République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERI - TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE de DOCTORAT

Spécialité : Chimie
Option : Catalyse

Présentée par

Widad EL NADJAR

Thème :

Hétéropolyoxométallates massiques et supportés sur l'alumine et la silice mésoporeuses Préparation-Caractérisation-Réactivité

Devant le jury d'examen composé de :

M. Mohamed CHATER	Professeur, USTHB	Président
M. Smain. HOCINE	Professeur, UMMTO	Directeur de thèse
M. Daniel DUPREZ	Directeur de Recherche U. POITIERS	Co-Directeur de thèse
M. Sébastien ROYER	Maître de Conférences U. POITIERS	Examinateur
M. Mohammed Oimar MECHERI	Professeur, UMMTO	Examinateur
M. Said TEZKRATT	Maître de Conférences, UMMTO	Examinateur

Soutenue le / / 2013

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique de l'université M.Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec le laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'université de Poitiers.

J'adresse mes remerciements en premier lieu à Monsieur. S. HOCINE pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de catalyse et dirigé ce travail de doctorat. Je le remercie pour ses conseils, son soutien et ses encouragements pour mener au bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Monsieur S. TEZKRATT directeur du LCAGC pour m'avoir accueilli en son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent aussi à notre tutelle pour la formation à l'étranger octroyé aux maîtres assistants et dont j'ai bénéficié et qui m'a été d'un grand appui pour terminer cette thèse.

Je remercie Monsieur Daniel Duprez pour m'avoir accueillie dans son équipe de chimie IV au LACCO et pour tout le soutien qu'il m'a apporté durant ma formation.

Un grand merci à Monsieur S. ROYER pour m'avoir initié dans le domaine des matériaux mésoporeux et pour tout le savoir qu'il a su me transmettre ainsi que pour l'intérêt et la confiance qu'il m'a accordé le long de mon séjour au LACCO. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande reconnaissance.

Je remercie Monsieur M. CHATER de m'avoir faire l'honneur de participer au jury et d'examiner avec attention cette thèse.

J'associe mes remerciements à Monsieur M. MECHERI pour avoir accepté de juger les travaux présentés ici.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur F. CAN ainsi qu'à tout le personnel du service commun au LACCO et particulièrement Messieurs S. PRONIER et J. D. COMPAROT pour leurs aides et les nombreuses discussions techniques.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces années de préparation de thèse aussi bien au LCAGC qu'au LACCO et tout particulièrement : Djamila (TEFFAHI), Djamila (SELLAM), Ouarda, Lynda, Salem, Mourad, Magali, Anthony pour n'en citer que certains. Je n'oublierai aussi de remercier du fond du cœur ma chère amie Samya pour ses encouragements pour aller toujours de l'avant.

Ma plus grande reconnaissance est adressée aux personnes chères à mon cœur ; à toute ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. A mes chers parents , à mes frères, à mes sœurs et à mes adorables neveux et nièces, chacun de vous a sa part de contribution. Cette thèse est un peu la votre aussi.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE

I. POLYOXOMETALLATES 5

INTRODUCTION 5

I.1. STRUCTURE DES HETEROPOLYANIONS 5

I.2. SYNTHESE D'HETEROPOLYACIDES 8

I.3. SYNTHESE DES SELS D'HETEROPOLYANIONS 9

I.4. PROPRIETES DES HETEROPOLYANIONS 9

I.4.1.STABILITES EN SOLUTIONS 9

I.4 2. STABILITE STRUCTURALE ET THERMIQUE 10

I.4.3.PROPRIETES TEXTURALES 11

I.4.4. PROPRIETES OXYDOREDUCTRICES 11

I.4.5. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES 12

I.4.5.1. ACIDITE DE BRÖNSTED 12

a. EN SOLUTION AQUEUSE 12

b. A L'ETAT SOLIDE 12

I.4.5.2. ACIDITE DE LEWIS 13

I.5. CONCLUSION 13

II. LES MATERIAUX MESOPOREUX 14

INTRODUCTION 14

II.1. MATERIAUX AUX TENSIOACTIFS STRUCTURANTS 14

II.2. TENSIOACTIF COMME STRUCTURANT MESOPOREUX 14

II.2.1. DEFINITION D'UN TENSIOACTIF 14

II.2.2. COMPORTEMENT DES TENSIOACTIFS EN SOLUTION 15

II.2.3. TENSIOACTIFS IONIQUES 15

II.2.4. TENSIOACTIFS NON-IONIQUES 16

II.2.5. ROLE DES TENSIOACTIFS 16

II.3.LA SILICE MESOPOREUSE 17

II.4. L'ALUMINE MESOPOREUSE 18

II.4.1. INTRODUCTION SUR LES ALUMINES 18

II.4.2. VOIES DE SYNTHESES CONVENTIONNELLES D'ALUMINE 19

II.4.2.1. SYNTHESE PAR VOIE SOL-GEL 19
II.4.2.2. SYNTHESES PAR PRECIPITATION 20
II.4.2.3. METHODE AAIE (AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION) OU EISA (EVAPORATION INDUCED SELF ASSEMBLY) 22
III. REDUCTION DES NOX 28
INTRODUCTION 28
III.1. LES OXYDES D'AZOTE (NOX) ET LEURS FORMATIONS DANS LA NATURE 28
III.2. APPROCHES ACTUELLES POUR LA REDUCTION DES NOX PROVENANT DE SOURCES FIXES 30
III.2.1. REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NOX 30
III.2.2. CONCLUSION SUR LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NOX 31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 32

