composé $\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{C}$ (3%_m) est alors obtenu.

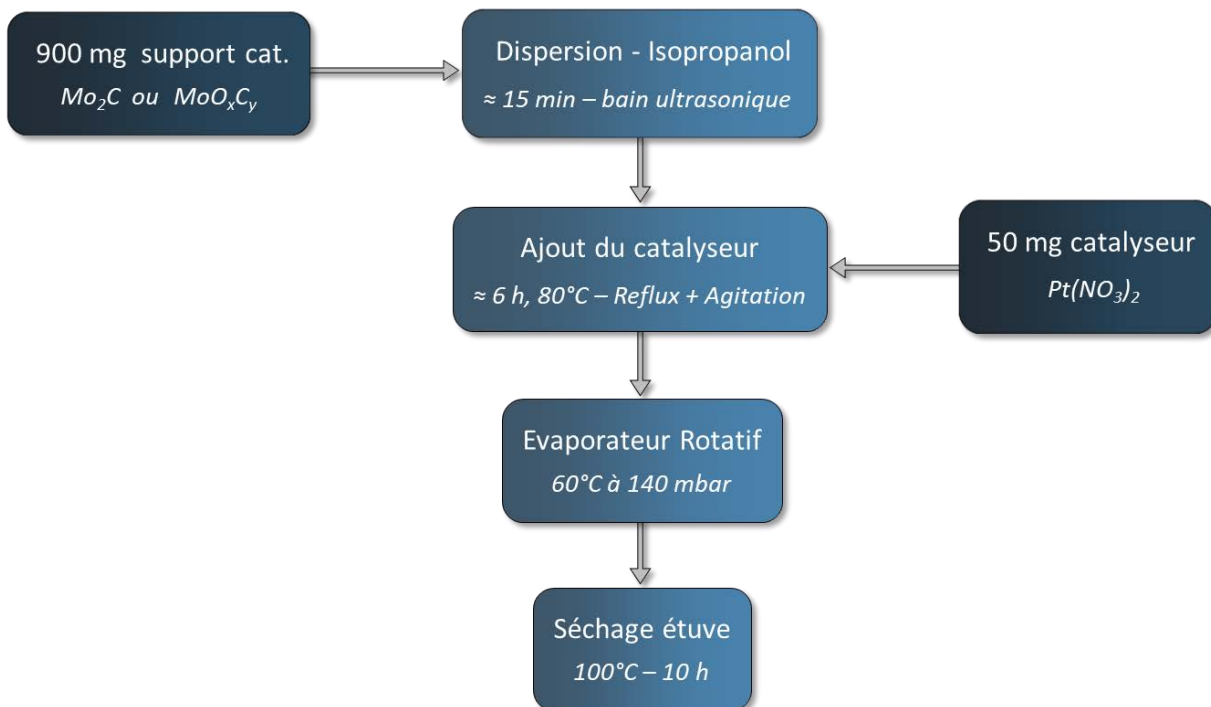


Figure 2.8 : Protocole expérimental de l'imprégnation de platine sur carbure de molybdène.

IV/ CARACTERISATIONS DES NITRURES ET CARBURES

1) Diffraction par les rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de caractérisation la plus couramment utilisée pour étudier la structure de solides polycristallins. Cette technique, rapide et non destructive, se base sur la diffraction d'un rayonnement X par la matière cristallisée suivant la loi de Bragg : $n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$. Pour des échantillons sous forme de poudre, le montage en réflexion (Bragg-Brentano) est le plus courant (**Figure 2.9**). La source monochromatique est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle du diffractomètre. L'échantillon est placé de sorte que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre.

En configuration thêta-thêta, l'échantillon est fixe, et ce sont la source RX et le détecteur qui sont mobiles, selon une vitesse angulaire ω . Pour un angle d'incidence nul, la source, l'échantillon et le détecteur sont alignés. L'échantillon peut tourner autour de son axe afin d'améliorer la statistique de comptage par la désorientation aléatoire des cristallites. À tout moment, le plan de l'échantillon est tangent au cercle de focalisation, qui passe par la source et la fenêtre du détecteur. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano. Les rayons du faisceau monochromatique, issus de la source et légèrement divergents et diffractés avec le même angle de Bragg par les cristallites en orientation aléatoire, atteignent simultanément le détecteur.

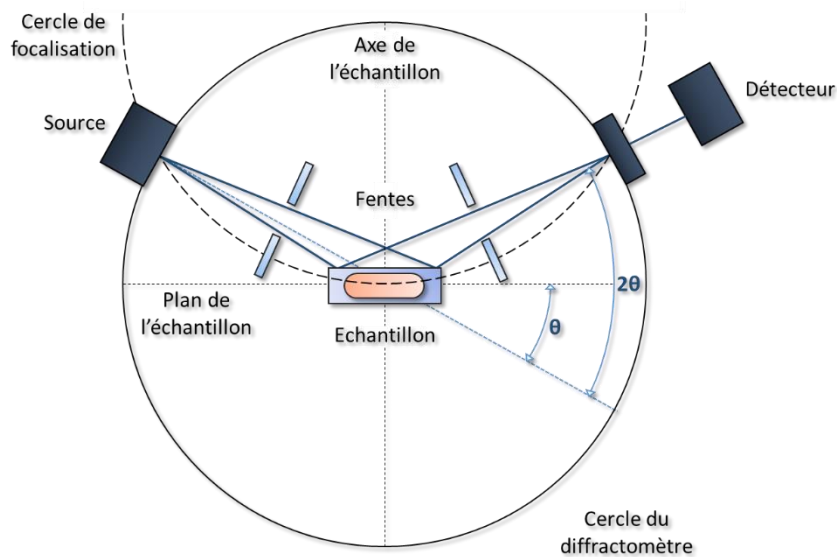


Figure 2.9 : Schéma du diffractomètre des rayons X en géométrie Bragg-Brentano.

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre ont été enregistrés à Rennes à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'PERT Pro équipé d'un détecteur linéaire PIXcel 1D. Cet appareil n'étant pas muni d'un monochromateur, les contributions $K_{\alpha 1}$ (1,54056 Å) et $K_{\alpha 2}$ (1,54439 Å) de la radiation du cuivre seront visibles. La radiation K_{β} est éliminée à l'aide d'un filtre en nickel. La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'indexation des pics ainsi que l'analyse des diagrammes de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel HighScore Plus.

Deux types d'enregistrement ont été effectués durant ces travaux de thèse, un enregistrement de routine réalisé sur chaque échantillon pour une première identification des phases cristallisées en présence, ainsi qu'un enregistrement en temps long sur certains échantillons spécifiques afin d'obtenir une meilleure définition des profils de diffraction pour identifier d'éventuelles impuretés et réaliser les analyses structurales (**Tableau 2.2**).

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales des enregistrements des profils de diffraction.

	Angle (2θ)	Pas (2θ)	Temps par pas	Durée totale
<i>Routine</i>	5 - 90	0,026	40 s	10 min
<i>Temps long</i>	5 - 120	0,026	400 s	2 h

Lorsque l'on connaît la structure du matériau analysé, il est alors possible de réaliser un affinement de la structure afin de déterminer précisément les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation des sites cristallographiques) et la proportion des éventuelles phases secondaires (analyse quantitative).

La méthode de Rietveld est similaire à l'affinement de profil de type Le Bail (*pattern matching*) à partir des paramètres structuraux (groupe d'espace, paramètres de maille) ajoutant une information sur le type d'atomes et leurs positions dans le matériau étudié. Cependant dans ces travaux de thèse, les affinements structuraux sont effectués suivant la méthode de Le Bail sur la suite de logiciels FullProf en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hasting, permettant également de déterminer la taille des cristallites¹⁵.

2) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est principalement un outil d'observation qualitatif de la surface d'un objet. Il apporte des informations sur la forme, la taille ou encore la texture d'une poudre ou d'un film mince. Il permet d'atteindre des grossissements et une profondeur de champ inaccessibles par microscopie optique. Le principe de fonctionnement du MEB est représenté en **Figure 2.10** et se compose de quatre parties distinctes :

Canon à électron

Il est assimilé à une source ponctuelle d'électrons. Ces derniers sont extraits d'une pointe d'un matériau conducteur porté à haute température (W, LaB₆) par une anode sous haute tension (10 – 50 kV). La tension de la cathode fixe l'énergie du faisceau d'électrons.

Système de focalisation

Les électrons sont sensibles aux champs électriques et magnétiques. Les lentilles électromagnétiques sont des bobines générant un champ magnétique dont le design focalise en un point focal les électrons, à l'image d'une lentille optique focalisant les rayons lumineux.

Système de balayage

Il permet de scanner la surface de l'échantillon via des bobines de déflexion permettant de dévier le faisceau d'électrons sur le plan xy. L'oscilloscope est synchronisé avec ce balayage, de sorte qu'un point de l'écran corresponde à un point de l'échantillon.

Lentille objectif

Elle permet la mise au point sur la surface de l'échantillon. Elle contrôle la conicité du faisceau et le focalise sur la surface de l'échantillon.

En plus de ces quatre parties principales, le MEB est composé d'un système de porte-échantillon sous vide, ainsi que de plusieurs détecteurs pouvant servir à l'imagerie et à la micro-analyse. L'ensemble de la colonne est placé sous un vide important (10^{-5} – 10^{-6} torr) afin d'éviter l'oxydation de la source d'électrons, ainsi que la déviation et le freinage par collisions avec les molécules présentes dans l'air.

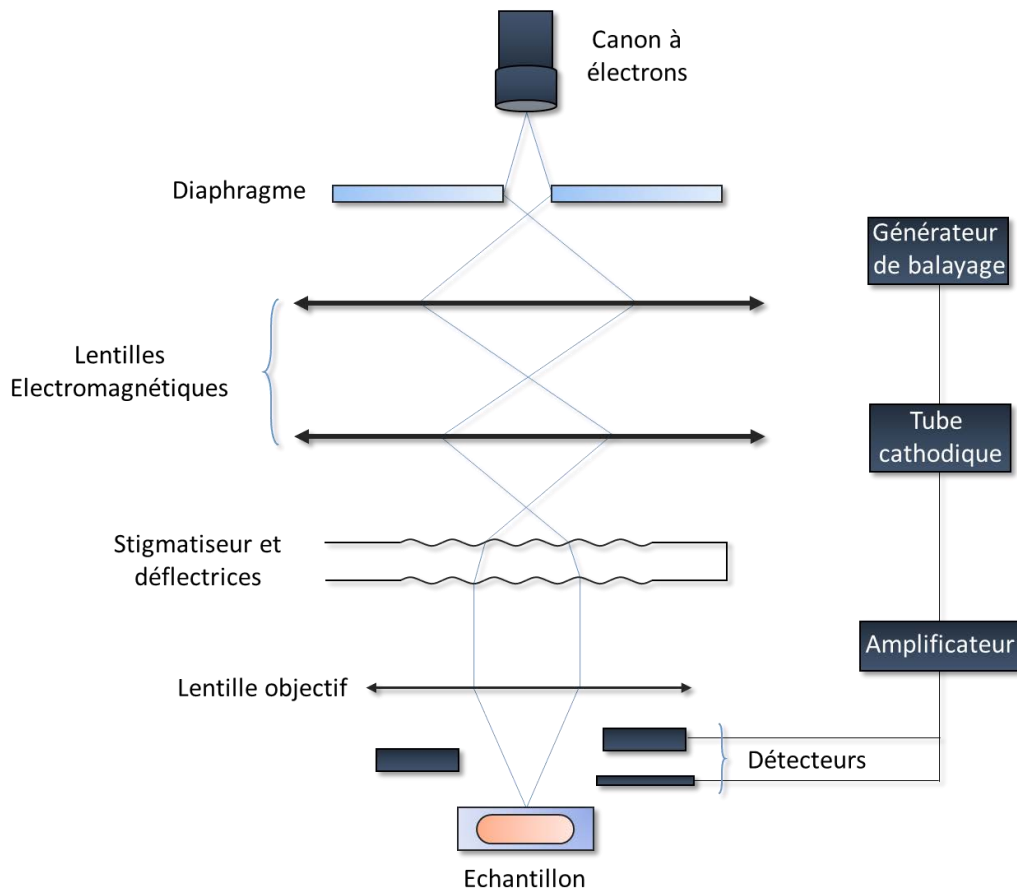


Figure 2.10 : Schématisation du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Différents signaux sont produits par les interactions entre les électrons et la matière (voir par ailleurs

Figure 2.12, paragraphe IV.4) :

- Les électrons **rétrodiffusés**, d'énergie comparable à celle des électrons incidents.
- Les électrons **secondaires**, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible.
- Les électrons **Auger**, de très faible énergie et ne pouvant être étudiés que dans des conditions de vide extrêmes.
- Les **photons visibles** (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.
- Les **photons X**, provenant des couches atomiques profondes, donnant accès à l'analyse chimique.

Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon (topographie), alors que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux variations de densité électronique, donc au contraste chimique (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

De par le caractère multisite de ces travaux de thèse, les observations par MEB ont été réalisées sur différents appareillages. A l'Université de Rennes 1, les études ont été menées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse (CMEBA) sur deux appareils JEOL : JMS6301F pour l'imagerie et JMS7100F pour l'analyse chimique (voir paragraphe IV.4). Au NIMS, deux équipements de la marque Hitachi ont été utilisés. Le modèle S-4800 FE-SEM pour l'imagerie, et le modèle SU-8000 FE-SEM pour l'analyse chimique. Enfin, certaines observations, notamment concernant les carbures de molybdène, ont été réalisées à Saint-Gobain Research Provence sur un modèle Nova NanoSEM 230 de la marque Thermo Fischer.

Le MEB ne nécessite que peu de préparation d'échantillon pour l'imagerie. La seule condition est que celui-ci soit conducteur ou rendu conducteur par le biais d'une métallisation (or ou platine) de la surface pour éviter l'accumulation de charge. Les matériaux nitrures et carbures étant isolant ou semi-conducteurs, ils ont tous été métallisés à l'or ou au platine avant analyse.

3) Microscopie Electronique en Transmission (MET)

L'imagerie MET est réalisée en utilisant un faisceau d'électrons transmis et n'est possible que si une partie substantielle du faisceau incident parvient à traverser l'échantillon sans être totalement absorbé (**Figure 2.11**). Ceci est généralement obtenu pour des échantillons ayant une épaisseur inférieure à 100 nm. Tous les éléments du MET sont placés sous un vide pouvant atteindre les 10^{-6} torr pour la chambre contenant l'échantillon. Un dewar d'azote liquide est connecté au microscope, permettant de refroidir certaines zones du microscope à proximité de l'échantillon. Ainsi, les impuretés présentes dans le vide se condensent autour de cette zone, sans contaminer l'échantillon.

Les avantages de cette technique sont la résolution extrêmement élevée (jusqu'à $0,5 - 2 \text{ \AA}$, selon le modèle de microscope utilisé) permettant une imagerie de haute résolution (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy ; HRTEM*) à l'échelle du réseau atomique, ainsi que la possibilité de réaliser de la diffraction électronique locale. Dans le domaine des matériaux inorganiques, le MET est largement utilisé pour les caractérisations microstructurales à l'échelle micro et nanométrique afin d'étudier la taille des grains ou des particules et la présence de défauts ou d'impuretés.

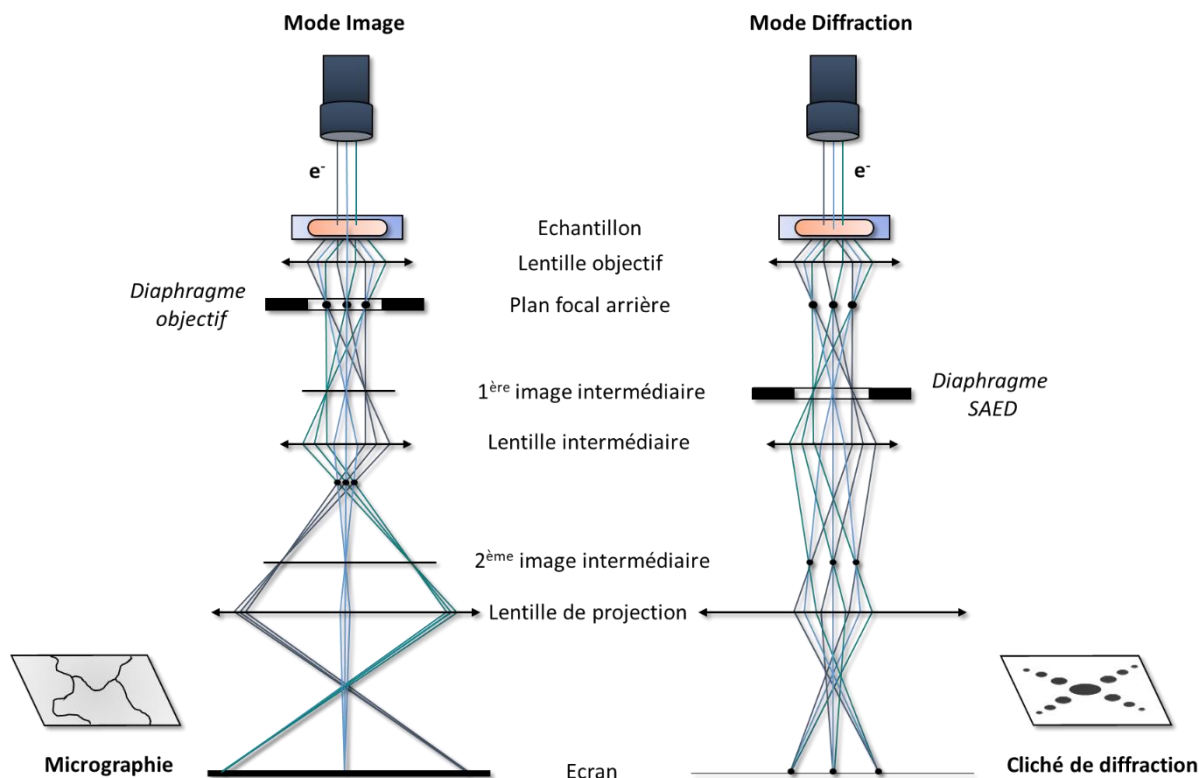


Figure 2.11 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission en mode image et en mode diffraction.

Les images MET peuvent être réalisées en mode champ clair (*brightfield*) en utilisant uniquement le faisceau direct pour former l'image ou en mode champ noir (*darkfield*) en utilisant des faisceaux diffractés. Les contrastes en mode fond clair proviennent de la diffusion et de l'absorption du faisceau incident par l'échantillon. Des zones plus épaisses de l'échantillon ou des cristaux en condition de diffraction apparaissent plus sombres dans ce mode. Le mode champ clair est le mode d'imagerie le plus courant en raison de sa luminosité élevée qui facilite l'observation. En mode champ noir au contraire, seule la zone en condition de diffraction apparaît claire sur l'image tandis que le reste apparaît sombre. Le mode haute résolution est dédié à l'imagerie de la structure du réseau de l'échantillon, en fonction de la résolution du microscope.

Dans cette étude les clichés MET seront principalement utilisés pour déterminer la forme et la distribution de tailles de particules d'un échantillon. Pour cela, le diamètre ou les côtés des particules sont mesurés à l'aide du logiciel ImageJ sur plusieurs clichés de grossissements différents.

La diffraction d'électrons en zone sélectionnée (*selected area electron diffraction ; SAED*) peut être réalisée sur des zones aussi petites que quelques centaines de nanomètres. La condition de diffraction est facilement visualisable avec le concept de la sphère d'Ewald. La tension d'accélération typique est d'environ 200 kV pour un MET conventionnel, ce qui représente une longueur d'onde d'environ 0,025 Å. Le diamètre de la sphère d'Ewald ($1/\lambda$) est donc extrêmement grand et le diagramme de diffraction électronique peut être considéré comme une coupe transversale de l'espace réciproque cristallin. La symétrie cristalline et les paramètres du réseau peuvent être déterminés à partir de diagrammes de diffraction enregistrés le long de directions cristallographiques particulières. Les intensités des réflexions sont cependant sujettes à de multiples phénomènes de diffusion et ne peuvent pas être utilisées telles quelles.

En tant que technique de diffraction, le SAED peut être utilisé pour identifier les structures cristallines et examiner les défauts cristallins. Elle est complémentaire à la diffraction des rayons X, et permet d'examiner des zones de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, tandis que la diffraction des rayons X concerne généralement de zones de plusieurs millimètres.

Les analyses MET ont été réalisées à l'Université de Rennes 1 *via* la plateforme THEMIS (Dr. Valérie Demange) et au NIMS (Namiki Foundry – Toshiaki Takei) sur deux équipements de la marque JEOL. Les images MET et HRTEM ont été acquises sur un microscope JEOL JEM-2100F à 200 kV. Les analyses de composition ont été effectuées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS – voir paragraphe IV.4) avec des détecteurs à double zone de détection large (100 mm²) équipés sur un JEOL JEM-2800.

Concernant la préparation des échantillons, une petite quantité de matériau est d'abord dispersée dans un solvant (éthanol, acétone ou tétrachlorométhane) afin d'éviter au maximum l'agrégation des particules et ainsi obtenir des images de meilleure qualité. L'échantillon est ensuite placé sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe, et séchée dans des conditions ambiantes de pression et température.

4) Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (*energy dispersive spectroscopy* ; EDS) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques (**Figure 2.12**). La longueur d'onde, et par conséquent l'énergie de ces rayons X, est caractéristique des atomes qui composent l'échantillon, un même atome pouvant émettre plusieurs longueurs d'onde s'il possède plusieurs niveaux électroniques profonds. L'énergie émise par les différentes couches électroniques est connue pour tous les éléments stables du tableau périodique. Il est ainsi possible théoriquement d'identifier précisément les atomes présents localement dans l'échantillon. Il est alors possible de quantifier les proportions relatives des éléments détectés. Le volume de la poire d'interaction étant estimé à $1 \mu\text{m}^3$, on peut établir par balayage une cartographie de la composition d'un échantillon, chaque pixel faisant environ $1 \mu\text{m}^2$. La technique est cependant limitée aux éléments relativement lourds pour les analyses quantitatives ($Z \geq 11$), rendant son utilisation complexe pour les matériaux constitués d'azote, de carbone et d'oxygène. De plus, il n'est pas rare de se retrouver avec un recouvrement entre les émissions de différents éléments. Dans le cas d'un nitrure de titane TiN, il n'est pas possible par EDS classique de différencier le signal du titane de celui de l'azote ($K\alpha_{\text{N}} = 0,392 \text{ keV}$; $L\alpha_{\text{Ti}} = 0,452 \text{ keV}$), rendant l'analyse quantitative complexe. Les analyses EDS sont réalisées grâce à des modules attachés aux MEB et MET présentés respectivement lors des paragraphes IV.2 et IV.3. Lors d'analyses réalisées par MET, le volume d'interaction des électrons est limité par l'épaisseur de l'échantillon qui est bien inférieure à $1 \mu\text{m}$. En conséquence, la résolution EDS est beaucoup plus élevée par MET que par MEB, permettant des analyses chimiques à différentes échelles. La préparation d'échantillon incluant un film en carbone, l'analyse chimique des matériaux de type carbures de métaux de transition est complexe par cette méthode.

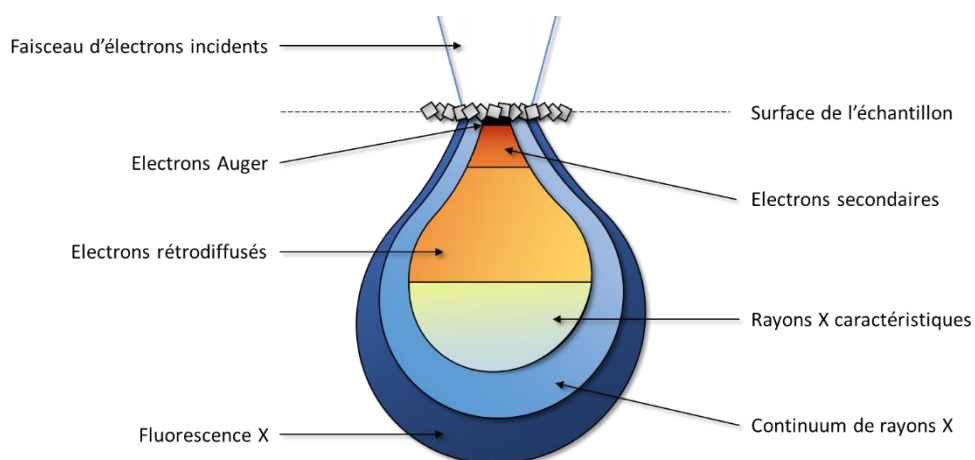


Figure 2.12 : Représentation de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

5) Analyse par microsonde de Castaing (EPMA-WDS)

Les cartographies réalisées notamment sur les nitrures de molybdène ont été enregistrées par microanalyse de Castaing (*electron probe microanalyser* ; EPMA) à l'aide d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde (*wavelength dispersive spectroscopy* ; WDS). Cette méthode de caractérisation se base sur le bombardement par un faisceau d'électrons de l'échantillon à analyser. Le faisceau électronique est polarisé par différents éléments optiques (**Figure 2.13**) et peut atteindre une énergie d'impact de 50 keV.

L'utilisation d'un spectromètre WDS en lieu et place d'un spectromètre de type EDS a plusieurs avantages. Il permet notamment d'éviter les effets de recouvrement observables par EDS, et permet de réaliser des analyses quantitatives sur des éléments plus légers ($Z \geq 5$) à l'aide de standards. Les analyses ont été réalisées au NIMS en collaboration avec Mitsuaki Nishio sur un équipement de type Jeol JXA-8900R équipé d'un spectromètre de type WDS. Les enregistrements des cartographies ont été effectués à une tension d'accélération de 15 keV sur une plage de 500 x 500 μm . Les échantillons sont mis sous forme de pastilles denses (5 - 10 mm de diamètre) et un polissage miroir est réalisé. Après polissage, les pastilles sont nettoyées à l'acétone.

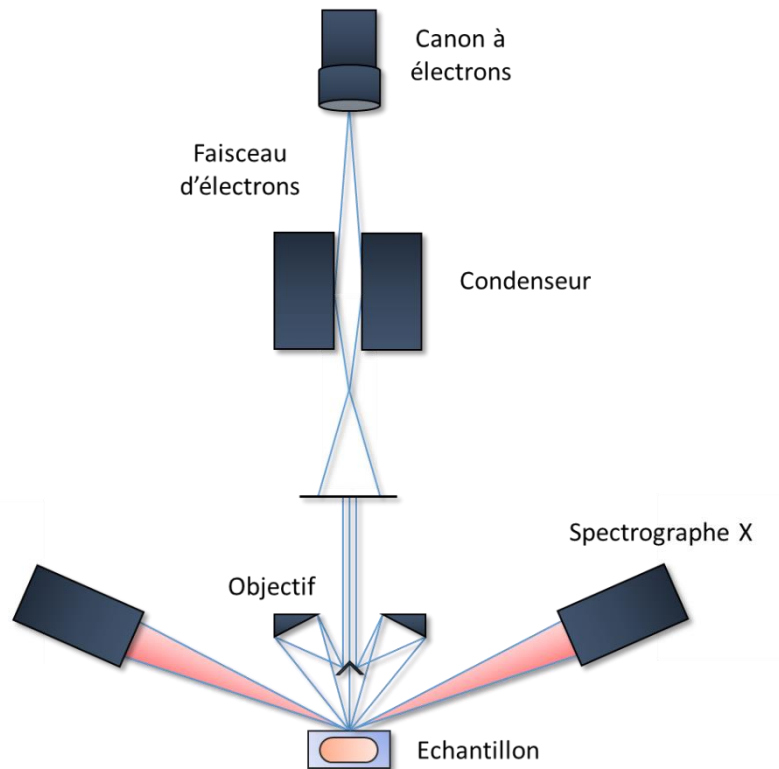


Figure 2.13 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de type WDS.

6) Dosage des éléments légers (O, N, C)

Les dosages de l'oxygène et de l'azote sont réalisés à Rennes à l'aide d'un analyseur LECO® TC-600 permettant d'atteindre la température de 3000°C en creuset de graphite sous atmosphère inerte (hélium). L'appareil est calibré grâce à des standards fournis par LECO® pour la mesure du pourcentage massique d'oxygène. Cependant, aucun échantillon standard contenant beaucoup d'azote n'est commercialisé par LECO®. Des feuilles de nitrure de niobium ($\text{NbN}_{0,52}$ – TU Wien) sont utilisées afin de calibrer la mesure d'azote. Dans les meilleures conditions, l'erreur expérimentale sur la mesure est inférieure à 5 %.

Le principe de la mesure repose sur la fusion réductrice sous gaz inerte d'un composé Mo_xN_y . L'azote est détecté par sa conductivité thermique et l'oxygène par mesure infrarouge¹⁶. Ce dernier est libéré par fusion réductrice à haute température sous hélium des produits oxydés, c'est-à-dire par réduction par le carbone (utilisation d'un creuset en graphite) amenant à la formation de monoxyde de carbone suivant la réaction :



A l'entrée de l'analyseur, le monoxyde de carbone CO est totalement converti en CO_2 par réaction catalytique sur oxyde de cuivre (CuO). Simultanément, l'azote est libéré sous forme de N_2 dans le four et entraîné par l'hélium. Le mélange gazeux traverse ensuite un détecteur infrarouge (CO_2) et une cellule de conductivité thermique différentielle (N_2) qui délivrent chacun un signal proportionnel aux concentrations respectives en oxygène et azote.

Expérimentalement, quelques milligrammes de poudre (entre 3 et 5 mg) sont déposés dans une capsule en étain, elle-même placée dans un panier en nickel. Ces deux matériaux sont destinés à abaisser les températures de fusion et de décomposition des produits analysés. L'ensemble est ensuite placé dans un creuset en graphite et soumis à une rampe linéaire de puissance électrique sous courant d'hélium. L'élément en graphite sert alors de résistance et de source de carbone. La température peut atteindre en fin de rampe 3000°C. Les cellules de mesures enregistrent un signal proportionnel aux quantités d'oxygène et d'azote détectées, qui est ensuite intégré et normalisé par rapport aux calibrages réalisés auparavant.

Bien que certains analyseurs LECO® permettent également la mesure du pourcentage massique de carbone, ce n'est pas le cas de celui disponible au laboratoire. Afin de réaliser ces mesures, primordiales pour statuer de la pureté des matériaux carbures de molybdène, des analyses élémentaires CHNS ont été réalisées. L'analyse CHNS est une méthode analytique par laquelle un échantillon solide, amorphe ou liquide est pesé avec très grande précision dans une nacelle d'étain, puis brûlé et oxydé dans un four à combustion, les vapeurs produites sont ensuite séparées par chromatographie. Les pourcentages de carbone, hydrogène, azote et soufre sont déterminés grâce à une droite d'étalonnage réalisée pour chaque élément. Ces caractérisations ont été réalisées par Muriel Escadeillas sur un équipement Thermo Fischer FLASH 112 au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO), plateforme hébergée sur le site de l'Université de Rennes 1.

7) Détermination de la surface spécifique (méthode BET)

La méthode de détermination de la surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celui-ci se produit lorsqu'une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser. La quantité de vapeur adsorbée dépend de trois facteurs distincts : la température (T°), la pression du gaz (P) et le potentiel d'interaction entre la vapeur et la surface solide (E). Ainsi, pour une interface vapeur-solide donnée et à une température définie, le volume de gaz adsorbé (V) par unité de masse d'adsorbant n'est dépendant que de la pression. La courbe $V = f(P)$ est alors appelée isotherme d'adsorption. Brunauer, Emmett et Teller ont classé dans une analyse exhaustive les isothermes en cinq types distincts, correspondants à des types de porosité différents.

Les déterminations de surface spécifique sont réalisées à Rennes sur un appareil Gemini VII 2390t de Micromeritics, permettant également d'obtenir la surface spécifique par la méthode du point unique. Celle-ci offre l'avantage d'une grande rapidité sans perte de précision. Les échantillons sont préalablement dégazés à 150°C sous vide. Après dégazage, l'échantillon est immergé dans de l'azote liquide. Le phénomène d'adsorption se produit alors en faisant diminuer la concentration d'azote dans le mélange de gaz entrant. Après chauffage de l'échantillon à température ambiante, le diazote adsorbé est désorbé, augmentant la concentration en azote du gaz porteur.

Le circuit électronique interne calcule suivant la méthode BET le volume de gaz adsorbé, puis la surface développée par l'échantillon. La surface spécifique est alors déterminée en divisant l'aire du pic de désorption par la masse de l'échantillon.

8) Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS)

Les analyses thermogravimétriques permettent de mesurer des variations de masse en fonction de la température. Le principe de l'analyse consiste à mesurer la différence de masse entre deux creusets (en platine ou silice suivant la gamme de température et l'échantillon). L'un contient quelques milligrammes de l'échantillon à analyser tandis que le second est vide, jouant le rôle de référence. La **Figure 2.14** montre le principe de fonctionnement de l'ATG-MS. L'ensemble est soumis à une variation de la température. Les analyses thermiques sont souvent appliquées aux études de décomposition thermique des matériaux et de leurs précurseurs. Ceux-ci se décomposent généralement en oxydes (sous air ou oxygène) via des phénomènes endo- ou exothermiques. Ainsi, cette technique de caractérisation permet de déterminer les domaines de stabilité thermique des échantillons analysés.

L'appareillage utilisé est un LabSysEvo TGA de Setaram, couplé à un spectromètre de masse Omnistar GSD 220 de Pfeiffer, équipement de l'équipe LSFC à Saint-Gobain Research Provence. Les analyses sont généralement réalisées sous atmosphère contrôlée (air, azote et oxygène) jusqu'à des températures pouvant atteindre les 1000°C. Le couplage à un spectromètre de masse permet d'identifier les molécules éliminées par l'échantillon sous forme de gaz. Les gaz émis sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z), puis différenciés par leur masse molaire.

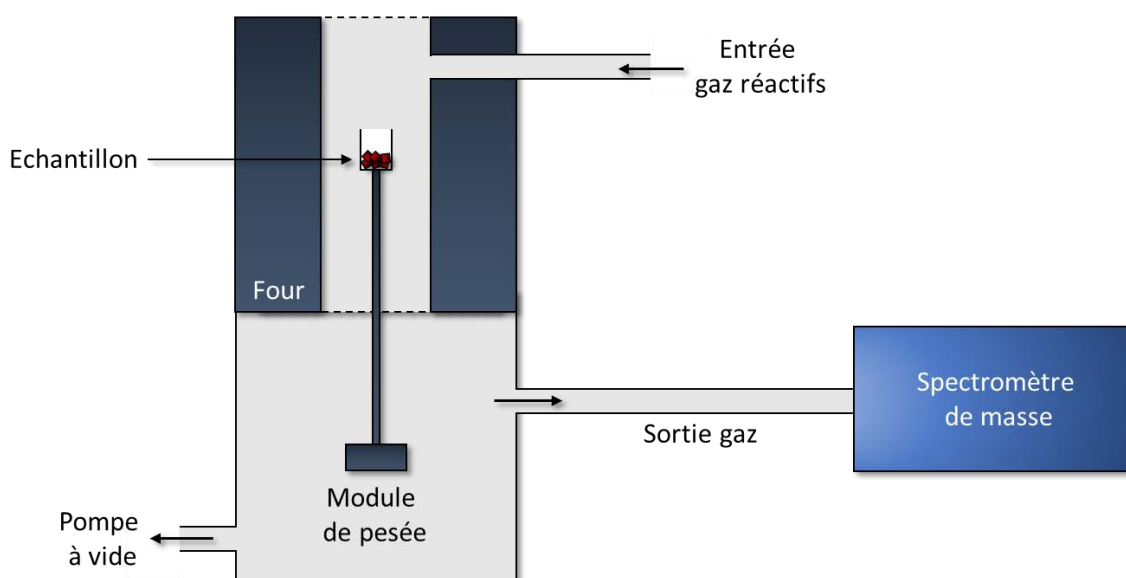


Figure 2.14 : Principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

9) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transformed InfraRed spectroscopy ; FTIR*) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés ou d'impuretés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres d'absorption dans lesquels la position des bandes est caractéristique des liaisons chimiques. Pour générer un spectre infrarouge (IR), l'échantillon est soumis à un faisceau de lumière IR traversant ce dernier via un système de miroirs fixes et mobiles (**Figure 2.15**). Ainsi, lorsque la longueur d'onde du faisceau est proche de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement diminuant l'intensité de l'énergie transmise. De ce fait, après interaction avec l'échantillon, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à la longueur d'onde donnée. Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde (λ), le rapport des intensités transmises avec (I) et sans échantillon (I_0). Ce rapport, appelé transmittance (I/I_0), représente la fraction de l'intensité lumineuse traversant le matériau.

Les spectres FTIR sont mesurés au NIMS à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 4700 FT-IR de Thermo Electron Corporation. Les données sont traitées sur le logiciel OMNIC. Puisqu'il s'agit d'une méthode par transmission, la couleur noire de la plupart des échantillons nitrures et carbures analysés peut amener à un signal saturé. Pour éviter cette saturation, les poudres sont diluées dans du KBr, matériau anhydre et transparent aux rayonnements infrarouges. Expérimentalement, 20 mg de KBr et approximativement 0,02 mg d'échantillon sont mélangés puis pressés sous forme de pastille. Les spectres sont enregistrés sur la gamme $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

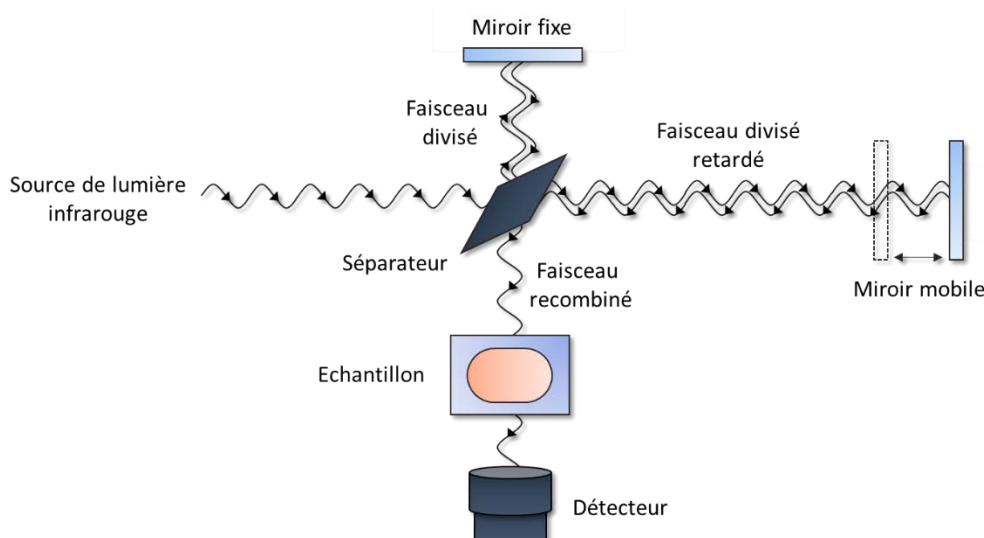


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

V/ ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE WATER-GAS-SHIFT (WGS)

1) Principe de la mesure et appareillage

Pour tester les performances catalytiques des différents matériaux préparés lors de ces travaux de thèse pour la réaction WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), un banc catalytique tel que schématisé en **Figure 2.16** est utilisé à Saint-Gobain Research Provence. L'échantillon est placé dans un réacteur prenant la forme d'un tube en U, à l'intérieur d'un four tubulaire. Le débit des gaz entrant est géré par un débitmètre massique (Bronkhorst), et une chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur à thermoconduction (*Thermoconduction Detector ; TCD*) et équipé de deux colonnes (MolSieve5APLOT et colonne PLOT U) permet de mesurer les concentrations en CO et CO₂, et ainsi de calculer facilement le taux de conversion des réactifs suivant la formule :

$$\text{Conversion CO (\%)} = \frac{[\text{CO}_{\text{initiale}}] - [\text{CO}_{T^\circ = x}]}{[\text{CO}_{\text{initiale}}]} * 100$$

Les tests catalytiques pour la réaction WGS n'étant pas normalisés, il est nécessaire de calculer la vitesse de la réaction (consommation de CO en mol/s) en fonction de la masse de catalyseur, afin de pouvoir comparer avec la littérature :

$$\text{Vitesse (mol/s)} = \left[\frac{5}{3600} * \frac{1}{22,4} * \frac{273}{298} * [\text{CO}_{\text{initiale}}] * \frac{\text{conversion CO}}{100} \right] / m_{\text{catalyseur}}$$

La réaction WGS étant exothermique, elle se trouve favorisée aux températures les plus basses. Aux températures plus élevées (>400°C), les gaz CO, CO₂ et H₂ peuvent être à l'origine d'une réaction secondaire telle qu'une réaction de méthanation :



Afin de s'assurer qu'aucun sous-produit tel que le méthane n'est formé, il est possible de calculer le bilan carbone, correspondant à la formule suivante :

$$\text{Bilan carbone (\%)} = \frac{([\text{CO}_{\text{initiale}}] - [\text{CO}_{T^\circ = x}]) - [\text{CO}_2_{T^\circ = x}]}{[\text{CO}_{\text{initiale}}]} * 100$$

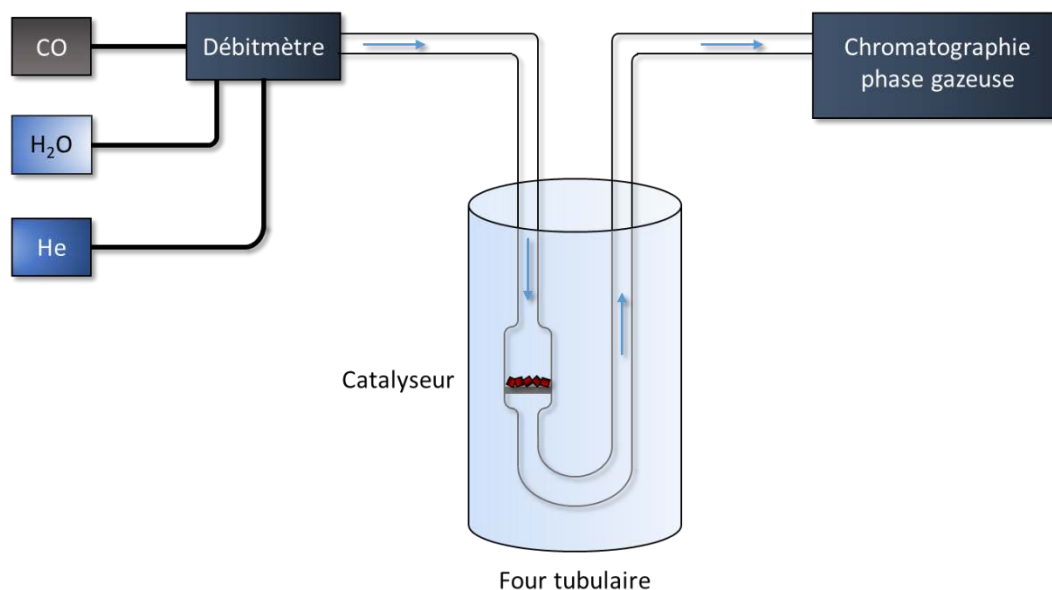


Figure 2.16 : Schématisation du banc de performances catalytiques utilisé à Saint-Gobain Research Provence.

2) Conditions expérimentales

a. Test catalytique de routine

Afin de réaliser des études comparatives fiables, tous les tests sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, les catalyseurs sont tamisés entre 150 et 250 μm , et 100 mg d'échantillon sont pesés pour chaque test, et dilués dans 300 mg de carbure de silicium (SiC) afin d'obtenir un lit catalytique homogène. Dans le cas de la catalyse supportée du nitrure de molybdène Mo_5N_6 , les catalyseurs sont préparés pour obtenir dans tous les cas 10 %_m de nitrure Mo_5N_6 dispersé respectivement sur CeO_2 , C ou SiO_2 . 400 mg du matériau composite sont pesés, l'utilisation de SiC n'est alors pas nécessaire.

Les performances catalytiques des différents matériaux pour la réaction WGS ont été étudiées sur la plage de températures entre 150 et 550°C avec une vitesse de montée en température de 2°C/min. Dans ces conditions expérimentales, on parle alors de test light-off. Le mélange gazeux utilisé est composé de 5 %_{mol} de CO et 25 %_{mol} de vapeur d'eau. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et le débit total est fixé à 80 mL/min. La vapeur d'eau est introduite à 150°C avec un débit de 0,12 g/h (CEM Bronkhorst). La **Figure 2.17** montre le profil de température d'un test light-off type, ainsi qu'une photographie du banc catalytique utilisé durant ces travaux de thèse, localisé à Saint-Gobain Research Provence au sein du LSFC.

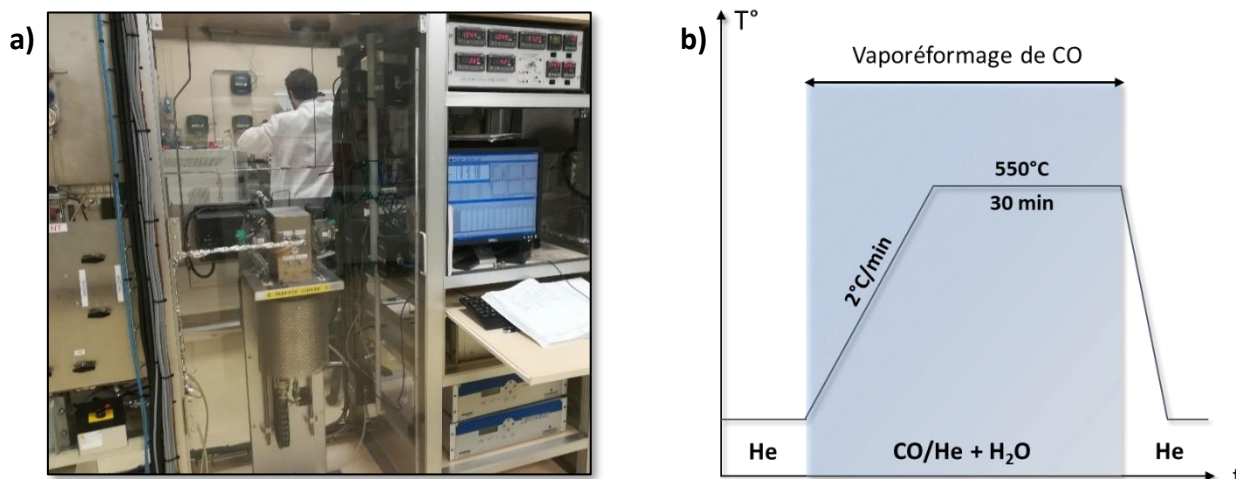


Figure 2.17 : Photographie du banc de performances catalytiques utilisé (a) et profil de montée en température d'un test catalytique pour la réaction WGS (b).

b. Cycles successifs et test de stabilité

Outre les performances pures, la stabilité dans les conditions de tests est l'un des paramètres les plus importants pour définir un bon catalyseur hétérogène. Un catalyseur ne peut être qualifié de fiable au niveau industriel seulement s'il résiste aux conditions dans lesquelles il est soumis pour un grand nombre de cycles et pour un temps de fonctionnement suffisamment long pour être rentable. Afin de vérifier cette propriété importante pour les échantillons les plus prometteurs, quatre essais light-off successifs sont réalisés. Les conditions expérimentales sont identiques à celles définies précédemment pour un test light-off simple (5 %mol de CO, 25 %mol de vapeur d'eau, et un débit total de 80 mL/min en utilisant l'hélium comme gaz vecteur).

Entre chaque cycle, le catalyseur est ramené à température ambiante. De plus, un palier de plusieurs heures est réalisé à la fin du dernier cycle pour vérifier la stabilité dans les conditions les plus extrêmes (i.e. à la température maximale de 550°C). Il aurait été préférable de réaliser un nombre de cycles bien supérieur et un palier final plus long pour se rapprocher de ce que peut subir un catalyseur utilisé pour une application en piles à combustible de type PEMFC par exemple. Cependant, à la vue du nombre de catalyseurs différents à tester et du temps relativement long de ce type de test, il a été décidé de se restreindre à ces quatre cycles successifs. En effet, il faut compter approximativement 4 jours de présence au laboratoire pour réaliser ces 4 cycles successifs. La **Figure 2.18** schématise les cycles successifs réalisés ainsi que le palier de 5 heures réalisé à la fin du quatrième cycle.

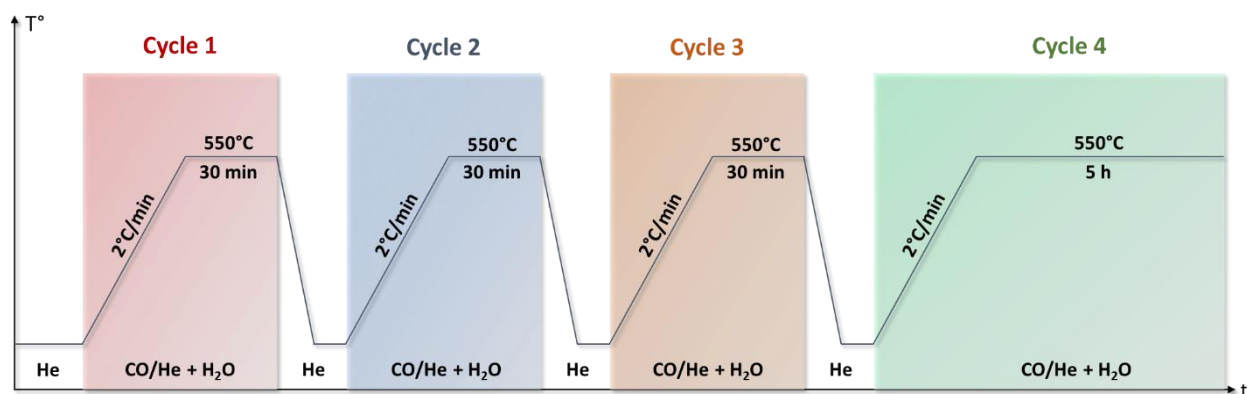


Figure 2.18 : Profil des essais catalytiques successifs. A la fin du 4^{ème} cycle, un palier de 5 heures est réalisé pour confirmer la stabilité des échantillons.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- (1) Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and Characterization of $Cs_2Mo_6X_{14}$ (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo_6 Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631 (2–3), 411–416.
- (2) Koknat, F. W.; Adaway, T. J.; Erzerum, S. I.; Syed, S. Convenient Synthesis of the Hexanuclear Molybdenum(II) Halides Mo_6Cl_{12} and $Mo_6Br_{12} \cdot 2H_2O$. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16 (5), 307–310.
- (3) Tessier, F.; Marchand, R. An Original Way to Prepare Nitride-Type Compounds from Sulfide Precursors. *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 410–415.
- (4) Milbauer, J. Über Die Einwirkung Des Sulfoxyankaliums Auf Metalloxyde Bei Höheren Temperaturen. *Z. Für Anorg. Chem.* **1904**, 42 (1), 433–449.
- (5) Kerridge, D. H.; Walker, S. J. Molten Potassium Thiocyanate: The Reactions of Some Compounds of Molybdenum, Rhodium and Silver. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39 (9), 1579–1581.
- (6) Ray, E. Matériaux Oxynitrures Pour l'énergie : Applications à La Photocatalyse Visible et à La Catalyse Hétérogène. These de doctorat, Rennes 1, 2011.
- (7) Tessier, F. *Nouvelles Voies d'accès a Des Nitrures de Metaux de Transition, En Particulier Avec Mo, w et Nb. Preparations et Caracterisations*; Rennes 1, 1996.
- (8) Volpe, L.; Boudart, M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides. *J. Solid State Chem.* **1985**, 59 (3), 332–347.
- (9) Ganin, A. Yu.; Kienle, L.; Vajenine, G. V. Synthesis and Characterisation of Hexagonal Molybdenum Nitrides. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (8), 2339–2348.
- (10) Cao, B.; Neufeind, J. C.; Adzic, R. R.; Khalifah, P. G. Molybdenum Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Structural and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (5), 2128–2136.
- (11) Giordano, C.; Erpen, C.; Yao, W.; Milke, B.; Antonietti, M. Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (21), 5136–5144.
- (12) Vitale, G.; Frauwallner, M. L.; Scott, C. E.; Pereira-Almao, P. Preparation and Characterization of Low-Temperature Nanocrystalline Cubic Molybdenum Carbides and Insights on Their Structures. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, 408 (1), 178–186.
- (13) Vitale, G.; Guzmán, H.; Frauwallner, M. L.; Scott, C. E.; Pereira-Almao, P. Synthesis of Nanocrystalline Molybdenum Carbide Materials and Their Characterization. *Catal. Today* **2015**, 250, 123–133.
- (14) Nguyen, T. K. N.; Grasset, F.; Cordier, S.; Amela-Cortes, M.; Matsui, Y.; Ohashi, N.; Shirahata, N.; Uchikoshi, T. Preparation and Characterization of Hollow Silica Nanocomposite Functionalized with UV Absorbable Molybdenum Cluster. *Adv. Powder Technol.* **2020**, 31 (2), 895–903.
- (15) Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of FULLPROF. *CPD Newslett.* **2001**, 26 (12).
- (16) Tessier, F. Determining the Nitrogen Content in (Oxy)Nitride Materials. *Materials* **2018**, 11 (8), 1331.

CHAPITRE 3

Caractérisations et propriétés
catalytiques des nitrures de
molybdène

INTRODUCTION	113
I/ LA VOIE DE SYNTHÈSE DE RÉFÉRENCE	114
1) Le nitrure Mo_2N formé à partir de MoO_3	114
2) Le nitrure Mo_5N_6 formé à partir de MoS_2	115
II/ LA VOIE DE SYNTHÈSE CLUSTER	118
1) Nitruration des composés à cluster de molybdène	118
2) Optimisation de la nitruration du composé à cluster TMB	120
III/ COMPARATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES NITRURES.....	126
1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).....	126
2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires.....	131
3) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (TEM)	133
4) Conclusion partielle sur la synthèse et caractérisation des nitrures.....	135
IV/ RÉSOLUTION STRUCTURALE DE Mo_5N_6	136
1) Simulation des diffractogrammes à l'aide du logiciel Vesta.....	136
2) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	139
3) Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et HRTEM	141
a. <i>Imageries STEM et HRTEM simulées</i>	<i>141</i>
b. <i>Résultats expérimentaux</i>	<i>143</i>

V/ PROPRIETES CATALYTIQUES DES NITRURES DE MOLYBDENE	144
1) Tests catalytiques non supportés	144
<i>a. Courbes light-off des nitrures de molybdène.....</i>	<i>144</i>
<i>b. Comparatif avec des catalyseurs de référence</i>	<i>146</i>
<i>c. Courbes light-off successives et tests de stabilité</i>	<i>147</i>
<i>d. Caractérisation après tests catalytiques.....</i>	<i>149</i>
2) Imprégnation de Mo₅N₆ sur support catalytique	155
CONCLUSION DU CHAPITRE 3.....	159
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	161

INTRODUCTION

L'utilisation des composés à cluster de métaux de transition en tant que précurseurs pour la synthèse de nitrures de molybdène est au cœur de ce chapitre. Généralement reconnus pour leurs propriétés optiques et catalytiques spécifiques, les composés à cluster moléculaires sont utilisés de façon inédite comme précurseurs pour la synthèse de nitrures de métaux de transition. Cette voie de synthèse innovante, appelée dans la suite du manuscrit « voie cluster », a pour objectif de préserver l'aspect nanométrique des motifs à cluster, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des nitrures résultants.

Dans un premier temps, la formation des nitrures de molybdène Mo_2N et Mo_5N_6 est réalisée à partir des voies de synthèse connues dans la littérature, appelées « voies de référence ». Ces composés de référence permettront de comparer l'impact de l'utilisation des composés à cluster en tant que précurseurs pour la synthèse de ces deux phases nitrures.

La voie cluster sera ensuite abordée. Un large panel de composés à cluster a d'abord été étudié, afin de retenir celui donnant les résultats les plus probants en termes de puretés et de surfaces spécifiques des produits résultants. L'étude s'est ensuite focalisée sur la réaction thermique du composé à cluster TMB sous flux d'ammoniac. Selon la température, ce composé à cluster favorise la formation de nitrures monophasés Mo_2N et Mo_5N_6 . La caractérisation poussée de ces nitrures obtenus à partir de TMB a permis d'affiner les conditions de synthèse pour obtenir des produits purs avec des surfaces spécifiques et un caractère nanométrique plus importants que leurs homologues de référence. Une partie de ce chapitre sera consacrée à la résolution structurale de la phase Mo_5N_6 . Bien qu'elle soit connue depuis les années 1990, des incertitudes subsistent toujours concernant l'attribution d'un groupe d'espace et donc des positions atomiques idoines. Des études de chimie théorique (DFT) et de microscopie électronique (STEM, HAADF) ont permis d'apporter des éléments de réponse supplémentaires à notre réflexion.

Enfin, les nitrures Mo_2N et Mo_5N_6 ont été testés en tant que catalyseurs hétérogènes pour la réaction WGS : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, cette réaction est utilisée dans les piles à combustible de types SOFC ou PEMFC afin de transformer le monoxyde de carbone, toxique pour la membrane de la pile, en CO_2 non toxique¹. Au niveau industriel, les métaux nobles tels que le platine sont largement utilisés pour catalyser cette réaction.

I/ LA VOIE DE SYNTHÈSE DE RÉFÉRENCE

Dans un premier temps, les nitrures de référence Mo_2N et Mo_5N_6 formés par des voies de synthèse classiques (respectivement à partir de MoO_3 et MoS_2) sont caractérisés par DRX et MEB. Ces deux échantillons serviront de point de comparaison avec les nitrures issus de la voie cluster.

1) Le nitrure Mo_2N formé à partir de MoO_3

Le diffractogramme de poudre de l'échantillon $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ synthétisé à partir de MoO_3 (nommé $\text{Mo}_2\text{N-ref}$) est montré en **Figure 3.1**. Il est facilement indexable comme correspondant au nitrure cubique $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, cristallisant dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (fiche JCPDS #025-1366).

La réaction de nitruration amenant à la formation de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ à partir de MoO_3 est qualifiée de topotactique (passage du précurseur au produit sans changement notable de morphologie). Pour mettre en évidence ce caractère topotactique, le précurseur MoO_3 et le nitrure résultant $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ sont observés par microscopie électronique à balayage (**Figure 3.2**). On observe la même morphologie sous forme de plaquettes pour $\text{Mo}_2\text{N-ref}$ (a) que pour le précurseur MoO_3 (b). Cependant, certaines plaquettes de l'échantillon $\text{Mo}_2\text{N-ref}$ sont brisées par l'action de l'ammoniac, comme on peut le voir sur les images (c) et (d).

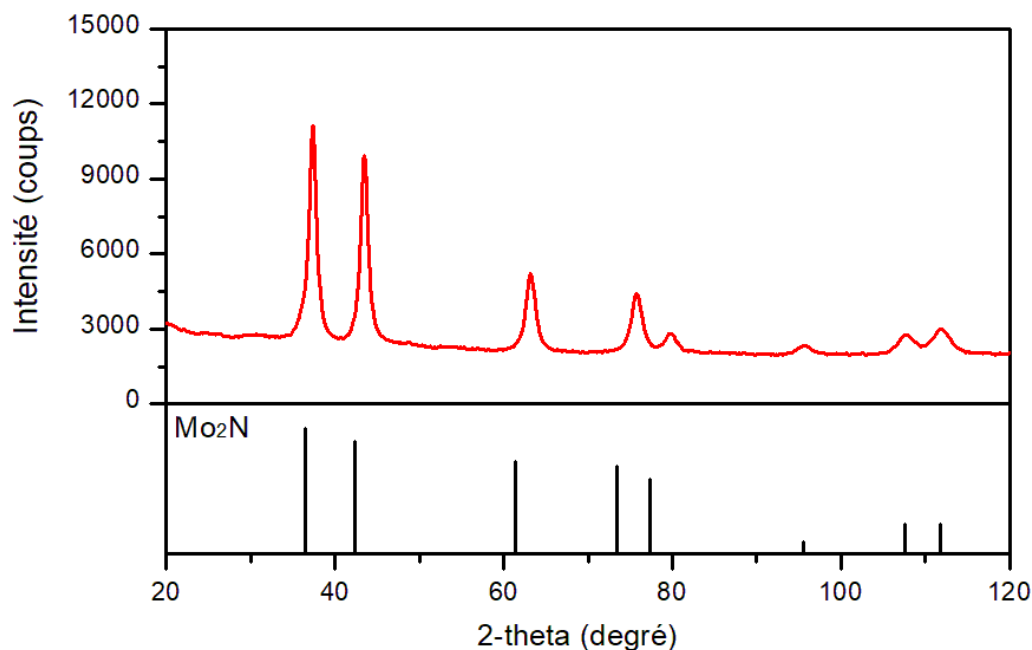


Figure 3.1 : Diffractogramme de l'échantillon $\text{Mo}_2\text{N-ref}$.

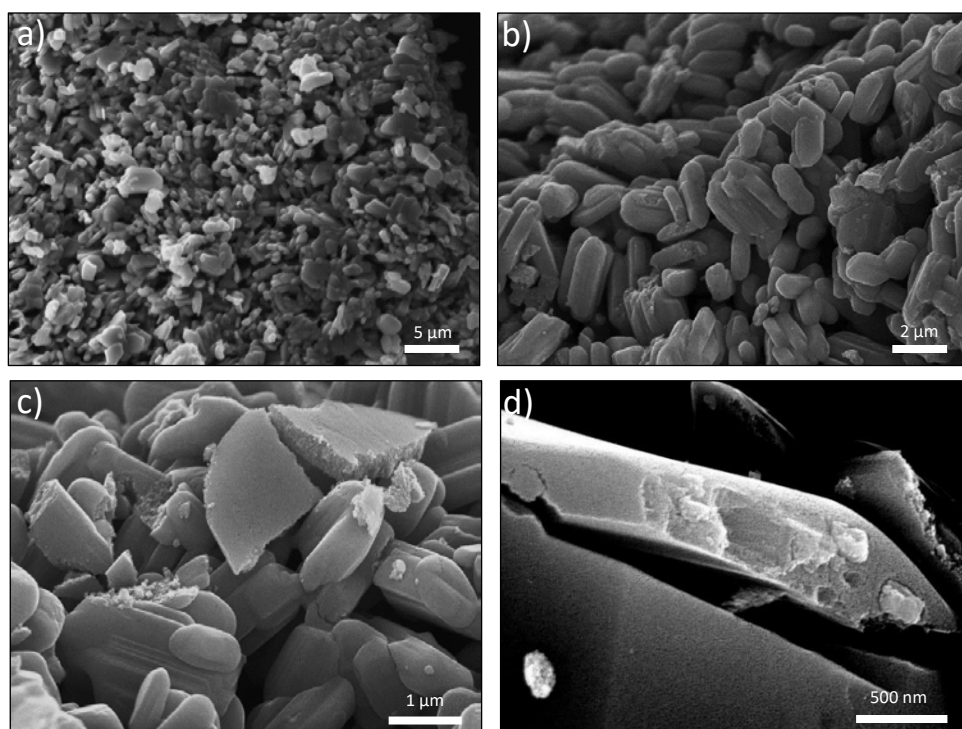


Figure 3.2 : Images obtenues par MEB du précurseur oxyde MoO_3 (a) et de $\text{Mo}_2\text{N-ref}$ (b, c, d).

2) Le nitrure Mo_5N_6 formé à partir de MoS_2

La phase Mo_5N_6 est formée dans un premier temps à partir d'un précurseur MoS_2 de grande surface spécifique synthétisé par nos soins. Dans un premier temps, ce précurseur MoS_2 est caractérisé par DRX. Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon MoS_2 présente des pics très larges, attestant la présence de cristallites de petite taille. Il est facilement indexé comme étant 2H- MoS_2 (fiche JCPDS #037-1492 ; **Figure 3.3**). Concernant le sulfure commercial $\text{MoS}_2\text{-comm}$, le diffractogramme montre des pics bien plus fins et de plus grandes amplitudes, caractéristiques de la cristallisation du matériau. Des surfaces spécifiques de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon $\text{MoS}_2\text{-KSCN}$ sont obtenues par méthode BET, à comparer avec les $3 \text{ m}^2/\text{g}$ observés pour l'échantillon $\text{MoS}_2\text{-comm}$. Ces résultats sont confirmés par l'observation des cristallites en microscopie électronique à balayage. Concernant le sulfure commercial (**Figure 3.4.a**), on observe des particules avec une distribution de tailles hétérogène. Le caractère lamellaire de MoS_2 est lié à une structure bidimensionnelle. Pour l'échantillon $\text{MoS}_2\text{-KSCN}$, au même grossissement (**Figure 3.4.b**) le caractère poreux de l'échantillon est mis en évidence, avec la présence de particules sphériques finement divisées d'un diamètre moyen de $0,25 \mu\text{m}$. La différence de morphologie des deux échantillons est sensible. En augmentant le grossissement pour l'échantillon $\text{MoS}_2\text{-KSCN}$ (**Figure 3.4.c et Figure 3.4.d**), on retrouve le caractère lamellaire observé sur l'échantillon commercial. Les lamelles ne sont pas orientées et sont bien plus petites, avec une longueur de l'ordre de quelques nanomètres.

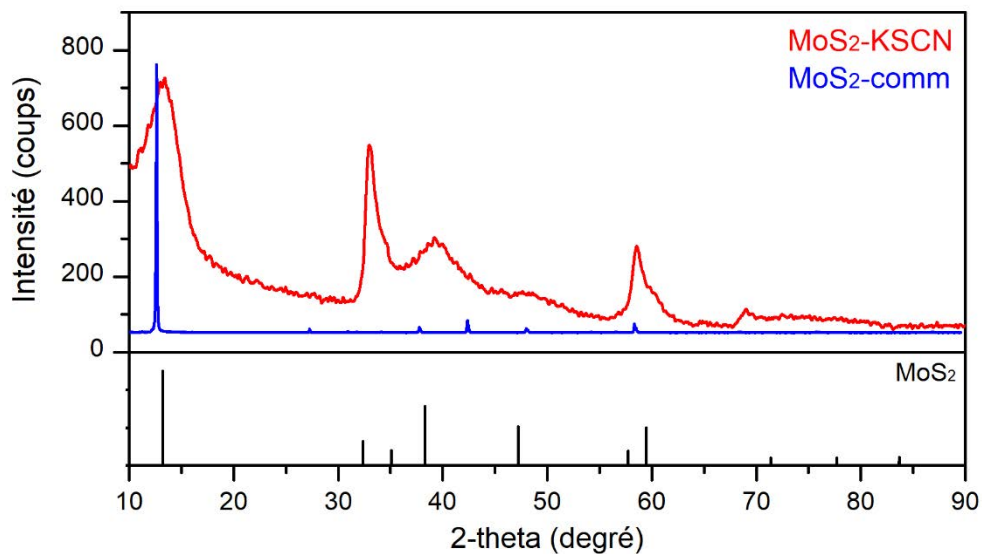


Figure 3.3 : Diffractogrammes du précurseur MoS₂ commercial et du sulfure MoS₂ synthétisé par la voie bain de KSCN fondu.

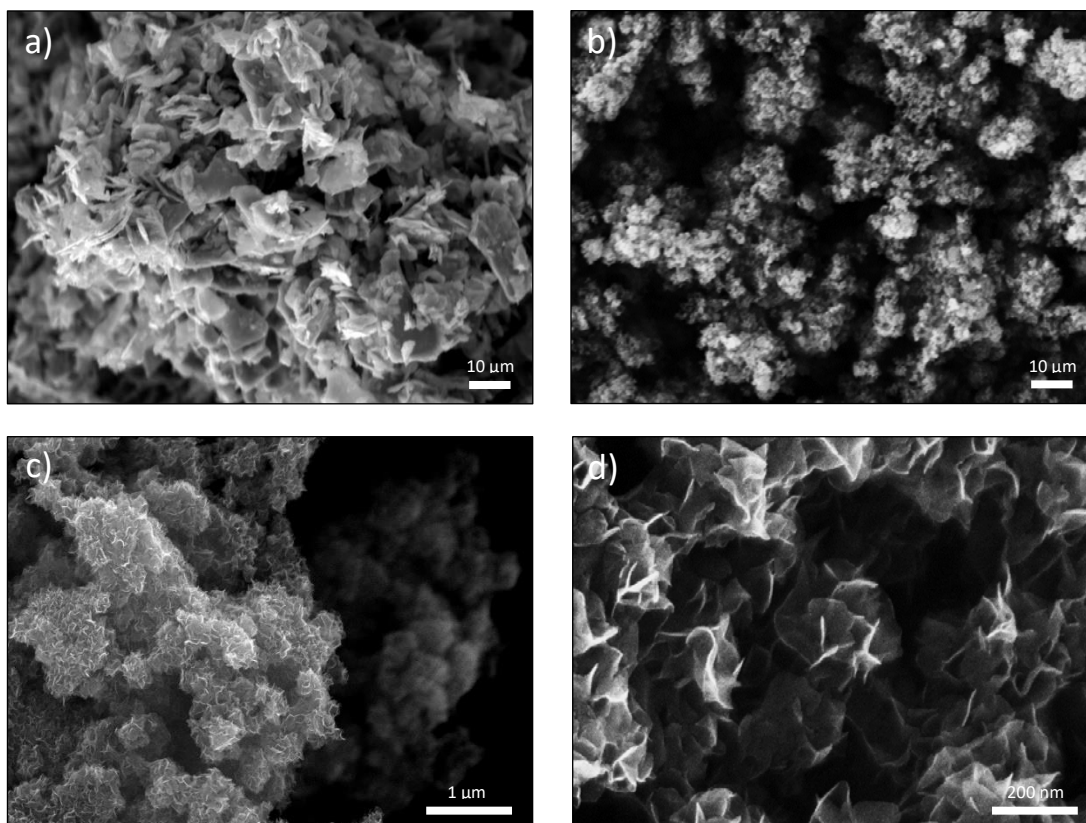


Figure 3.4 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons MoS₂-comm (a) et MoS₂-KSCN à plusieurs grossissements (b, c, d).

Après nitruration sous ammoniac suivant les conditions expérimentales définies dans le chapitre 2, les diffractogrammes des nitrures synthétisés à partir des deux précurseurs MoS_2 sont enregistrés et présentés en **Figure 3.5**. Concernant $\text{MoS}_2\text{-comm-NH}_3$, on obtient un mélange de phases $\delta\text{-MoN} + \text{Mo}_5\text{N}_6$. La phase Mo_5N_6 est majoritaire d'après l'intensité relative des pics de diffraction. L'utilisation d'un précurseur MoS_2 de grande surface spécifique permet d'obtenir la seule phase Mo_5N_6 , comme le montre le diffractogramme de l'échantillon $\text{MoS}_2\text{-KSCN-NH}_3$, pour lequel aucun pic correspondant à la phase $\delta\text{-MoN}$ n'est présent. Dans la suite du manuscrit, cet échantillon servira de référence et de point de comparaison avec les autres nitrures Mo_5N_6 synthétisés par d'autres voies de synthèse, et sera dorénavant annoté $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$.

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, la structure de Mo_5N_6 fera l'objet d'une discussion plus approfondie dans ce chapitre, puisqu'il existe toujours une incertitude concernant le groupe d'espace ainsi que sur les positions des lacunes de molybdène (paragraphe IV).

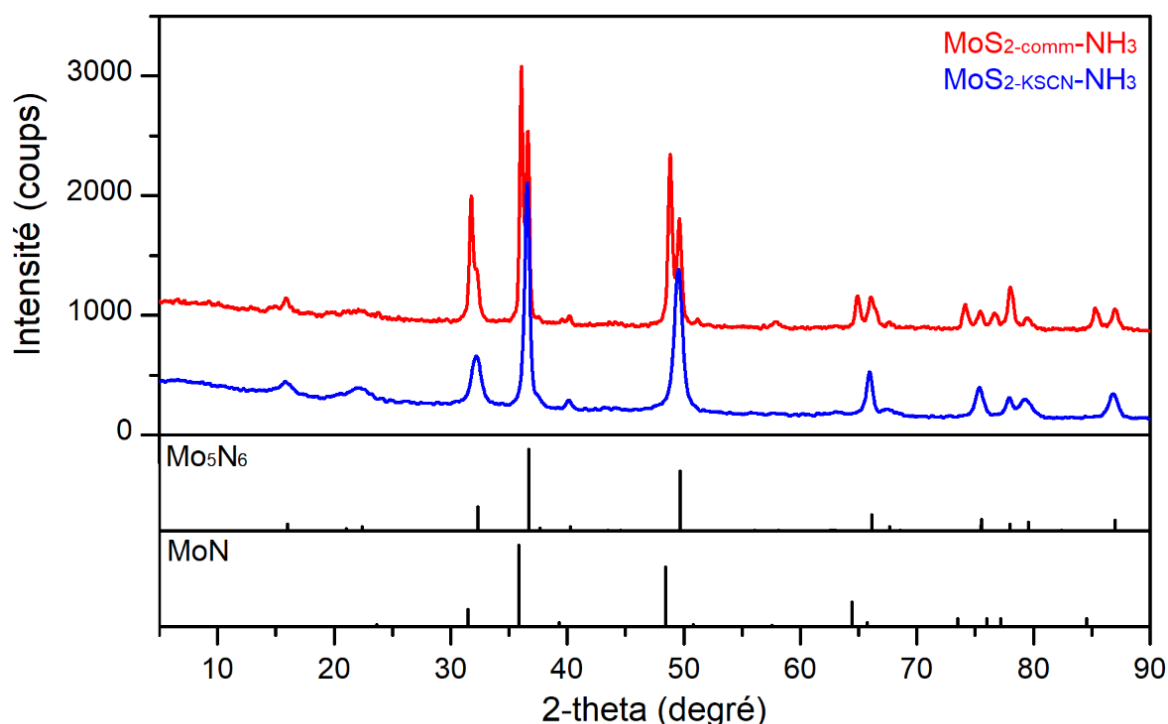


Figure 3.5 : Diffractogrammes des échantillons Mo_5N_6 synthétisés à partir de MoS_2 commercial et de MoS_2 synthétisé par la voie bain de KSCN fondu.

II/ LA VOIE DE SYNTHÈSE CLUSTER

1) Nitruration des composés à cluster de molybdène

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les composés à cluster octaédriques de molybdène sont utilisés en tant que précurseurs pour la synthèse de nitrures et de carbures de métaux de transition. L'idée directrice est de conserver le caractère nanométrique des motifs à cluster pour obtenir des nitrures et carbures nanostructurés, devant conduire à une augmentation des surfaces spécifiques et une amélioration des propriétés catalytiques. L'étude systématique de cette voie de synthèse étant nouvelle, il a été nécessaire dans un premier temps de la mettre au point en testant les principaux composés à cluster octaédriques de molybdène. Ceci afin de trouver le précurseur conduisant aux résultats les plus intéressants, que ce soit en termes de pureté des produits, de facilité de synthèse et d'originalité des phases nitrures formées.

Différents composés à cluster de molybdène ont été nitrurés à des températures variables avec un débit d'ammoniac fixe (20 L/h) afin d'observer l'impact des ligands (Br ou Cl) et du contre-cation (Cs, NH₄ ou TBA) sur le produit final obtenu quant à sa pureté, et sa surface spécifique.

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales, compositions et surfaces spécifiques des nitrures obtenus après nitruration de différents composés à cluster de molybdène.

Précurseur	T° nitruration (°C)	Produit obtenu	S _{BET} (m ² /g)
Cs ₂ Mo ₆ Br ₁₄	400	Mo ₂ N + CsBr	35
	500	MoN + CsBr	30
Cs ₂ Mo ₆ Cl ₁₄	400	Mo ₂ N + CsCl	25
	600	MoN + CsCl	20
(NH ₄) ₂ Mo ₆ Br ₁₄	400	Mo ₆ Br ₁₂	25
	500	MoN + Mo ₂ N	20
(TBA) ₂ Mo ₆ Br ₁₄	450	Mo ₂ N	80
	500	Mo ₅ N ₆	50

Les précurseurs présentés dans le **Tableau 3.1.** sont ceux ayant donnés les résultats les plus convaincants en termes de pureté et d'originalité des phases obtenues parmi une série $A_2Mo_6X_{14}$ plus large. Les précurseurs contenant des contre-cations de césium conduisent à la formation de CsBr ou CsCl après nitruration en raison de la stabilité thermique des sels de césium aux températures de synthèse. En utilisant $(NH_4)_2Mo_6Br_{14}$, il n'a pas été possible d'obtenir un nitrure monophasé. A $400^\circ C$, la température est trop faible pour incorporer l'azote, et un composé de formule brute Mo_6Br_{12} est obtenu. A plus haute température, seul un mélange de phases nitrures MoN et Mo_2N est identifié.

La nitruration de $(TBA)_2Mo_6Br_{14}$ (TMB) est celle qui donne les résultats les plus intéressants en termes de pureté et de surfaces spécifiques. Deux nitrures binaires de molybdène sont obtenus indépendamment à des températures relativement basses. La première phase, Mo_2N , est préparée en traitant le précurseur à $450^\circ C$. Cette phase est généralement synthétisée en utilisant un précurseur oxyde tel que MoO_3 à $700^\circ C$. La seconde est Mo_5N_6 , obtenue dès $500^\circ C$. Celle-ci est relativement méconnue puisqu'une seule voie de synthèse a permis son obtention jusqu'alors sous forme de poudre, en utilisant MoS_2 comme précurseur à $690^\circ C$ sous NH_3 ³⁸. Les nitrures Mo_2N et Mo_5N_6 sont formés avec des surfaces spécifiques assez élevées pour des nitrures, respectivement de 80 et $50\text{ m}^2/\text{g}$. À la suite de cette étude préliminaire menée sur une large gamme de composés à clusters de molybdène, la formation de nitrures par cette voie de synthèse inédite a été ensuite effectuée à partir du composé à cluster TMB durant l'intégralité des travaux de thèse. Afin de comparer l'impact de ce nouveau type de précurseur, les propriétés physico-chimiques et catalytiques des nitrures Mo_2N et Mo_5N_6 synthétisés à partir de TMB seront comparées avec leurs équivalents formés par les voies de synthèses de référence à partir d'un précurseur oxyde (Mo_2N -ref) ou sulfure (Mo_5N_6 -ref), dont la synthèse et la caractérisation ont été abordées au cours du chapitre 2 notamment. La structure du composé à cluster TMB a été décrite au cours du chapitre 1. Cependant, nous verrons dans le paragraphe suivant que suite à ces résultats préliminaires, il a été nécessaire d'optimiser les conditions de nitruration de TMB afin d'obtenir les nitrures Mo_2N et Mo_5N_6 avec les surfaces spécifiques les plus élevées possibles, tout en conservant une pureté maximale.

Toutefois, il pourrait être intéressant dans le futur de s'intéresser à la nitruration des composés à cluster $(TBA)_2Mo_6Cl_{14}$ et $(TBA)_2Mo_6I_{14}$. En effet, le chlore et l'iode étant moins stable thermiquement que le brome, cela pourrait amener à l'obtention de phases nitrures à plus basses températures.

2) Optimisation de la nitruration du composé à cluster TMB

Les nitrures synthétisés à partir de TMB sont dorénavant appelés TMB-450 pour Mo_2N préparé à 450°C sous flux d'ammoniac, et TMB-500 pour Mo_5N_6 préparé à 500°C. Par DRX (**Figure 3.6**), il est facile d'indexer TMB-450 et TMB-500 comme étant respectivement les phases Mo_2N (fiche JCPDS #025-1366) et Mo_5N_6 (fiche JCPDS #051-1326).

Afin de s'intéresser à la pureté des nitrures formés à partir de TMB, des analyses WDS-EPMA ont été réalisées lors de mon séjour de 6 mois au LINK. Les cartographies des échantillons TMB-450 et TMB-500 sont présentées en **Figure 3.7**. La concentration de chaque élément est nuancée en couleurs sur une fenêtre d'observation de 500 x 500 μm : plus la couleur tend vers le rouge, plus la concentration de l'élément est élevée. Une distribution homogène de molybdène et d'azote est observée sur les deux échantillons, ainsi que la présence d'oxygène. Cependant, on note également la présence d'inclusions de brome sur les deux nitrures, provenant du précurseur TMB.

L'hypothèse de la présence de brome sous la forme NH_4Br est alors émise. En effet, la réaction entre TMB et NH_3 conduit à la formation de ce sous-produit. NH_4Br possède une température de sublimation de 452°C, proche des températures de synthèse utilisées. Il est alors logique de le retrouver en tant qu'impureté dans les nitrures de molybdène. Une modification des conditions de synthèse sera alors nécessaire pour ne pas retrouver du brome en grande quantité dans les nitrures formés à partir du cluster TMB.

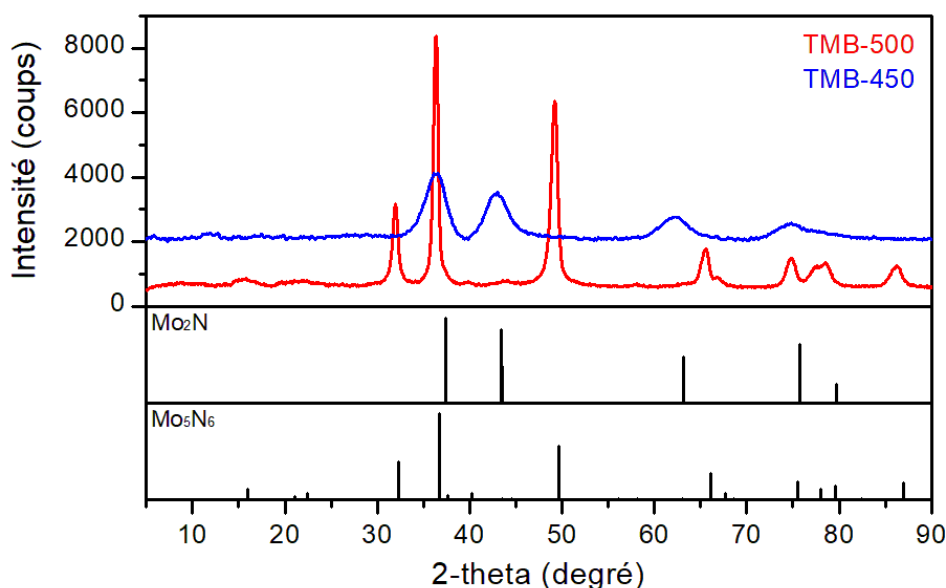


Figure 3.6 : Diffractogramme des échantillons nitrures synthétisés à partir de TMB : Mo_2N en bleu (TMB-450) et Mo_5N_6 en rouge (TMB-500).