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION 38
I. ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE 39
I.1. DEFINITION 39
I.2. PRINCIPE DE LA METHODE BET (BRUNAUR, EMMET ET TELLER) 39
I.3. CONDITION D'ANALYSES 41
I.4. INTERPRETATION DES ISOTHERMES 41
I.5. CALCUL DU VOLUME POREUX (MESOPOREUX) 43
I.6. LA METHODE DE BARETT, JOYNER ET HALENDA (BJH) 44
II. LA DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE 44
II.1. PRINCIPE 44
II.2. CONDITIONS D'ANALYSE 44
II.3. DIFFRACTION DES RAYONS X AUX BAS ANGLES 45
II.4. DISCUSSION SUR LA DRX AUX BAS ANGLES 46
III. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) 47
III.1. PRINCIPE 47
III.2. CONDITIONS D'ANALYSE 48
IV. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIE (ATG), ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) 48
IV.1. PRINCIPE 48
IV.2. CONDITIONS D'ANALYSE 49
V. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE 49
V.1. PRINCIPE 49
V.2. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) 50

V.3. CONDITIONS D'ANALYSE 50
VI. ADSORPTION DE MOLECULES SONDES SUIVIE PAR INFRAROUGE 50
VI.1. ADSORPTION DE LA MOLECULE SONDE CO 51
VI.1.1 PRESENTATION DE LA MOLECULE CO 51
VI.1.2. CONDITIONS D'ANALYSE 51
V.2. ADSORPTION DE LA PYRIDINE 52
V.2.1. PRESENTATION DE LA PYRIDINE 52
VI.2.2. CONDITIONS D'ANALYSE 52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 54

CHAPITRE 3:SYNTHESES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

INTRODUCTION 56
I. HETEROPOLYANIONS 56
I.1. SYNTHESE DES HETEROPOLYANIONS 56
I.1.1. SYNTHESE DE $H_3PMo_{12}O_{40}$ 56
I.1.1.1. LA PREPARATION DE $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ 56
I.1.1.2. FORMATION DE L'HETEROPOLYACIDE ET EXTRACTION A L'ETHER 57
I.1.2. SYNTHESE DE $H_{(4+x)}PMo_{(11-x)}V_xO_{40}$ 57
I.1.3. SYNTHESE DE $H_3PW_{12}O_{40}$ 58
I.1.3.1. FORMATION DE $Na_2HPW_{12}O_{40}$ 58
I.1.3.2. FORMATION DE L'HETEROPOLYACIDE ET EXTRACTION A L'ETHER 58
I.2. CARACTERISATION DES HPAS 58
I.2.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 58
I.2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X 61
I.2.3. MESURES THERMOGRAVIMETRIQUES ET DIFFERENTIELLES 62
I.2.4. MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES 65
I.3. CONCLUSION 65
II. MESOPOREUX 65
II.1. ALUMINE 66
II.1.1. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 67
II.1.1.1. LE PROCEDE DE PRECIPITATION 67
II.1.1.2. LE PROCEDE SOL-GEL 68
II.1.1.3. LE PROCEDE AAIE 68
II.1.2. CARACTERISATION DES ALUMINES 69
II.1.2.1. ANALYSES THERMODIFFERENTIELLES ET THERMOGRAVIMETRIQUES 69
II.1.2.2. PROPRIETES PHYSIQUES 72

II.1.2.3. PROPRIETES STRUCTURALES 74
II.1.2.4. PERIODICITE ET MORPHOLOGIE DES PORES 75
II.1.2.5. PROPRIETES DE SURFACE 78
II.1.2.5.1 CARACTERISATION DES GROUPEMENTS HYDROXYLES LIBRES 78
II.1.2.5.2. CARACTERISATION DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION DE MONOXYDE DE CARBONE 80
ALUMINES DE PRECIPITATION
ALUMINES DE SOL-GEL
ALUMINES DE L'AAIE
II.1.2.5.3. DISCUSSION SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES ALUMINES 86
II.1.3. CONCLUSION 86
II.2. LA SILICE MESOPOREUSE SBA 15 87
II.2.1. PROCEDURE DE SYNTHESE DE LA SILICE MESOPOREUSE SBA 15 88
II.2.2. PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES DES SBA 15 89
II.2.3. CONCLUSION 92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 93

CHAPITRE 4:ETUDES DES MESOPOREUX IMPREGNES

INTRODUCTION 97
I. IMPREGNATION DES MESOPOREUX PAR DES HPAS 98
II. PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES DES MESOPOREUX IMPREGNES 99
II.1. PROPRIETES PHYSIQUES 99
II.2. PROPRIETES STRUCTURALES 104
II.2.1. ANALYSES PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X 104
II.2.2. ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE 107
II.2.3. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 109

III. CARACTERISATION DE L'ACIDITE DES MESOPOREUX IMPREGNES 114
III.1. SITES D'ADSORPTION 114
III.2. ADSORPTION DE PYRIDINE 114
III.3. ATTRIBUTION DES BANDES 115
III.4. MESURES EXPERIMENTALES 116
III. Conclusion 120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 122

CHAPITRE 5 : APPLICATION CATALYTIQUE

INTRODUCTION 125
I. CATALYSEURS ETUDIEES 127
II. IMPREGNATION DU PLATINE SUR LES CATALYSEURS 127
III. MONTAGE EXPERIMENTAL 127
VI. CONDITIONS OPERATOIRES 128
V. RESULTATS ET DISCUSSION 129
V. CONCLUSION 132
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 134

CONCLUSION GENERALE 136

GLOSSAIRE 139

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La première silice mésostructurée a été développée par la firme Mobil Oil Company en 1992 et dénommée M41S. Depuis, la recherche et le développement de nouveaux matériaux mésoporeux à grande surface spécifique sont devenus un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En effet, les propriétés physiques de ces solides ainsi qu'une morphologie modulable du réseau poreux en font d'excellents candidats pour une utilisation comme supports de catalyseurs.

Ces matériaux résultent de l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique de micelles de tensioactifs. Selon le pH de la solution, le rapport minéral/organique, différentes phases hexagonale, cubique ou lamellaire des matériaux mésoporeux peuvent être obtenues.