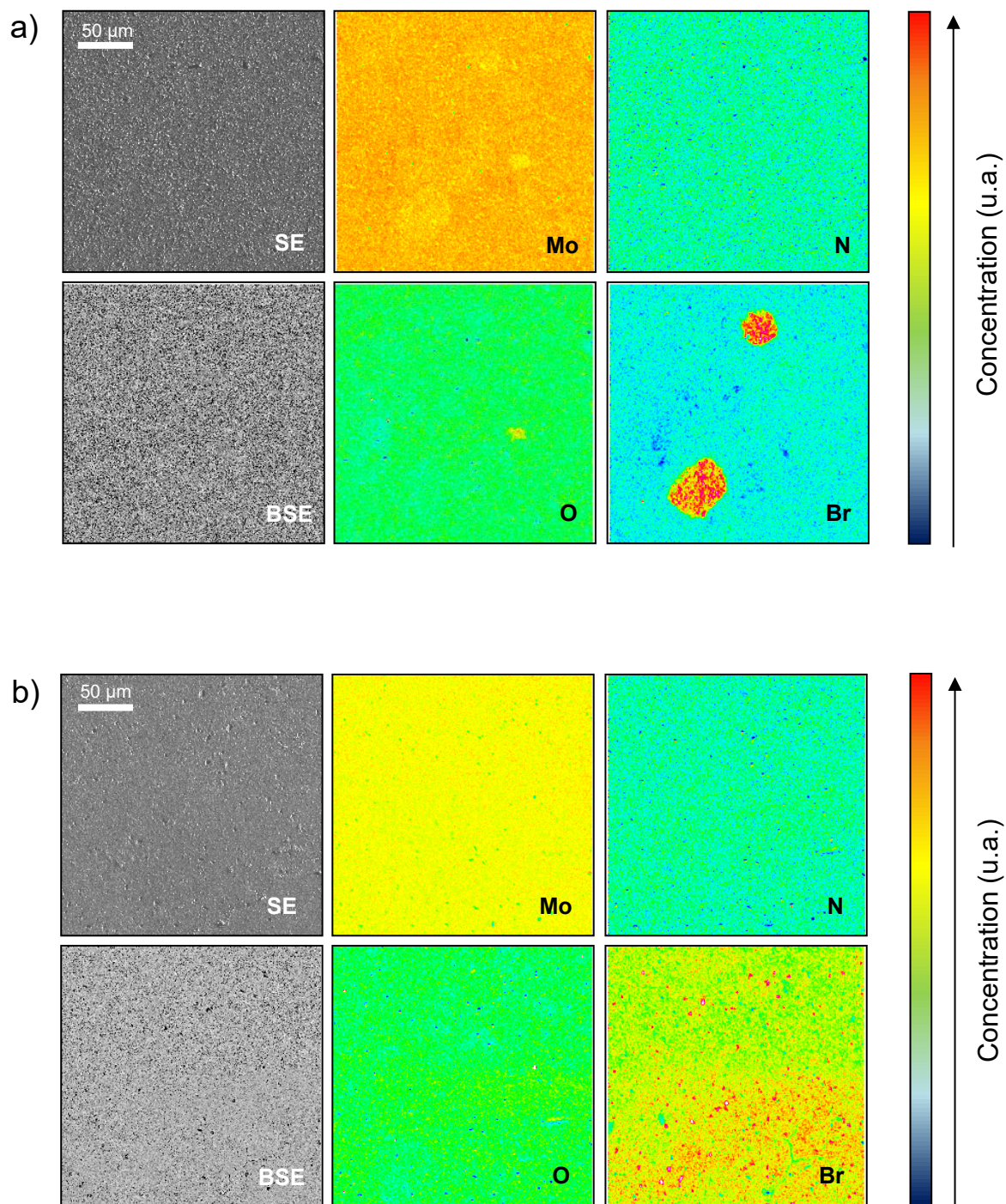


Figure 3.7 : Cartographie WDS-EPMA du molybdène, de l'azote, de l'oxygène et du brome pour les échantillons TMB-450 (a) et TMB-500 (b). Les observations correspondantes en électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) sont également données.

Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses FTIR sont conduites sur le nitrure TMB-500. D'autres nitrures Mo_5N_6 sont également synthétisés à partir du cluster TMB, mais à des températures plus élevées : TMB-600 et TMB-650 sont respectivement formés à 600 et 650°C sous NH_3 . Les résultats des analyses FTIR sont présentés en **Figure 3.8**. Pour tous les composés, on observe les pics liés à la présence d'eau, à 3400 et 1690 cm^{-1} , correspondant respectivement à des liaisons H-O-H et O-H. Il est inévitable de retrouver la présence d'eau adsorbée sur ces composés, notamment due à leurs surfaces spécifiques élevées. TMB-500 possède également un pic à 900 cm^{-1} , correspondant à une liaison Mo-O, sans doute en lien avec une passivation de la surface du nitrure.

Concernant l'échantillon TMB-500, on voit très clairement la présence de pics correspondant à des liaisons N-H et NH-X (respectivement à 3100 et 1450 cm^{-1}). Ces bandes confirment l'hypothèse de la présence de brome sous la forme NH_4Br . De plus, lorsque la température de nitruration est augmentée à 600°C, leurs intensités diminuent grandement, et ces pics disparaissent complètement pour l'échantillon TMB-650. Cela s'explique par le fait que la température de synthèse des nitrures est portée largement au-dessus de la température de sublimation de NH_4Br , qui disparaît du produit final.

Afin de s'assurer que NH_4Br est complètement éliminé simplement en augmentant la température, une analyse WDS-EPMA a été réalisée sur le nitrure TMB-650.

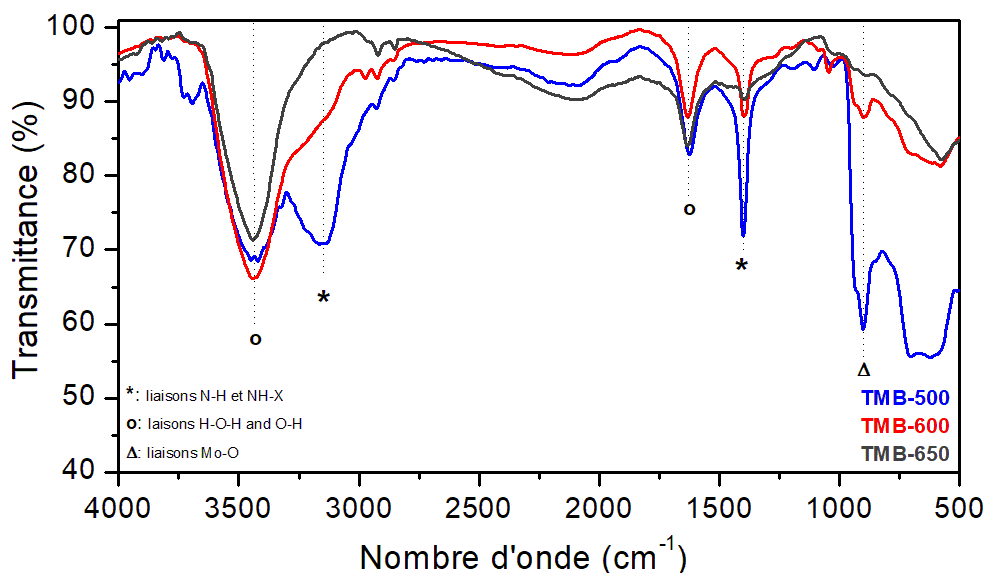


Figure 3.8 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier pour TMB-500 (en bleu), TMB-600 (en rouge) et TMB-650 (en gris).

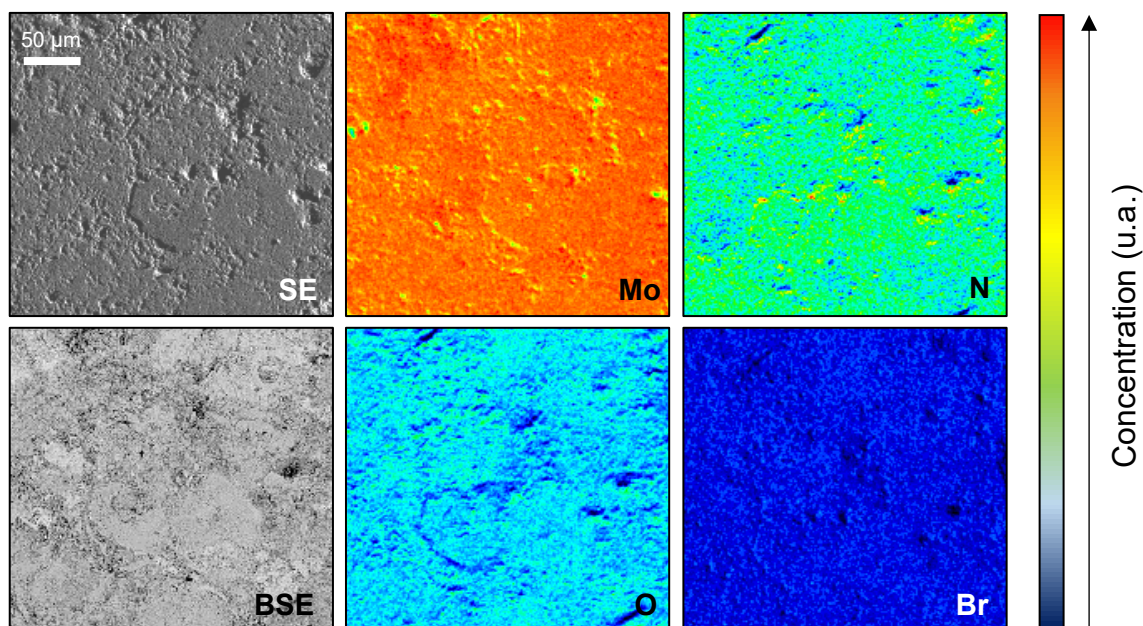


Figure 3.9 : Cartographie WDS-EPMA du molybdène, de l'azote, de l'oxygène et du brome pour TMB-650. Les observations correspondantes en électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) sont également données.

Les données issues des cartographies WDS-EPMA de l'échantillon TMB-650 (**Figure 3.9**) montrent une distribution homogène de molybdène et d'azote sur tout l'échantillon. L'oxygène est présent en très faible quantité, et le brome n'est plus détecté, confirmant le fait qu'une simple augmentation de la température de nitruration du cluster TMB sous NH_3 permet d'endiguer la présence de NH_4Br .

Le caractère acide de NH_4Br peut conduire à une dégradation des nitrures de molybdène, il était donc important de l'éliminer. En effet, lorsqu'il est adsorbé à la surface des nitrures, NH_4Br modifie la basicité de la surface, et réagit avec les espèces gazeuses de types OH_x et CO_2 pouvant conduire à une dégradation des nitrures Mo_2N et Mo_5N_6 . Pour mettre en évidence ce phénomène, une étude de vieillissement sous conditions de température et de pression ambiantes est réalisée en France et au Japon en collaboration avec Yoshitaka Matsushita (NIMS). Les échantillons TMB-500 (avec NH_4Br) et TMB-650 (sans NH_4Br) ont été laissés à l'air libre pendant 3 mois et un diffractogramme a été enregistré chaque mois (**Figure 3.10**). On observe la dégradation de TMB-500, notamment en MoO_2 et MoO_3 après seulement un mois, tandis que l'échantillon TMB-650 reste parfaitement stable après 3 mois. La stabilité étant un paramètre important, notamment pour des applications en catalyse hétérogène, la température de nitruration pour former Mo_5N_6 a été fixée à 650°C sous flux d'ammoniac.

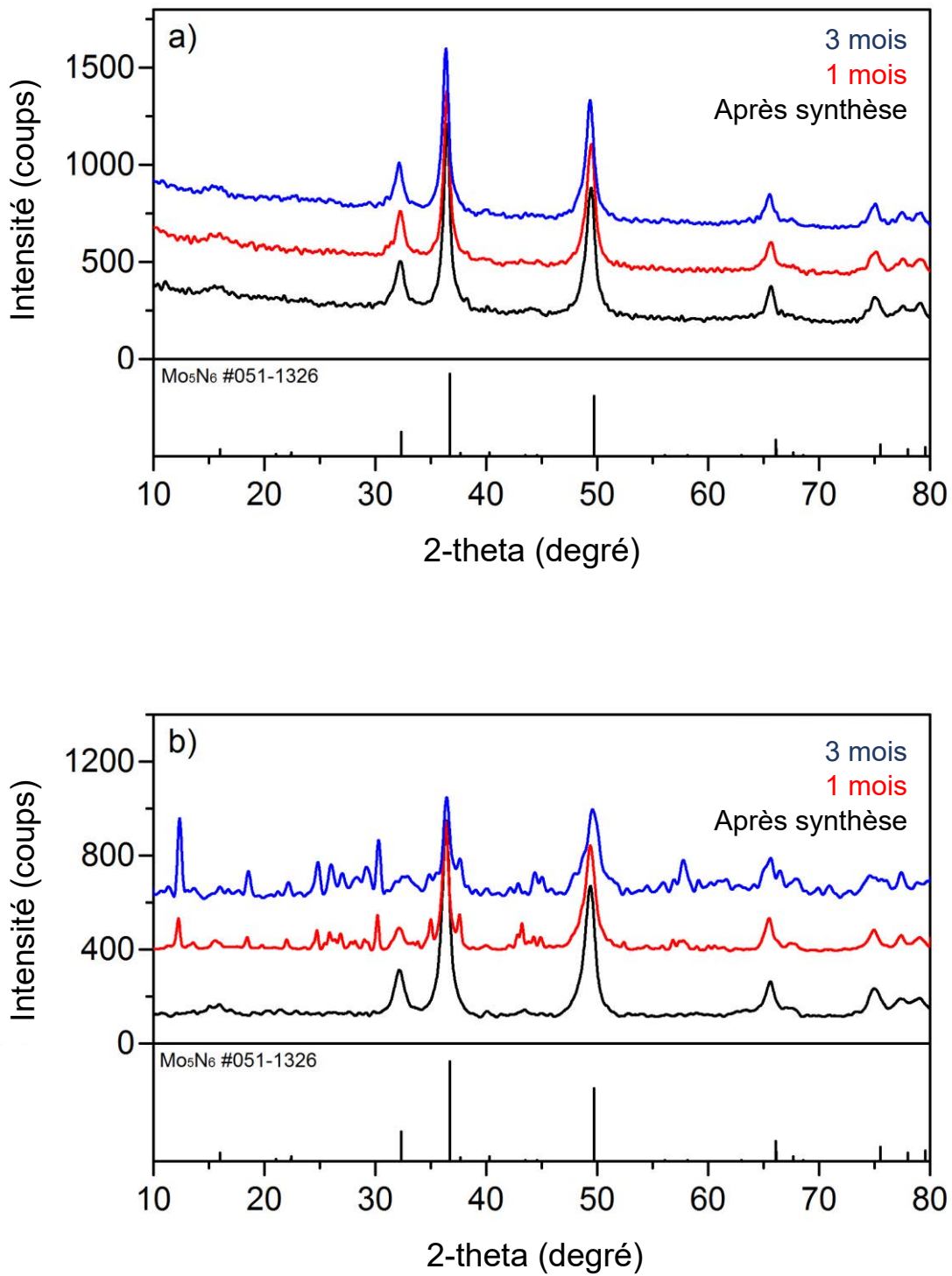


Figure 3.10 : Diffractogrammes des échantillons TMB-650 (a) et TMB-500 (b) après synthèse, un mois et 3 mois sous conditions ambiantes.

La température n'est pas le seul paramètre influençant la réaction de nitruration. Les premiers échantillons réalisés sans optimisation (nommés Mo₂N-A et Mo₅N₆-A) ont donné des teneurs en oxygène élevées et des teneurs en azote assez éloignées des valeurs calculées pour les phases Mo₂N et Mo₅N₆ (**Tableau 3.2**). Au fil de ces travaux de thèse, les conditions de synthèse ont été optimisées, notamment afin de diminuer les teneurs en oxygène et en azote dans les nitrures pour se rapprocher des valeurs calculées, mais également pour obtenir des surfaces spécifiques les plus importantes possibles. Dans cette optique, la température finale de réaction, la durée du palier et le débit d'ammoniac ont été optimisés. Le **Tableau 3.2** ci-dessous permet de comparer les teneurs en azote et en oxygène, ainsi que les surfaces spécifiques de deux échantillons réalisés dans les conditions expérimentales non optimisées (Mo₂N-A et Mo₅N₆-A), et de deux échantillons réalisés avec des paramètres de synthèse affinés (TMB-450 et TMB-650). Globalement, une augmentation du débit d'ammoniac et de la durée du palier permet de diminuer le taux d'oxygène. Cependant, dans le cas d'une nitruration à 650°C, si le débit d'ammoniac est trop important, on obtient un mélange de phases δ-MoN + Mo₅N₆ en lieu et place de la phase Mo₅N₆ attendue. Concernant Mo₅N₆, on observe également que l'augmentation de la température de nitruration de 500 à 650°C, ayant permis d'éliminer la présence de NH₄Br, s'accompagne également d'une baisse de la surface spécifique. Concernant Mo₂N-A et TMB-450, les taux d'azote sont éloignés de la valeur calculée (≈13 %_m ; 6,8 %_m attendue). Ceci est lié à la présence de NH₄Br dans ces composés à cause d'une température de synthèse de 450°C, équivalente à la température de sublimation de NH₄Br. Une quantité importante d'oxygène est également mesurée (5,2 %_m pour TMB-450). Il est difficile d'admettre que ces composés correspondent à γ-Mo₂N, mais il faut plutôt considérer une structure les apparentant à celle-ci. TMB-450 n'a pas fait l'objet d'une étude de vieillissement suivie par DRX et d'analyses FTIR puisque comme nous le verrons plus tard, ce composé est le moins intéressant du point de vue de l'activité catalytique.

Tableau 3.2 : Surfaces spécifiques et analyses élémentaires des nitrures Mo₂N et Mo₅N₆ obtenus après nitruration sous NH₃ du composé à cluster TMB, en fonction des conditions de synthèse.

	Mo ₂ N-A	TMB-450	Mo ₅ N ₆ -A	TMB-650
<i>T° nitruration (°C)</i>	450	450	500	650
<i>Durée palier (h)</i>	24	48	24	48
<i>Débit NH₃ (L/h)</i>	20	30	20	30
<i>S_{BET} (m²/g)</i>	65	80	55	40
<i>%m azote*</i>	13,8	13,2	13,3	13,5
<i>%m oxygène</i>	7,7	5,2	7,9	3,7

*Pourcentages massiques d'azote calculés pour Mo₂N : 6,8 %_m et pour Mo₅N₆: 14,9 %_m.

III/ COMPARATIF DES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DES NITRURES

Comme démontré précédemment, cette voie de synthèse de nitrures de molybdène à partir de TMB permet d'obtenir une phase s'apparentant à γ - Mo_2N (TMB-450) et la phase Mo_5N_6 (TMB-650). Pour comparer l'impact de la voie cluster, leurs propriétés physico-chimiques sont comparées à leurs homologues formés à partir de précurseurs plus conventionnels : MoO_3 pour la synthèse de Mo_2N ($\text{Mo}_2\text{N-ref}$), et MoS_2 pour celle de Mo_5N_6 ($\text{Mo}_5\text{N}_6-ref$) suivant les conditions de synthèse développées durant le chapitre 2. Pour plus de lisibilité, la **Figure 3.11** schématise la synthèse de ces 4 échantillons. On y remarque le premier impact de la voie cluster, qui permet d'obtenir TMB-450 et TMB-650 à des températures plus faibles que via les voies de synthèses de référence.

1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de ces quatre échantillons ont été enregistrés et sont présentés en **Figure 3.12**. La **Figure 3.12.a.** montre les résultats pour les échantillons TMB-450 et $\text{Mo}_2\text{N-ref}$. Le diffractogramme de l'échantillon Mo_2N synthétisé à partir de TMB possède des pics plus larges que son homologue formé à partir de MoO_3 , caractéristique d'une plus petite taille de cristallites. On observe également un décalage des pics vers les bas angles, lié à une augmentation du paramètre de maille. Ce décalage peut également être lié à la présence de NH_4Br et à la non-stœchiométrie du composé TMB-450. La **Figure 3.12.b** compare les diffractogrammes des échantillons TMB-650 et $\text{Mo}_5\text{N}_6-ref$. Les deux diffractogrammes sont semblables, cependant, on observe l'extinction de la raie (101) sur l'échantillon TMB-650, qui comme nous le verrons plus loin, peut s'expliquer par un arrangement différent des lacunes de molybdène. Un très léger décalage des pics est observé, mais les intensités restent similaires.

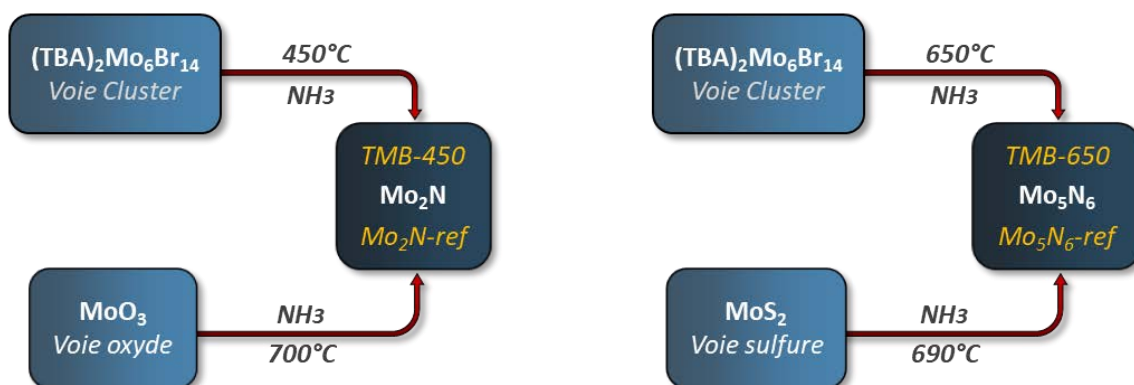


Figure 3.11 : Schématisation des synthèses amenant à la formation des échantillons TMB-450, $\text{Mo}_2\text{N-ref}$, TMB-650 et $\text{Mo}_5\text{N}_6-ref$.

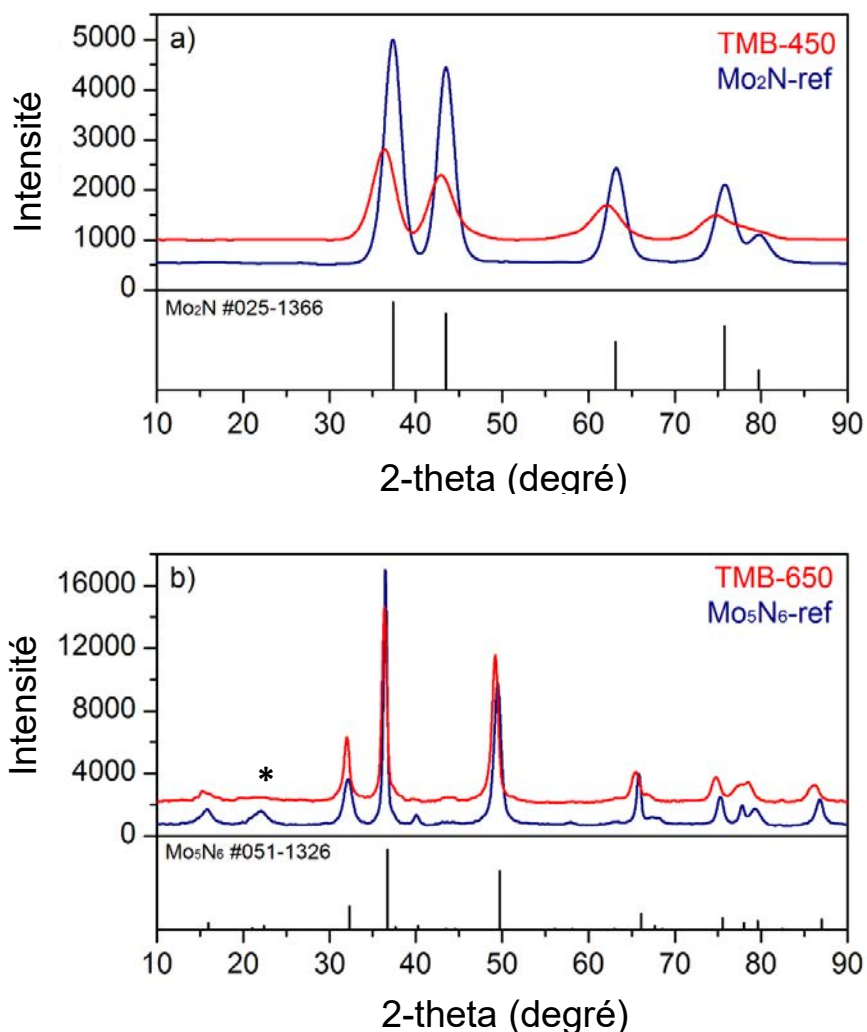


Figure 3.12 : Diffractogrammes des échantillons Mo₂N (a) et Mo₅N₆ (b) synthétisés par la voie cluster (en rouge) et par voie de synthèse classique (en bleu).

Les affinements Le Bail des diffractogrammes des quatre échantillons sont réalisés avec le logiciel FullProf Suite³. Les profils affinés des composés TMB-450 et Mo₂N-ref sont présentés en **Figure 3.13**, et ceux des échantillons TMB-650 et Mo₅N₆-ref en **Figure 3.14**. En ce qui concerne les échantillons Mo₅N₆, les affinements sont réalisés en utilisant le modèle de Tessier (groupe d'espace P6₃/m). Les résultats de l'affinement structural ainsi que la taille des cristallites sont indiqués dans le **Tableau 3.3**. On obtient après affinement, comme attendu, un paramètre de maille plus important pour TMB-450 (4,2147(9) Å) que pour Mo₂N-ref (4,1609(2) Å). TMB-450 étant formé à basse température, cet échantillon possède une structure apparentée à Mo₂N, mais n'est probablement pas stœchiométrique (possible carence en molybdène). De plus elle contient des impuretés (NH₄Br est présent dans l'échantillon TMB-450) pouvant expliquer cette différence de paramètre de maille. Concernant l'affinement des échantillons Mo₅N₆, une légère augmentation des paramètres a et c est également

observée, ces valeurs étant respectivement de 4,9136(2) et 11,1456(4) Å pour l'échantillon TMB-650 synthétisé par la voie cluster, contre 4,9048(3) et 11,1080(7) Å pour le nitrure de référence. Au sein de la structure de Mo₅N₆, les sites de molybdène étant lacunaires, une organisation différente des lacunes au sein de la structure de ces deux échantillons pourrait expliquer la différence de paramètre de maille. Cependant, l'affinement de Mo₅N₆-ref étant de moins bonne qualité (l'intensité du pic à 37,8° 2θ ne correspond pas au diffractogramme calculé), ces valeurs sont donc à considérer avec précaution. Les tailles des cristallites des quatre échantillons sont également extraites des affinements par la méthode Le Bail. Que ce soit pour la pseudo-phase Mo₂N ou pour la phase Mo₅N₆, les nitrures issus de la voie cluster sont caractérisés par des cristallites plus petites que leurs homologues synthétisés à partir des précurseurs MoO₃ et MoS₂. En effet, alors que Mo₂N-ref possède des cristallites de 9,2(1) nm de diamètre, celles du nitrure TMB-450 ont une taille de 3,5(1) nm de diamètre en moyenne. Même constat pour les échantillons Mo₅N₆ : Mo₅N₆-ref est constitué de cristallites de 20,7(1) nm, et celles de TMB-650 sont de 15,4(1) nm. L'impact de l'utilisation du précurseur TMB est bien mis en évidence ici.

Tableau 3.3 : Détails des affinements Le Bail sur les quatre échantillons nitrures obtenus à l'aide du logiciel FullProf Suite.

	Mo ₂ N-ref	TMB-450	Mo ₅ N ₆ -ref	TMB-650
Maille élémentaire				
<i>a</i> (Å)	4,1609(2)	4,2147(9)	4,9048(3)	4,9136(2)
<i>c</i> (Å)	-	-	11,1080(7)	11,1456(4)
<i>V</i> (Å ³)	72,04(1)	74,87(3)	231,41(2)	233,99(2)
Groupe d'espace	<i>F m -3 m</i>	<i>F m -3 m</i>	<i>P 6₃/m</i>	<i>P 6₃/m</i>
Affinement				
Nb. Pics de diffraction (<i>Kα/Kβ</i>)	22/2	22/2	312/2	338/2
Nb. Points fond continu	18	13	12	10
Nb. Paramètres affinés	12	12	15	15
Nb. atomes	2	2	6	6
<i>R_p</i> (%)	2,87	2,24	5,81	3,57
<i>R_{wp}</i> (%)	3,67	2,89	7,86	4,57
<i>R_{exp}</i> (%)	1,95	2,19	2,52	2,65
χ^2	3,52	1,73	9,73	2,99
Microstructure				
Taille de cristallites (nm)	9,2(1)	3,5(1)	20,7(1)	15,4(1)

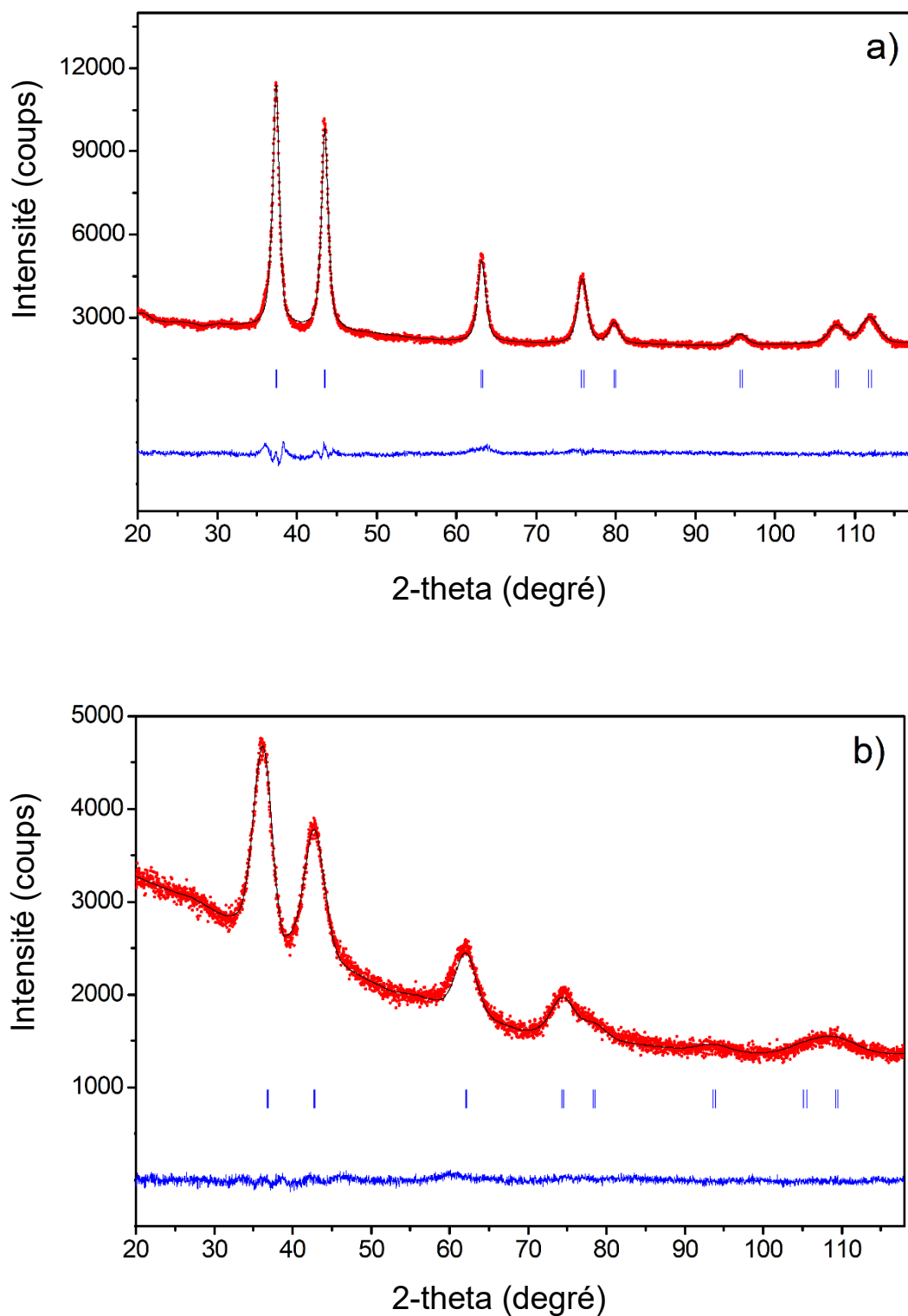


Figure 3.13 : Affinements Le Bail de Mo₂N-ref (a) et TMB-450 (b) : profil DRX expérimental (en rouge), calculé (en noir) et courbe différentielle (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux positions des réflexions de Bragg.

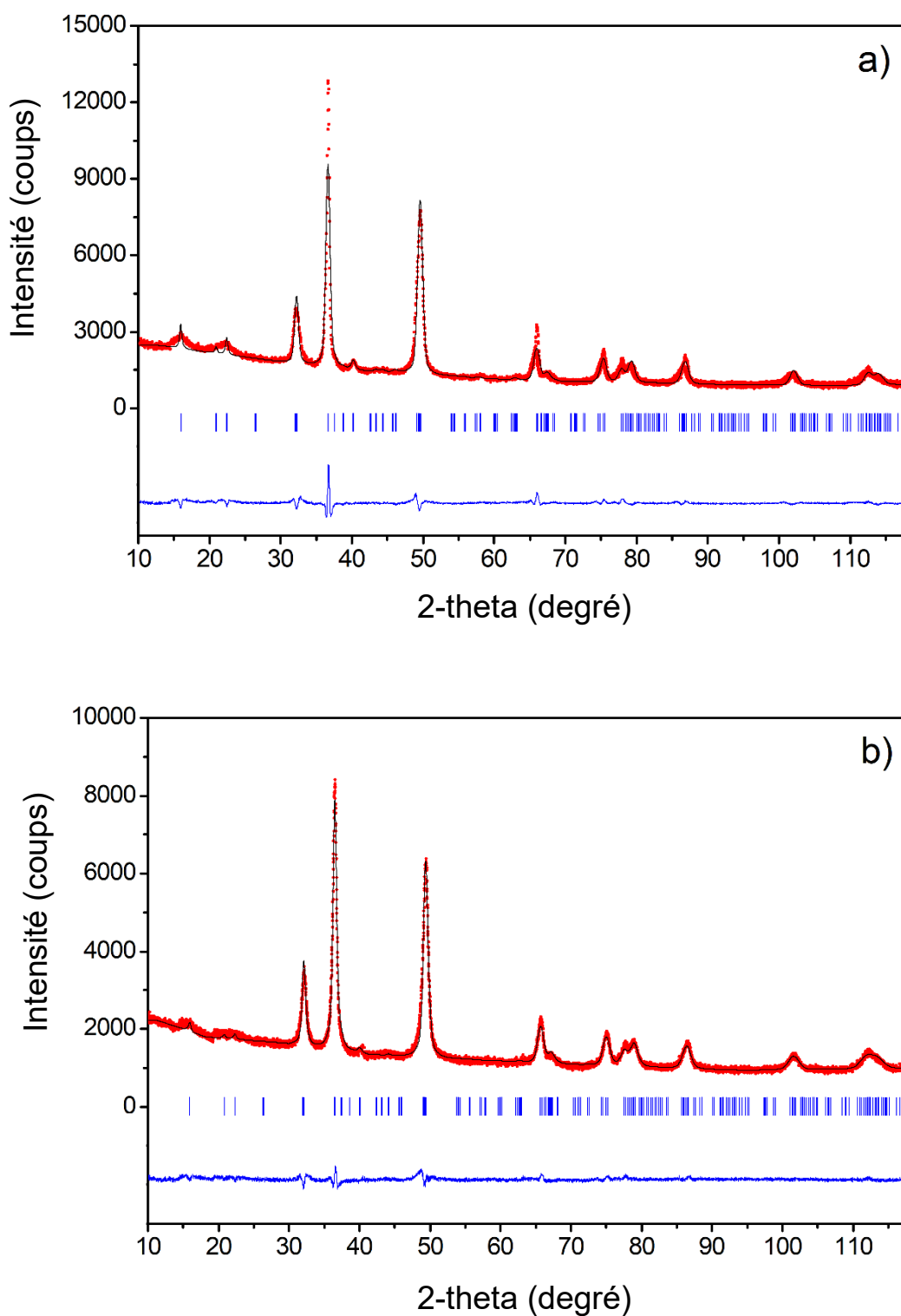


Figure 3.14 : Affinements Le Bail de Mo_5N_6 -ref (a) et TMB-650 (b) : profil DRX expérimental (en rouge), calculé (en noir) et courbe différentielle (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux positions des réflexions de Bragg.

2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires

L'utilisation du composé à cluster TMB en tant que précurseur impacte également la surface spécifique et l'analyse élémentaire en azote et oxygène des différents composés. Les conditions de synthèse optimisées, les surfaces spécifiques BET, et les teneurs en oxygène et azote de ces quatre composés sont données dans le **Tableau 3.4**.

Concernant la détermination des surfaces spécifiques par physisorption de N_2 , celles-ci sont plus élevées pour la voie de synthèse cluster, ce qui confirme notre hypothèse de départ. Pour Mo_2N , la surface spécifique mesurée pour Mo_2N -ref est de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, alors qu'elle est de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ pour TMB-450. Concernant Mo_5N_6 , cette grandeur atteint $30 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Mo_5N_6 -ref, et $40 \text{ m}^2/\text{g}$ pour TMB-650. Toutefois, la comparaison des surfaces spécifiques est à nuancer, puisque les températures de synthèse, paramètre ayant un impact important sur la surface spécifique, sont différentes pour chacun des échantillons. Ces résultats semblent mettre néanmoins en évidence le rôle du précurseur TMB sur la morphologie des nitrures résultants. Concernant l'analyse élémentaire, la teneur en azote est supérieure à la valeur calculée ($6,8 \text{ \%}_m$) pour TMB-450 et Mo_2N -ref et peut s'expliquer pour les deux échantillons par des surfaces spécifiques élevées et des températures de synthèse relativement basses, conduisant à l'adsorption d'espèces de type NH_x à leurs surfaces. De plus, l'échantillon TMB-450 contenant NH_4Br , cette impureté contribue à la haute teneur en azote. Pour les échantillons Mo_5N_6 synthétisés à des températures plus élevées, l'adsorption des espèces NH_x peut être limitée : Mo_5N_6 -ref a une teneur en azote proche de la valeur calculée ($14,9 \text{ \%}_m$) tandis que TMB-650 présente un léger déficit ($13,5\text{ \%}_m$).

Tableau 3.4 : Conditions de synthèse, analyses élémentaires et surfaces spécifiques pour les échantillons nitrures. Valeurs données avec une incertitude de $0,5\text{ \%}_m$ pour les analyses élémentaires et de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les surfaces spécifiques.

	Précurseur	T° nitruration (°C)	Produit obtenu	% _m (N)	% _m (O)	S _{BET} (m ² /g)
<i>Mo₂N-ref</i>	MoO ₃	700	Mo ₂ N	10,6	3,4	50
<i>TMB-450</i>	TMB	450	Mo ₂ N	13,2	5,2	80
<i>Mo₅N₆-ref</i>	MoS ₂	690	Mo ₅ N ₆	14,6	3,7	30
<i>TMB-650</i>	TMB	650	Mo ₅ N ₆	13,5	3,2	40

De plus, des analyses ATG-MS ont été réalisées à SGRP sur les nitrures Mo_5N_6 -ref et TMB-650 (**Figure 3.15**). Nous observons une perte de masse de 3,9 %_m et 2,8 %_m respectivement pour Mo_5N_6 -ref et TMB-650 à 500°C, correspondant aux signaux OH ($m/z = 17$) et H_2O ($m/z = 18$). Ce résultat est en bonne adéquation avec les teneurs en oxygène déterminées par analyses élémentaires, respectivement de 3,7%_m pour Mo_5N_6 -ref et 3,2%_m pour TMB-650. On note également la présence du signal $m/z = 28$ pouvant correspondre à N_2 ou au monoxyde de carbone CO. Ainsi, en corrélant les résultats obtenus par analyse élémentaire, FTIR et ATG-MS, il est clair que l'oxygène présent dans les matériaux nitrurés est principalement dû à de l'eau adsorbée à la surface des nitrures. L'humidité de l'air, couplée à la grande surface spécifique de Mo_5N_6 -ref et TMB-650, sont à l'origine de la teneur en oxygène de ces poudres.

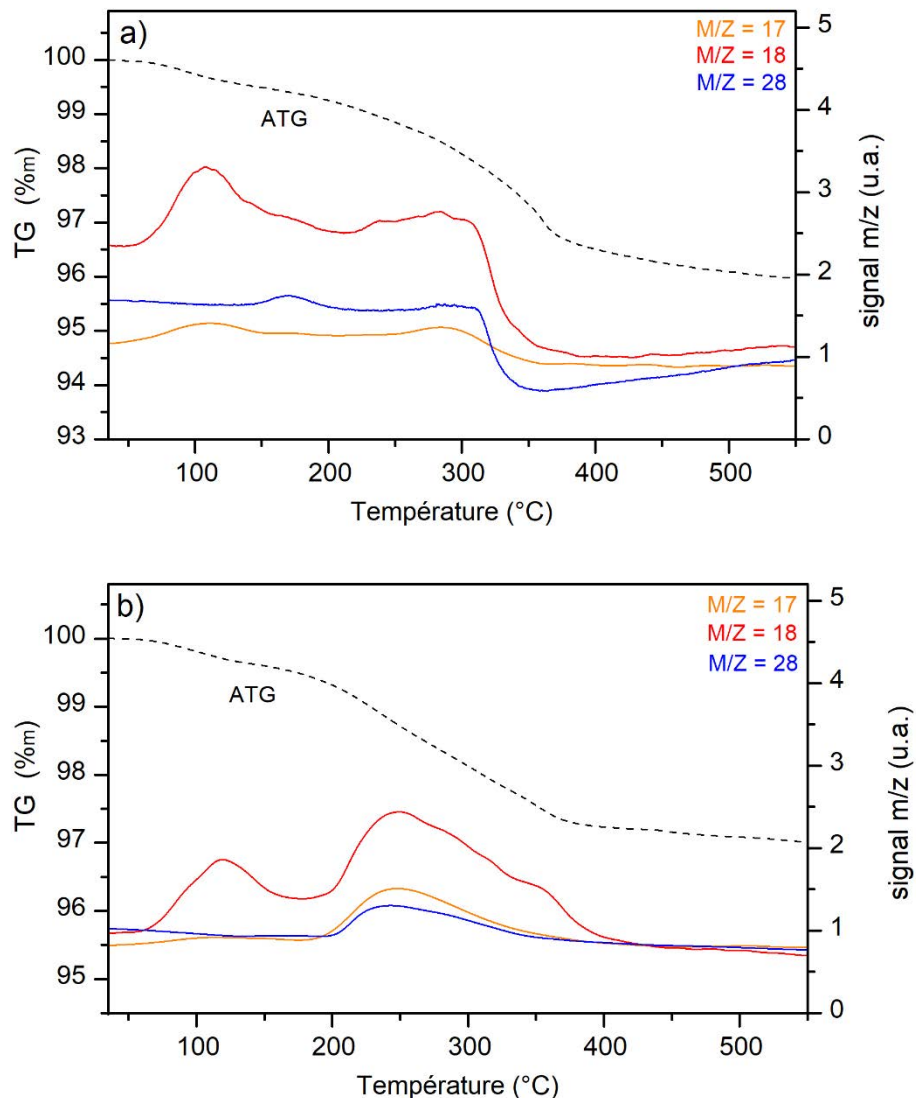


Figure 3.15 : Courbes ATG (en noir) couplées à la spectrométrie de masse. $m/z = 17$ (en orange), 18 (en rouge) et 28 (en bleu) mesurées sur les échantillons Mo_5N_6 -ref (a) et TMB-650 (b).

3) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le MET a été d'abord utilisé pour observer la taille et la forme des particules des différents échantillons synthétisés (**Figure 3.16**). Les deux échantillons Mo_2N (TMB-450 et Mo_2N -ref) sont caractérisés par des particules rondes présentant une morphologie similaire. Le diamètre de ces particules varie cependant suivant le précurseur utilisé : environ 15 nm de diamètre pour Mo_2N -ref et 10 nm pour TMB-450. Les échantillons Mo_5N_6 sont constitués d'agrégats de plaquettes avec une large distribution de tailles. La longueur moyenne est de l'ordre de 60 nm pour Mo_5N_6 -ref et de 20 nm pour TMB-650. La forte agrégation de ces échantillons ne permet pas une mesure précise. Comme attendu, l'utilisation du précurseur TMB se répercute sur la taille des particules des nitrures résultants. Cette voie de synthèse innovante conduit à des tailles de particules plus faibles. Les observations par MET confirment l'impact du précurseur TMB sur la morphologie des nitrures.

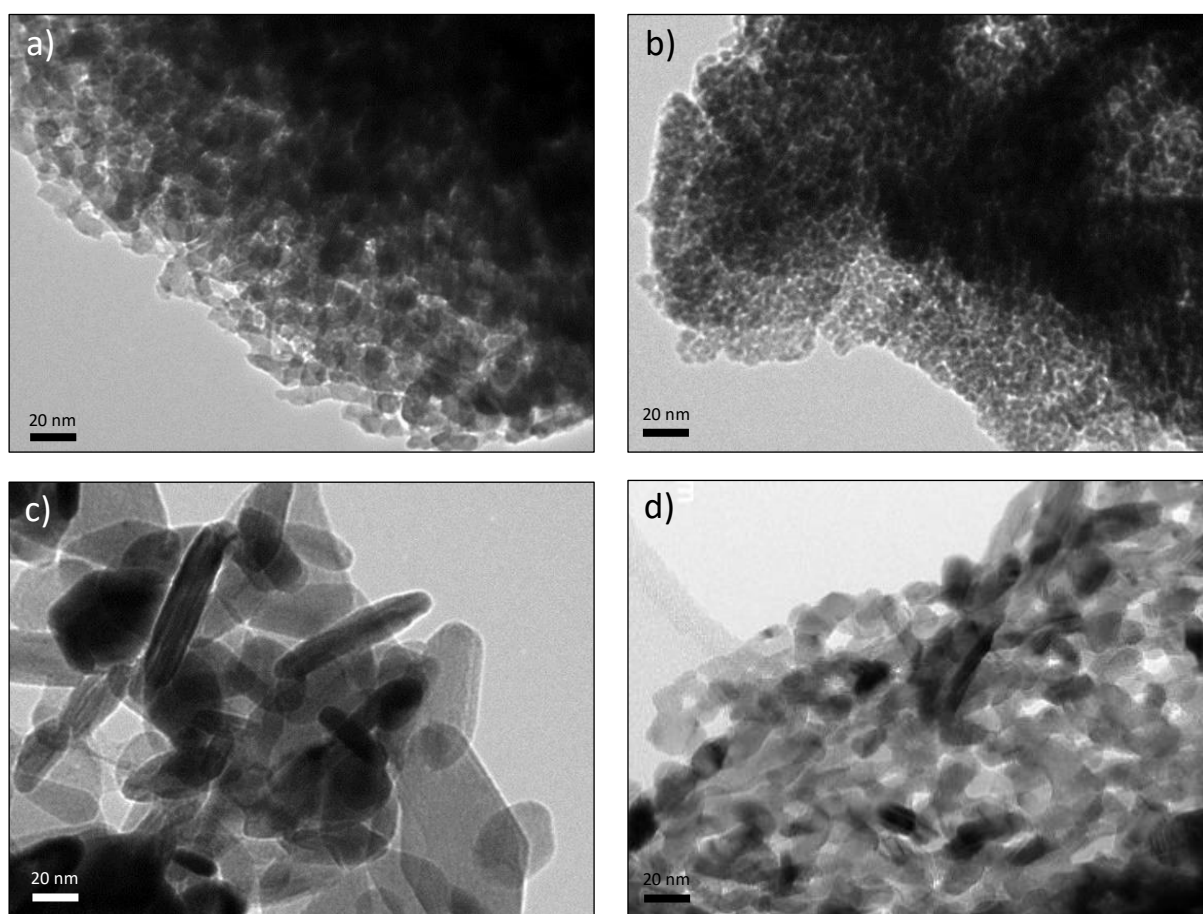


Figure 3.16 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission des échantillons Mo_2N -ref (a), TMB-450 (b), Mo_5N_6 -ref (c) et TMB-650 (d).

Le HRTEM a permis de vérifier la cristallinité des échantillons synthétisés par la voie cluster (TMB-450 et TMB-650). En couplant cette méthode avec le SAED, il est possible d'obtenir des informations sur la cristallographie au niveau local, et compléter les résultats obtenus par DRX. Des particules cristallisées ont été repérées par HRTEM pour les deux échantillons (**Figure 3.17**). Pour le nitrure TMB-450, les données obtenues par SAED correspondent à de larges cercles de diffraction, caractéristiques des nanocristaux. Concernant TMB-650, on observe des cercles diffus, mais également des points de diffraction plus intenses, démontrant la cristallinité plus importante de ce nitrure. Les valeurs expérimentales d_{hkl} ont été extraites des données SAED pour les deux échantillons et comparées à celles obtenues par Tessier et al.⁴ pour Mo_5N_6 et Boudart et al.⁵ pour Mo_2N (**Tableau 3.5**). Un bon accord est obtenu entre nos données expérimentales et les valeurs de la littérature. Les valeurs de d observées pour Mo_2N et Mo_5N_6 correspondent à celles de la littérature, à une incertitude de 0,03 Å. Ces résultats confirment les données obtenues par DRX sur poudre.

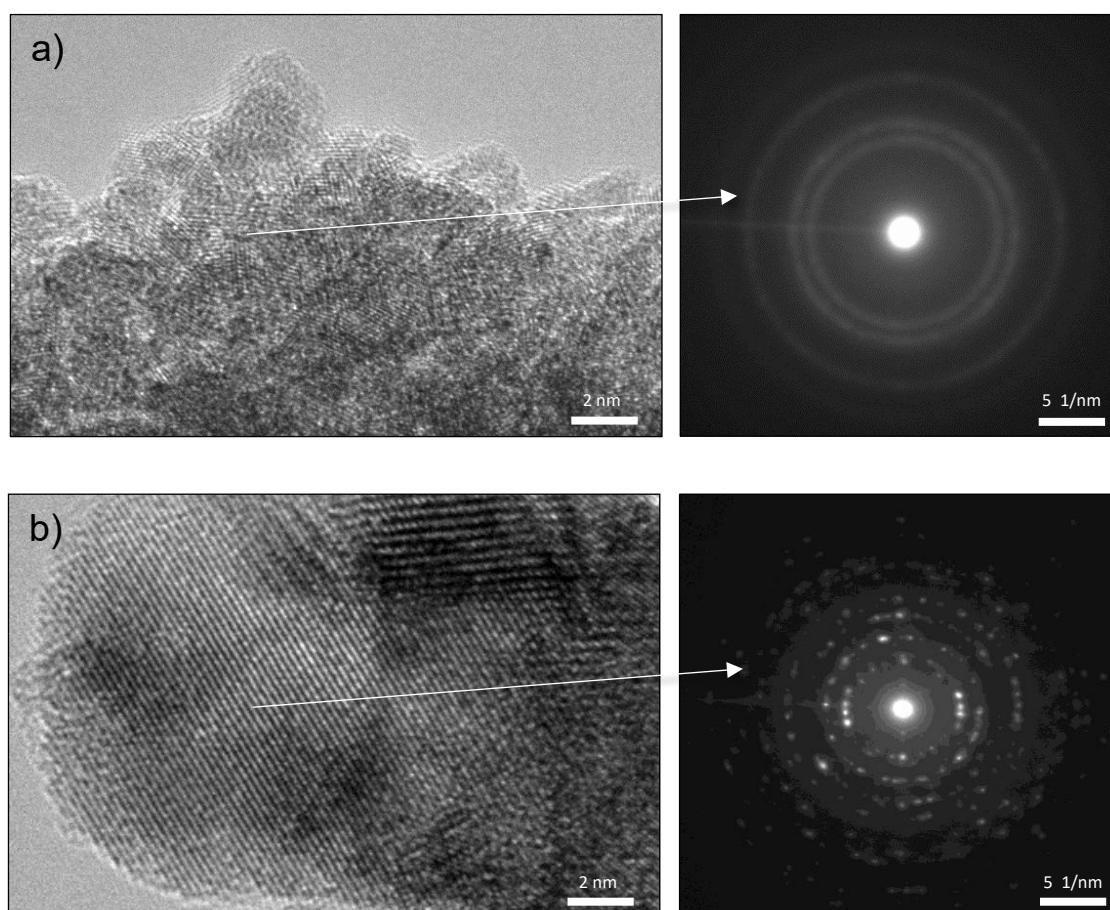


Figure 3.17 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission haute résolution et clichés SAED des échantillons TMB-450 (a) et TMB-650 (b).

Tableau 3.5 : Données cristallographiques extraites des analyses SAED pour les échantillons TMB-450 et TMB-650, obtenues à l'aide du logiciel ImageJ. Les valeurs d_{hkl} sont comparées avec la littérature^{4,5}.

	h k l	R (1/nm)	1/R (nm)	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{biblio.}$ (Å)
TMB-450	(111)	4,047	0,247	2,471	2,404
	(200)	4,818	0,208	2,076	2,083
	(220)	6,752	0,148	1,481	1,471
	(311)	8,107	0,123	1,234	1,255
	(331)	10,747	0,093	0,930	0,955
TMB-650	(004)	3,532	0,283	2,831	2,768
	(110)	4,202	0,238	2,380	2,446
	(114)	5,451	0,183	1,835	1,833
	(300)	7,125	0,140	1,404	1,412
	(304)	7,938	0,126	1,260	1,258
	(224)	8,921	0,112	1,121	1,129

4) Conclusion partielle sur la synthèse et caractérisation des nitrures

La voie de synthèse cluster présente plusieurs intérêts. Elle permet de diminuer les températures de synthèse amenant à la formation de différentes phases nitrures, proposant ainsi un gain d'énergie non négligeable par rapport aux synthèses à partir des précurseurs MoO₃ et MoS₂. Les nitrures synthétisés à partir du composé à cluster TMB présentent des propriétés physico-chimiques différentes (surfaces spécifiques plus importantes et des tailles de particules plus faibles). De plus, il est également possible, à partir du même composé de départ, d'obtenir deux phases, l'une s'apparentant à la phase cubique Mo₂N (mais contenant NH₄Br comme impureté) et Mo₅N₆, simplement en modifiant la température de traitement sous NH₃ (respectivement 450 et 650°C). Enfin, contrairement aux précurseurs classiques tels que MoO₃ et MoS₂, les composés à cluster sont solubles dans la plupart des solvants communs. On peut alors facilement imaginer, les déposer sur des supports poreux tels que SiO₂, ou encore les déposer en couche mince avant traitement sous NH₃, pour obtenir des films de nitrure de molybdène, ouvrant alors leur utilisation à diverses applications.

IV/ RESOLUTION STRUCTURALE DE Mo_5N_6

Comme abordé précédemment, la résolution structurale de la phase Mo_5N_6 n'est pas encore aboutie. Dans cette partie, des réponses supplémentaires sont apportées notamment par simulations DRX, DFT, HRTEM et STEM.

1) Simulation des diffractogrammes à l'aide du logiciel Vesta

Par DRX, l'extinction de la raie (101) est observée pour l'échantillon TMB-650, démontrant une différence structurale entre cet échantillon et Mo_5N_6 -ref (pour lequel la raie (101) est bien présente). Ce plan atomique correspond à un plan d'atomes de molybdène.

Comme expliqué précédemment, la structure de la phase Mo_5N_6 n'étant pas totalement résolue, plusieurs hypothèses, basées sur des résultats expérimentaux, placent les lacunes de molybdène dans les sites octaédriques de façon ordonnée⁶ (Khalifah et al. **Figure 3.18.a**) ou de façon aléatoire⁴ (Tessier et al., **Figure 3.18.b**) ; ou encore dans les sites prismatiques⁵ (Vajenine et al., **Figure 3.18.c**).

Un dernier modèle a été défini durant ces travaux de thèse, correspondant à une mise en ordre partielle des lacunes de molybdène dans les sites octaédriques. Ce modèle correspond alors à un intermédiaire aux modèles de Tessier et al. et de Khalifah et al. Dans cette configuration, le groupe d'espace est $P6_322$ (**Figure 3.18.d**), il sera dénommé modèle intermédiaire dans la suite de ce manuscrit.

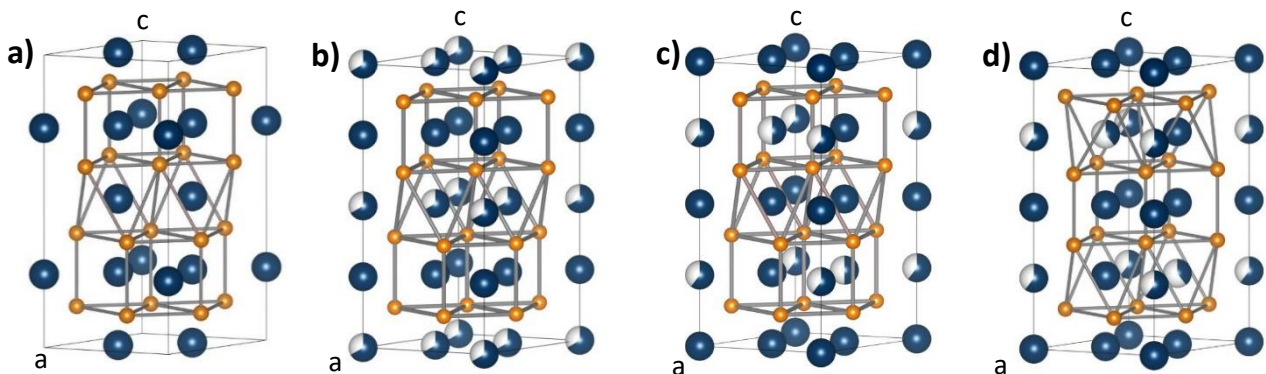


Figure 3.18 : Représentation de la maille de Mo_5N_6 d'après Khalifah et al. (a), Tessier et al. (b), Vajenine et al. (c) et représentation du modèle intermédiaire (d).

Afin d'élucider la structure de Mo_5N_6 , les diffractogrammes de ces trois modèles structuraux ont été simulés à l'aide du logiciel Vesta (**Figure 3.19**), pour observer l'impact du positionnement des lacunes de molybdène sur les diffractogrammes. Le modèle de Khalifah et al. ne semble pas correspondre, puisqu'il fait apparaître une raie intense à $26^\circ(2\theta)$ jamais observée expérimentalement durant ces travaux de thèse (**Figure 3.19.a**). Lorsque les lacunes sont placées dans les sites octaédriques de manière aléatoire (modèle de Tessier et al.), l'extinction du pic (101) est observée (**Figure 3.19.b**). Dans le cas du modèle de Vajenine et du modèle intermédiaire (**Figure 3.19.c** et **Figure 3.19.d**), la simulation DRX montre la présence du pic (101). Il est alors possible que les structures de Mo_5N_6 -ref et TMB-650 ne soient pas identiques et diffèrent par les positions des lacunes de molybdène ou leur distribution.

D'après ces simulations, il semble clair que le nitrure TMB-650 s'apparente au modèle de Tessier et al., notamment en raison de l'extinction de la raie (101) ; ce qui correspond à une distribution aléatoire des lacunes de molybdène dans les sites octaédriques. Concernant le composé Mo_5N_6 -ref, il semble correspondre à une mise en ordre partielle des lacunes de molybdène, que ce soit dans les sites prismatiques (modèle de Vajenine et al.) ou plus probablement dans les sites octaédriques (modèle intermédiaire). En prenant l'hypothèse du modèle intermédiaire pour Mo_5N_6 -ref, cela signifie qu'il diffère de TMB-650 seulement par une mise en ordre différente des lacunes de molybdène, et donc par un degré de cristallinité différent. Des résultats expérimentaux complémentaires, notamment par HRTEM, seront nécessaires pour valider ces observations. Ainsi, l'utilisation du cluster TMB comme précurseur semble non seulement avoir un impact sur les propriétés physico-chimiques (surface spécifique et taille des particules) mais également sur la structure cristalline du nitrure formé.

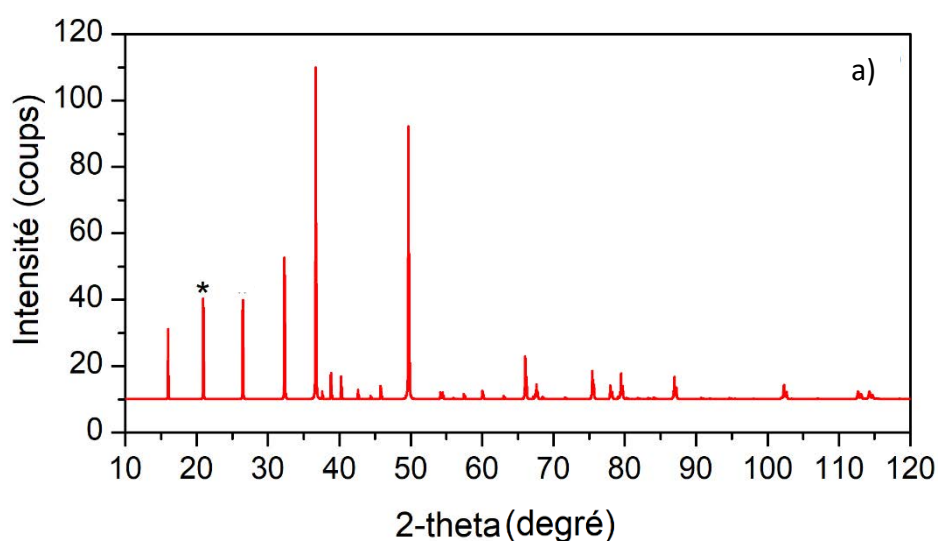


Figure 3.19 : Simulation DRX, obtenue avec le logiciel Vesta, pour Mo_5N_6 selon le modèle de Khalifah et al. (a). La position du pic (101) est annotée par (*).

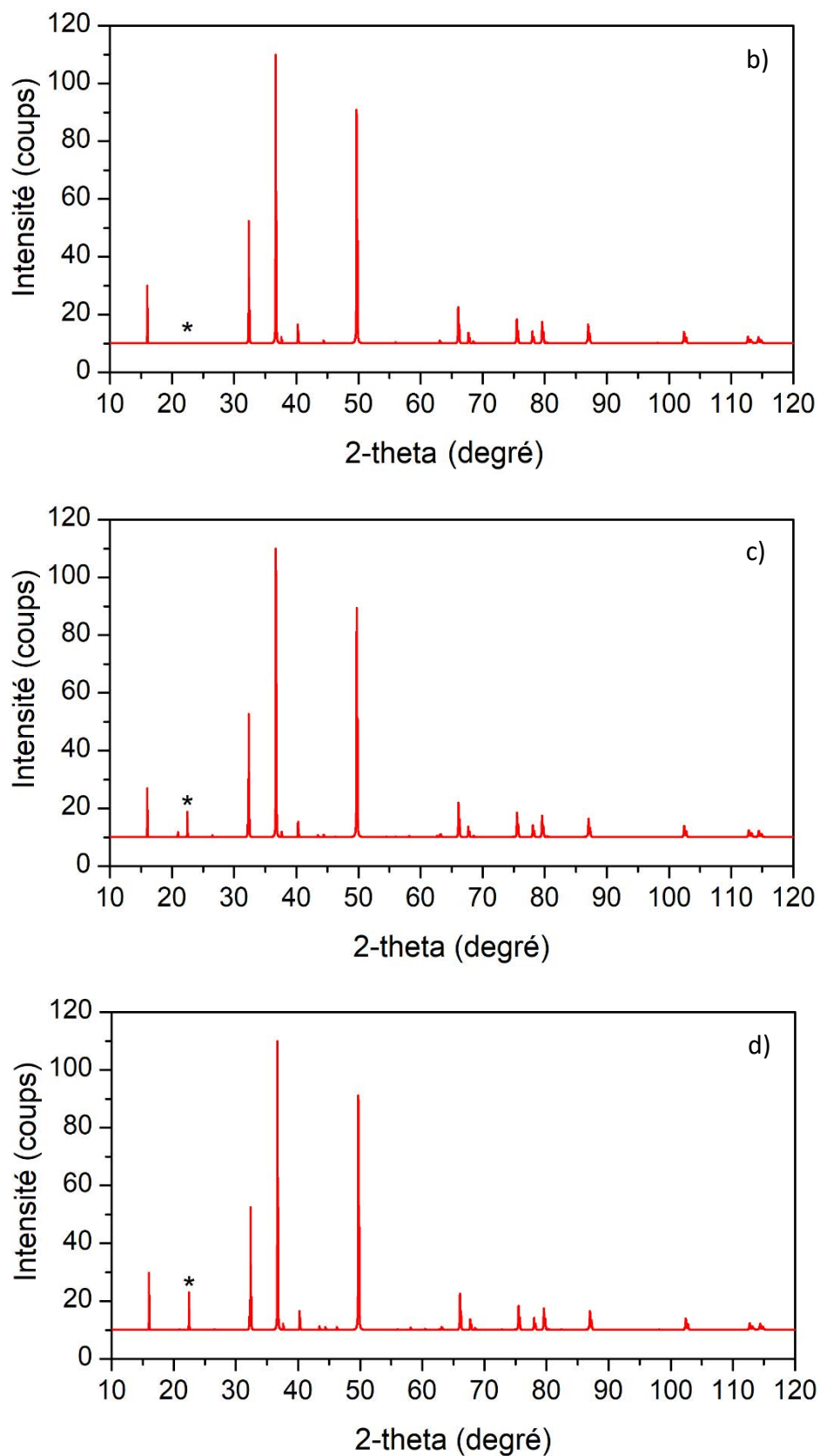


Figure 3.19 (suite) : Simulations DRX, obtenues avec le logiciel Vesta, pour Mo₅N₆ selon le modèle de Tessier et al. (b), de Vajenine et al. (c) et du modèle intermédiaire (d). La position du pic (101) est annotée par (*).

2) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Afin de résoudre la structure de la phase Mo_5N_6 , des calculs DFT préliminaires ont été entrepris par Régis Gautier (*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, ISCR*). Le but de ces calculs est de déterminer quelle structure est la plus stable énergétiquement. Pour ces expériences préliminaires, la question de la présence des lacunes de molybdène au sein des sites prismatiques ou octaédriques a été posée.

Afin de diminuer le temps de calcul, les modèles utilisés sont simplifiés par rapport à la structure réelle de Mo_5N_6 . De plus, les lacunes de molybdène ne sont pas distribuées aléatoirement dans les sites octaédriques ou prismatiques, mais occupent des positions fixes.

Les calculs sont réalisés sur des supermailles 2x2 (**Figure 3.20**). Dans le cadre des calculs DFT, des modèles structuraux simples ont été utilisés. Le modèle A, assimilable à la structure donnée par Tessier et al.⁴, Khalifah et al.⁶ et au modèle intermédiaire correspond au groupe d'espace $P6_322$ et à une distribution des lacunes dans les sites octaédriques. Le modèle B, quant à lui, correspond à une structure proche de celle déterminée par Vajenine et al.⁵ (lacunes situées en sites prismatiques ; groupe d'espace $P-62m$). Les paramètres de maille des structures modèles ainsi que toutes les positions atomiques sont détaillés dans le **Tableau 3.6**.

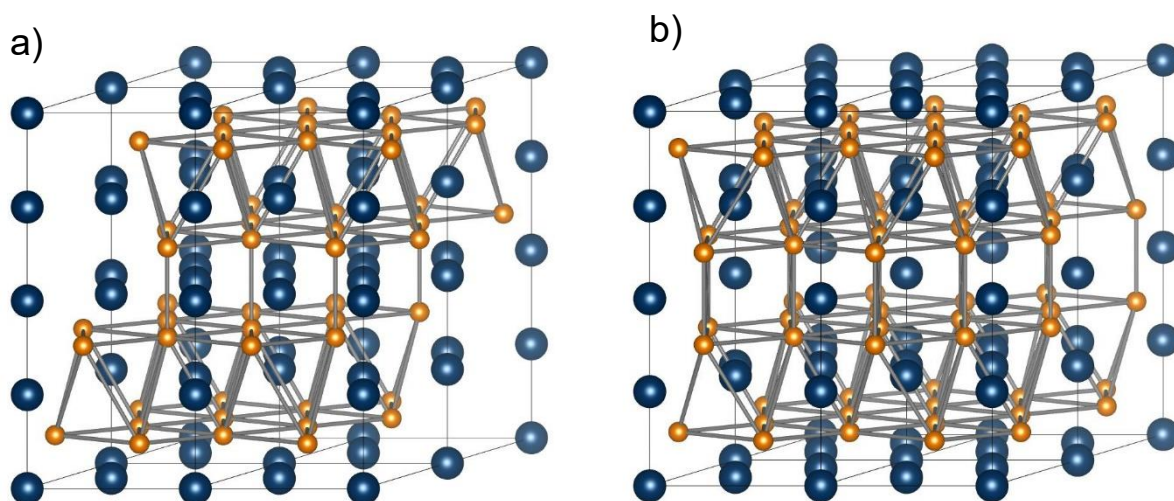


Figure 3.20 : Supermailles 2x2 utilisées pour les calculs visant à localiser les lacunes de molybdène dans Mo_5N_6 . Modèle A, possédant les lacunes dans les sites octaédriques (a) ; Modèle B, avec les lacunes de molybdène situées dans les sites prismatiques (b).

Tableau 3.6 : Détails structuraux des modèles A et B : mailles élémentaires et positions atomiques. Longueurs moyennes des liaisons Mo-N et Mo-Mo, et énergie relative.

	Modèle A			Modèle B		
Maille élémentaire						
<i>a</i> (Å)	4,9034			4,9607		
<i>c</i> (Å)	11,0982			11,0065		
Groupe d'espace	<i>P</i> 6 ₃ 2 2			<i>P</i> -6 2 <i>m</i>		
Position des lacunes Mo	Sites octaédriques			Sites prismatiques		
Positions atomiques						
	x	y	z	x	y	z
Mo.1	0,33333	0,66667	-0,00467	0,33333	0,66667	0
Mo.2	0,33333	0,66667	0,25	0,33333	0,66667	0,27109
Mo.3	0	0	0	0	0	0
Mo.4	0	0	0,25	0	0	0,5
Mo.5	-	-	-	0	0	0,74814
N.1	-0,00032	0,33265	0,38021	0,66386	0	0,87911
N.2	-	-	-	0,31647	0	0,37690
Calculs DFT						
Liaisons Mo-N ₁ (Å)	2,135			2,206		
Liaisons Mo-N ₂ (Å)	-			2,069		
Liaisons Mo-Mo (Å)	2,820			2,802		
Energy relative (eV)	0			3,71		

D'après les résultats obtenus, le positionnement des lacunes en sites octaédriques conduit à une structure plus stable énergétiquement (modèle A ; énergie relative de 0 eV) que lorsque celles-ci sont placées dans les sites prismatiques (modèle B ; énergie relative de 3,71 eV). Le modèle choisi n'a que très peu d'impact sur la longueur moyenne des liaisons Mo-Mo, respectivement de 2,820 et 2,802 Å pour le modèle A et le modèle B. Le constat est identique concernant les liaisons Mo-N.

Ces résultats préliminaires semblent mettre de côté la structure définie par Vajenine et al. au profit de celles de Tessier et al., Khalifah et al. et du modèle intermédiaire. Bien que le modèle de Khalifah et al. ait été mis de côté après simulations DRX à l'aide du logiciel Vesta (paragraphe III.1), une telle simulation n'est pas suffisante pour totalement tirer un trait sur cette proposition. De plus, comme il l'a été mentionné lors du même paragraphe, le choix du précurseur joue un rôle sur la stabilisation de la structure cristalline finale de la phase Mo₅N₆.

3) Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et HRTEM

Des analyses par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution et en mode balayage (*Scanning Transmission Electron Microscopy ; STEM*) sont conduites en collaboration avec Yann Bréard et Denis Pelloquin (*Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux ; CRISMAT ; situé à Caen*). L'objectif principal était de résoudre expérimentalement la structure de Mo_5N_6 et de confirmer les résultats obtenus par DFT.

a. Imageries STEM et HRTEM simulées

Les observations attendues ont été simulées pour les modèles de Tessier et al. et celui de Vajenine et al., tous deux décrits précédemment. Concernant les analyses par STEM, de l'imagerie en fond noir annulaire à angle élevé (*High-angle annular darkfield imaging ; HAADF*) a été réalisée. Cette technique permet une observation au niveau atomique. De plus, elle est sensible aux variations du numéro atomique des atomes présents dans l'échantillon, ce qui permettra de distinguer les atomes d'azote des atomes de molybdène. Les clichés HAADF simulés pour les deux différents modèles suivant l'axe cristallographique [100] sont montrés en **Figure 3.21**. Les rangées d'atomes d'azote sont observables en blanc, et celles de molybdène en gris. La dispersion non aléatoire des lacunes de molybdène dans le modèle de Vajenine et al. se répercute sur la simulation HAADF (**Figure 3.21.a**). En effet, certains atomes de molybdène apparaissent alors bien plus lumineux que les autres. Concernant le modèle de Tessier et al. dans lequel les lacunes de molybdène sont réparties de façon aléatoire dans les sites prismatiques, tous les atomes de molybdène apparaissent alors avec le même niveau de gris (**Figure 3.21.b**). Cette différence entre les deux modèles devrait permettre de déterminer expérimentalement la position des lacunes de Mo dans Mo_5N_6 .

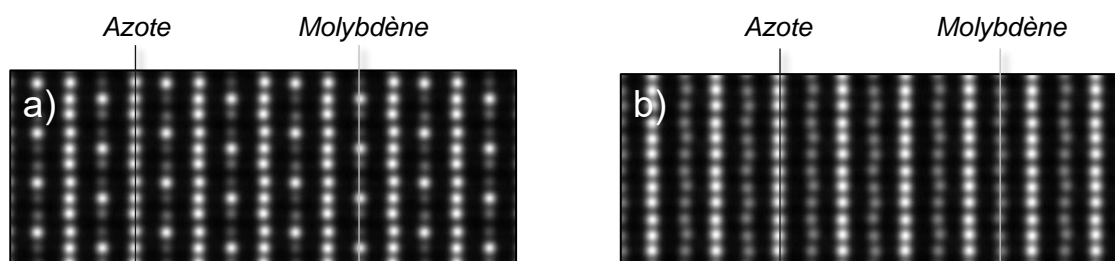


Figure 3.21 : Simulation HAADF pour la phase Mo_5N_6 suivant le modèle de Vajenine et al. (a) et de Tessier et al. (b). Les simulations sont réalisées selon l'axe cristallographique [100].

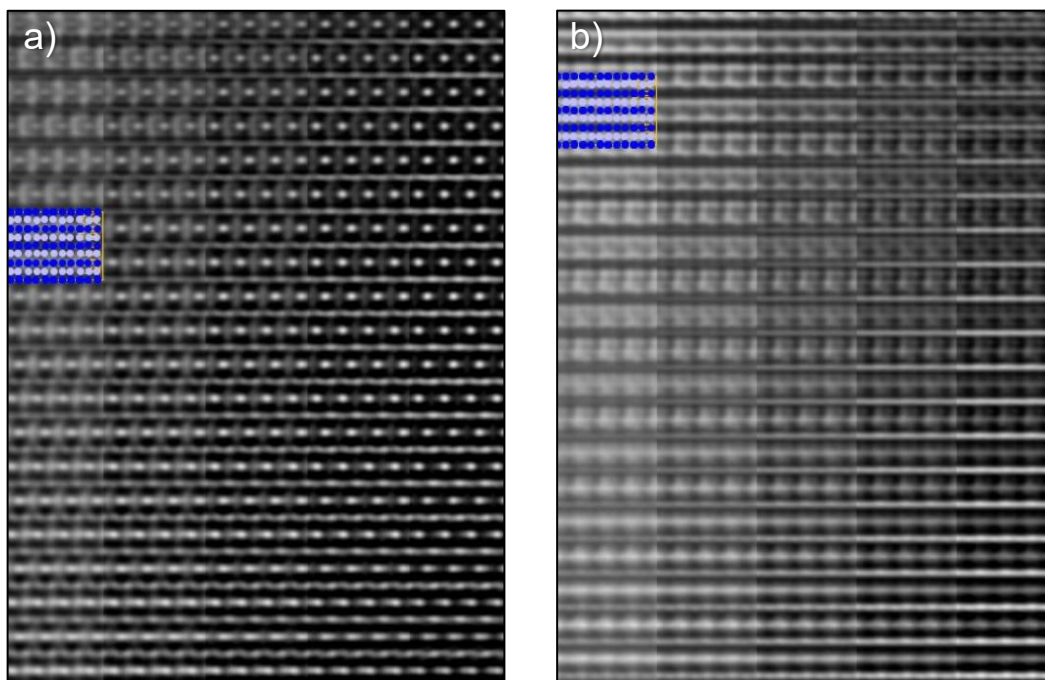


Figure 3.22 : Simulation HRTEM pour la phase Mo_5N_6 suivant le modèle de Vajenine et al. (a) et suivant le modèle de Tessier et al. (b). Les simulations sont réalisées suivant l'axe [100]. Les atomes de molybdène sont représentés en bleu et ceux d'azote en gris.

Des simulations sont également réalisées pour des observations en HRTEM, pour chacun des deux modèles. Dans ce cas, les rangées de molybdène apparaissent avec une teinte plus claire que pour l'azote. Pour une meilleure visibilité, les atomes de molybdène sont schématisés en bleu sur la **Figure 3.22**, et ceux d'azote en gris.

En comparant les simulations des deux modèles, on observe de grandes différences concernant les rangées d'atomes de molybdène. La simulation du modèle de Vajenine et al. montrée en **Figure 3.22.a** se compose de deux rangées distinctes d'atomes de molybdène : une apparaissant telle une ligne grise continue (Mo en position octaédrique), et la seconde correspondant à une succession d'atomes apparaissant en blanc puis en noir, caractéristique du positionnement ordonné des lacunes de molybdène dans les sites prismatiques dans ce modèle. Concernant le modèle de Tessier et al. (**Figure 3.22.b**) les deux rangées d'atomes de molybdènes sont distinctes. Elles correspondent aux sites octaédriques et prismatiques et apparaissent comme deux lignes continues avec chacune un niveau de gris différent.

A la vue de ces simulations, il semble aisé de déterminer expérimentalement de quel modèle se rapproche la phase Mo_5N_6 . Cependant, lorsque l'expérience se confronte aux simulations, il est parfois difficile d'obtenir les résultats escomptés.

b. Résultats expérimentaux

Les observations par STEM et HRTEM sont réalisées sur l'échantillon Mo_5N_6 -ref dans un premier temps. Il a été choisi au détriment de TMB-650 puisqu'il possède des particules plus grandes, facilitant l'observation en haute résolution. Cependant, comme discuté précédemment, les structures cristallines de Mo_5N_6 -ref et TMB-650 diffèrent à la vue des résultats obtenus par DRX. A terme, il sera nécessaire d'étudier les deux composés Mo_5N_6 afin d'en savoir plus sur leurs différences structurales.

La petite taille des particules du nitrure Mo_5N_6 -ref (≈ 60 nm) et leur forte agrégation (discutée lors du paragraphe III.3), rendent l'observation complexe. En effet, il est très difficile dans un temps imparti raisonnable d'observer une particule isolée et orientée dans la bonne direction, à savoir l'axe [100]. Comme montré sur la **Figure 3.23**, l'observation de Mo_5N_6 -ref par HAADF et HRTEM ne permet pas d'observer clairement les rangées atomiques et donc de corréler l'observation aux simulations. Cependant, l'analyse HAADF permet de mettre en évidence la présence de défauts. En effet, l'enchaînement des rangées atomiques n'est pas homogène. Elles apparaissent avec des niveaux de gris différents, caractéristique de fautes d'empilement (**Figure 3.23.a**).

Pour mener à bien cette étude, il sera alors nécessaire de synthétiser les nitrures Mo_5N_6 avec des tailles de particules plus importantes, et surtout d'éviter leur agrégation. Des essais ont été réalisés afin d'obtenir des couches minces de Mo_5N_6 à partir du composé à cluster TMB par électrophorèse sur différents substrats. Les résultats n'étant pas encore suffisants, ils ne sont pas décrits dans ce manuscrit.

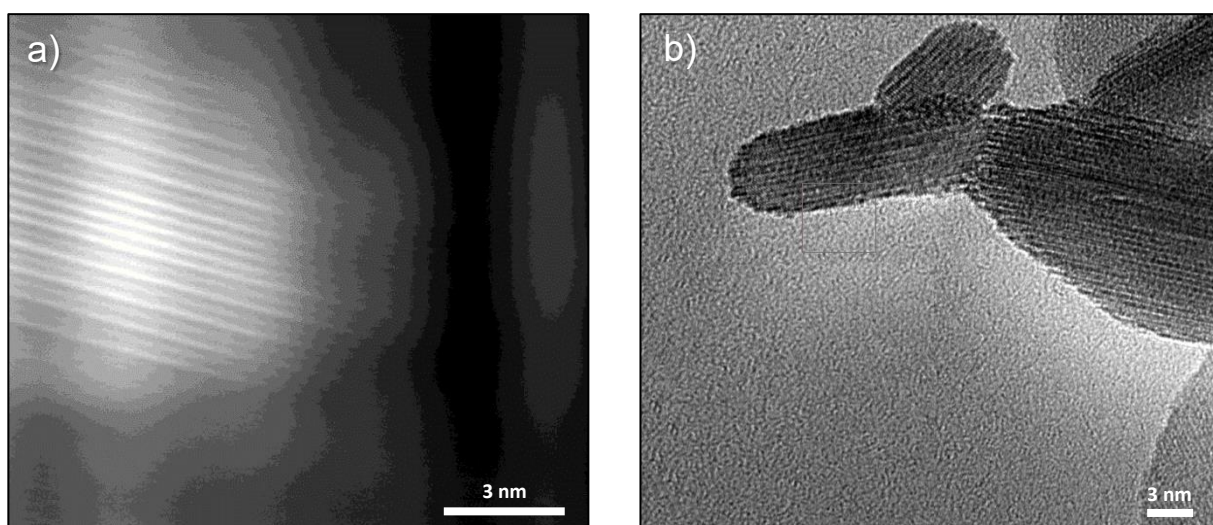


Figure 3.23 : Observations par HAADF (a) et par HRTEM (b) du composé Mo_5N_6 -ref.

V/ PROPRIETES CATALYTIQUES DES NITRURES DE MOLYBDENE

Les nitrures de molybdène synthétisés par la voie cluster et la voie de référence sont finalement testés comme catalyseurs hétérogènes pour la réaction WGS, avec comme but de mettre au point un catalyseur défilant les performances des métaux nobles pour cette réaction.

1) Tests catalytiques non supportés

a. Courbes light-off des nitrures de molybdène

Les quatre échantillons nitrures de molybdène (TMB-450, Mo₂N-ref, TMB-650 et Mo₅N₆-ref) sont testés comme catalyseurs hétérogènes pour la réaction WGS. Bien que la pureté du composé TMB-450 n'est pas optimale, cet échantillon est tout de même testé. Les courbes light-off obtenues en suivant les conditions expérimentales précédemment citées sont montrées en **Figure 3.24**, en fonction de la conversion de CO en CO₂ (**Figure 3.24.a**) et en fonction de la vitesse de la réaction, normalisée en fonction de la surface spécifique (**Figure 3.24.b**). L'échantillon TMB-650 affiche la conversion de CO en CO₂ la plus élevée (77% de conversion à 450°C) alors que le nitrure TMB-450 atteint une conversion de CO en CO₂ de seulement 11% à la même température.

Il est important de noter que les deux échantillons Mo₅N₆ (TMB-650 et Mo₅N₆-ref) sont ceux qui offrent les meilleures performances. La Figure 3.24.b montre que la surface spécifique seule ne peut pas expliquer les propriétés catalytiques différentes observées pour TMB650 et Mo₅N₆-ref. Les différences structurales observées par DRX entre TMB-650 et Mo₅N₆-ref sont probablement à l'origine des propriétés catalytiques distinctes de ces deux matériaux. D'après les simulations DRX réalisées (paragraphe IV.1) les structures cristallines des échantillons TMB-650 et Mo₅N₆-ref diffèrent par le positionnement et la mise en ordre des lacunes de molybdène. Cette différence cristallographique peut amener à une meilleure adsorption des gaz réactifs, expliquant alors les meilleures propriétés catalytiques de l'échantillon TMB-650.