En 1998, un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant un copolymère tribloc (EO_n-PO_m-EO_n) neutre en milieu acide. Comparativement à la famille M41S, la SBA-15 a comme avantage d'être beaucoup plus stable hydrothermiquement du fait des parois plus épaisses et mieux condensées.

Les matériaux SBA 15 sont de composition purement silicatée ne présentant pas de sites catalytiquement actifs, hormis les silanols de surface qui ne sont que faiblement acides. En déposant une phase active de type hétéropolyanionique sur la silice mésoporeuse, les matériaux résultants se présenteront comme catalyseurs potentiels dans les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures.

Comparé à la silice, l'alumine est largement utilisée comme support de catalyseurs dans la majorité des procédés catalytiques industriels. De nombreuses voies ont été étudiées afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des alumines γ utilisées comme support.

Ces dernières années, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs capables de réduire les NO_x dans des conditions modérées. Une des méthodes mises au point pour réduire les émissions de NO_x est la réduction catalytique sélective avec des hydrocarbures comme agents de réduction (SCR-HC). La réduction catalytique sélective avec les hydrocarbures permet non seulement l'élimination des NO_x dans les gaz d'échappement, mais aussi la consommation complète des hydrocarbures non consommés dans la chambre de combustion.

Pour cela, des catalyseurs plus actifs et sélectifs doivent être développés. L'utilisation des hétéropolycomposés en catalyse, en particulier ceux présentant la structure de Keggin, a fait l'objet de plusieurs travaux ces dernières décennies. Ces travaux ont permis de démontrer l'efficacité catalytique des HPA dans de nombreuses réactions par rapport aux catalyseurs usuels (oxydes métalliques). Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène

Les hétéropolyanions déposés sur l'alumine ou sur la silice mésoporeuse sont très prometteurs pour cette réaction, vu leurs propriétés catalytiques et pour la diversité de combinaisons chimiques possibles dans leur structure. Des études sur leurs applications pour la réduction catalytique sélective des NO_x et la possibilité de travailler à basse température (< 400°C) font que ces catalyseurs sont très intéressants pour leurs propriétés catalytiques dans la réduction des NO_x.

L'approche proposée dans le cadre de ce travail consiste à disperser l'HPA sur un support neutre, à savoir l'alumine mésoporeuse et la silice mésoporeuse (SBA 15) pour augmenter leurs performances catalytiques. La dispersion de l'HPA fait augmenter la surface spécifique et le nombre de sites acides sur la surface ainsi que l'activité catalytique.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres:

- La partie bibliographique sur les hétéropolyanions, l'alumine et la silice mésoporeuse est abordée dans le chapitre 1.
- Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation sont présentées dans le chapitre 2
- La partie pratique de ce travail de thèse débute dans le chapitre 3 dans lequel, on a présenté :
  - la synthèse et la caractérisation des HPAs
  - les différentes voies de synthèse de l'alumine mésoporeuse, entre autre, la précipitation, le sol-gel et l'auto-assemblage induit par évaporation. La caractérisation des alumines préparées est complétée par une caractérisation d'adsorption infra rouge par adsorption de monoxyde de carbone pour étudier l'acidité de leurs surfaces.
  - La synthèse et la caractérisation de silice mésoporeuse avec deux tailles de pores différentes.

•Le chapitre 4 présente l'imprégnation de l'HPA sur les mésoporeux et leur caractérisation que nous avons complété par une étude de l'acidité avec la spectroscopie infra rouge par adsorption de pyridine

•Les propriétés catalytiques des matériaux préparés sont évaluées dans la réaction de réduction des NO_x qu'on présente en dernier chapitre.

•Une conclusion générale pour résumer l'ensemble des résultats, ainsi que les perspectives attendues à ce travail de doctorat clôturent le manuscrit.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Polyoxométallates

Introduction

Les polyoxométallates (POM) sont utilisés en catalyse hétérogène pour leurs propriétés acides et oxydo-réductrices. Parmi ces composés, les hétéropolyanions (HPA) $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$ de structure Keggin sont particulièrement actifs dans les réactions d'oxydation des alcanes et des alcènes. Par ailleurs, les propriétés des HPA peuvent être modulées dans une large gamme en procédant par substitution (atomes addenda, contre-ions) et fonctionnalisation (greffage) de la structure de Keggin initiale.

Les hétéropolyanions (HPA) ont été étudiés depuis les années cinquante ; de nombreuses publications traitent de leur synthèse et de leurs propriétés. Ils sont utilisés en catalyse homogène et hétérogène pour des réactions d'oxydation et des réactions acide-base [1-3].

La recherche sur ces composés a véritablement pris son essor quand la première application industrielle pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique a vu le jour. Depuis, ils ont été développés avec succès comme catalyseurs pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Plus récemment, ils ont montré leur efficacité pour l'oxydation des alcanes légers. La structure de ces solides ioniques, composés d'anions et de cations, peut être définie au niveau moléculaire de l'hétéropolyanion $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$, ce qui les rend attractifs comme supports pour des études fondamentales du mécanisme réactionnel ou pour la modélisation des sites catalytiques. Dans ce dernier cas, ils constituent un modèle unique de cluster d'oxydes, qui peut être utilisé avantageusement pour l'élaboration de nouveaux catalyseurs.

Un des plus grands avantages des catalyseurs hétéropolyanioniques est leur propriété catalytique pouvant être contrôlé de manière systématique en remplaçant les protons ou en substituant les atomes des métaux de transition du réseau avec différents métaux [4].