De plus, les deux nitrures de molybdène synthétisés à partir du précurseur TMB (TMB-450 et TMB-650), donnent des taux de conversions plus élevés que leurs homologues élaborés à partir de MoO₃ ou MoS₂. Cela démontre que l'impact de l'utilisation du composé à cluster TMB en tant que précurseur sur les propriétés physico-chimiques et structurales des nitrures, se répercute sur les propriétés catalytiques. Suite à ces résultats, il a été décidé de se focaliser principalement sur les propriétés catalytiques de Mo₅N₆, et de privilégier ce nitrure à Mo₂N.

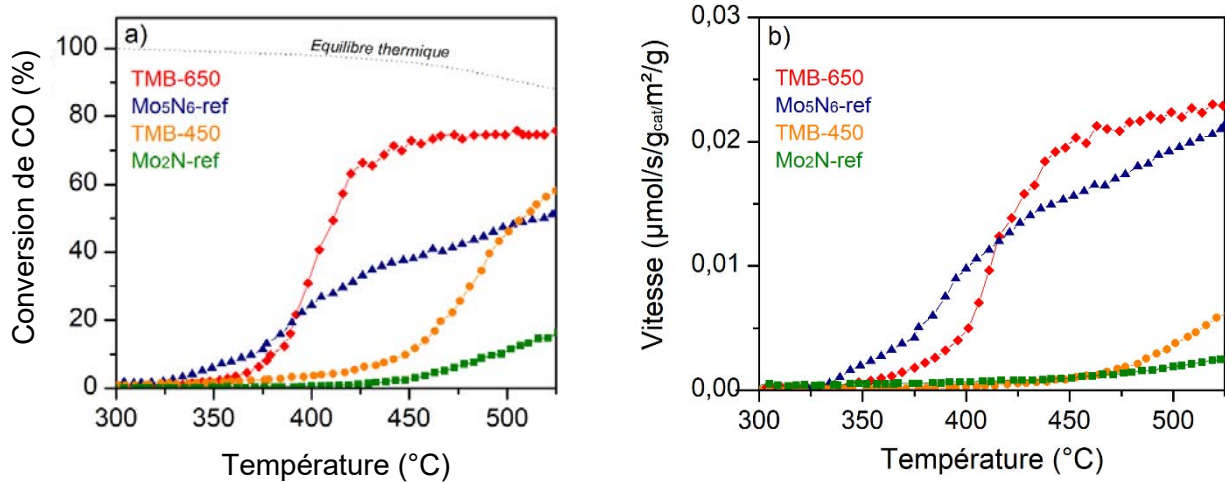


Figure 3.24 : Courbes light-off des échantillons TMB-650, Mo₅N₆-ref, TMB-450 et Mo₂N-ref ; en fonction de la conversion de CO en CO₂ (a) et de la vitesse de la réaction, normalisée en fonction de la surface spécifique (b).

La réaction WGS étant exothermique, elle se trouve favorisée aux températures les plus basses (cf équilibre thermique, **Figure 3.24.a**). De plus, dans ces conditions expérimentales, l'excès de vapeur d'eau peut être à l'origine d'une réaction secondaire, telle qu'une réaction de méthanation. La **Figure 3.25** montre les concentrations en CO et CO₂ en fonction de la température durant le light-off de l'échantillon TMB-650. Pour l'échantillon TMB-650, la valeur du bilan carbone est stable aux alentours de 0% ce qui signifie que l'intégralité du carbone du réactif CO consommé est transformée uniquement en CO₂. Aucune réaction secondaire, telle qu'une réaction de méthanation, n'entre en jeu. Le bilan carbone a été vérifié pour chaque test catalytique. De plus la chromatographie en phase gazeuse du banc catalytique permet de mesurer la concentration en méthane.

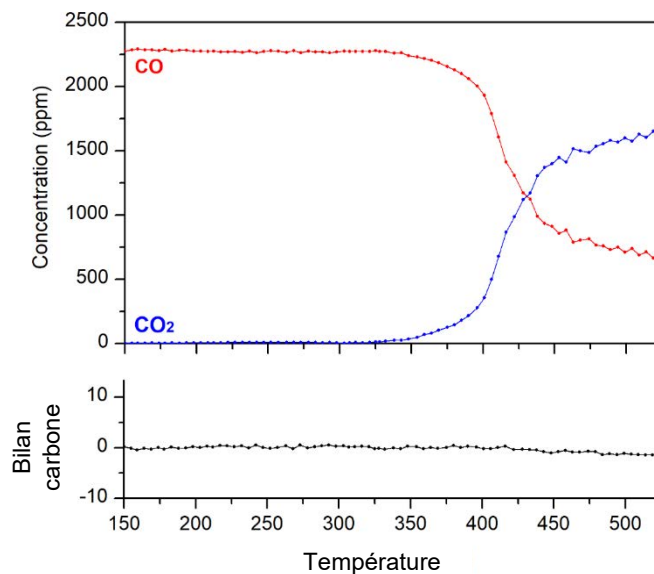


Figure 3.25 : Concentrations en CO et CO₂ et bilan carbone lors du test catalytique de TMB-650.

b. Comparatif avec des catalyseurs de référence

Il est difficile de comparer les propriétés catalytiques des échantillons Mo_5N_6 avec la littérature, puisque les conditions des tests ne sont pas normalisées, et de nombreux paramètres influencent les résultats : masse de catalyseur utilisée, composition du mélange gazeux, hauteur du lit catalytique, débit des gaz réactifs et vitesse.

Afin de situer les performances du catalyseur le plus prometteur, à savoir le nitrure TMB-650, un catalyseur commercial Cu-Zn-Al (65 %_m CuO + 25 %_m ZnO + 10 %_m Al_2O_3 - Alfa Aesar) ainsi qu'un catalyseur 10%_m CuO/ CeO_2 ont été testés dans les mêmes conditions. Les masses de catalyseurs sont pesées pour obtenir dans chacun des cas autant de moles de phase active, à savoir Mo_5N_6 et CuO. La **Figure 3.26** montre les résultats du premier light-off de TMB-650, en comparaison avec les catalyseurs Cu-Zn-Al et CuO/ CeO_2 . Les deux catalyseurs à base de cuivre possèdent des vitesses de réaction bien plus élevées, et sont surtout actifs à des températures plus faibles.

Cependant, il est nécessaire d'activer les deux catalyseurs les plus performants sous 40% H_2/He à 200°C pendant 4h. Pour une application visée dans des systèmes mobiles (pile à combustible pour véhicules) il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs ne nécessitant pas de prétraitement pour les activer. Dans cette optique, le composé TMB-650 présente un potentiel intéressant.

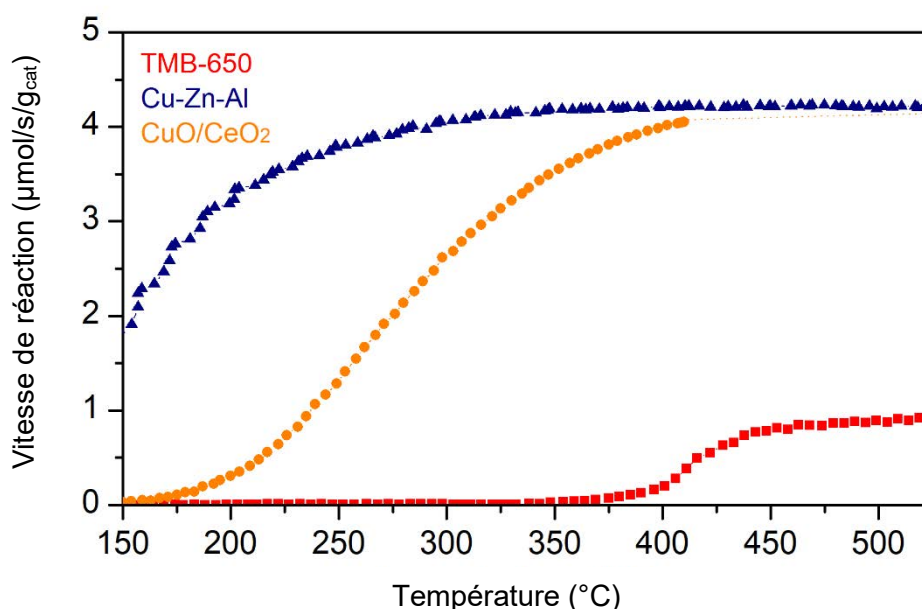


Figure 3.26 : Courbe light-off du nitrure de molybdène TMB-650 comparée avec celles de Cu/ CeO_2 et du catalyseur commercial Cu-Zn-Al.

c. Courbes light-off successives et tests de stabilité

Outre les performances pures, la stabilité dans les conditions de tests est l'un des paramètres les plus importants pour définir un bon catalyseur hétérogène. Afin de vérifier cette propriété importante pour les échantillons TMB-650 et $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$, quatre tests light-off successifs sont réalisés. Les résultats sont présentés en **Figure 3.27**. Concernant l'échantillon $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$, les quatre courbes light-off successives sont superposables, démontrant la stabilité de ce nitrure dans ces conditions de test (**Figure 3.27.a**). Étonnamment, les performances catalytiques du nitrure TMB-650 sont améliorées après le premier cycle. En effet, on observe qu'à partir du second cycle, la conversion du CO en CO_2 commence à une température inférieure (**Figure 3.27.b**). Au premier cycle, 10% de conversion du CO sont obtenus à 380°C , contre 335°C pour les cycles suivants. Les courbes résultantes des cycles 2, 3 et 4 sont identiques, démontrant la stabilité de la phase obtenue après le premier cycle. Le nitrure s'adapte aux conditions du test catalytique, pouvant amener à une passivation du matériau et à une amélioration des propriétés catalytiques. A la fin du quatrième cycle, un palier de cinq heures à 550°C est effectué pour estimer la stabilité des catalyseurs $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$ et TMB-650 à haute température et sous conditions de test. La **Figure 3.28** montre la conversion de CO en CO_2 en fonction du temps pour ces deux échantillons. Ils sont parfaitement stables pendant une durée d'au moins cinq heures dans ces conditions. Une conversion de CO en CO_2 de 75% est obtenue pour TMB-650 alors que cette valeur atteint 53% pour $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$.

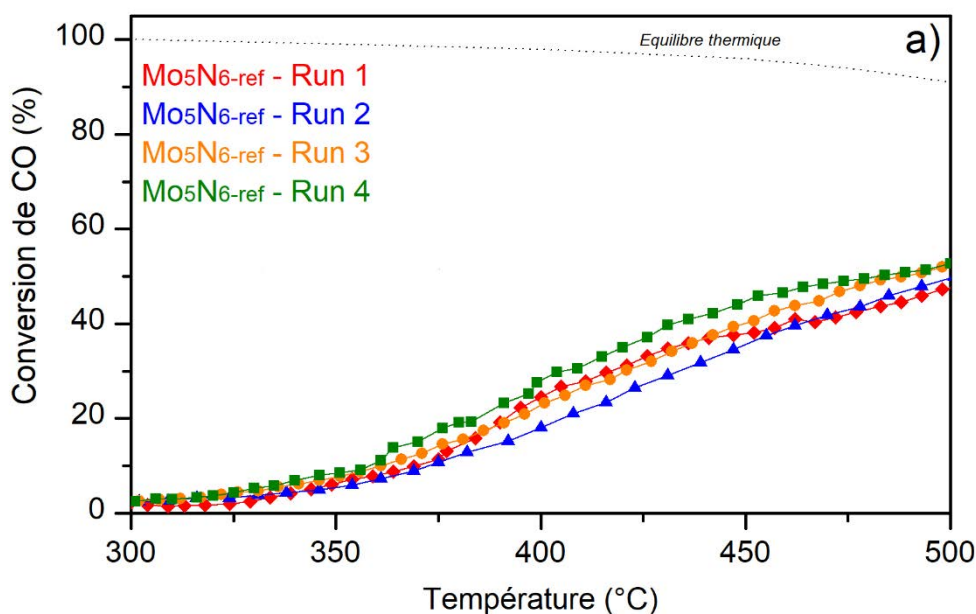


Figure 3.27.a : Performance catalytique pour la réaction WGS. Courbes light-off successives de $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-ref}$.

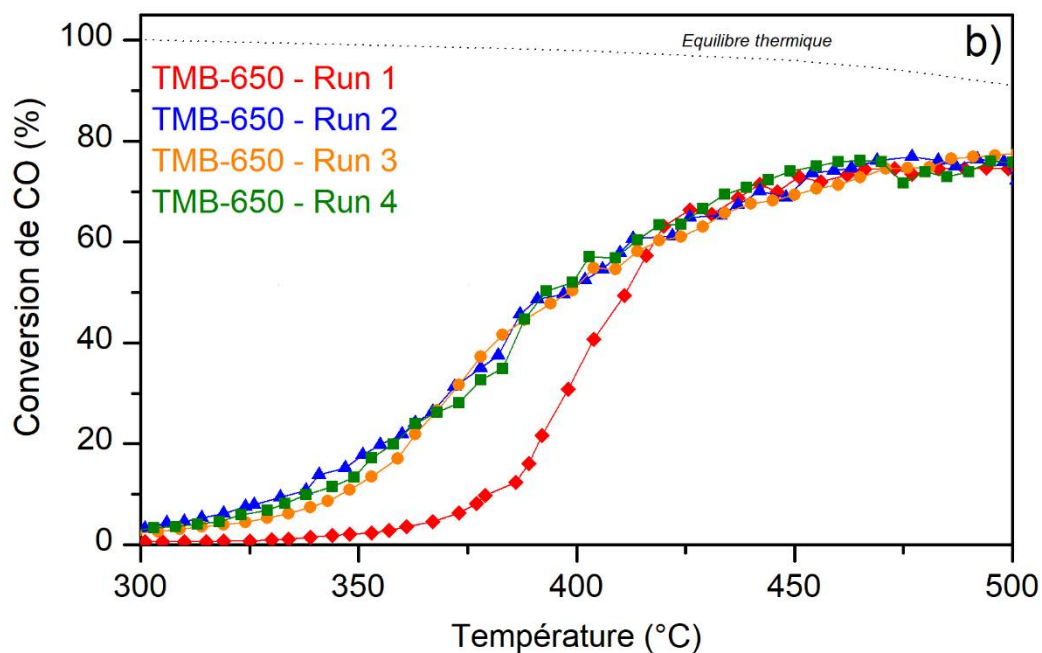


Figure 3.27.b : Performance catalytique pour la réaction de Water-Gas Shift. Courbes light-off successives du nitrure TMB-650.

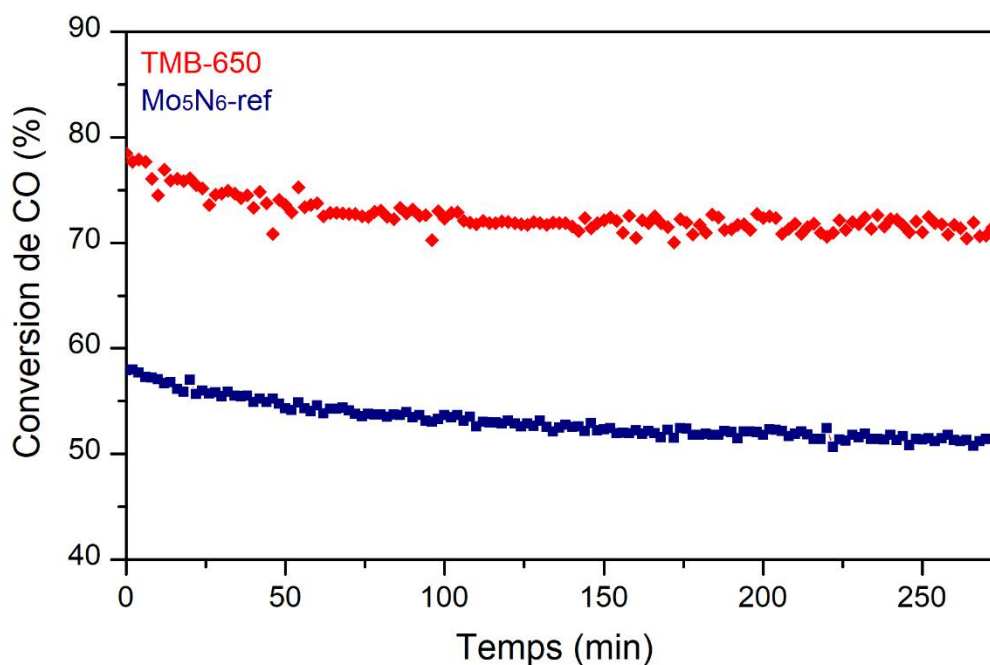


Figure 3.28 : Tests de stabilité (5h à 525°C) des nitrures de molybdène TMB-650 et Mo₅N₆-ref après quatre tests light-off consécutifs.

d. Caractérisation après tests catalytiques

Pour comprendre la différence de performances catalytiques entre les échantillons TMB-650 et Mo_5N_6 -ref, et notamment pourquoi on observe une amélioration des propriétés catalytiques après le premier cycle sur TMB-650, des caractérisations complémentaires ont été réalisées.

Dans un premier temps, les diffractogrammes des rayons X des échantillons TMB-650 et Mo_5N_6 -ref après le troisième cycle ont été enregistrés. Ils sont présentés en **Figure 3.29**. L'oxydation partielle des deux échantillons au cours des tests catalytiques est observée, caractérisée par la présence des réflexions (011) et (222) de MoO_2 , oxyde de molybdène monoclinique possédant une structure de type rutile (voir les raies indexées par des astérisques sur la **Figure 3.29**). Les échantillons après tests catalytiques se présentent alors sous la forme de mélanges de phases MoO_2 et Mo_5N_6 , cette dernière étant largement majoritaire en première approximation si on prend seulement en compte l'intensité relative des pics de diffraction.

Les affinements Le Bail confirment ces observations. De plus, une fraction plus élevée de MoO_2 est présente dans l'échantillon TMB-650 (environ 15%_m) par rapport à Mo_5N_6 -ref (environ 6%_m) après le 3^{ème} cycle de test catalytique (**Tableau 3.7** et **Figure 3.30**). En faisant l'hypothèse d'une passivation de la surface des nitrures, la plus grande fraction de MoO_2 dans le nitrure TMB-650 peut être liée à sa plus grande surface spécifique.

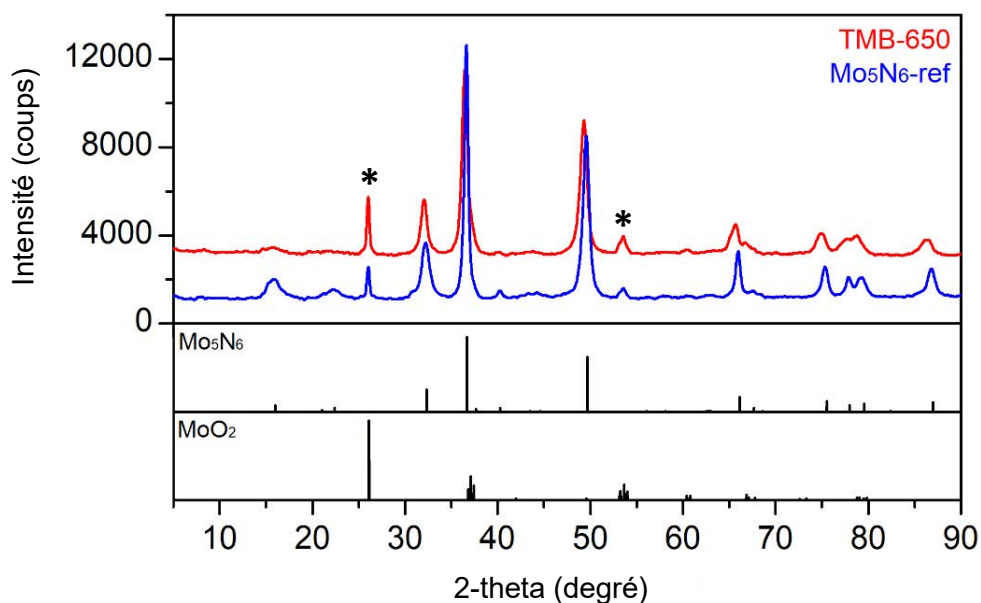


Figure 3.29 : DRX des échantillons TMB-650 (en rouge) et Mo_5N_6 -ref (en bleu) après 3 cycles de tests pour la réaction WGS.

Tableau 3.7 : Détails des affinements Le Bail sur les échantillons TMB-650 et Mo₅N₆-ref après 3 cycles de tests catalytiques pour la réaction WGS, obtenus à l'aide du logiciel FullProf Suite.

	Mo ₅ N ₆ -ref	TMB-650
Maille élémentaire (Mo₅N₆)		
<i>a</i> (Å)	4,90558(2)	4,93155(2)
<i>c</i> (Å)	11,10984(6)	11,17950(6)
<i>V</i> (Å ³)	231,54(2)	235,46(2)
Groupe d'espace	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>
Fraction (% _m)	94(3) %	85(1) %
Maille élémentaire (MoO₂)		
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Fraction (% _m)	6(3) %	15(1) %
Affinement		
Nb. Pics de diffraction (<i>Kα</i> / <i>Kβ</i>)	352/2	321/2
Nb. Points fond continu	15	13
Nb. Paramètres affinés	23	23
<i>R_p</i> (%)	4,33	3,02
<i>R_{wp}</i> (%)	5,87	3,88
<i>R_{exp}</i> (%)	2,10	2,05
χ^2	7,79	3,59
Microstructure		
Taille de cristallites (nm)	15,3(1)	12,7(1)

Ces affinements mettent également en évidence l'impact des cycles catalytiques successifs sur les paramètres de maille, et notamment ceux de TMB-650. En effet, une augmentation des paramètres de maille *a* et *c* est observée, ces valeurs passant respectivement de 4,9136(2) à 4,9315(2) Å, et de 11,1456(4) à 11,1795(6) Å. Concernant le nitrure Mo₅N₆-ref, l'augmentation des paramètres de maille est visible, mais de moindre amplitude, ceux-ci variant d'environ 0,001 Å. La différence de variation des paramètres de maille entre les nitrures Mo₅N₆-ref et TMB-650 peut-être liée à des structures cristallines différentes, comme évoquée précédemment. De plus, la taille des cristallites est légèrement réduite après les tests catalytiques, passant de 20,7(1) nm à 15,3(1) nm pour Mo₅N₆-ref, et de 15,4(1) nm à 12,7(1) nm pour TMB-650. Les surfaces spécifiques ont également été déterminées après 3 cycles de tests catalytiques. Une légère diminution est observée, cette grandeur passant de 30 à 25 m²/g pour Mo₅N₆-ref, et de 40 à 30 m²/g pour TMB-650. Cette diminution peut s'expliquer par l'oxydation partielle des nitrures en MoO₂, l'oxyde ayant une porosité plus faible que Mo₅N₆.

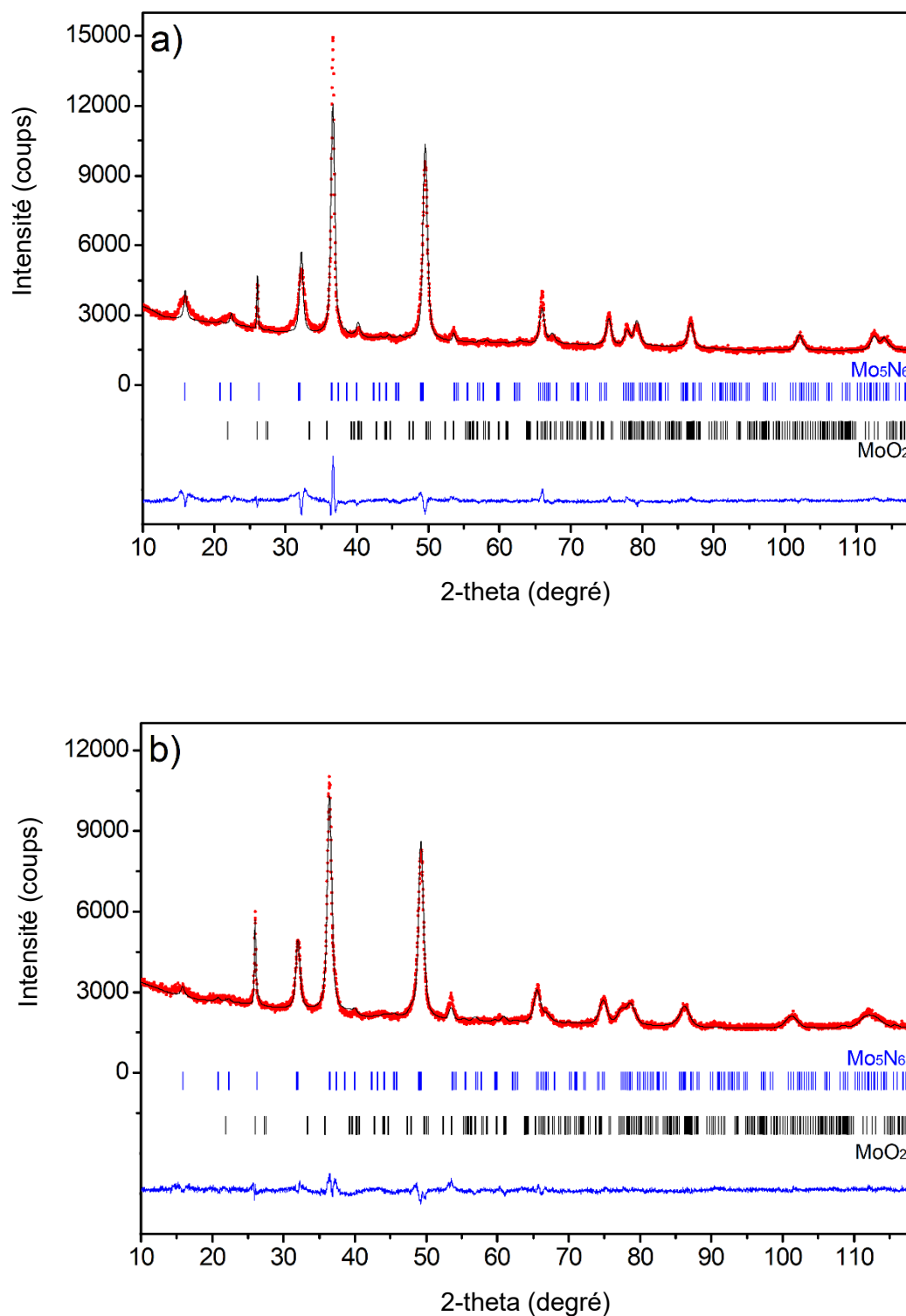


Figure 3.30 : Affinements Le Bail de TMB-650 (a) et Mo₅N₆-ref (b) après 3 cycles de tests pour la réaction WGS : profil DRX expérimental (en rouge), calculé (en noir) et courbe différentielle (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux positions des réflexions de Bragg.

Afin de mieux comprendre l'oxydation des nitrures durant les tests catalytiques, des analyses élémentaires ont été réalisées à la fin du 3^{ème} cycle. Ces résultats sont comparés avec ceux extraits des affinements Le Bail : 8,6 %_m d'oxygène et 9,6 %_m d'azote sont mesurés pour TMB-650, et 6,0 %_m d'oxygène et 12,2 %_m d'azote pour Mo₅N₆-ref (**Tableau 3.8**). Concernant TMB-650, l'échantillon est composé de 15 %_m de MoO₂ après tests catalytiques selon les affinements Le Bail, ce qui correspond à 3,75 %_m d'oxygène. Cette valeur est très éloignée des 8,6 %_m déterminés par analyse élémentaire. Le constat est identique pour Mo₅N₆-ref, puisque d'après l'affinement Le Bail, 6%_m de MoO₂ sont présents, ce qui correspond à 1,5 %_m d'oxygène. Cette valeur est également très éloignée des 6,0 %_m mesurés. Ces résultats prouvent que de l'oxygène est présent sous d'autres formes que MoO₂ (adsorbé à la surface, formation d'un oxynitride, ou insertion dans la structure de Mo₅N₆).

Concernant l'échantillon TMB-650, des analyses élémentaires réalisées entre chaque courbe light-off successive montrent que l'oxydation partielle de Mo₅N₆ ne se produit que lors du premier cycle. En effet, le pourcentage massique d'oxygène et d'azote reste stable après le deuxième et le troisième cycle (**Tableau 3.8**). L'échantillon TMB-650 est donc stabilisé après le premier cycle, ce qui engendre une amélioration de ses propriétés catalytiques. Les nitrures TMB-650 et Mo₅N₆-ref sont donc partiellement oxydés en MoO₂ durant le premier cycle, et TMB-650 contient une plus grande fraction de MoO₂. Afin de déterminer l'impact de cette phase oxyde MoO₂ sur les propriétés catalytiques, celle-ci est synthétisée en calcinant sous air le cluster TMB à 650°C (5 m²/g). L'oxyde de molybdène est ensuite testé seul pour la réaction de Water-Gas Shift, dans les mêmes conditions que les échantillons nitrures. La **Figure 3.31** compare la courbe light-off obtenue pour MoO₂ avec celle du composé TMB-650. L'oxyde de molybdène MoO₂ ne présente une conversion de l'ordre de 5% de CO en CO₂ aux alentours de 400°C. L'oxydation partielle de TMB-650 en MoO₂ pendant le premier cycle peut alors expliquer l'amélioration des propriétés catalytiques lors du second cycle.

Tableau 3.8 : Analyses élémentaires oxygène et azote des échantillons TMB-650 et Mo₅N₆-ref après chaque courbe light-off successive.

	TMB-650		Mo ₅ N ₆ -ref	
	% _m (O)	% _m (N)	% _m (O)	% _m (N)
Après synthèse	3,2	13,5	3,7	14,6
1 ^{er} cycle	7,5	9,7	-	-
2 nd cycle	8,4	9,6	-	-
3 ^{ème} cycle	8,6	9,6	6,0	12,2

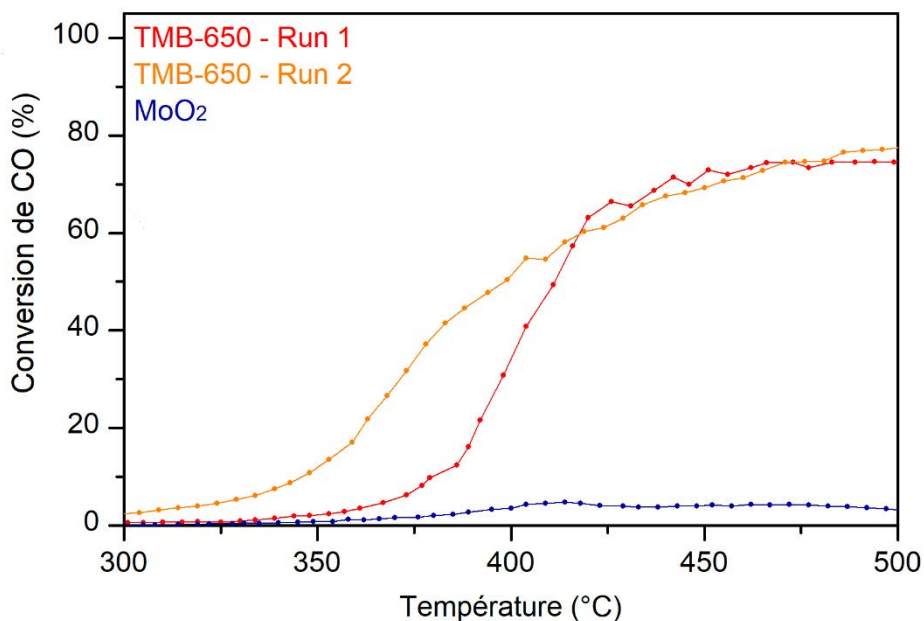


Figure 3.31 : Courbe light-off du nitrure de molybdène TMB-650 comparée avec celle de MoO₂ pour la réaction WGS.

Outre l'oxydation de Mo₅N₆ en MoO₂, des oxynitrures de surface, amorphes, pourraient avoir été formés. Liu et al. ont étudié le rôle de l'oxygène sur les propriétés catalytiques des carbures de molybdène et ont conclu que la forte activité de la phase Mo₂C est due à la présence d'une phase oxycarbure se formant à sa surface pendant la réaction WGS⁸. Un phénomène équivalent peut intervenir dans le cas des nitrures de molybdène. De plus, la différence apparente de structure observée par diffraction des rayons X entre TMB-650 et Mo₅N₆-ref peut expliquer les propriétés catalytiques améliorées de TMB-650, car cet échantillon semble posséder une surface plus lacunaire que son homologue, favorisant l'adsorption des gaz réactifs.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer pleinement quelle est la phase active (analyses XPS in situ, caractérisation par MET après test catalytique, etc.) et pourquoi l'échantillon TMB-650 est plus performant que Mo₅N₆-ref, même si de nombreux éléments de réponse sont d'ores et déjà présentés dans ces travaux de thèse. Une demande de financement ANR a été déposée en ce sens pour prolonger cette étude sur la base des résultats obtenus au cours de ce travail.

Comme évoqué précédemment, l'un des grands avantages du nitrure Mo₅N₆ pour la catalyse de la réaction WGS est qu'il ne nécessite aucun prétraitement réducteur pour être activé, ouvrant alors la possibilité de l'utiliser pour des applications mobiles, telles que les piles à combustible dans le domaine des transports.

Afin de vérifier cette propriété de Mo_5N_6 , l'échantillon TMB-650 a été prétraité sous 3 % H_2/He à 400°C pendant 30 minutes, avant de subir deux tests catalytiques successifs. Un prétraitement sous hydrogène permet de nettoyer la surface d'un catalyseur en éliminant les espèces adsorbées à la surface. Les résultats sont présentés en **Figure 3.32**, en comparaison avec le nitrure TMB-650 n'ayant subi aucun prétraitement. Lorsque TMB-650 est prétraité sous H_2 , l'activité catalytique du nitrure est très faible lors du premier cycle, atteignant seulement 20% de conversion du CO en CO_2 à 500°C .

Cependant, lors du deuxième cycle, les propriétés catalytiques du nitrure prétraité sont bien supérieures, se rapprochant de celles du nitrure TMB-650 non prétraité. On peut alors en déduire que sous les conditions oxydantes du test (excès de vapeur d'eau) le nitrure prétraité s'oxyde, et sa composition se rapproche de celle du nitrure non prétraité, à savoir un mélange des phases Mo_5N_6 et MoO_2 . On peut imaginer qu'après plusieurs cycles supplémentaires, les activités catalytiques des nitrures TMB-650 prétraités et non prétraités seront identiques.

La présence d'oxygène dans les nitrures ne semble pas être un frein à l'obtention de bonnes propriétés catalytiques. Effectivement, l'obtention d'un mélange de phases Mo_5N_6 et MoO_2 joue en rôle positif sur les propriétés catalytiques des nitrures.

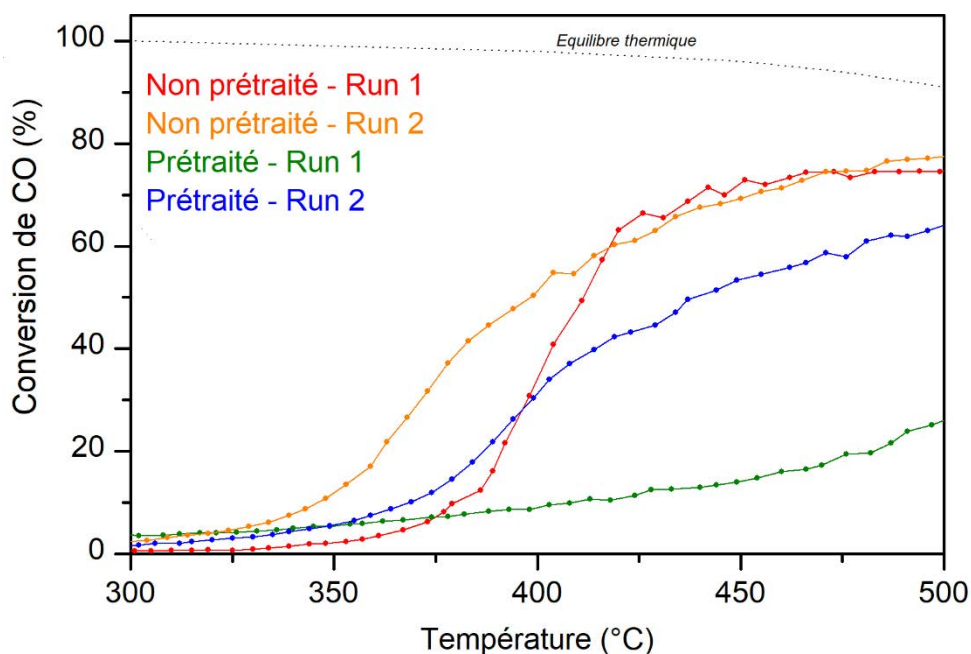


Figure 3.32 : Impact d'un prétraitement hydrogène sur les propriétés catalytiques du nitrure TMB-650 pour la réaction WGS.

2) Imprégnation de Mo_5N_6 sur support catalytique

Dans l'application réelle, le catalyseur est généralement dispersé sur un support pour améliorer l'interaction entre la phase gazeuse et la phase active. La dispersion de cette dernière sur un support poreux ou possédant une grande surface spécifique réduit également le phénomène d'agglomération du catalyseur, et limite donc sa désactivation. Par exemple, la dispersion d'or sur le carbure de molybdène Mo_2C amène à un fort transfert de charge entre le métal et son support, résultant en une activité élevée pour la réaction WGS⁹.

Dans le cas des nitrures de molybdène, nous venons également de voir que l'oxygène joue un rôle positif dans la réaction WGS, puisque l'oxydation partielle des nitrures semble amener une amélioration des propriétés catalytiques. Dans le cas de cette étude, trois supports différents ont été étudiés. Deux supports oxydes sont utilisés : CeO_2 (Sigma Aldrich, 70 m^2/g) et SiO_2 (nanoparticules pseudocubiques, Nittestu Mining Co., 300 m^2/g). Un support à base de noir de carbone est également utilisé (C_{black} , synthétisé à SGRP, 10 m^2/g). 10%_m de Mo_5N_6 synthétisés à partir du précurseur TMB sont dispersés sur les trois supports suivant les protocoles décrits lors du chapitre 2. Pour rappel, le précurseur TMB est dispersé sur SiO_2 avant nitruration du composite obtenu. Concernant les deux autres supports catalytiques, les traitements sous ammoniac à 650°C des composites TMB/ CeO_2 et TMB/ C_{black} ont conduit respectivement à la décomposition de CeO_2 et à l'apparition d'une phase carbure de molybdène. Il a alors été décidé de disperser directement Mo_5N_6 sur ces deux supports catalytiques. Les protocoles expérimentaux ont été développés lors du chapitre 2.

Les courbes light-off des trois échantillons sont enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales que TMB-650, et les performances catalytiques sont comparées avec celui-ci. La **Figure 3.33** montre la vitesse de la réaction WGS en fonction de la masse de Mo_5N_6 , les supports catalytiques utilisés n'étant pas actifs pour la catalyse de cette réaction. Étonnamment, lorsque Mo_5N_6 est dispersé sur SiO_2 , aucune activité catalytique n'est observée. Cela peut être lié à une mauvaise dispersion de Mo_5N_6 dans les sphères de SiO_2 ou un potentiel caractère hydrophobe de ce support catalytique. De plus, la synthèse du composé $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{SiO}_2$ passe par la nitruration du composite TMB/ SiO_2 . Le traitement sous ammoniac à 500°C peut jouer un rôle sur l'état de surface de l'échantillon (présence de NH_x modifiant la basicité de la surface).

Il pourra être intéressant dans le futur de tester à nouveau cet échantillon en effectuant différents prétraitements réducteur et/ou acide, ou encore en dispersant directement Mo_5N_6 (et non le précurseur TMB) sur SiO_2 , à l'image de ce qui a été réalisé sur CeO_2 et sur noir de carbone.

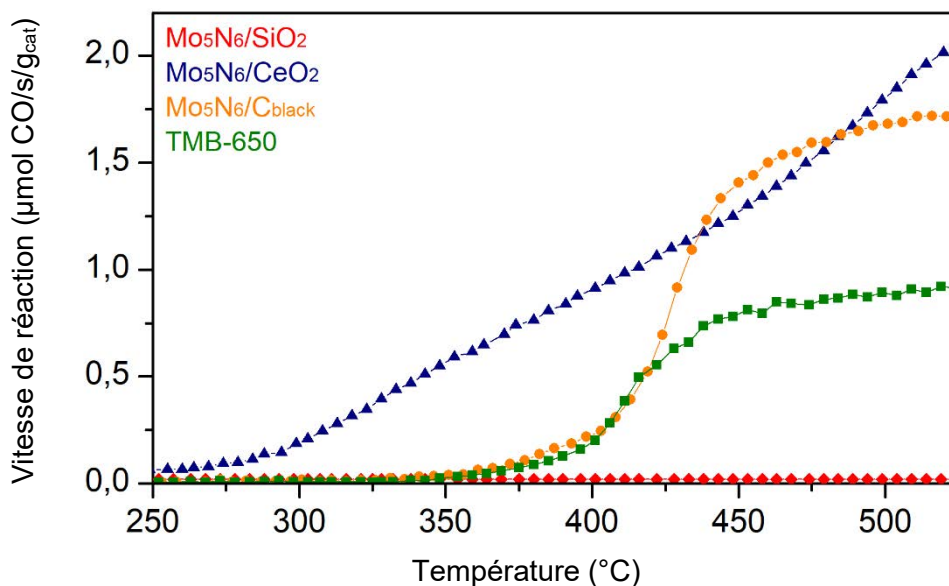


Figure 3.33 : Performances catalytiques des nitrures de molybdène supportés pour la réaction WGS. Courbes light-off des échantillons $\text{Mo}_5\text{N}_6\text{-SiO}_2$, $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$, $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ et TMB-650 en fonction de la vitesse de la réaction.