I.1. Structure des hétéropolyanions

Les hétéropolyanions sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes. Ils constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres et de tétraèdres oxo d'éléments les plus variés [5, 6]. Ce sont des composés de formule brute $[X_xM_mO_y]^{q-}$ où M est l'élément constitutif (addenda) et X l'hétéroatome appelé également atome central

lorsqu'il est situé au cœur du polyanion. Les métaux les plus couramment utilisés sont le molybdène et le tungstène dans leurs états d'oxydation les plus élevés. Parmi les hétéroatomes, on peut signaler P, As, Si et Ge, mais aussi parfois B, Te, Al, certains métaux de transition, voire des éléments lanthanides. X présente le plus souvent une coordination tétraédrique ou octaédrique. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais est fréquemment de 6, 9, 11 ou 12.

Les addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, des arêtes ou des faces.

La *structure primaire* est la structure moléculaire de l'anion lui-même, c'est-à-dire de la molécule cluster. Selon leur architecture moléculaire on peut les classer sous plusieurs groupes de structure comme la structure de Keggin [7], de Dawson [8], d'Anderson, de Finke-Droege [9] et de Pope-Jeannin-Preyssler [10]. Sur la figure I.1 on représente les trois grands types d'HPAs.

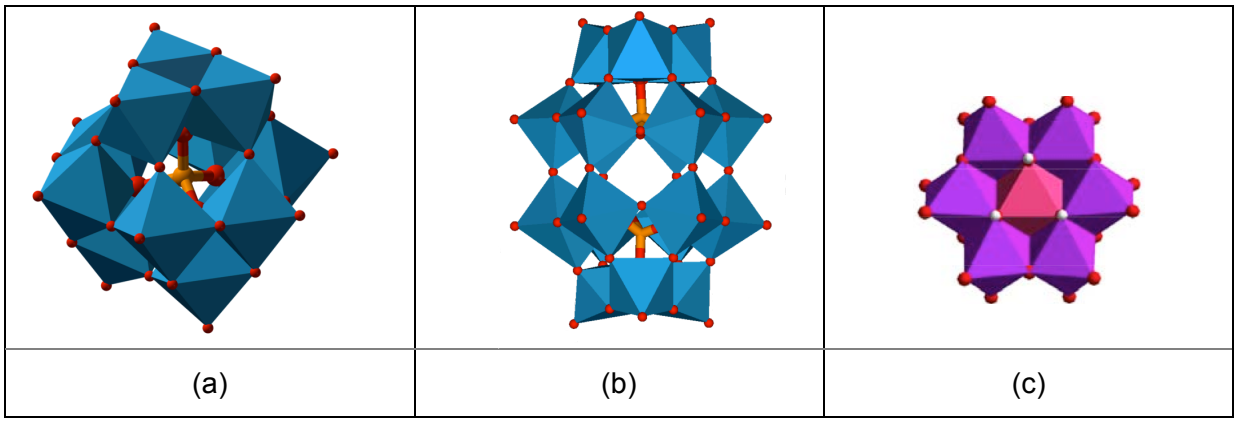


Figure I.1 : Les trois grandes structures moléculaires d'HPA (a) Keggin, (b) Wells-Dawson et (c) Anderson

(a) La structure de type Keggin est la forme la plus connue des hétéropolyacides. Elle a été appelée ainsi suite à la résolution de cette structure par DRX par Keggin 100 ans après l'identification par Berzelius du premier polyanion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ [10] .

Elle correspond à la formule générale $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 12 et où M=Mo^{VI} ou W^{VI}. Quatre groupes d'octaèdres M_3O_{13} mettant en commun leurs arêtes partagent d'autres sommets avec les groupes voisins et avec l'héréroatome au centre qui forme lui même un tétraèdre. Il existe à priori quatre isomères possibles (α, β, γ et δ), où les groupes d'octaèdres M_3O_{13} ont subi une rotation de

π/3, mais seul trois ont été décrits à ce jour pour les anions. L'isomère le plus stable est, pour des raisons de répulsions électrostatiques, l'isomère α que l'on a représenté sur la figure I.2.

(b) La structure de Wells-Dawson a pour formule générale $X^{n+2}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 9. Cinq isomères sont possibles pour cette structure (α, β, γ , δ, ε).

(c) La structure d'Anderson a pour formule générale $XM_6O_{24}^{n-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 6. Cette structure est plane et l'hétéroatome a une coordination octaédrique.

Dans la structure de Keggin, on distingue 4 atomes d'oxygène différents :

- 4 atomes d'oxygène notés O_a communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13},
- 12 atomes d'oxygène notés O_b communs aux octaèdres de deux groupements différents M_3O_{13},
- 12 atomes d'oxygène notés O_c communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13},
- 12 atomes d'oxygène notés O_d reliés à un unique centre métallique (ce sont les atomes d'oxygène terminaux).

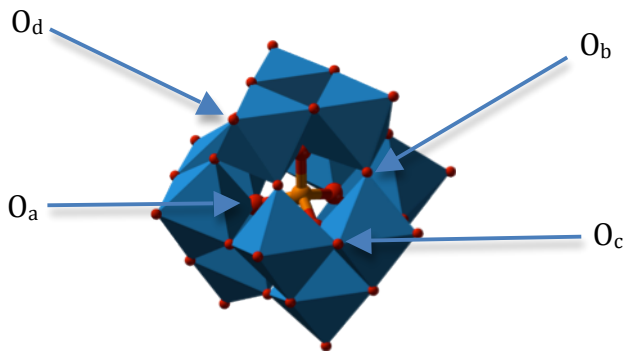


Figure I.2 : Les différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin

L'arrangement tridimensionnel de l'hétéropolyanion avec des protons et/ou des cations métalliques et éventuellement avec de l'eau de cristallisation ou parfois des molécules organiques est alors désigné comme la *structure secondaire* [12] (figure I.3). Les mailles cristallines correspondantes les plus rencontrées sont de type cubique faces centrées ou

cubique centrée. Des mailles rhomboédriques, monocliniques et tricliniques ont également été identifiées. Alors que la structure primaire est plutôt stable, la structure secondaire évolue beaucoup avec les traitements thermiques.