Concernant les composés $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$ et $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$, on observe que la dispersion de Mo_5N_6 sur ces deux supports catalytiques possédant des surfaces spécifiques équivalentes ($\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$) engendre une forte augmentation de l'activité catalytique. Pour l'échantillon $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$, l'allure de la courbe light-off est identique à celle de TMB-650, mais la vitesse de la réaction est doublée par rapport à ce dernier à haute température ($0,85 \mu\text{mol CO/s/g}_{\text{cat}}$ pour TMB-650 contre $1,70 \mu\text{mol CO/s/g}_{\text{cat}}$ pour $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ à 500°C). Enfin, la dispersion de Mo_5N_6 sur CeO_2 amène à un rendement équivalent à celui de l'échantillon $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ à 500°C ($1,60 \mu\text{mol CO/s/g}_{\text{cat}}$). Cependant, la dispersion sur CeO_2 amène à un début d'activité catalytique dès 300°C , alors qu'il faut augmenter la température à 400°C pour voir les échantillons TMB-650 et $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ être actifs. Cette diminution de la température de réaction tend à rendre ce catalyseur un peu plus viable pour une application dans les piles de type PEMFC, fonctionnant aux alentours de $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$. Dans les deux cas, la dispersion de Mo_5N_6 sur les supports CeO_2 et C_{black} amène à une augmentation drastique des propriétés catalytiques.

Cependant, l'activité catalytique des nitrures Mo_5N_6 dispersés sur supports catalytiques est encore éloignée de celle des composés CuZnAl et CuO/CeO_2 évoqués précédemment. Que ce soit en termes de température d'activation ou de vitesse maximale, les échantillons à base de nitrure de molybdène ne sont pas au niveau des deux catalyseurs de référence (**Figure 3.34**). Encore une fois, les échantillons à base de molybdène restent avantageux par rapport à ceux à base de cuivre, grâce à l'absence de prétraitement nécessaire à leur activation.

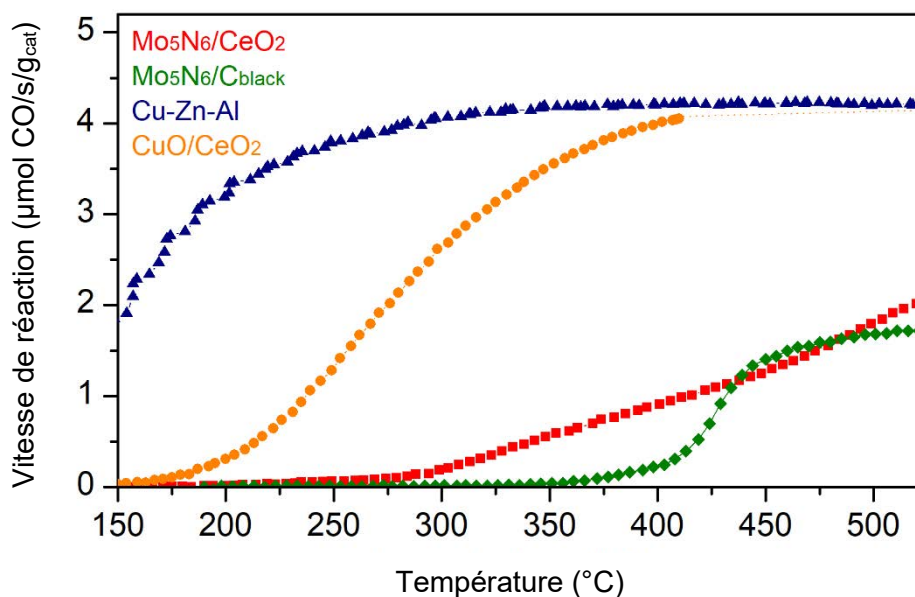


Figure 3.34 : Courbes light-off des composés $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$ et $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ comparées avec celles de Cu/CeO_2 et du catalyseur commercial Cu-Zn-Al .

Trois tests light-off successifs sont ensuite réalisés sur les composites $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$ et $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ afin de vérifier la stabilité de ces échantillons. Concernant l'échantillon $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$, on observe une légère baisse de l'activité catalytique après le premier cycle, mais les performances sont relativement stables pour les 3 cycles (**Figure 3.35.a**). Concernant la dispersion de Mo_5N_6 sur noir de carbone, l'activité catalytique ne cesse d'augmenter au cours des différents cycles successifs, atteignant même les $2,0 \mu\text{mol CO/s/g}_{\text{cat}}$ à 450°C lors du troisième cycle (**Figure 3.35.b**). À l'image de ce qui a été réalisé sur l'échantillon TMB-650, il sera intéressant dans le futur de caractériser les composés $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$ et $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ entre chaque cycle light-off. Des analyses systématiques par DRX, mesures de surfaces spécifiques et analyses élémentaires permettront de mieux comprendre les variations des activités catalytiques de ces deux échantillons. Des observations par MET seront également nécessaires pour caractériser la dispersion du catalyseur Mo_5N_6 à la surface des différents supports. Ces caractérisations supplémentaires permettront de mieux comprendre le rôle de chaque support sur les performances catalytiques résultantes.

À la fin du 3^{ème} cycle catalytique, un test de stabilité est réalisé sur ces deux composés. Les catalyseurs sont placés à 525°C pendant 5 heures dans les conditions de test. La **Figure 3.36** montre le rendement des catalyseurs supportés sur CeO_2 et noir de carbone en fonction du temps, et en comparaison avec le nitrure Mo_5N_6 seul (TMB-650). À l'image de TMB-650, les deux catalyseurs Mo_5N_6 supportés sur CeO_2 et noir de carbone sont stables pendant au moins 5 heures, affichant un rendement de $1,8 \mu\text{mol CO/s/g}_{\text{cat}}$ sur l'ensemble de ces 5 heures.

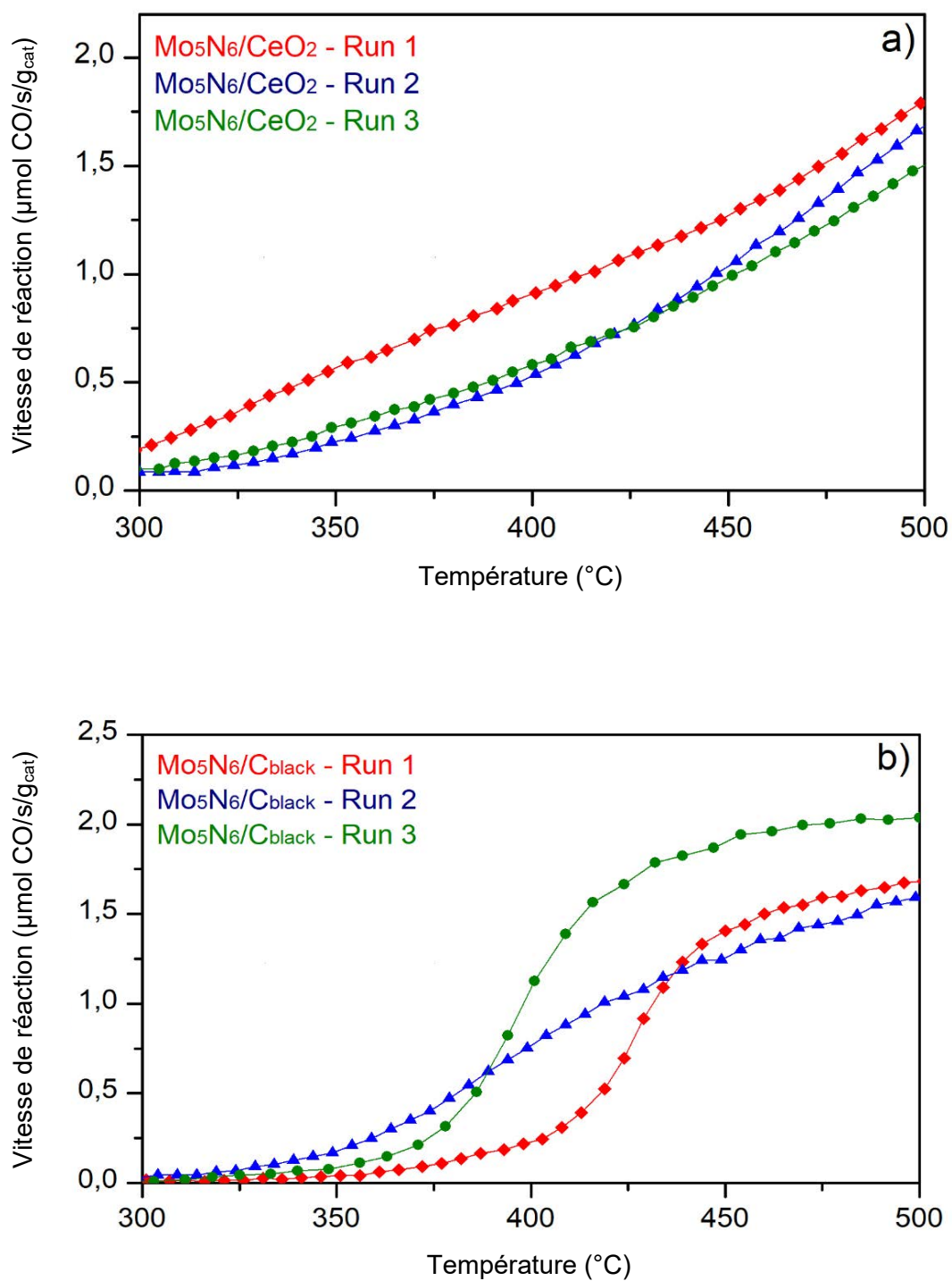


Figure 3.35.b : Performance catalytique pour la réaction WGS.
Courbes light-off successives de $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{CeO}_2$ (a) et de $\text{Mo}_5\text{N}_6/\text{C}_{\text{black}}$ (b).

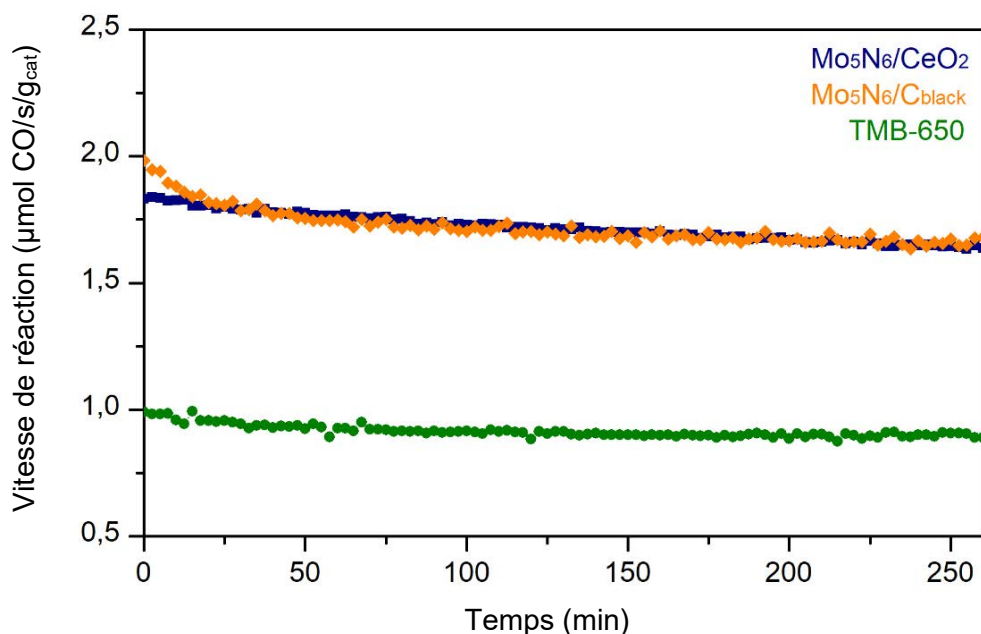


Figure 3.36 : Tests de stabilité (5h à 525°C) des échantillons Mo_5N_6/CeO_2 , Mo_5N_6/C_{black} en comparaison avec TMB-650 après trois tests light-off consécutifs.

CONCLUSION DU CHAPITRE 3

L'utilisation du composé à cluster TMB en tant que précurseur a permis d'obtenir la phase Mo_5N_6 et une phase apparente à Mo_2N après nitruration, respectivement à 650 et 450°C. Cette voie de synthèse amène, après optimisation des conditions, à la formation de nitrures possédant des propriétés physico-chimiques différentes de ceux obtenus par des voies plus classiques. Les nombreuses caractérisations menées ont notamment permis de mettre en évidence le caractère nanométrique et les surfaces spécifiques plus élevées des nitrures issus de la voie cluster.

La phase Mo_5N_6 a été au cœur d'une étude ayant pour but de résoudre définitivement sa structure cristallographique. Les simulations DRX, calculs DFT et les observations par MET réalisés ont permis de valider la position des lacunes de molybdène dans les sites octaédriques, mais les résultats obtenus ne sont cependant pas suffisants pour donner leur répartition au sein de ces sites.

Les propriétés catalytiques des différents nitrures de molybdène ont ensuite été étudiées pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS. Les composés Mo_5N_6 et Mo_2N issus de la voie de synthèse cluster possèdent des propriétés catalytiques plus attrayantes que leurs homologues de référence, montrant alors tout l'intérêt de cette voie de synthèse inédite. Ces catalyseurs sont également stables pendant plusieurs heures pour la catalyse de la réaction WGS. Des caractérisations post-catalyse ont

mis en évidence l'oxydation partielle des nitrures Mo_5N_6 en MoO_2 , amenant à une amélioration des propriétés catalytiques. Le composé TMB-650 étant celui donnant à ce stade les meilleurs résultats, son étude a été poussée plus loin. Ce nitrure a été déposé par imprégnation sur différents supports catalytiques (CeO_2 , SiO_2 et noir de carbone). Ces imprégnations permettent encore d'améliorer les propriétés catalytiques de TMB-650, grâce à la bonne interaction entre le catalyseur et son support dans le cas de CeO_2 et du noir de carbone. En comparant ces résultats avec le catalyseur commercial CuZnAl, l'activité catalytique du nitrure reste sensiblement inférieure. Cependant, à l'inverse de CuZnAl, il n'est pas nécessaire de réaliser un prétraitement réducteur pour activer TMB-650, ce qui rend son utilisation viable pour des applications mobiles telles que les piles à combustible pour véhicules.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- (1) Patt, J.; Moon, D. J.; Phillips, C.; Thompson, L. Molybdenum Carbide Catalysts for Water–Gas Shift. *Catal. Lett.* **2000**, *65* (4), 193–195.
- (2) Marchand, R.; Tessier, F.; DiSalvo, F. J. New Routes to Transition Metal Nitrides: And Characterization of New Phases. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (1), 297–304.
- (3) Rodríguez-Carvajal, J. Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. 15.
- (4) Tessier, F.; Marchand, R. An Original Way to Prepare Nitride-Type Compounds from Sulfide Precursors. *J. Alloys Compd.* **1997**, *262–263*, 410–415.
- (5) Volpe, L.; Boudart, M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides. *J. Solid State Chem.* **1985**, *59* (3), 332–347.
- (6) Cao, B.; Neuefeind, J. C.; Adzic, R. R.; Khalifah, P. G. Molybdenum Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Structural and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2128–2136.
- (7) Ganin, A. Yu.; Kienle, L.; Vajenine, G. V. Synthesis and Characterisation of Hexagonal Molybdenum Nitrides. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (8), 2339–2348.
- (8) Liu, P.; Rodriguez, J. A. Water-Gas-Shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxycarbide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19418–19425.
- (9) Dong, J.; Fu, Q.; Jiang, Z.; Mei, B.; Bao, X. Carbide-Supported Au Catalysts for Water–Gas Shift Reactions: A New Territory for the Strong Metal–Support Interaction Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (42), 13808–13816.

CHAPITRE 4

**Synthèses et caractérisations et
des carbures de molybdène**

INTRODUCTION	167
I/ SYNTHÈSES DE CARBURES DE MOLYBDÈNE	168
1) Utilisation de l'urée comme précurseur	168
<i>a. Reproduction de la synthèse de Giordano et al.....</i>	<i>168</i>
<i>b. Utilisation du composé à cluster (TBA)₂Mo₆Cl₁₄.....</i>	<i>169</i>
2) Utilisation du saccharose comme précurseur	171
<i>a. Reproduction de la synthèse de Vitale et al.</i>	<i>171</i>
<i>b. Utilisation du composé à cluster (H₃O)₂Mo₆Cl₁₄.....</i>	<i>172</i>
II/ CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBURES	173
1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).....	173
2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires	178
3) Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	179
4) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (TEM)	180
5) Analyses thermogravimétriques suivies par spectrométrie de masse (ATG-MS)	184
III/ PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES CARBURES DE MOLYBDÈNE	185
1) Utilisation de Mo₂C comme catalyseur pour la réaction WGS	185
2) Utilisation de Mo₂C comme support catalytique	187
CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....	188
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	190

INTRODUCTION

Lors du chapitre 3, l'intérêt de l'utilisation des composés à cluster en tant que précurseurs a été mis en évidence. Dans ce dernier chapitre, les composés à cluster sont encore une fois au cœur de la discussion, mais sont cette fois-ci utilisés comme précurseurs pour l'obtention de carbures de molybdène. Pour ce faire, deux voies de synthèses issues de la littérature, utilisant respectivement l'urée et le saccharose comme source de carbone, sont adaptées à l'utilisation des composés à cluster.

Dans un premier temps, les échantillons de référence issus des travaux de Giordano et al.^{1,2} et Vitale et al.³ sont reproduits et permettront de caractériser l'impact de l'utilisation des composés à cluster sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des carbures de molybdène. La voie de synthèse cluster sera ensuite abordée et une partie de ce chapitre sera dédiée à la mise au point et à l'optimisation des conditions de synthèse (ratio cluster/carbone, température de traitement thermique, etc.). Deux phases différentes de carbures ont pu être obtenues à partir des composés à cluster HMC et TMC : la phase orthorhombique α -Mo₂C et la phase cubique MoO_xC_y.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux caractérisations physico-chimiques des différents échantillons carbures, afin de déterminer l'impact particulier de cette nouvelle voie de synthèse notamment sur la surface spécifique et la taille des particules format la poudre.

Pour terminer, les carbures de molybdène seront utilisés pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS. Ils seront testés en tant que catalyseur, mais également en tant que support catalytique, couplés avec d'autres catalyseurs tels que le cuivre et le platine (pour référence). L'idée directrice étant toujours de trouver des alternatives viables au platine pour des applications mobiles telles que les piles à combustible pour véhicules.

I/ SYNTHÈSES DE CARBURES DE MOLYBDÈNE

A l'image du travail réalisé sur les nitrures de molybdène lors du chapitre 3, les composés à cluster sont cette fois-ci utilisés comme précurseurs pour la synthèse de carbures de molybdène, en adaptant deux voies de synthèse par chimie douce, utilisant respectivement l'urée et le saccharose comme source de carbone.

1) Utilisation de l'urée comme précurseur

a. Reproduction de la synthèse de Giordano et al.

Le carbure $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$, synthétisé suivant la voie de synthèse de chimie douce mise au point par Giordano et al.^{1,2} décrite au cours du chapitre 2 est caractérisé dans un premier temps par DRX. Le diffractogramme, présenté en **Figure 4.1**, est facilement indexable comme étant la phase orthorhombique $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, cristallisant dans le groupe d'espace $Pbcn$. La surface spécifique ainsi que les pourcentages massiques d'oxygène et d'azote sont déterminés pour le composé $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$, et comparés avec les données reportées dans la publication de Giordano et al. (**Tableau 4.1**). Concernant la surface spécifique, Giordano et al. reportent une valeur plus élevée que celle que nous obtenons (22 et 8 m^2/g respectivement). La teneur en carbone des deux carbures est relativement proche de la valeur calculée pour la phase $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, à savoir 5,9 %_m. Les deux échantillons contiennent entre 1,3 et 2,5 %_m d'azote, lié à l'excès d'urée lors de la synthèse. Il n'est pas possible de comparer les teneurs en oxygène, cette information n'étant pas reportée par les auteurs.

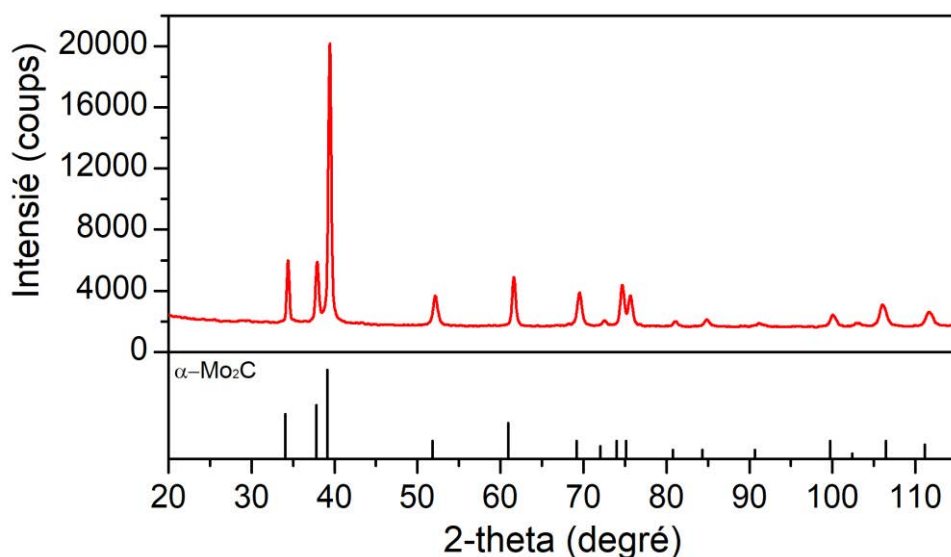


Figure 4.1 : Diffractogramme l'échantillon $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$.

Tableau 4.1 : Surface spécifique et analyses élémentaires du carbure $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$, comparés avec les valeurs données par Giordano et al.

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Carbone (% _m)	Oxygène (% _m)	Azote (% _m)
$\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$	8	6,0	1,6	2,5
$\text{Mo}_2\text{C-Giordano}$	22	5,26	-	1,3

b. Utilisation du composé à cluster $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$

Cette voie de synthèse est ensuite adaptée à l'utilisation des composés à clusters. À l'image du travail réalisé sur les nitrures de molybdène, le but est d'obtenir des matériaux carbures avec des caractéristiques physico-chimiques différentes (tailles de particules plus faibles et surfaces spécifiques plus importantes) en utilisant les propriétés nanométriques des motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Le précurseur de molybdène MoCl_5 est alors remplacé par le composé à cluster TMC. Le rapport molaire urée/Mo est fixé à 7 (ce qui correspond à un rapport urée/cluster de 14), en accord avec celui utilisé par Giordano et al. Le précurseur TMC est dissous dans un volume minimum d'acétone (typiquement 15 mL d'acétone pour un gramme de composé à cluster). L'urée est dissoute séparément dans quelques millilitres d'eau distillée, puis ajoutée à la solution de cluster après bonne dissolution de celui-ci. Après filtration de la solution obtenue, le solvant est évaporé à l'étuve à 80°C, jusqu'à l'obtention d'une poudre qui sera ensuite traitée en température.

De nombreux paramètres ont dû être affinés afin d'obtenir des résultats convaincants : la température et la durée du palier, l'atmosphère de traitement thermique et le débit du gaz réactif. Le **Tableau 4.2** montre les conditions de synthèse et les produits obtenus pour les premiers essais réalisés, jusqu'à obtention d'une phase pure de carbure dans la limite de détection des rayons X. La première synthèse réalisée est traitée à 800°C sous azote pendant 16 heures (**TMC-U1**), ce qui correspond aux conditions utilisées par Giordano et al. pour MoCl_5 . Seul l'oxyde MoO_2 est obtenu dans ces conditions. Afin d'éviter la formation d'une phase oxyde, il est alors décidé de réaliser les traitements thermiques sous une atmosphère réductrice, à savoir un débit très faible de 5% H_2/Ar (**TMC-U2**). Seul du molybdène métallique est alors obtenu, sans doute en corrélation avec une température trop élevée. La température de synthèse est alors baissée à 600°C, conduisant ainsi à la formation d'une phase carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, qui est détectée pour la première fois par DRX, mélangée à l'oxyde MoO_2 (**TMC-U3**).

Le débit d'argon hydrogéné est alors doublé pour éviter la formation de l'oxyde MoO₂. Il en résulte en l'obtention d'un mélange de phases Mo métallique - α-Mo₂C (**TMC-U4**). Au lieu de modifier le débit du gaz réactif, déjà extrêmement faible et difficilement ajustable, il est décidé de réaliser un palier préliminaire de 2 heures à 200°C afin de réduire le précurseur et limiter la présence d'oxygène. Dans ces conditions, le carbure α-Mo₂C est largement majoritaire, mais l'oxyde MoO₂ est encore détecté par DRX (**TMC-U5**). La durée de ce palier intermédiaire est amenée à 12 heures, et la température finale de 600°C maintenue pendant 80 heures. Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir un mélange de phases (oxy)carbures α-Mo₂C et δ-MoO_xC_y, et aucune trace d'oxyde ou de molybdène métallique n'est observé par DRX (**TMC-600**).

La température de synthèse est ensuite ajustée afin d'isoler les phases α-Mo₂C (700°C) et δ-MoO_xC_y (500°C). Les diffractogrammes des composés TMC-500, TMC-600 et TMC-700 sont présentés en **Figure 4.2**. Alors que TMC-600 correspond à un mélange de phases, TMC-500 et TMC-700 sont indexables comme étant respectivement δ-MoO_xC_y et α-Mo₂C.

Tableau 4.2 : Conditions expérimentales et produits obtenus lors des synthèses à base de TMC et d'urée.

Echantillons	Premier palier	T° (°C)	Durée (heures)	Gaz	Débit (bulles/sec)	Produits
TMC-U1	-	800	16	N ₂	-	MoO ₂
TMC-U2	-	800	16	H ₂ /Ar	1	Mo
TMC-U3	-	600	16	H ₂ /Ar	1	MoO ₂ > α-Mo ₂ C
TMC-U4	-	600	16	H ₂ /Ar	2	Mo > α-Mo ₂ C
TMC-U5	200°C – 2h	600	16	H ₂ /Ar	1	α-Mo ₂ C > MoO ₂
TMC-U600	200°C – 12h	600	80	H ₂ /Ar	1	α-Mo ₂ C > δ-MoO _x C _y
TMC-U700	200°C – 12h	700	80	H ₂ /Ar	1	α-Mo ₂ C
TMC-U500	200°C – 12h	500	80	H ₂ /Ar	1	δ-MoO _x C _y

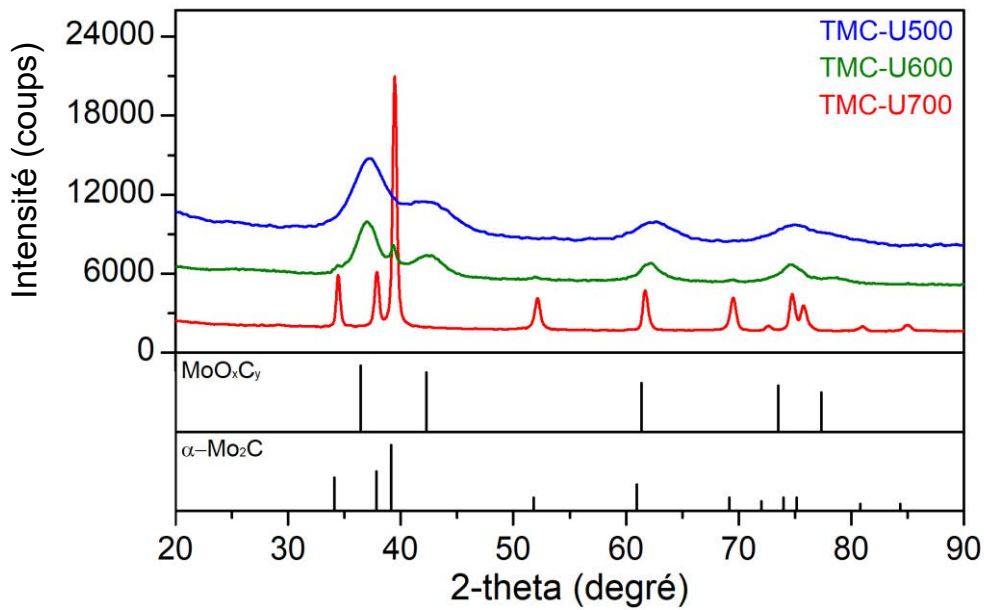


Figure 4.2 : Diffractogrammes des composés TMC-U500, TMC-U600 et TMC-U700.

2) Utilisation du saccharose comme précurseur

a. Reproduction de la synthèse de Vitale et al.

Le composé de référence $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$ est formé d'après le protocole expérimental défini lors du chapitre 2, et est adapté à partir de celui mis au point par Vitale et al. en utilisant les précurseurs AHM et saccharose³. En effet, bien que les précurseurs utilisés soient identiques, le traitement thermique est légèrement modifié. Pour $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$, le précurseur est chauffé à 700°C sous 5% H_2/Ar pendant 24 heures, alors que Vitale et al. optent pour un traitement bien plus court, mais à plus haute température : 30 min à 800°C.

La seule caractérisation donnée dans leur publication concerne la surface spécifique du carbure $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ qui s'élève à 5 m^2/g . Concernant le composé $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$ synthétisé durant ces travaux de thèse, une surface spécifique de 18 m^2/g est obtenue. Cette valeur plus élevée pour $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$ est liée à sa température de synthèse plus basse. Aucune information n'est donnée par Vitale et al. concernant l'analyse élémentaire de leur carbure, et notamment les pourcentages massiques de carbone et d'oxygène, pouvant donner beaucoup d'information concernant la pureté de l'échantillon.

b. Utilisation du composé à cluster $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$

A l'image du travail réalisé sur la voie de synthèse urée, la voie saccharose est adaptée à l'utilisation des composés à cluster, toujours pour obtenir des carbures avec des surfaces spécifiques plus importantes et des tailles de particules plus faibles. L'optimisation de la voie urée décrite lors du **paragraphe I.1.b** a permis de mettre en lumière les paramètres les plus influents lors de cette réaction de carburation, à savoir l'atmosphère de calcination, la nécessité de réaliser un premier palier à basse température et la durée du palier à la température finale. Ainsi, fort de cette expérience, l'optimisation de la voie de synthèse saccharose a été plus aisée. Le précurseur de molybdène AHM utilisé par Vitale et al. est alors remplacé par le composé à cluster $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$ (HMC). Le rapport molaire C/Mo est fixé à 2 et est équivalent à celui utilisé par Vitale et al. Le saccharose et HMC sont dissous simultanément dans un volume minimum d'éthanol (636 mg de HMC et 300 mg de saccharose sont dissous dans 20mL d'éthanol). Il est alors nécessaire de chauffer la solution à 60°C pendant plusieurs heures afin d'obtenir une bonne dissolution des précurseurs. Après filtration de la solution résultante, le solvant est évaporé à l'étuve, jusqu'à l'obtention d'une poudre ensuite traitée en température.

Le **Tableau 4.3** donne les conditions de synthèse de tous les produits à base de HMC et de saccharose, jusqu'à optimisation des conditions expérimentales. Le premier échantillon est synthétisé à 700°C pendant 40 heures sous un flux d'azote, et amène seulement à la formation de l'oxyde MoO_2 (**HMC-S1**). En passant sous atmosphère réductrice H_2/Ar et en réalisant un palier intermédiaire à 200°C pendant 4 heures, la formation de MoO_2 est endiguée, mais seul du molybdène métallique est obtenu après 40 heures (**HMC-S2**). En abaissant la température finale à 650°C, la phase $\alpha-Mo_2C$ est obtenue, mais la présence de molybdène métallique est encore détectée par DRX (**HMC-S3**). La durée du deuxième palier est diminuée à 24 heures, et seule la phase $\alpha-Mo_2C$ est détectée par DRX. (**HMC-S650**).

Tableau 4.3 : Conditions et produits obtenus lors des synthèses à base de HMC et de saccharose.

Echantillons	Premier palier	T° (°C)	Durée (heures)	Gaz	Débit (bulles/sec)	Produits
<i>HMC-S1</i>	-	700	40	N_2	-	MoO_2
<i>HMC-S2</i>	200°C – 4h	700	40	H_2/Ar	1	Mo
<i>HMC-S3</i>	200°C – 4h	650	40	H_2/Ar	1	$\alpha-Mo_2C \gg Mo$
<i>HMC-S650</i>	200°C – 8h	650	24	H_2/Ar	1	$\alpha-Mo_2C$

II/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBURES

Comme décrit précédemment, l'utilisation des composés à clusters TMC et HMC, couplée au précurseur saccharose ou urée, permet d'obtenir les phases carbures α -Mo₂C et δ -MoO_xC_y. Pour mesurer l'impact de la voie cluster, leurs propriétés physico-chimiques sont comparées à celles de leurs homologues formés à partir des précurseurs de référence : AHM pour la voie de synthèse saccharose, et MoCl₅ pour la voie de synthèse urée. Pour plus de lisibilité, la **Figure 4.3** schématise la synthèse de ces 4 échantillons. On y observe, pour la voie urée ou la voie saccharose, que l'utilisation de composés à clusters en tant que précurseurs permet de légèrement diminuer la température de synthèse. De plus, dans le cas de la voie urée, l'utilisation du précurseur permet d'obtenir α -Mo₂C ou δ -MoO_xC_y en faisant varier seulement la température de traitement thermique.

1) Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des 5 échantillons carbures sont présentés en **Figure 4.4**. Concernant les carbures correspondant à la phase α -Mo₂C (**Figure 4.4.a.b**), les binômes HMC-S650 - Mo₂C-S_{ref} et TMC-U700 - Mo₂C-U_{ref} présentent des diffractogrammes identiques, autant en matière d'intensité que de positionnement des pics. Par contre, l'échantillon TMC-500, correspondant à la phase δ -MoO_xC_y, est le seul à présenter des pics très larges, probablement caractéristiques d'une faible taille de cristallites (**Figure 4.4.b**). Cependant, pour l'intégralité des carbures présentés, un pic à 16 °(2 θ) de faible intensité est présent, pouvant correspondre à du carbone. Il est vraisemblablement lié à l'excès de saccharose ou d'urée ajouté durant la préparation du précurseur⁴.

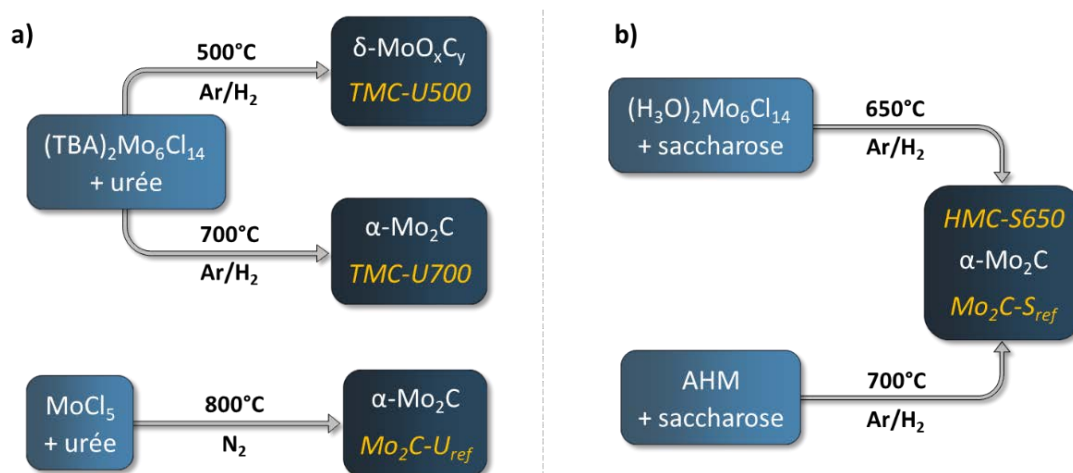


Figure 4.3 : Schématisation des synthèses amenant à la formation des échantillons carbures par voie urée : TMC-U500, TMC-U700, Mo₂C-U_{ref} (a) et par voie saccharose : HMC-S650 et Mo₂C-S_{ref} (b).

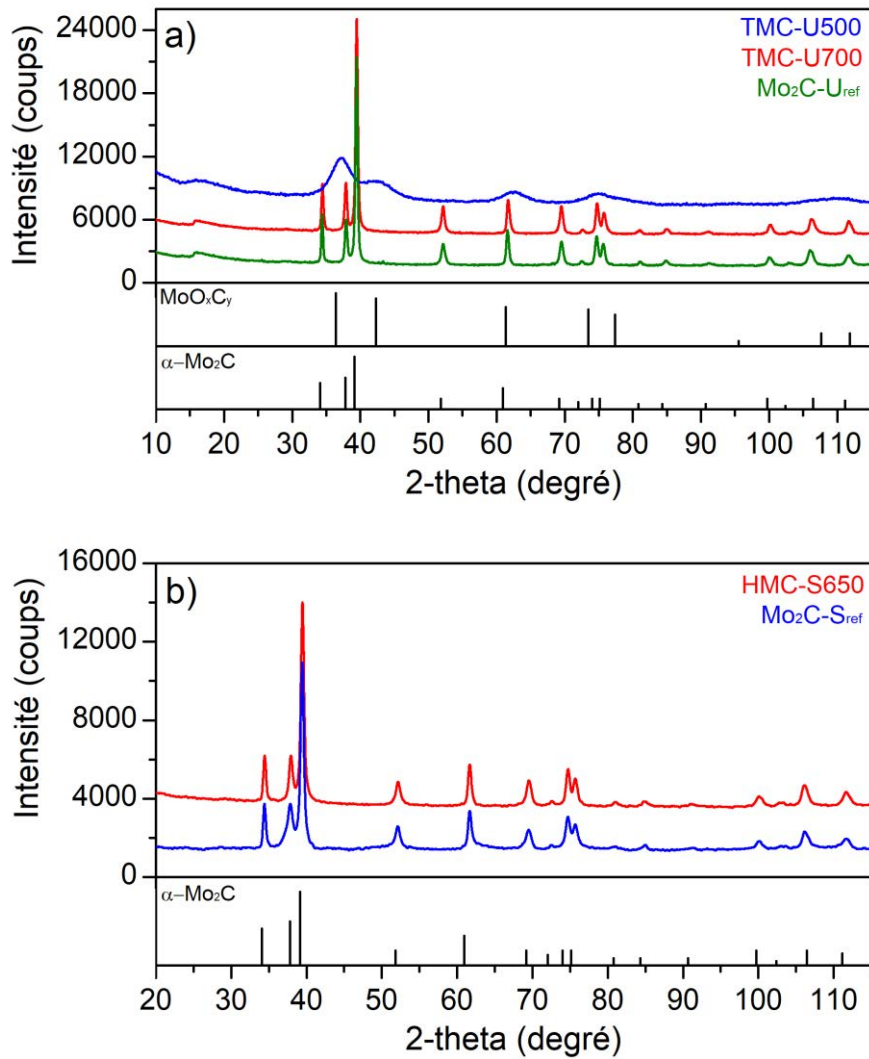


Figure 4.4 : Diffractogrammes des composés issus de la voie urée : TMC-U500, TMC-U700, Mo_2C-U_{ref} (a) et par voie saccharose : HMC-S650 et Mo_2C-S_{ref} .

Les affinements Le Bail des 5 échantillons carbures sont réalisés à l'aide du logiciel FullProf Suite⁵. Les profils affinés des composés issus de la voie urée (Mo_2C-U_{ref} , TMC-500 et TMC-700) sont présentés en **Figure 4.5**, et ceux des produits issus de la voie saccharose (Mo_2C-S_{ref} et HMC-S650) sont donnés en **Figure 4.6**. Concernant l'échantillon TMC-500 correspondant à la phase cubique $\delta-MoO_xC_y$, l'affinement pose problème au niveau des deux raies de diffraction les plus intenses, situées à 37 et 43°(2 θ) correspondant respectivement aux plans (111) et (200) (**Figure 4.5.b**). Puisque les pourcentages atomiques d'oxygène et de carbone sont variables pour cette phase, cette caractéristique peut influencer sur l'intensité des pics de diffraction (l'affinement a été réalisé suivant la structure de $\delta-MoC$). Concernant les 4 échantillons correspondant à la phase orthorhombique $\alpha-Mo_2C$, les affinements Le Bail sont de bonne qualité, avec des facteurs de reliabilité R_p compris entre 2,8 et 3,4 %. En comparant les paramètres de maille affinés des échantillons de référence (Mo_2C-U_{ref} et Mo_2C-

S_{ref}) avec ceux issus des composés à cluster (TMC-U700 et HMC-S650) on observe une variation de la valeur du paramètre c . Alors que celui-ci est de 5,212(3) Å pour les carbures de référence, cette valeur est seulement de 5,195(3) Å pour les composés synthétisés à partir d'un composé à cluster. Aucune variation des paramètres de maille a et b n'est observée. A l'image de ce qui a été constaté pour Mo_5N_6 (Chapitre 3) l'utilisation de composés à cluster impacte la structure des phases carbures. Que ce soit pour la voie urée ou la voie saccharose, les carbures orthorhombiques α - Mo_2C synthétisés à partir des composés à cluster TMC et HMC possèdent des cristallites plus petites que leurs homologues formés à partir de $MoCl_5$ et AHM. En effet, alors que Mo_2C-U_{ref} possède des cristallites de 34,7(4) nm, celles du carbure TMC-U700 sont de 29,4(5) nm. Le constat est identique pour les composés issus de la voie saccharose : Mo_2C-S_{ref} ayant des cristallites de 25,8(1) nm alors que pour HMC-S650 celles-ci sont en moyenne de 14,2(3) nm. Concernant le carbure cubique TMC-U500 synthétisé par la voie urée, ses cristallites possèdent un diamètre de 3,5(8) nm.

Tableau 4.4 : Détails des affinements Le Bail sur les cinq échantillons carbures obtenus à l'aide du logiciel FullProf Suite.

	Mo_2C-U_{ref}	TMC-U500	TMC-U700	Mo_2C-S_{ref}	HMC-S650
Maille élémentaire					
a (Å)	4,74357(2)	4,19934(9)	4,74598(8)	4,74476(1)	4,74792(6)
b (Å)	6,01989(3)	-	6,01670(2)	6,01164(5)	6,01120(2)
c (Å)	5,21102(2)	-	5,19663(2)	5,21431(3)	5,19353(2)
V (Å ³)	148,81(1)	74,053(3)	148,39(1)	148,73(1)	148,22(1)
Groupe d'espace	$Pbcn$	$Fm-3m$	$Pbcn$	$Pbcn$	$Pbcn$
Affinement					
Nb. Pics diffraction ($K\alpha/K\beta$)	259/2	22/2	255/2	280/2	267/2
Nb. Points fond continu	16	10	12	12	12
Nb. Paramètres affinés	10	8	10	10	10
Nb. atomes	2	2	2	2	2
R_p (%)	3,48	2,54	3,41	3,09	2,84
R_{wp} (%)	4,61	3,21	4,31	4,06	3,80
R_{exp} (%)	2,21	2,20	2,20	2,28	1,93
χ^2	4,35	2,13	3,84	3,18	3,90
Microstructure					
Taille de cristallites (nm)	34,7(4)	3,5(8)	29,4(5)	25,8(1)	14,2(3)

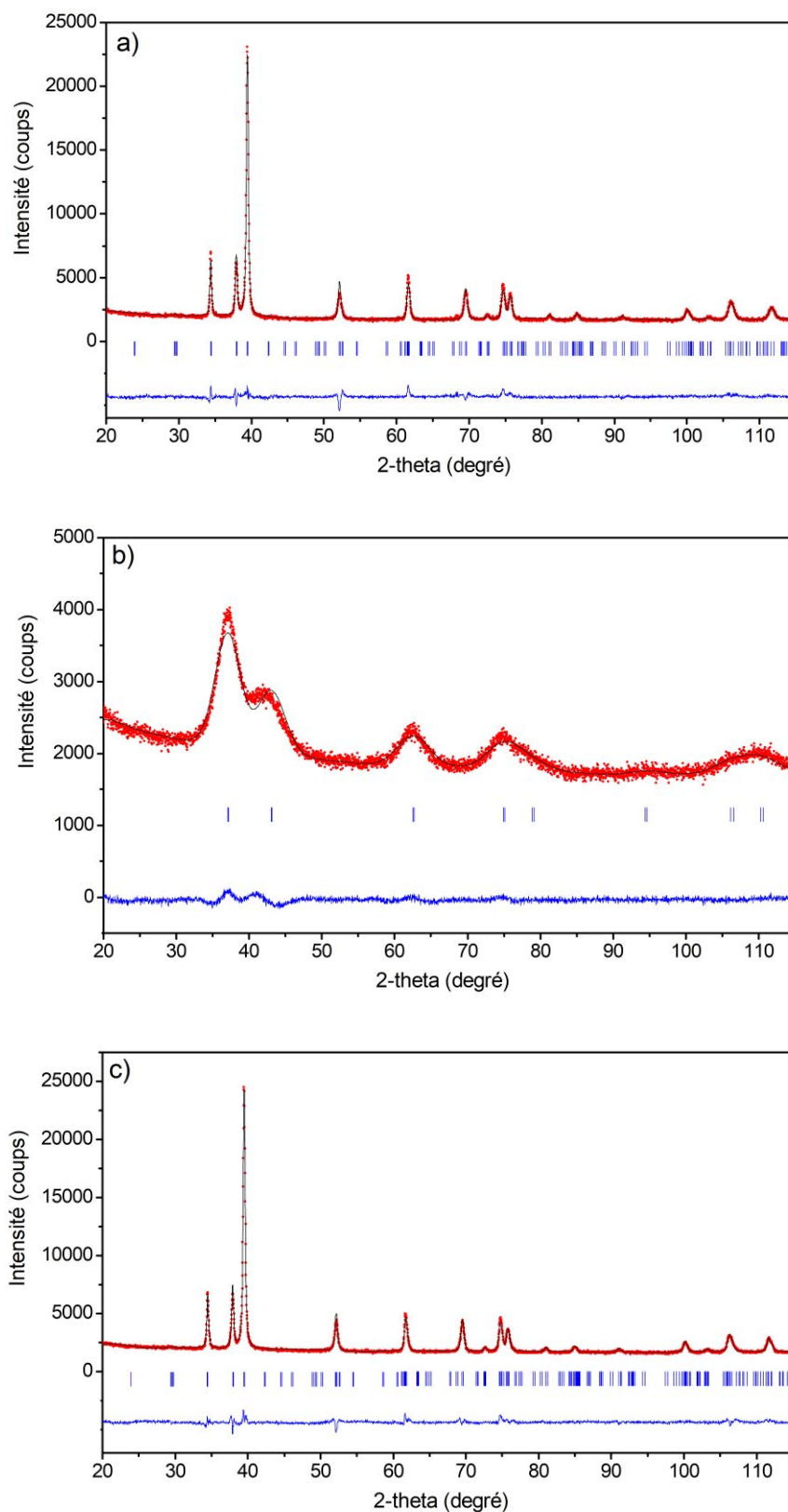


Figure 4.5 : Affinements Le Bail des carbures issus de la voie urée : Mo_2C-U_{ref} (a) ; TMC-U500 (b) et TMC-U700 (c) ; profil DRX expérimental (en rouge), calculé (en noir) et courbe différentielle (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux positions des réflexions de Bragg.

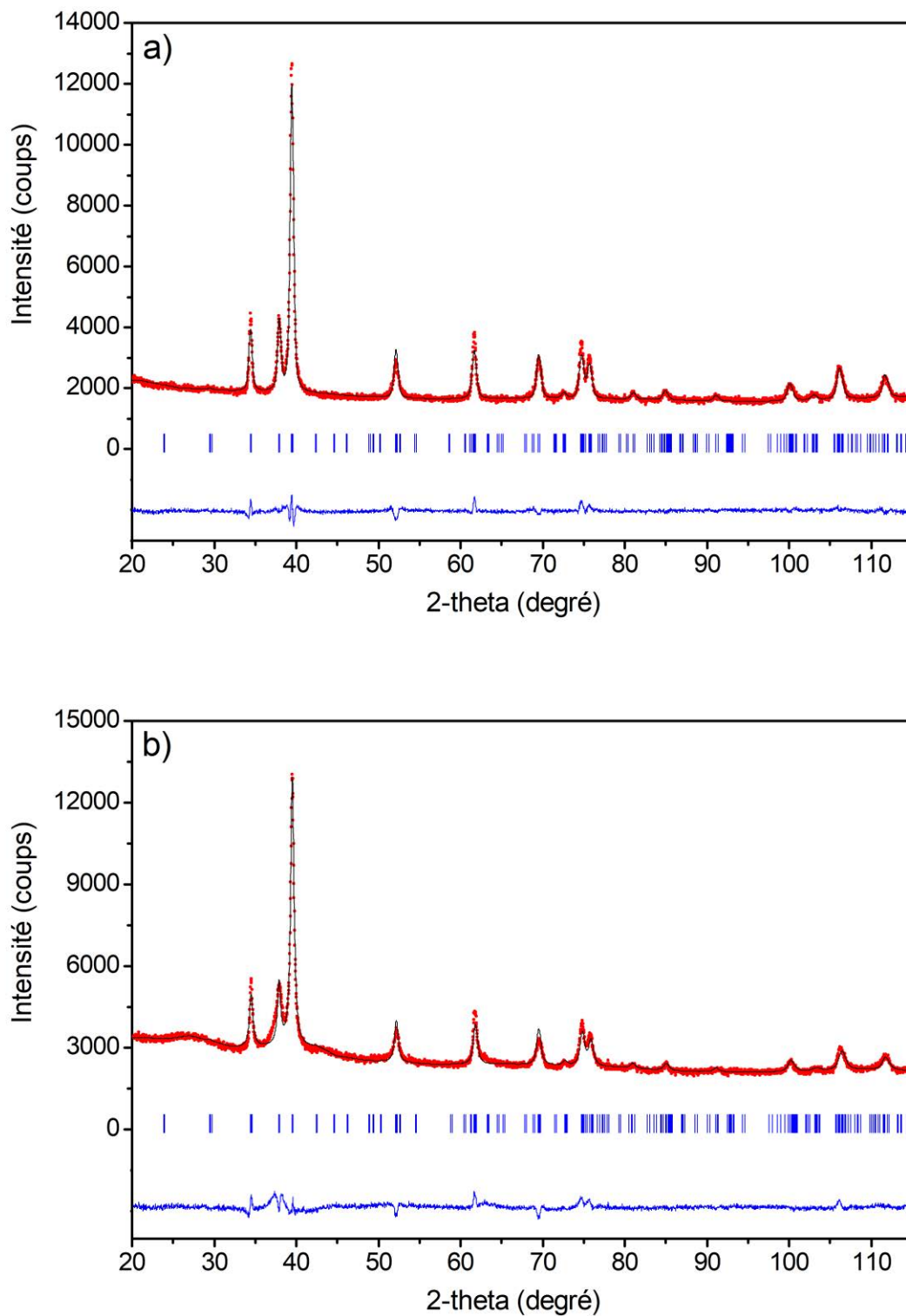


Figure 4.6 : Affinements Le Bail des carbures issus de la voie saccharose : $\text{Mo}_2\text{C-S}_{ref}$ (a) et HMC-S650 (b); profil DRX expérimental (en rouge), calculé (en noir) et courbe différentielle (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux positions des réflexions de Bragg.

2) Surfaces spécifiques et analyses élémentaires

Alors que l'utilisation des composés à cluster TMC et HMC impacte la valeur du paramètre de maille c du carbure α -Mo₂C, son influence sur la surface spécifique est également notable. Des analyses élémentaires sont également réalisées pour s'assurer de la pureté et de la bonne stœchiométrie des composés α -Mo₂C, ainsi que pour déterminer la formule brute de l'échantillon TMC-U500. Le **Tableau 4.5** regroupe les conditions de synthèse des carbures étudiés, leurs surfaces spécifiques déterminées par méthode BET, et les teneurs en oxygène, carbone et azote. On observe, que ce soit pour la voie saccharose ou urée, que les carbures formés à partir d'un précurseur cluster possèdent des surfaces spécifiques plus élevées que leurs homologues de référence. Alors que le composé Mo₂C-U_{ref} possède une surface de 8 m²/g, les carbures TMC-U500 et TMC-U700 ont des surfaces spécifiques de 15 m²/g et 20 m²/g respectivement. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que Giordano et al. reportent une surface de 22 m²/g pour leur composé α -Mo₂C. L'effet de l'utilisation d'un précurseur cluster est cependant très visible sur les carbures issus de la voie saccharose. En effet, Mo₂C-S_{ref} a une surface spécifique de 18 m²/g alors que HMC-S650 possède une surface spécifique nettement plus élevée, de l'ordre de 75 m²/g. De grosses disparités sont observées pour les surfaces spécifiques, pouvant être lié aux différents précurseurs utilisés, mais également à la présence plus ou moins importante de carbone amorphe dans le produit final. Les analyses élémentaires réalisées sur les 2 carbures α -Mo₂C de référence donnent des résultats similaires. La teneur en carbone est équivalente à la valeur calculée de 5,9 %_m, et la teneur en oxygène de ces composés est inférieure à 2 %_m, elle peut être assimilée à de l'eau adsorbée. En ce qui concerne le carbure TMC-U700, la teneur en carbone est inférieure à la valeur calculée (3,3 %_m), et le pourcentage d'oxygène reste faible (2,5 %_m). HMC-S650 est très riche en carbone (13,1 %_m) pouvant indiquer la présence de carbone amorphe dans l'échantillon, lié à l'excès de précurseur saccharose. Concernant TMC-U500, les teneurs en oxygène et carbone obtenues (11,7 et 4,9 %_m) permettent de proposer la formule brute MoO_{0,6}C_{0,4}.

Tableau 4.5 : Conditions de synthèse, analyses élémentaires et surfaces spécifiques. Incertitude de 0,5%_m pour les analyses élémentaires et de 2 m²/g pour les surfaces spécifiques.

	Précurseur molybdène	Précurseur carbone	Produit	% _m (C)	% _m (O)	S _{BET} (m ² /g)
Mo₂C-U_{ref}	MoCl ₅	Urée	α -Mo ₂ C	6,0	1,6	8
TMC-U500	TMC	Urée	δ -MoO _{0,6} C _{0,4}	4,9	11,7	15
TMC-U700	TMC	Urée	α -Mo ₂ C	3,3	2,5	20
Mo₂C-S_{ref}	AHM	Saccharose	α -Mo ₂ C	5,8	1,0	18
HMC-S650	HMC	Saccharose	α -Mo ₂ C	13,1	1,2	75

3) Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'observation par MEB des carbures de molybdène permet de caractériser l'impact de l'utilisation des composés à cluster sur la porosité des carbures Mo_2C , ce qui est fortement visible sur les carbures Mo_2C issus de la voie saccharose. Les clichés situés en **Figure 4.7.a** et **4.7.b** montrent l'échantillon Mo_2C -S_{ref}, formé à partir d'AHM et de saccharose, à différents grossissements. On observe l'absence de porosité sur cet échantillon, qui peut être corrélée à sa très faible surface spécifique ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). En revanche, les clichés réalisés pour le carbure HMC-S650, issu de la coprécipitation entre le composé à cluster HMC et le saccharose, montrent une porosité ouverte importante (**Figure 4.7.c** et **4.7.d**), en accord avec la surface spécifique bien plus importante de ce composé ($75 \text{ m}^2/\text{g}$).

L'impact de l'utilisation de composés à cluster est encore une fois démontré ici. L'utilisation de ce précurseur nanométrique joue un rôle prépondérant sur la porosité des carbures de molybdène formés, propriété cruciale pour des applications en catalyse hétérogène.

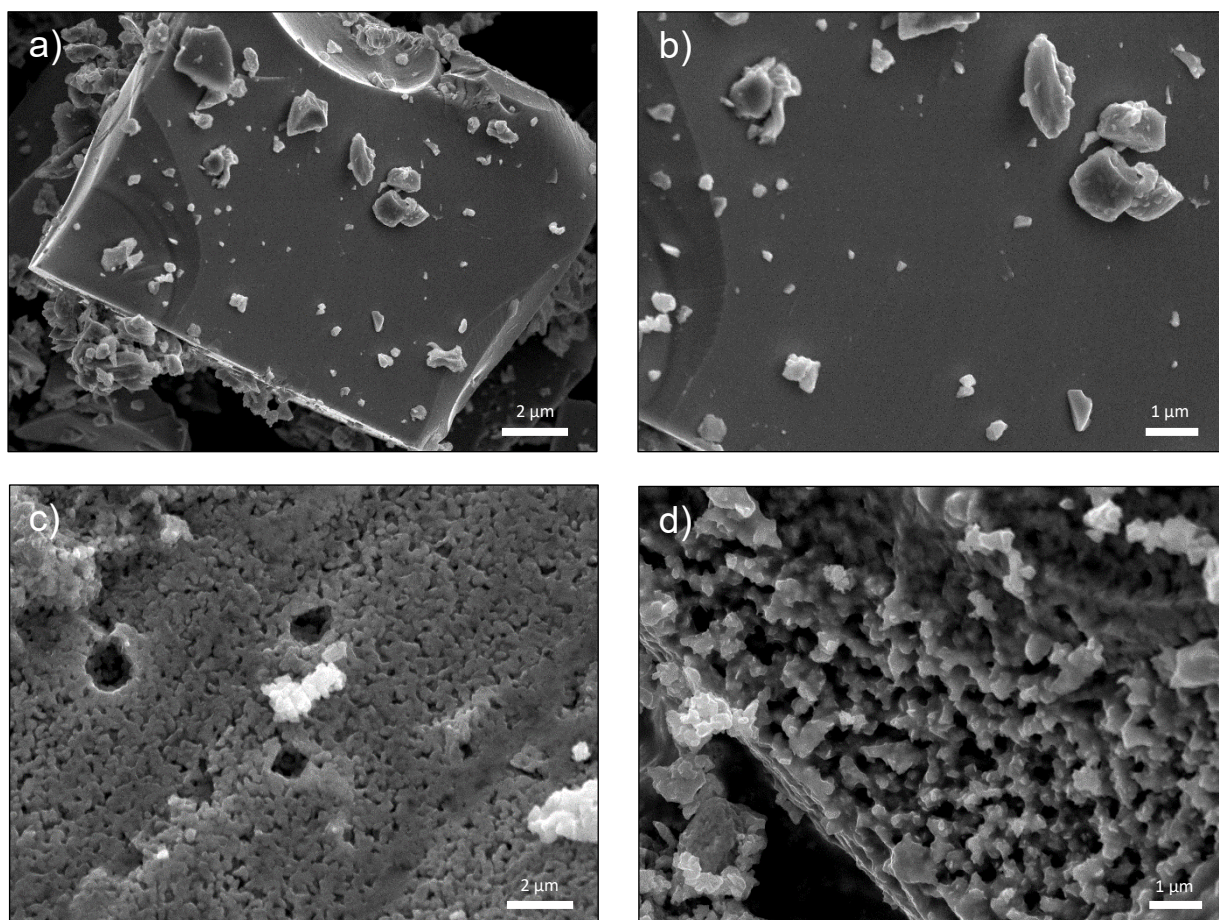


Figure 4.7 : Images MEB des composés Mo_2C -S_{ref} (a, b) et HMC-S650 (c, d).

4) Etude par Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Le TEM est utilisé dans un premier temps afin d'observer la taille et la forme des particules des différents carbures synthétisés. Concernant les deux carbures issus de la voie saccharose, une taille de particules plus faible est constatée pour l'échantillon HMC-S650 formé à partir du composé à cluster HMC. En effet, pour le composé $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$, les particules sont caractérisées par une longueur moyenne de 30 nm (**Figure 4.8.a**), alors que celle-ci est de 15 nm pour le carbure HMS-C650 (**Figure 4.8.b**).

A propos des carbures issus de la voie urée, le constat est identique. Alors que le composé de référence $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$ correspond à un agglomérat de particules très larges (**Figure 4.8.c**), les échantillons TMC-U500 et TMC-U700 possèdent des particules bien plus petites. En effet, le carbure TMC-U500 est composé de particules sphériques de diamètre inférieur à 5 nm (**Figure 4.8.d**), alors que TMC-U700 possède des particules de l'ordre de 25 nm de longueur (**Figure 4.8.e**).

Cependant, pour l'intégralité des échantillons, et plus particulièrement pour HMC-S650, on observe que les particules de carbure de molybdène sont noyées dans une phase amorphe secondaire visible sur les différents clichés. Cette observation peut être corrélée avec le pic observé à $16^\circ (2\theta)$ par DRX sur l'ensemble des carbures et à la teneur élevée en carbone mesurée notamment pour le carbure HMC-S650. Cette phase amorphe semble donc correspondre à du carbone, mais des analyses par EDX et ATG-MS sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

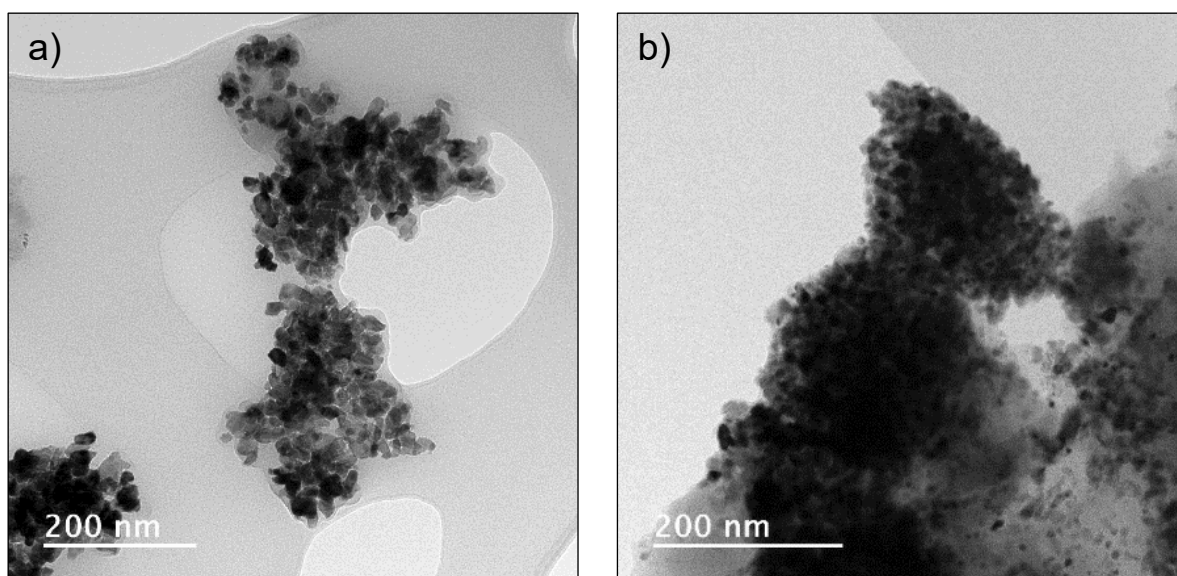


Figure 4.8 : Images TEM des carbures issus de la voie saccharose : $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$ (a) et HMC-S650 (b).

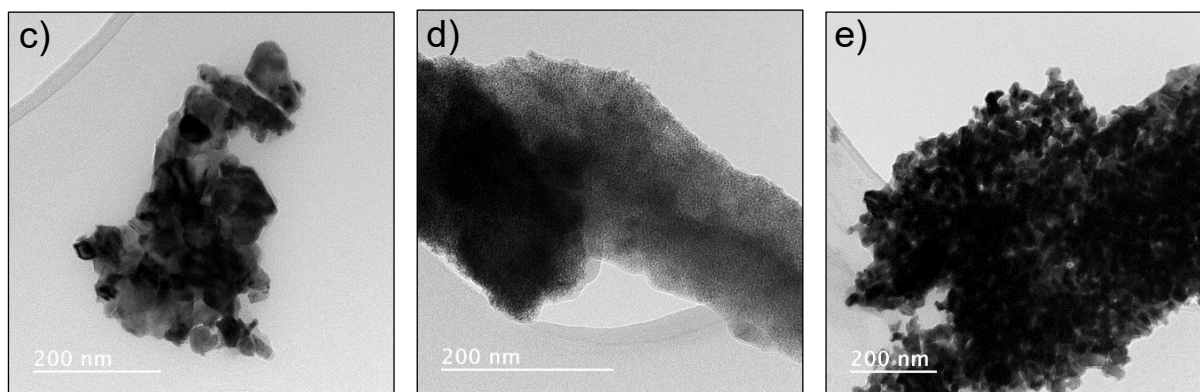


Figure 4.8 (suite) : Observations TEM des carbures issus de la voie urée : Mo₂C-U_{ref} (c), TMC-U500 (d) et TMC-U700 (e).

Des analyses EDX couplées au TEM sont alors réalisées, notamment sur le carbure HMC-S650 qui présente la plus grande quantité de phase amorphe. La **Figure 4.9** montre les spectres EDX de cet échantillon, centrés sur la phase amorphe et sur la phase cristallisée. Pour les deux zones, seuls du carbone et du molybdène, ainsi qu'une faible quantité d'oxygène, sont détectés. De plus, l'intensité des pics du molybdène est bien plus faible dans la zone amorphe (**Figure 4.9.a**) que dans la zone cristallisée (**Figure 4.9.b**), en comparaison avec l'intensité du pic du carbone. En regardant les pourcentages atomiques de molybdène mesurés pour chacune des zones, on obtient 32 %_{at} de molybdène dans la phase cristallisée et seulement de 3 à 6%_{at}. pour la phase amorphe. Il est alors possible d'en conclure que cette phase amorphe correspond en très grande partie à du carbone issu d'un excès de précurseur (saccharose).

Les données EDX des 4 autres échantillons sont présentées en **Annexes 1 à 4**. Pour l'intégralité des échantillons, on retrouve également la présence de traces de différentes impuretés. De l'aluminium et du calcium sont notamment détectés pour le composé Mo₂C-S_{ref}, deux éléments faisant partie des impuretés présentes dans le précurseur saccharose d'après la fiche de spécification du produit. Du calcium est également détecté pour Mo₂C-U_{ref} (**Annexe 2**), cet élément étant également présent sous forme de traces dans le précurseur commercial d'urée. Pour l'ensemble des échantillons, on détecte du silicium, sous forme de particules de SiO₂, comme nous pouvons le voir dans l'**Annexe 2**, correspondant aux données EDX du carbure Mo₂C-U_{ref}. Cette présence de SiO₂, sans doute liée à l'utilisation de nacelles et de fours tubulaires en silice, ne devrait pas avoir d'impact sur les propriétés catalytiques des carbures de molybdène. En effet, la silice, sous sa forme amorphe, n'est présente qu'en faible quantité dans les matériaux carbures.

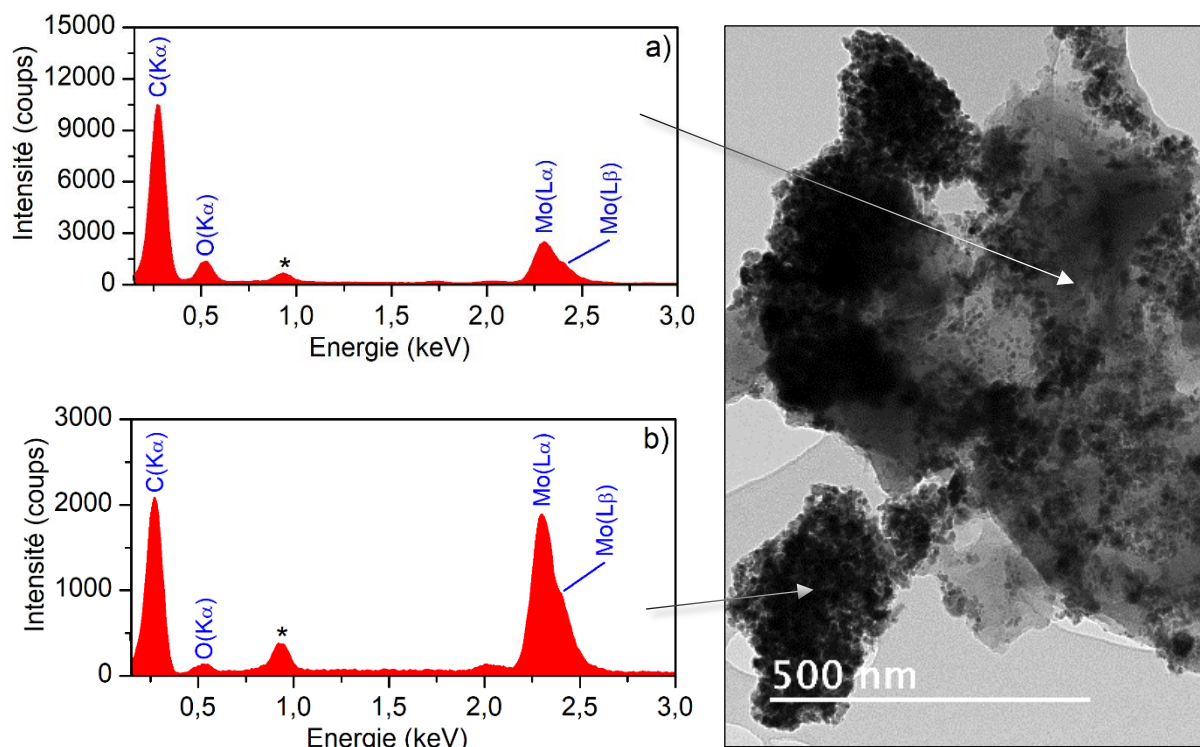


Figure 4.9 : Image TEM du composé HMC-S650 et spectres EDX correspondants à la phase amorphe (a) et à la phase cristallisée (b). Le pic du cuivre lié au porte-échantillon est indexé (*).

L'utilisation du SAED permet d'obtenir des informations locales sur la cristallographie des carbures de molybdène et vient en complément d'une étude par DRX. Les clichés SAED obtenus pour les 4 composés correspondants à la phase orthorhombique α - Mo_2C sont présentés en **Figure 4.10**.

Pour les deux carbures de référence $\text{Mo}_2\text{C-U}_{\text{ref}}$ et $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$, des taches de diffraction intenses sont observées traduisant une cristallinité importante. A l'inverse, les clichés de diffraction des carbures TMC-U700 et plus particulièrement de HMC-S650 montrent des cercles de diffraction plus diffus, caractéristiques de la présence de nanocristaux. Les valeurs expérimentales d_{hkl} de ces 4 échantillons sont extraites et comparées avec les valeurs issues de la fiche JCPDS (#00-031-0871) de la phase α - Mo_2C (**Tableau 4.6**). Un bon accord est obtenu entre les données expérimentales et les valeurs de la littérature⁶. Seule une différence de 0,02 Å est observée pour l'ensemble des composés.

Concernant le composé TMC-U500 correspondant à un oxycarbure cubique, le cliché SAED montre des cercles de diffraction très diffus caractéristiques du caractère nanométrique de cet échantillon (**Figure 4.11**). Les valeurs d_{hkl} expérimentales sont comparées avec celles de la phase cubique δ - MoC , car aucune fiche JCPDS ne donne les valeurs d_{hkl} de la phase MoO_xC_y ⁷. Les variations observées entre les valeurs observées et théoriques des d_{hkl} sont de l'ordre de 0,02 Å.

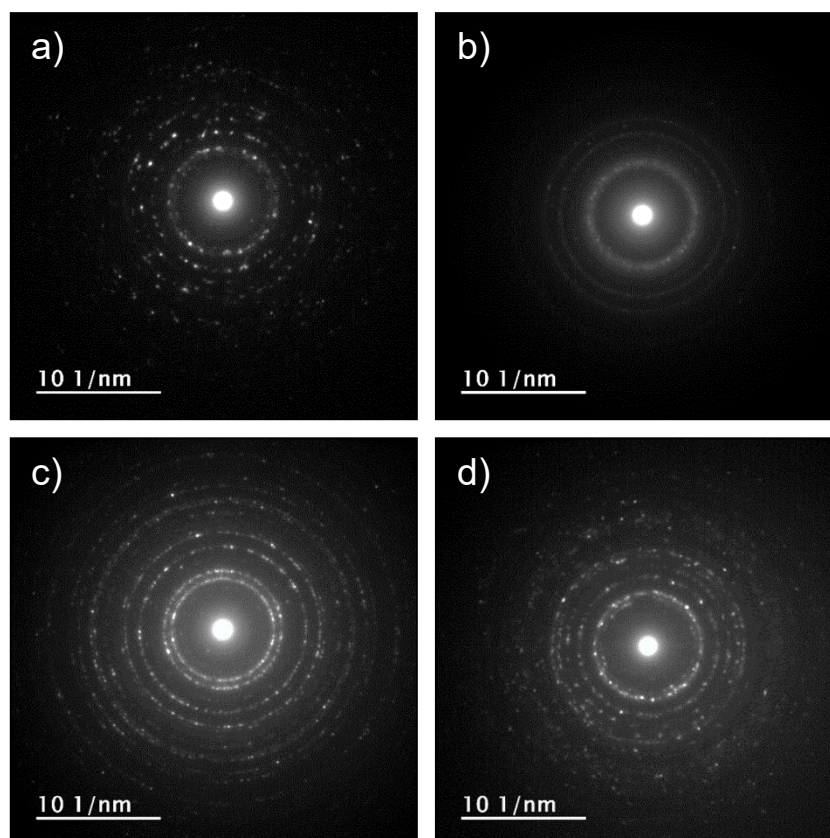
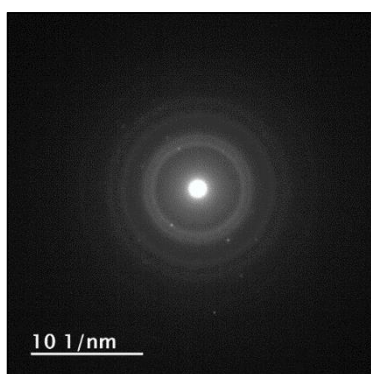


Figure 4.10 : Clichés de diffraction obtenus par SAED pour les carbures orthorhombiques Mo_2C-S_{ref} (a), HMC-S650 (b), Mo_2C-U_{ref} (c) et TMC-U700 (d).

Tableau 4.6 : Données cristallographiques extraites des analyses SAED pour les carbures Mo_2C-S_{ref} , HMC-S650, Mo_2C-U_{ref} et TMC-U700. Les valeurs d_{hkl} sont comparées avec la littérature⁶.

h k l	$d_{biblio.}$ (Å)	Mo_2C-S_{ref}	HMC-S650	Mo_2C-U_{ref}	TMC-U700
(200)	2,377	2,357	2,399	2,452	2,242
(221)	1,763	1,781	-	-	1,799
(411)	1,516	1,487	1,521	1,514	1,504
(321)	1,357	1,387	-	-	1,352
(223)	1,277	1,283	1,288	1,287	1,288
(242)	1,151	1,145	-	1,156	1,145
(421)	1,083	1,084	-	1,064	1,021
(025)	0,991	0,977	0,942	0,973	0,972



h k l	R (1/nm)	d _{obs.} (Å)	d _{biblio.} (Å)
(111)	3,911	2,557	2,531
(200)	4,608	2,170	2,191
(220)	6,486	1,542	1,550
(311)	7,718	1,296	1,321
(422)	11,131	0,898	0,894

Figure 4.11 : Clichés de diffraction et données cristallographiques obtenues par SAED pour le composé TMC-U500 et comparatif des valeurs de d_{hkl} extraites avec la littérature⁷.

5) Analyses thermogravimétriques suivies par spectrométrie de masse (ATG-MS)

Des analyses ATG-MS sont réalisées sur chacun des 5 échantillons carbures, avec pour objectif de comprendre la stabilité thermique de ces composés, mais également pour caractériser la phase amorphe mise en évidence par TEM et EDX. Ces analyses sont réalisées sur une gamme de températures allant de 30 à 1000°C avec une rampe de 5°C/min, sous un flux d'oxygène.

La **Figure 4.12** montre les résultats obtenus pour les échantillons TMC-U700 et TMC-U500. Les courbes obtenues pour les autres échantillons de composition α -Mo₂C (Mo₂C-U_{ref}, Mo₂C-S_{ref} et HMC-S650, similaires à celle de TMC-U700, sont reportées en **Annexe 5**.

Concernant TMC-U700 (**Figure 4.12.a**), et les carbures α -Mo₂C en général, on constate une première perte de masse intervenant à 150°C, correspondant à la perte de l'eau adsorbée à la surface des carbures, comme en atteste le signal $m/z = 18$. Entre 200°C et 600°C, un gain de masse significatif est observé, assimilé à l'oxydation partielle de α -Mo₂C en trioxyde de molybdène MoO₃ (le gain de masse théorique lié à une oxydation totale de α -Mo₂C est de 141 %_m). A partir de 800°C, une perte importante de masse est visible, correspondant cette fois-ci à l'évaporation de l'oxyde MoO₃. Enfin, un dernier phénomène est observé pour l'ensemble des échantillons α -Mo₂C, caractérisé par une légère perte de masse à 400°C couplée à un signal $m/z = 44$. Ce phénomène est alors assimilé à l'oxydation du carbone amorphe, observé par TEM et mis en évidence par EDX, en dioxyde de carbone. Des études similaires réalisées sur α -Mo₂C par Takanabe et al.⁸ et Chen et al.⁹ montrent des résultats similaires et assimilent également le pic observé à 400°C à l'oxydation de résidus de carbone en CO₂.

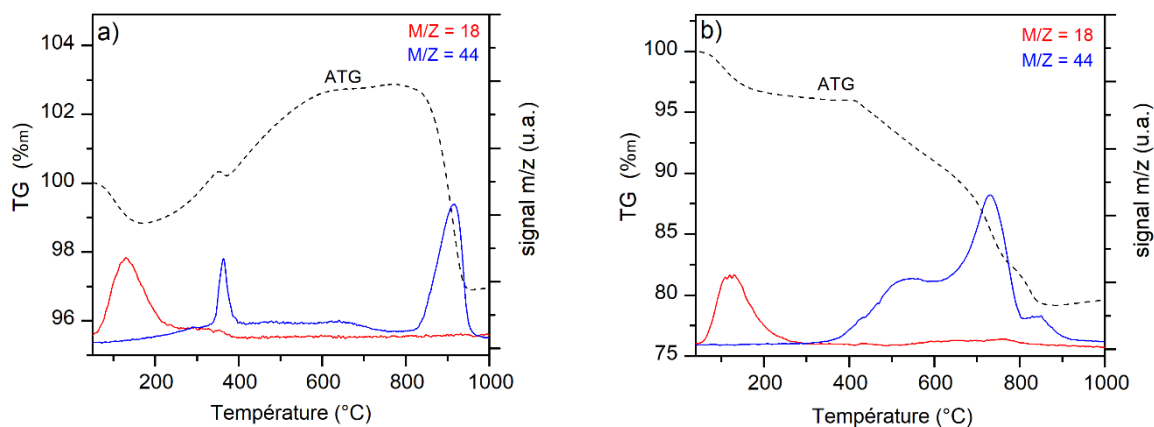


Figure 4.12 : Courbes ATG (en noir) couplées à la spectrométrie de masse. $m/z = 18$ (en rouge) et 44 (en bleu) mesurées sur les échantillons TMC-U700 (a) et TMC-U500 (b).

Les résultats obtenus pour TMC-U500, correspondant à la phase $\text{MoO}_{0,6}\text{C}_{0,4}$, ne présentent pas de phénomène d'oxydation puisqu'aucun gain de masse n'est observé. On retrouve dans un premier temps un signal à 150°C correspondant toujours à l'eau adsorbé. La masse de l'échantillon ne varie plus jusqu'à 500°C, mettant en évidence la bonne stabilité thermique de TMC-U500 jusqu'à cette température. Le carbure se décompose ensuite en trois étapes, caractérisées par les signaux $m/z = 44$ à 550, 750 et 850°C. L'échantillon est alors présent sous la forme de molybdène métallique à partir de 900°C. La perte de masse observée entre 400 et 900°C (18 %) est supérieure la perte de masse théorique correspondant à la décomposition de $\text{MoO}_{0,6}\text{C}_{0,4}$ en molybdène métallique (13 %). L'hypothèse d'une formule brute $\text{MoO}_{0,6}\text{C}_{0,4}$ pour l'oxycarbure TMC-U500 est remise en cause, ce dernier étant plus riche en carbone.

III/ PROPRIETES CATALYTIQUES DES CARBURES DE MOLYBDENE

L'étude des propriétés catalytiques des carbures ayant commencée lors de la dernière année de thèse, il a été décidé de se focaliser principalement sur les échantillons issus de la voie saccharose (HMC-S650 et $\text{Mo}_2\text{C-S}_{\text{ref}}$) ainsi que sur le carbure TMC-U700.

1) Utilisation de Mo_2C comme catalyseur pour la réaction WGS

Les carbures de molybdène sont testés en tant que catalyseurs pour la réaction WGS. Dans un premier temps, seuls les composés $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ issus des voies clusters ont été testés (HMC-S650 et TMC-U700). La **Figure 4.13** montre les propriétés catalytiques de ces deux échantillons après deux cycles successifs. Aucune activité catalytique n'est observée pour le carbure HMC-S650 après deux cycles (**Figure 4.13.b**). Concernant le composé TMC-U700, 20% de conversion de CO en CO_2 sont obtenus après le premier cycle. Une amélioration est observée lors du second cycle, avec une activité catalytique observée dès 350°C. Cependant, l'activité est largement en deçà de celle de Mo_5N_6 .

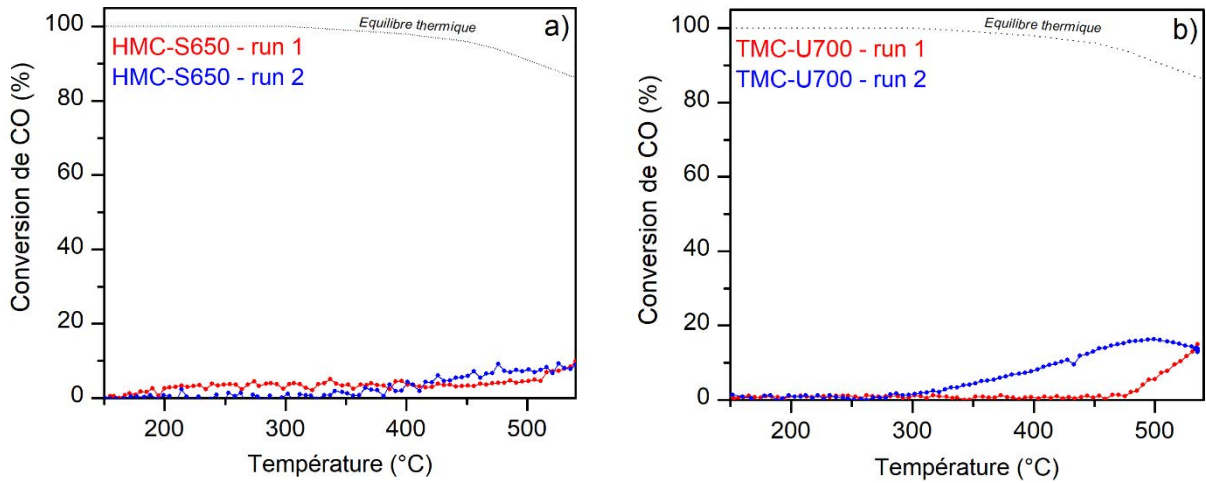


Figure 4.13 : Courbes light-off des échantillons HMC-S650 (a) et TMC-U700 (b) ; en fonction de la conversion de CO en CO₂, après un et deux cycles.