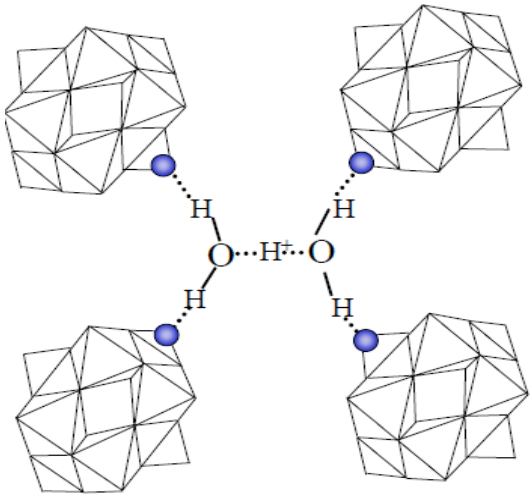


Figure I.3 : Structure secondaires des hétéropolyacides [12]

Les hétéropolyacides cristallisent généralement à basse température (4°C), avec un grand nombre de molécules d'eau sous forme d'hydrates contenant de 29 et 32 molécules d'eau. A température ambiante, ces derniers s'effleurissent pour former un réseau à 13 molécules d'eau qui sont plus stables dans ces conditions. Les protons s'associent à deux ou à quatre molécules d'eau pour former des pont dihydroxonium $H_5O_2^+$ entre les différentes unités de Keggin (figure 1.3).

I.2. Synthèse d'hétéropolyacides

La méthode la plus simple de synthèse des HPAs est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions et l'hétéroatome désiré [13]. Par exemple, la synthèse de $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ peut être schématisée de la manière suivante :

$$12\ MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23\ H^+ \rightarrow PMo_{12}O_{40}^{3-} + 12\ H_2O$$

Une large gamme de structures peut être obtenue, dépendant de nombreux paramètres comme le pH, la concentration et en particulier le rapport molaire X/M.

Le composé « pur » est le plus souvent isolé par la méthode d'extraction au diéthyléther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion donne, après agitation efficace, trois phases :

- une phase aqueuse contenant encore un peu de l'HPA et qui sera retraitée jusqu'à

épuisement du composé désiré,

- une phase contenant l'excès d'éther,
- une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formée entre l'HPA et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).

L'éthérate est ensuite hydrolysé par ajout d'une solution aqueuse. Deux phases apparaissent : l'une aqueuse, contenant l'HPA et une phase éthérée quasiment pure. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse subit une concentration à froid et des cristaux d'HPA sont alors obtenus. Cette méthode permet d'obtenir un composé d'une grande pureté avec un bon rendement.

On peut en outre, dans quelques cas, attaquer un oxyde solide peu soluble dans l'eau par l'oxoacide de l'hétéroatome [14]. Cette voie permet en principe l'extrapolation industrielle (reflux 24 heures d'une solution d'oxydes et évaporation) contrairement à la voie par l'éther. Toutefois, cette synthèse conduit à un mélange d'acides. De plus, les rendements obtenus sont plus faibles qu'avec la méthode classique et le degré de pureté plus difficile à contrôler. Elle est limitée essentiellement aux composés du phosphore.

I.3. Synthèse des sels d'hétéropolyanions

Les sels d'hétéropolyanions insolubles dans l'eau peuvent être précipités directement dans la solution d'acide après addition d'un sel du type ACl, ANO_3 ou A_2CO_3 (A = K^+, Cs^+, NH_4^+...). La seule précaution à prendre lors de l'ajout est d'éviter d'aller à des pH élevées pouvant détruire l'hétéropolyanion.

$$3H_3O^+, PMo_{12}O_{40}^{3-} + 3\ (A^+, Cl^-) \rightarrow A_3PMo_{12}O_{40} + 3(H_3O^+, Cl^-)$$

On peut également faire réagir, thermiquement, à l'état solide un oxyde de molybdène ou de tungstène avec un hydrogénophosphate par exemple (P sera alors l'hétéroatome) et un carbonate contenant le contre-ion de la structure de Keggin [14]. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne peut être appliquée actuellement qu'à l'échelle du laboratoire car elle nécessite de nombreux recuits.

I.4. Propriétés des hétéropolyanions

I.4.1.Stabilités en solutions

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants.

Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations (Li^+, Na^+, Cu^{2+}…) sont très solubles dans les solvants polaires. Ils présentent, entre autre, une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis d'extraire un grand

nombre de composés. En revanche, les gros cations (NH_4^+, Cs^+, Rb^+…) donnent des sels peu solubles, voire insolubles dans l'eau.

La stabilité des structures de Keggin en solution dépend de la nature du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration. Ils sont, en effet, stables en solution à pH acide. Mais en solution aqueuse diluée et à pH élevée, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, lorsque le contre ion est un cation alkylammonium.

I.4 2. Stabilité structurale et thermique

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par hétéropolyanions. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie. C'est le cas par exemple de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [16].

Dans les conditions de la réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction (généralement réductrice). La décomposition structurale du catalyseur peut être minimisée ou retardée par différents moyens :

- *En agissant sur le procédé* par alimentation de MoO_3 sous forme d'un composé volatil [16], ou par alimentation de l'eau et de l'oxygène en phase gazeuse favorisant ainsi la régénération de la structure de Keggin [17].
- *En agissant sur le catalyseur* par substitution d'un molybdène avec du vanadium ou du tungstène [18], ou en utilisant des sels d'hétéropolyacides plutôt que les hétéropolyacides eux même, ou bien en imprégnant l'hétéropolyacide sur un support.