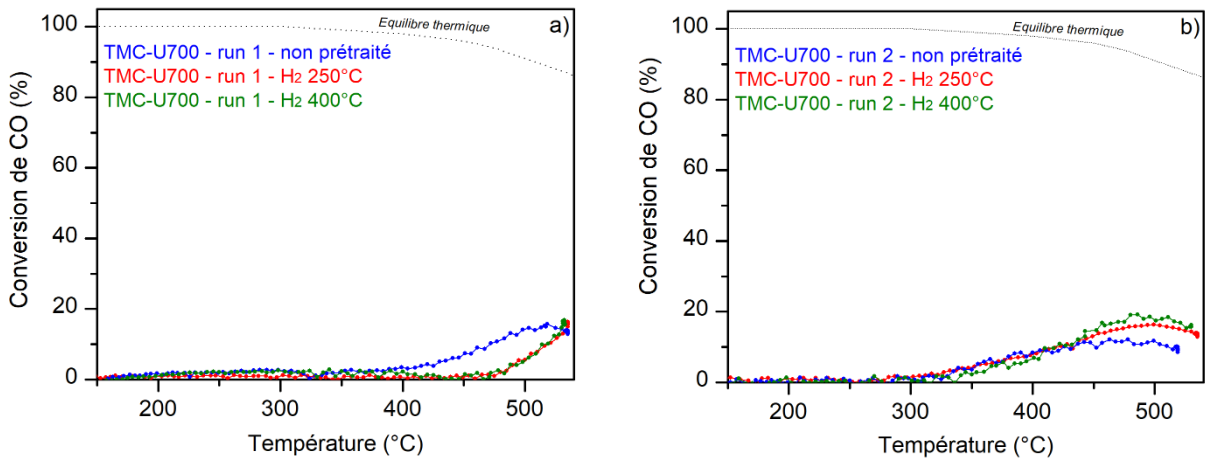


Figure 4.14 : Courbes light-off du carbure TMC-U700 lors du premier (a) et second cycle (b) ; en fonction du prétraitement réalisé.

Peu d'études portent sur l'utilisation des carbures de molybdène en tant que catalyseurs pour la réaction WGS. Parmi elles, les travaux de Moon et al.¹⁰ et Patt et al.¹¹ suggèrent un prétraitement réducteur sous 2% H₂/N₂ afin d'activer Mo₂C. Par ce biais, des vitesses de réaction de l'ordre de 4 μmol/g_{cat}/s sont obtenues à 300°C. Des prétraitements sont alors réalisés sur le carbure TMC-U700 sous une atmosphère 3% H₂/He à 250°C et 400°C afin de vérifier l'impact d'un tel prétraitement réducteur. Deux cycles successifs sont enregistrés dans chacun des cas, et les résultats sont présentés en **Figure 4.14**. Lors du premier cycle, les propriétés catalytiques des carbures prétraités à 250 et 400°C sous 3% H₂/He sont inférieures à celles du carbure non prétraité (**Figure 4.14.a**). Lors du deuxième cycle, les courbes light-off des trois échantillons sont identiques, mettant alors en évidence l'impact très modéré d'un tel prétraitement réducteur (**Figure 4.14.b**).

2) Utilisation de Mo₂C comme support catalytique

Suite à ces résultats, il est alors envisagé d'utiliser les carbures de molybdène en tant que supports, en dispersant une phase active à leurs surfaces. Tout d'abord, le platine est utilisé pour remplir ce rôle grâce à sa stabilité connue dans la littérature¹². En effet, l'utilisation de ce catalyseur de référence va permettre de déterminer dans un premier temps quel composé carbure possède les meilleures propriétés catalytiques.

L'analyse des propriétés catalytiques des matériaux composites Pt/Mo₂C (3%_m) s'est concentré sur les matériaux issus de la voie de synthèse saccharose. Le procédé d'imprégnation de platine à la surface de Mo₂C à partir du nitrate Pt(NO₃)₂ a été explicité au cours du chapitre 2. La **Figure 4.15** montre les résultats obtenus pour la réaction de WGS des composés Pt/HMC-S650 et Pt/Mo₂C-S_{ref} après plusieurs cycles successifs, en fonction de la conversion de CO en CO₂. Lors du premier cycle, Pt/HMC-S650 affiche la conversion la plus élevée, s'approchant de l'équilibre thermique (92% à 275°C), alors que le composé Pt/Mo₂C-S_{ref} atteint une conversion de CO en CO₂ de 75% à cette même température. Pour les deux échantillons, une légère désactivation des catalyseurs est observée à plus hautes températures. L'allure des courbes light-off change drastiquement lors du second cycle. Ce changement de comportement peut être lié notamment à une modification d'ordre structural de Mo₂C (à l'image de Mo₅N₆ qui s'oxyde partiellement entre les deux premiers cycles WGS). Le matériau issu de la voie de synthèse cluster possède des propriétés catalytiques plus attractives que le carbure de référence, lors du second cycle.

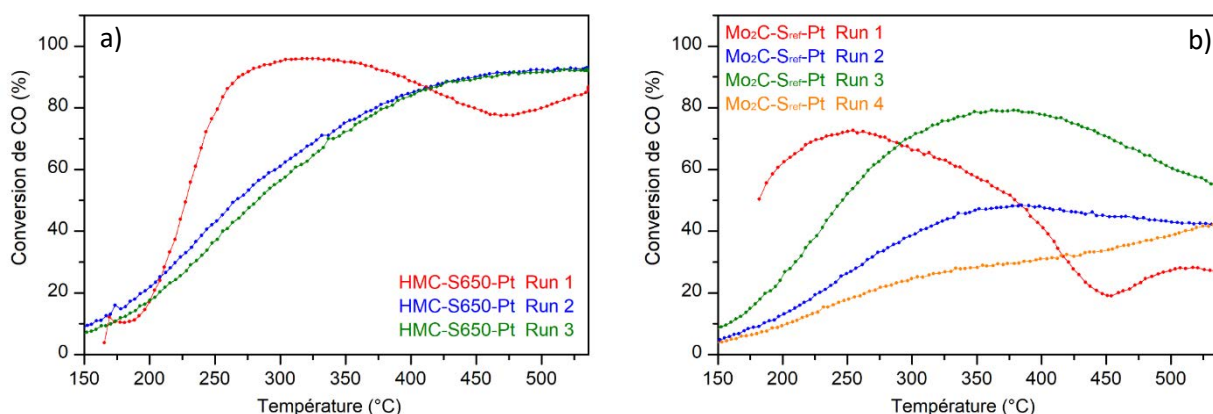


Figure 4.15 : Courbes light-off successives des échantillons Pt/HMC-S650 (a) et Pt/Mo₂C-S_{ref} (b) ; en fonction de la conversion de CO en CO₂, après un, deux et trois cycles.

Le troisième cycle met en évidence le manque de stabilité du composé de référence Pt/Mo₂C-S_{ref}. En effet, alors que pour le carbure issu de la voie cluster les cycles 2 et 3 sont identiques, ce n'est pas le cas du catalyseur de référence. Un quatrième cycle a été réalisé pour confirmer cette absence de stabilité pour Pt/Mo₂C-S_{ref}, amenant encore à des résultats très différents des cycles 2 et 3 (**Figure 4.15.b**). Le platine étant réputé pour sa stabilité, cette différence de comportement ne peut s'expliquer que par l'action du support catalytique Mo₂C-S_{ref}. La **Figure 4.16.a** montre la conversion de CO en CO₂ en fonction du temps pour ces deux échantillons. Alors que Pt/HMC-S650 est parfaitement stable pendant une durée d'au moins quinze heures dans ces conditions après une légère baisse de la conversion lors des premières heures, ce n'est pas le cas pour Pt/Mo₂C-S_{ref}. En effet, la conversion de CO en CO₂ de ce dernier diminue de façon linéaire sur l'ensemble du test, passant de 70% à 50% après 15 heures. Cette baisse d'activité catalytique peut être liée à une oxydation partielle du composé Pt/Mo₂C-S_{ref}, ou encore à un empoisonnement lié aux précurseurs utilisés. Les performances de nos catalyseurs sont ensuite comparées avec celles de catalyseurs de référence précédemment mentionnés dans ce manuscrit : Cu-Zn-Al et CuO/CeO₂ (**Figure 4.16.b**). L'activité catalytique de nos échantillons est largement supérieure à celle des catalyseurs de référence, mettant en évidence le travail restant à accomplir avant de mettre au point des phases actives aussi efficaces que le platine.

Ces résultats préliminaires ont permis de mettre en évidence l'impact de la voie de synthèse cluster sur les propriétés catalytiques du composite Pt/Mo₂C. Cependant, de nombreuses caractérisations, avant et après tests, sont nécessaires pour mieux comprendre ces résultats :

- DRX après catalyse pour mettre en évidence une éventuelle modification structurale.
- MET avant et après test pour observer la dispersion du platine à la surface de Mo₂C.
- Mesures de surfaces spécifiques avant et après tests catalytiques.

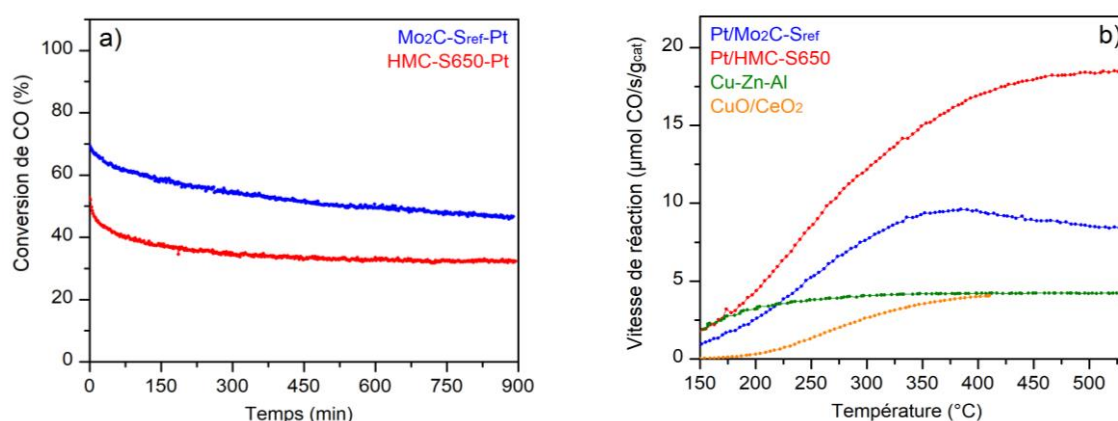


Figure 4.16 : Tests de stabilité (15h à 280°C) des composés Pt/HMC-S650 et Pt/Mo₂C-S_{ref} après respectivement trois et quatre tests light-off consécutifs (a) et courbes light-off du deuxième cycle en comparaison avec Cu/CeO₂ et le catalyseur commercial Cu-Zn-Al (b).

CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Dans ce chapitre, les composés à cluster, utilisés comme précurseurs, ont permis l'obtention des carbures de molybdène α - Mo_2C et MoO_xC_y . Deux voies de synthèse distinctes ont été mises au point, utilisant l'urée ou le saccharose comme sources de carbone, associées respectivement aux composés à cluster TMC et HMC.

A l'image du travail réalisé sur les nitrures de molybdène (Chapitre 3), les caractérisations réalisées sur les 5 échantillons carbures ont permis de mettre en évidence l'impact de la voie de synthèse cluster. En effet, les surfaces spécifiques sont plus élevées pour les composés issus de la voie cluster (et notamment pour le carbure HMC-S650) et les tailles de particules plus petites. Les différentes caractérisations réalisées (DRX, TEM, EDX et ATG-MS notamment) ont permis de mettre en évidence la présence de carbone amorphe dans chacun des échantillons, notamment lié à l'excès de saccharose ou d'urée lors de la synthèse.

Les carbures ont ensuite été testés pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS. En tant que catalyseurs, ces composés ont montré des résultats peu satisfaisants, atteignant seulement 20% de conversion de CO en CO_2 à haute température pour le carbure TMC-U700. Cependant, leur utilisation en tant que support catalytique, couplé au platine, a mis en évidence l'impact positif de la voie de synthèse cluster sur les performances. A termes, il sera nécessaire de remplacer le platine par un catalyseur moins onéreux et ne nécessitant aucun prétraitement pour être actif, tel que Mo_5N_6 .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

- (1) Giordano, C.; Erpen, C.; Yao, W.; Milke, B.; Antonietti, M. Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (21), 5136–5144.
- (2) Giordano, C.; Erpen, C.; Yao, W.; Antonietti, M. Synthesis of Mo and W Carbide and Nitride Nanoparticles via a Simple “Urea Glass” Route. *Nano Lett.* **2008**, *8* (12), 4659–4663.
- (3) Vitale, G.; Frauwallner, M. L.; Scott, C. E.; Pereira-Almao, P. Preparation and Characterization of Low-Temperature Nano-Crystalline Cubic Molybdenum Carbides and Insights on Their Structures. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *408* (1), 178–186.
- (4) Alhajri, N. S.; Anjum, D. H.; Takane, K. Molybdenum Carbide – Carbon Nanocomposites Synthesized from Reactive Template for Electrochemical Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2012**, *11*.
- (5) Rodríguez-Carvajal, J. Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. 15.
- (6) Christensen, A. N. The Crystal Growth of Molybdenum Carbide, Mo₂C, by a Floating Zone Technique. *J. Cryst. Growth* **1976**, *33* (1), 58–60.
- (7) Ferguson, I. F.; Ainscough, J. B.; Morse, D.; Miller, A. W. Decomposition of Molybdenum Hexacarbonyl. *Nature* **1964**, *202* (4939), 1327–1328.
- (8) Alhajri, N. S.; Anjum, D. H.; Takane, K. Molybdenum carbide-carbon nanocomposites synthesized from a reactive template for electrochemical hydrogen evolution. *J. Mat. Chem. A* **2014**, *2*, 10548–10556.
- (9) Chen, Y.; Zhang, H.; Zhang, J.; Ma, J.; Ye, H.; Qian, G.; Ye, Y.; Zhong, S. Facile Synthesis and Thermal Stability of Nanocrystalline Molybdenum Carbide. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *02* (09), 1313–1316.
- (10) Moon, D. J.; Ryu, J. W. Molybdenum Carbide Water–Gas Shift Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications. *Catal. Lett.* **2004**, *92* (1–2), 17–24.
- (11) Patt, J.; Moon, D. J.; Phillips, C.; Thompson, L. Molybdenum Carbide Catalysts for Water–Gas Shift. *Catal. Lett.* **2000**, *65* (4), 193–195.
- (12) Schweitzer, N. M.; Schaidle, J. A.; Ezekoye, O. K.; Pan, X.; Linic, S.; Thompson, L. T. High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2378–2381.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre l'Université de Rennes 1, le CNRS, Saint-Gobain Research Provence et l'UMI LINK (Tsukuba, Japon). L'objectif premier était l'élaboration de nouveaux matériaux pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS, afin de trouver notamment des alternatives au platine pour des applications telles que les piles à combustible pour véhicules. Le choix s'est porté sur les nitrures et carbures de molybdène, familles de matériaux déjà étudiées pour la catalyse hétérogène de réactions bien connues, telles que la synthèse de l'ammoniac, l'hydrodézazotation ou encore l'hydrodésulfuration. L'élaboration des nitrures et carbures de molybdène a été réalisée par le biais d'une voie de synthèse originale, en utilisant les composés à cluster octaédrique comme précurseurs. Cette famille de composés se distingue notamment par son aspect nanostructuré. Cette propriété s'est transposée aux nitrures et carbures résultants, amenant à une modification de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans un premier temps, ce travail s'est focalisé sur l'étude des nitrures de molybdène. La nitruration du composé à cluster $(TBA)_2Mo_6Br_{14}$ a permis d'obtenir une phase analogue à Mo_2N dès $450^\circ C$ (TMB-450), ainsi que la phase Mo_5N_6 à $650^\circ C$ (TMB-650). Ce précurseur a été choisi après une étude sur une large gamme de composés à cluster. Les propriétés physico-chimiques de ces deux nitrures ont été comparées à celles de matériaux de référence : Mo_2N -ref, synthétisé à partir de l'oxyde MoO_3 , et Mo_5N_6 -ref, formé à partir du sulfure MoS_2 . Les différentes méthodes de caractérisation utilisées (DRX, analyses élémentaires, physisorption N_2 , TEM, WDS-EPMA, ...) ont permis de démontrer l'impact de la voie de synthèse cluster. En effet, les nitrures TMB-450 et TMB-650 possèdent notamment des surfaces spécifiques supérieures et des particules plus petites que leurs homologues de référence. Une partie de ces travaux de thèse était également destinée à la résolution structurale de la phase Mo_5N_6 . Une étude couplant calculs DFT, simulations DRX et HRTEM a permis d'apporter quelques réponses concernant le positionnement des lacunes de molybdène. Il a également été possible de mettre en évidence les différences structurales entre le composé Mo_5N_6 de référence et celui issu de la voie de synthèse cluster.

Les propriétés catalytiques de ces 4 composés nitrures ont ensuite été étudiées pour la réaction de WGS, et leurs activités peuvent être classées comme suit : TMB-650 > Mo_5N_6 -ref > TMB-450 > Mo_2N -ref. On y observe alors l'impact de la voie de synthèse cluster, que ce soit pour Mo_5N_6 ou Mo_2N , les nitrures issus de la voie cluster sont plus actifs pour la réaction de WGS que leurs homologues de référence. Les différences structurales observées entre la voie cluster et les composés de référence peut expliquer cet impact sur les propriétés catalytiques. La suite de l'étude s'est ensuite focalisée exclusivement sur le composé TMB-650, supporté sur différents supports catalytiques (SiO_2 , CeO_2 et noir de carbone). La dispersion de TMB-650, notamment sur CeO_2 et noir de carbone, amène

à une augmentation de l'activité catalytique, bien que celle-ci reste en retrait de certains catalyseurs commerciaux tels que CuZnAl. Cependant à l'inverse de ce dernier, Mo₅N₆ ne nécessite pas de prétraitement réducteur pour être activé, rendant son utilisation viable pour des applications mobiles telles que les piles à combustible pour véhicules.

La seconde partie du manuscrit était axée sur la synthèse et la caractérisation de carbures de molybdène. Deux voies de synthèses distinctes, utilisant l'urée et le saccharose comme sources de carbone, ont été adaptées à l'utilisation des composés à cluster TMC et HMC en tant que précurseurs. L'optimisation de ces synthèses ont permis d'obtenir les phases α -Mo₂C et MoO_xC_y. A l'image du travail réalisé sur les nitrures, les propriétés physico-chimiques des carbures de molybdène issus de la voie cluster ont été comparées avec celles de carbures de référence. Ces caractérisations (DRX, TEM, mesures de surfaces spécifiques, analyses élémentaires...) ont permis de mettre en lumière l'impact positif de la voie cluster, notamment sur les surfaces spécifiques. En effet, alors que le carbure de référence Mo₂C issu de la voie de synthèse saccharose possède une surface spécifique de 18 m²/g, l'utilisation du précurseur HMC permet d'augmenter cette valeur jusqu'à 75 m²/g.

Des résultats préliminaires de catalyse hétérogène, toujours pour la réaction WGS, ont pu être obtenus. L'utilisation des carbures pour la catalyse de cette réaction aboutit à des résultats largement inférieurs à ceux obtenus pour Mo₅N₆ notamment. Cependant, lorsque Mo₂C est utilisé en tant que support catalytique, les résultats obtenus sont bien meilleurs. Du platine (3 %_m) a dans un premier temps été dispersé à la surface des deux carbures issus de la voie de synthèse saccharose (HMC-S650 et Mo₂C-S_{ref}). Les propriétés catalytiques du carbure issu de la voie cluster sont alors bien supérieures à celles du carbure de référence. L'utilisation du platine a pour vocation de déterminer le meilleur support catalytique carbure avant d'être remplacé par un catalyseur moins onéreux. On peut alors facilement imaginer dans le futur travailler sur l'élaboration de matériaux composites à base du nitrure Mo₅N₆ dispersé sur un support catalytique Mo₂C.

Les résultats obtenus sont très prometteurs et ouvrent la voie à de réelles alternatives aux métaux nobles pour la catalyse hétérogène de la réaction WGS. Un travail d'optimisation, de compréhension et de caractérisation sera nécessaire pour tirer le meilleur du catalyseur Mo₅N₆ dispersé sur CeO₂ ou noir de carbone. L'étude des propriétés catalytiques des carbures de molybdène devra être complétée avant d'envisager de les associer à différentes phases actives telles que le cuivre ou Mo₅N₆.

Perspectives

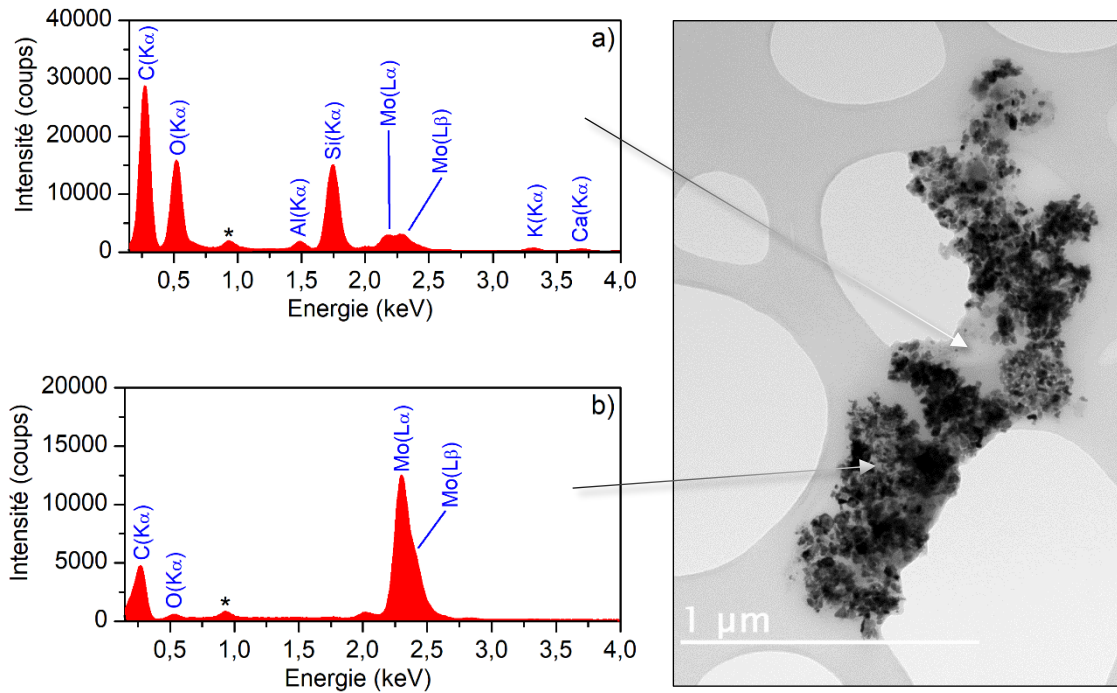
La mise au point de la voie de synthèse cluster permet d'imaginer diverses applications, et également son adaptation à d'autres éléments de transition. Ce travail a déjà été amorcé durant cette thèse. Les synthèses des nitrures de tungstène (WN), de tantale (Ta_3N_5) et de niobium (NbN) ont été réalisées, respectivement par nitruration des composés à cluster $(TBA)_2W_6Cl_{14}$, $(TBA)_2Ta_6Br_{18}$ et $(TBA)_3Nb_6Br_{18}$. Les caractérisations effectuées par DRX, analyses élémentaires et mesures de surfaces spécifiques sur ces trois composés sont disponibles en **Annexe 6**, en comparaison avec des nitrures de références synthétisés à partir des oxydes correspondants. Les résultats obtenus montrent des surfaces spécifiques plus élevées pour les nitrures issus de la voie de synthèse cluster, et notamment pour Ta_3N_5 ($30 \text{ m}^2/\text{g}$). Il est également tout à fait envisageable d'étendre la voie de synthèse cluster à la formation de carbures de tantale, tungstène et niobium. Ces nitrures ont été testés pour la catalyse de la réaction WGS, mais n'ont donné aucune activité notable.

Comme évoqué lors du chapitre 1, Ta_3N_5 est une phase ayant des propriétés catalytiques remarquables pour la photocatalyse de la dissociation de l'eau. En ce sens, une étude est en cours pour cette application sur le nitrure Ta_3N_5 issu de la nitruration du composé à cluster $(TBA)_2Ta_6Br_{18}$, en collaboration avec le professeur Kazuhiko Maeda (Tokyo Institute of Technology, Japon).

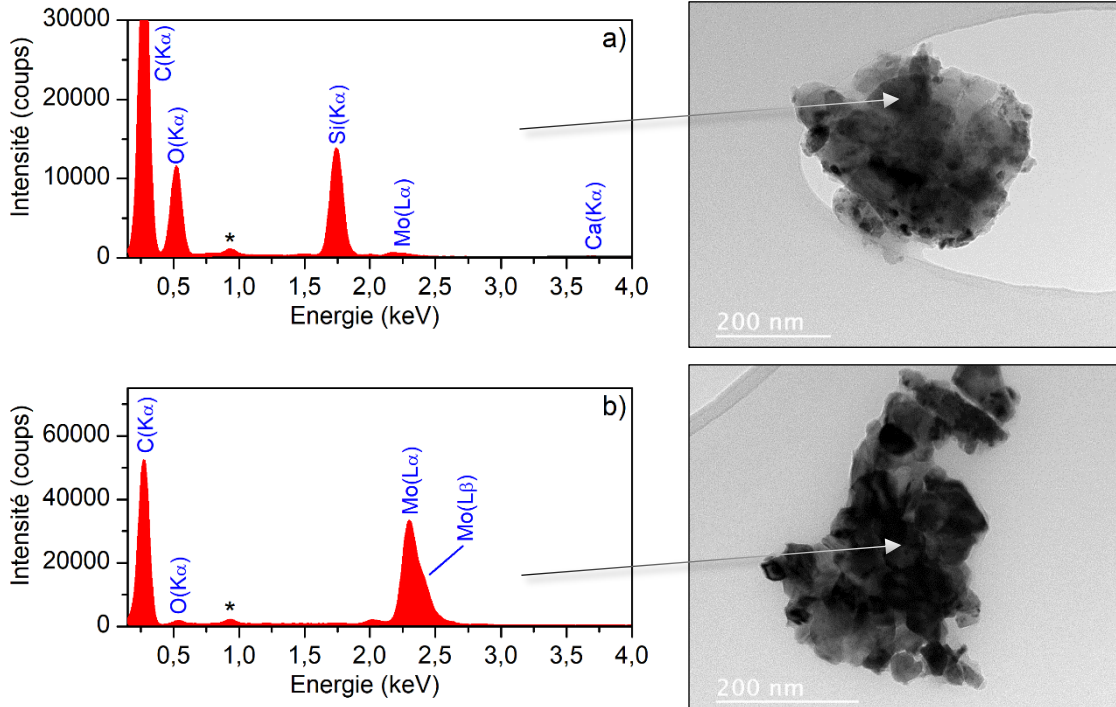
D'autres pistes sont également envisagées, comme l'utilisation des nitrures et carbures de molybdène pour l'électrocatalyse, et notamment pour les réactions HER et ORR, précédemment évoquées lors du chapitre 1. Des essais encourageants ont été réalisés sur Mo_5N_6 , en collaboration avec le docteur Corinne Lagrost (ISCR) et méritent d'être prolongés.

Enfin, alors que l'ensemble des essais catalytiques mentionnés dans ce manuscrit concernent la réaction WGS, il est parfaitement possible d'étendre l'étude de tous ces composés à d'autres réactions, telle que le reformage du méthane.

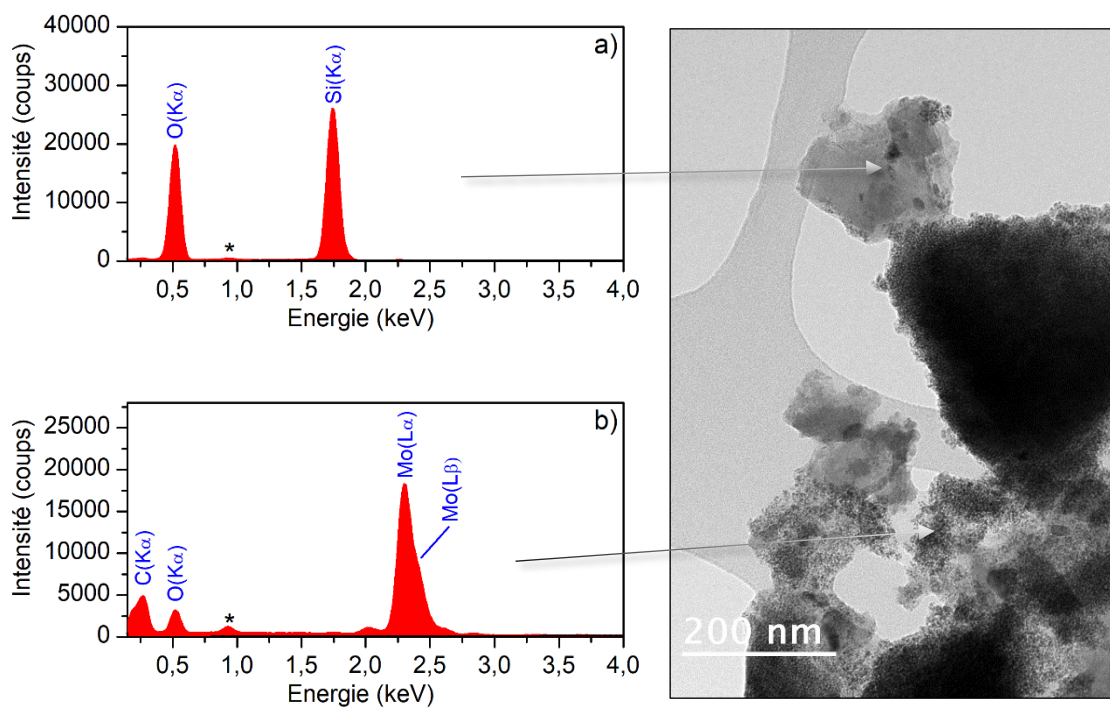
Annexes



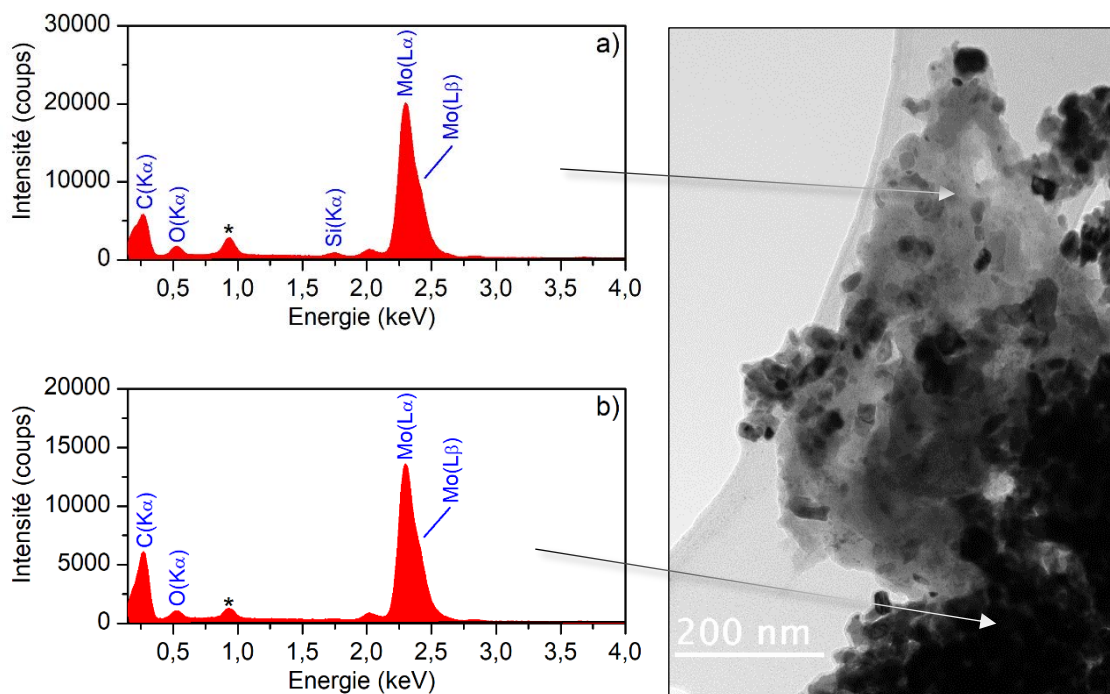
Annexe 1 : Image TEM du composé Mo_2C-S_{ref} et spectres EDX correspondant à la phase amorphe (a) et à la phase cristallisée (b).



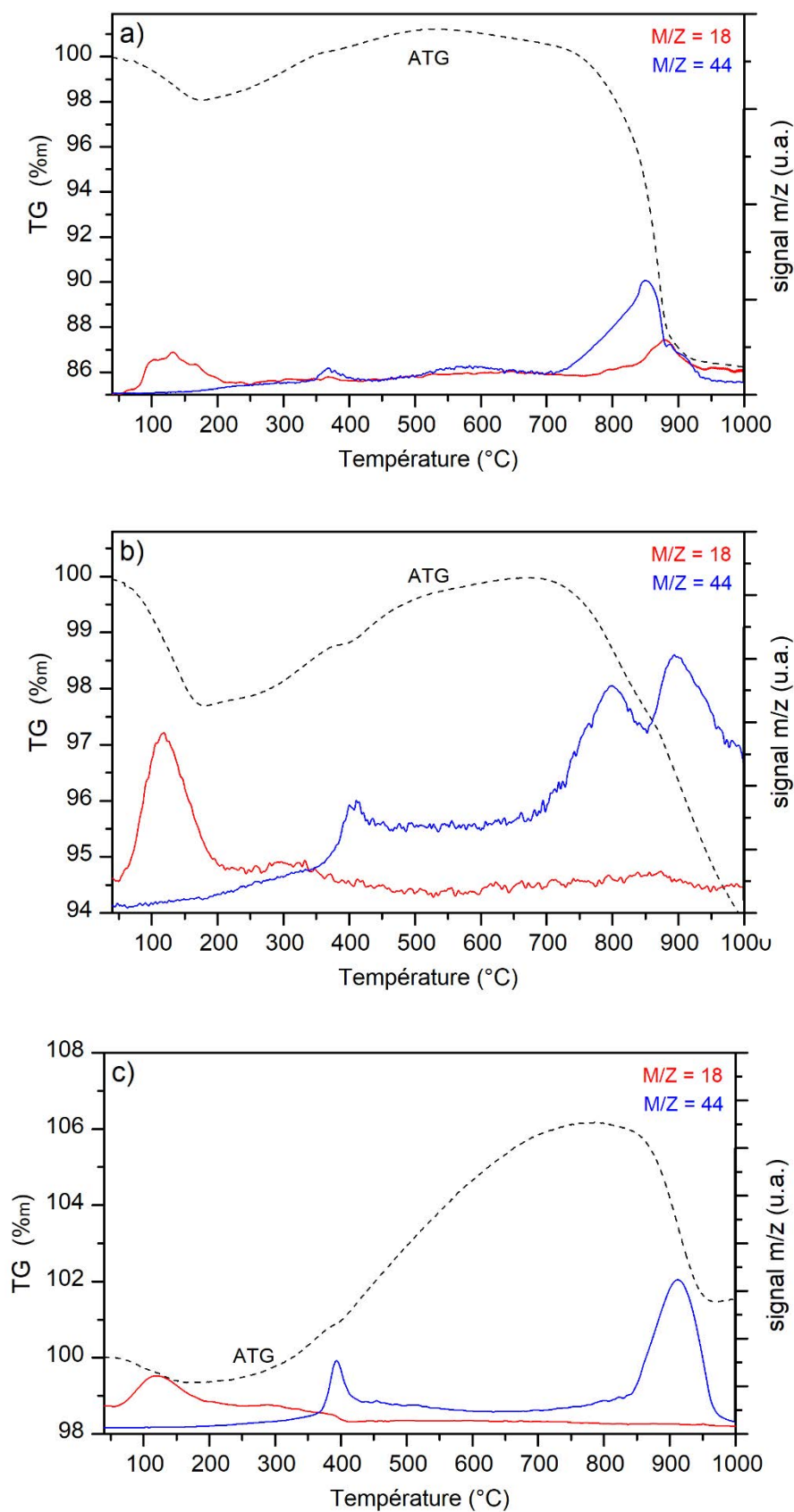
Annexe 2 : Images TEM du composé Mo_2C-U_{ref} et spectres EDX correspondant à la phase amorphe (a) et à la phase cristallisée (b).



Annexe 3 : Image TEM du composé TMC-U500 et spectres EDX correspondant à la phase amorphe (a) et à la phase cristallisée (b).



Annexe 4 : Image TEM du composé TMC-U700 et spectres EDX correspondant à la phase amorphe (a) et à la phase cristallisée (b).



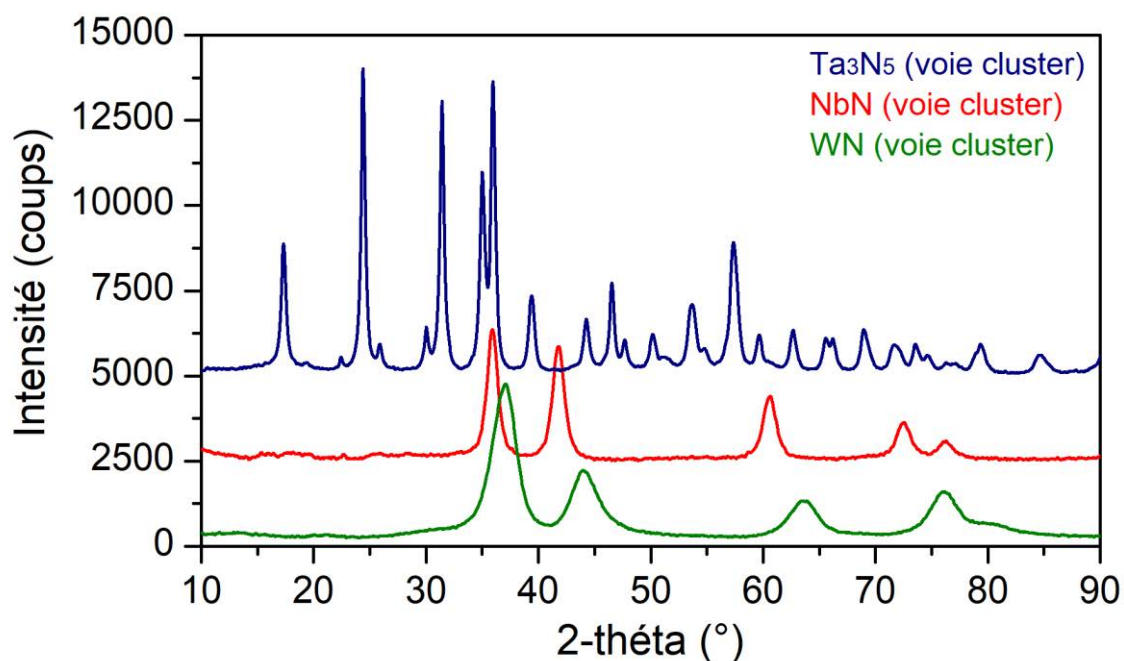
Annexe 5 : Courbes ATG (en noir) couplées à la spectrométrie de masse. $m/z = 18$ (en rouge) et 44 (en bleu) mesurées sur les échantillons $\text{Mo}_2\text{C-U}_{ref}$ (a), $\text{Mo}_2\text{C-S}_{ref}$ (b) et HMC-S650 (c).

a)

	WN Cluster	WN Référence	Ta ₃ N ₅ Cluster	Ta ₃ N ₅ Référence	NbN Cluster
Précurseur	(TBA) ₂ W ₆ Cl ₁₄	WO ₃	(TBA) ₂ Ta ₆ Br ₁₈	Ta ₂ O ₅	(TBA) ₃ Nb ₆ Br ₁₈
T° nitruration (°C)	700	750	650	900	650
Durée palier (h)	20	15	40	15	48
S _{BET} (m ² /g)	5	7	30	6	-
% _m azote*	8,4	7,6	10,6	12,2	12,8
% _m oxygène	1,3	3,8	3,8	0,7	7,4

*Pourcentages massiques d'azote calculés pour WN : 7,6 %_m, Ta₃N₅ : 12,9 %_m et pour NbN : 13,1 %_m.

b)



Annexe 6 : Conditions de synthèses, surfaces spécifiques, analyses élémentaires (a) et diffractogrammes (b) des nitrures de tungstène, tantale et niobium. Les diffractogrammes sont facilement indexables suivant les fiches JCPDS correspondantes : WN (#01-075-1012), Ta₃N₅ (#01-079-1533) et NbN (#00-051-1327).

Titre : *Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques : applications en catalyse hétérogène.*

Mots clés : nitrures, carbures, métaux de transition, composés à cluster, catalyse hétérogène, réaction de Water-Gas Shift.

Résumé : Ces travaux de recherche portent sur la synthèse de nitrures et carbures de molybdène (Mo_2N , Mo_5N_6 , Mo_2C) pour la catalyse hétérogène de la réaction de Water-Gas Shift : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Ils s'inscrivent dans une collaboration entre l'Université de Rennes 1, le CNRS, Saint-Gobain Research Provence et le NIMS-LINK (Japon). Une voie de synthèse originale mettant en jeu des composés à cluster de métaux de transition a été mise au point. L'utilisation de cette nouvelle gamme de

précurseurs permet l'obtention de nitrures et carbures de molybdène avec des surfaces spécifiques plus élevées et des tailles de particules plus faibles que celles relevant de voies plus classiques. L'impact de cette voie de synthèse sur les propriétés physico-chimiques se répercute sur l'activité catalytique des nitrures et carbures de molybdène. La phase Mo_5N_6 a montré des propriétés catalytiques adaptées pour une utilisation telle que les piles à combustible pour véhicule.

Title: *Synthesis of molybdenum nitrides and carbides from metal cluster compounds: applications in heterogeneous catalysis.*

Keywords: nitrides, carbides, transition metals, cluster compounds, heterogeneous catalysis, Water-Gas Shift reaction.

Abstract: This research work focuses on the synthesis of molybdenum nitrides and carbides (Mo_2N , Mo_5N_6 , Mo_2C) for the heterogeneous catalysis of the Water-Gas Shift reaction: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. This work is part of a collaboration between the University of Rennes 1, CNRS, Saint-Gobain Research Provence and NIMS-LINK (Japan). An original synthetic route using transition metal cluster compounds has been developed. The use of this new range of

precursors allows obtaining molybdenum nitrides and carbides with higher specific surface areas and smaller particle sizes than the reference compounds. This original synthetic route modifies the physicochemical properties and clearly affects the catalytic activities of molybdenum nitrides and carbides. The Mo_5N_6 phase has shown catalytic properties suitable for its use in applications such as fuel cells for vehicles.