La température de décomposition des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. Cependant, La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du type de contre-ion, de la structure, du nombre et de la nature des atomes addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés (une trentaine de molécules d'eau par molécule d'hétéropolyanion à 4°C). Les protons sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène pour former des ions dihydroxoniums $H_5O_2^+$. Sous l'effet d'une augmentation de température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

- l'eau de cristallisation qui est l'eau d'hydratation, assez peu liée,

- l'eau de constitution qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200°C [13], alors que l'eau de constitution est détectée pour une gamme de température variant de 250 à 400- 450 °C avec décomposition de l'HPA en oxydes comme WO_3, P_2O_5 ou MoO_3 [19].

I.4.3.Propriétés texturales

Les formes hydroxoniums et les sels du « groupe A », c'est-à-dire ceux dont le contre-ion présente un petit rayon ionique comme le sodium ou le magnésium, possèdent une surface spécifique faible, de l'ordre de 1 à 15 m^2/g, en accord avec leur bonne cristallinité. A l'inverse, les sels du « groupe B », comprenant des cations de diamètre plus important comme Cs^+ ou NH_4^+, possèdent une surface spécifique plus élevée [20].

I.4.4. Propriétés oxydoréductrices

En solution, les HPA sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles. Le mécanisme de réduction de la structure Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans modification notable de la structure primaire. Les propriétés oxydo-réductices ont été très étudiées par des méthodes polarographiques [21]. A l'aide des courbes intensité-potentiel, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation.

La réduction augmente la charge négative de l'anion et par là sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre l'exemple ci-dessous :

$$PMo_{12}O_{40}^{3-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \quad H_2PMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}^{3-}$$

Les propriétés rédox sont fonction, entre autres, de la nature de l'atome addenda et de l'hétéroatome. Le potentiel d'oxydoréduction de la première étape de réduction diminue dans l'ordre suivant: V > Mo > W.

Des réductions par des agents chimiques ont déjà été étudiées sur $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ comme avec des cations tels que Sn (II), Ti(III) ou Cr(II). Le remplacement d'un ou plusieurs atomes de molybdène par le cation métallique est alors observé [5, 6]. Dans le cas de $H_3PMo_{12}O_{40}$, des réductions avec des agents organiques ont été également réalisées mais seule l'hydrazine[22], [23] semble être un agent réducteur doux. Ce type de réduction chimique reste encore mal compris. Enfin, des réductions à partir de métaux comme le cuivre, le fer ou l'aluminium sont possibles car ces métaux présentant des couples rédox de potentiels électrochimiques très inférieurs aux potentiels d'oxydoréduction des HPA. Ces réactions ont

été déjà employées dans plusieurs travaux de recherche [24]. Peu de travaux portent sur la réduction des HPA à l'état solide. Misono a étudié la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par le dihydrogène [20, 25]. Le mécanisme proposé n'a aucun rapport avec le comportement des HPA en solution comme le montre la figure I.4.

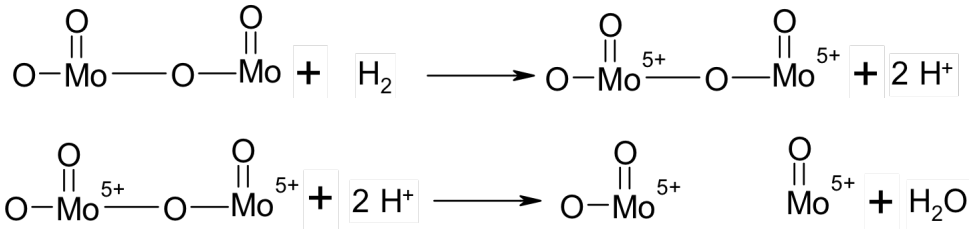


Figure I.4 : Mécanisme de réduction par le dihydrogène proposé par Misono

I.4.5. Propriétés acido-basiques

I.4.5.1.Acidité de Brønsted

a. En solution aqueuse

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. Ils sont plus forts que les oxoacides ($XO_n(OH)_m$) correspondant à l'hétéroatome. Ils sont plus forts que de nombreux acides minéraux (HCl, HNO_3, H_2SO_4…). Il s'agit principalement d'une acidité de Brønsted. Cette force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion. Ainsi en solution aqueuse, les composés sont complètement dissociés. Le degré de dissociation peut être modifié en milieu aqueux (acétone, éthanol,…).

Les propriétés acides sont fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion [26]. Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant :

$$W^{VI} > Mo^{VI} > V^{V}$$

Et

$$P^{V} > Si^{IV}$$

b. A l'état solide

Il est difficile de déterminer l'acidité des solides hétéropolyanioniques par les méthodes classiques utilisées en catalyse hétérogène comme l'adsorption d'ammoniac ou de pyridine. Une hydrolyse partielle de l'anion peut se produire, conduisant à sa décomposition partielle

ou totale qui perturbe la détermination de l'acidité de l'HPA.

La substitution partielle des ions Mo^{VI} par V^{V} entraine une augmentation de la charge sur l'anion de Keggin donc du nombre de protons de constitution disponibles, d'acidité à priori plus faible et donc une diminution de l'acidité par rapport à $H_3PMo_{12}O_{40}$ [27]. .

Concernant les hétéropolysels, la nature et le taux de substitution du contre-ion ont aussi une influence importante sur l'acidité des solides. En effet le remplacement de protons solvatés $H_5O_2^+$ dans l'acide de Brønsted fort, par un cation moins acide doit diminuer l'acidité globale du solide, au moins en terme de sites accessibles.

Les propriétés des polyoxométallates peuvent donc être contrôlées par :

- Le choix des éléments constituants le polyanion.
- La neutralisation partielle des protons : sels acides.
- Le choix du contre-ion

I.4.5.2. Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation : plus il est électropositif, plus l'acide est dur.

I.5. Conclusion

Depuis ses débuts au 19ème siècle, l'étude des hétéropolyanions a connu de grandes avancés ayant permis de décrire de manière précise la structure de ces composés. On sait ainsi que la structure primaire des hétéropolycomposés est assez stable et sa synthèse est donc assez facilement réalisable. La structure secondaire, quant à elle, est difficilement maîtrisable. Or, celle-ci est primordiale à l'établissement des propriétés catalytiques du solide.

Ainsi, les hétéropolycomposés sont des composés présentant des structures moléculaires très particulières (Keggin, Wells-Dawson, Anderson) et des propriétés texturales intéressantes. Ils peuvent être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80% des brevets et des publications abordant l'application des HPA en catalyse [28].

Les hétéropolyacides à structure de Keggin ont été étudiés à cause de leur extrême stabilité en solution ainsi qu'à l'état solide. Ils possèdent de caractéristiques spécifiques permettant leurs utilisations comme catalyseur en réactions acides [29, 30], également en réactions d'hydratation, de polymérisation et d'oxydation [31].

L'inconvénient des HPAs à structure de Keggin est leur faible surface spécifique d'ou

la nécessité de les supporter. L'utilisation de la phase active sur un support va permettre d'augmenter sa dispersion, de préserver ses propriétés chimiques, et d'améliorer sa résistance thermique et mécanique.

Dans ce travail, on supportera les hétéropolyacides sur des matériaux possédant des surfaces spécifiques importantes à savoir des oxydes d'alumine et des oxydes de silice à structure mésoporeuse.

II. Les matériaux mésoporeux

Introduction

Rendre les oxydes de métaux poreux est depuis longtemps un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Synthétiser des matériaux poreux est la condition pour avoir une grande surface en peu de volume.

En utilisant différentes stratégies de synthèse, nous pouvons changer le type de porosité, la taille des pores et la distribution de la porosité et ainsi jouer sur la surface spécifique. Pour le même oxyde métallique, de nombreuses propriétés tant sur le plan chimique que physique peuvent être atteintes. Cependant une augmentation de la surface spécifique d'un oxyde de métal ne va pas de pair avec une évolution proportionnelle de ses propriétés physico-chimiques. Néanmoins, ces matériaux poreux trouveront leur utilité comme catalyseurs, supports pour la catalyse, électrodes, capteurs chimiques, matériaux pour l'optique, etc.

II.1. Matériaux aux Tensioactifs Structurants

En 1992, les chercheurs de la société Mobil ont pour la première fois mis en évidence une structuration de matériaux siliciques et aluminosiliciques autour d'agrégats de tensioactifs (halogénure d'alkyltriméthylammonium) [32]. Les matériaux ainsi obtenus, dénommés MCM (Mobil Composition of Matter) présentent après l'élimination de la partie organique des caractéristiques inhabituelles : une grande surface spécifique, un grand volume poreux, une porosité régulière et de taille ajustable. La porosité est organisée par la phase du tensioactif et peut présenter plusieurs symétries différentes: hexagonale, cubique ou lamellaire. Le tensioactif, dans cette synthèse, joue le rôle **d'agent structurant**.

II.2. Tensioactif comme structurant mésoporeux

II.2.1. Définition d'un tensioactif

Les agents de surface sont des produits anciens (le premier a été synthétisé en 1917) ; leur développement a été rapide et ils représentent aujourd'hui un marché de plus de 5

millions de tonnes.

Une substance est dite tensioactive lorsque, même à faible concentration, elle agit en modifiant la tension interfaciale solide-solution. Tous les tensioactifs ont un caractère commun : les molécules les constituant sont dites amphiphiles ; elles comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La partie hydrophobe est, le plus souvent, constituée par une chaîne carbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois condensée sur un cycle aromatique. La partie hydrophyle quant à elle peut être non-ionique, anionique, cationique ou zwitterionique.

La structure particulière des tensioactifs leur confère un certain nombre de propriétés particulières : adsorption aux interfaces, formation de micelles en solution, abaissement de la tension superficielle. Ces propriétés sont à l'origine de très nombreuses applications.

II.2.2. Comportement des tensioactifs en solution

Un tensioactif dissout dans l'eau tend à s'adsorber à l'interface liquide-air. Au sein de la solution et à faible concentration, les molécules de tensioactif sont dispersées dans l'eau à l'état libre.

Quand la concentration augmente, il se forme des agrégats moléculaires appelés micelles. Ces agrégats sont en équilibre avec les molécules de tensioactif à l'état libre ; ils apparaissent à partir d'une certaine concentration en tensioactif que l'on appelle concentration micellaire critique.

II.2.3. Tensioactifs ioniques

Parmi les tensioactifs ioniques, on distingue les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques et les liquides ioniques.

Les agents de surface anioniques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire. Les agents de surface cationiques, quant à eux, s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire ; la plupart des agents de surface cationiques sont des produits azotés; ils contiennent d'une part une longue chaine hydrocarbonée hydrophobe et de l'autre un atome d'azote chargé positivement.

Les plus connus des agents de structure ioniques dans le domaine de la synthèse des matériaux mésostructurés sont le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTABr, $((C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br)$ et le dodécylsulfate de sodium (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) qui sont respectivement des structurants cationique et anionique. Ces structurants sont utilisés pour

la synthèse des composés de type M41-S (famille incluant la MCM-41) et les solides de type HMS [33].

Les liquides ioniques quant à eux sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100°C, et sont encore jusqu'à présent peu utilisés pour la synthèse de solides à porosité organisée. Néanmoins, des travaux récents ont montré la possibilité de préparer des silices à porosité hexagonale à partir de ces composés [34].

II.2.4. Tensioactifs non-ioniques

Les agents de surface non ioniques ne s'ionisent pas ou très peu en solution aqueuse. Dans ces produits, la partie hydrophile de la molécule est constituée par une structure accumulant soit des ponts oxygène, soit des groupes hydroxyles. Le premier cas est celui des dérivés de l'oxyde d'éthylène qui constituent à l'heure actuelle 80% des produits non ioniques. L'hydrophilie de ces dérivés est due à la fois au groupe hydroxyle terminal et aux ponts oxygène.

II.2.5. Rôle des tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs a permis d'aboutir à une nouvelle génération de silices mésoporeuses caractérisées par une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 1000 m^2/g.

Durant la synthèse de silice mésoporeuse, les espèces silicates s'organisent autour des micelles formées par le tensioactif utilisé par voie sol-gel (cf figure I.5) [35]. L'intérêt de ce type de synthèses réside également dans le fait que l'on puisse contrôler les propriétés texturales et le types de phase (hexagonale ou cubique) de la silice obtenue en modifiant le tensioactif (longueur de la chaine carbonée, valeur de la MCM, présence d'un co-tensioactif…) [36, 37].

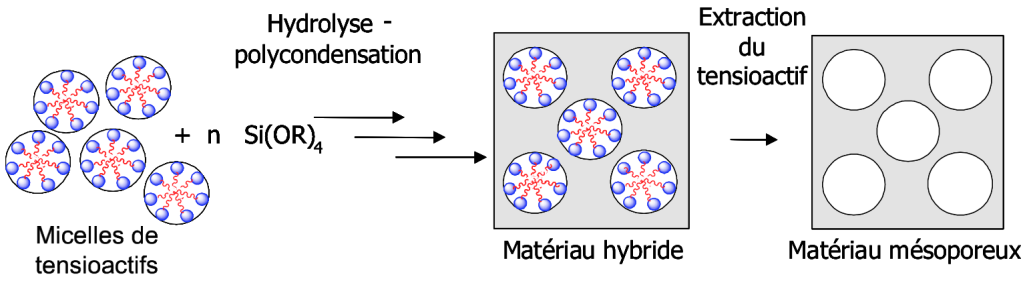


Figure I.5 : — Représentation schématique de l'élaboration d'un matériau mésoporeux.

Par élévation de température ou par lavage à l'aide d'un solvant spécifique du surfactant, il est ensuite possible d'extraire la partie organique, ce qui conduit à un matériau inorganique à porosité contrôlée et organisée appelé **mésoporeux**.

Cette dénomination empruntée aux méthodes d'analyses des matériaux poreux, désigne les pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Cette classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), nomme alors, les pores de tailles inférieures et supérieures, les micropores et les macropores [38].

Des tentatives d'incorporation d'éléments de transition tel que le vanadium ont été effectuées durant la synthèse de silices mésoporeuses en présence de tensioactif [39]. Puis la phase suivante était de synthétiser, non plus des silices mésoporeuses, mais des oxydes mésoporeux.

Remarques :

- L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne permet un ajustement de la taille des pores [40].
- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, dans certains cas, on utilise un agent organique auxiliaire ou agent de gonflement, généralement un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, qui va se loger au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et entraîner une augmentation sensible de la taille des micelles [32, 41].
- Des traitements post-synthèse comme un traitement hydrothermal peuvent conduire à une augmentation de la taille des mésopores [42, 43].

II.3.La silice mésoporeuse

De nouvelles structures mésoporeuses présentant de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable [32, 33, 44]. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très utilisé dans le domaine de la catalyse et de la chromatographie [45].

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles de revue ont été publiés ces dernières années [46-51]. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ 700 $m^2.g^{-1}$ [32]. Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser [52].

Différents matériaux avec une grande diversité d'arrangements périodiques ont été préparés et nommés les matériaux « SBA ». Une large variété des matériaux SBA a été rapporté en litératture, tels que la SBA-1 (structure cubique) [53, 54], La SBA-11 (structure cubique) [55, 56], la SBA-12 (réseau hexagonal en trois dimensions) [55, 56], la SBA-14 (structure lamellaire) [55], la SBA-15 (structure hexagonal à deux dimensions) [55-57], et la SBA-16 (structure cubique) [55, 56, 58, 59].

Parmi les silices mésoporeuses les plus connus et les plus étudiées en sciences de la matière, les SBA-15 (Santa-Barbara Amorphous). Au début des années 1990, Stucky *et al.* étaient les premiers à les synthétiser en utilisant des tensioactifs non ioniques tri-bloc copolymère comme le P123 ($PO_{20}EO_{70}PO_{20}$) formant ainsi un assemblage de micelles de copolymères dont la partie hydrophile est orientée vers le solvant [33, 55, 57, 60]. Afin d'obtenir un matériau poreux, la porosité est libérée en éliminant le tensioactif par calcination.

Ce type de silice se caractérise par un arrangement hexagonal et un haut niveau d'ordre, aussi bien en ce qui concerne la répartition spatiale que le diamètre des mésopores. La taille des pores est ajustable dans une gamme de 5 à 30 nm. La distribution étroite de leurs diamètres de mésopores rend ces silices particulièrement attractives en tant que supports pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène après dispersion de la phase active dans les mésopores.

II.4. L'alumine mésoporeuse

II.4.1. Introduction sur les alumines

L'alumine est un matériau couramment utilisé comme support de catalyseur. En effet, elle est largement utilisée en tant qu'adsorbants et supports de catalyseurs dans des procédés tels que le craquage et l'hydrocraquage du pétrole, le reformage d'hydrocarbures [61-65], la purification (HDN, HDS, HDO) des coupes pétrolières [66, 67], ainsi que dans les procédés de dépollution de gaz (sources fixes et sources mobiles) [68, 69].

L'utilisation des alumines en tant que support peut s'expliquer par une combinaison favorable des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et distribution poreuse) et des caractéristiques acido-basiques (dépendant en partie de l'occupation des sites tétraédriques ou octaédriques, et du degré d'hydratation et d'hydroxylation de surface).

Parmi les différentes formes d'alumine recensées, la forme γ est la plus utilisée comme support. Les alumines γ conventionnelles, généralement obtenues par déshydratation thermique de grosses particules de boehmite à une température supérieure à 450 °C, présentent des surfaces spécifiques limitées (< 300 $m^2 .g^{-1}$) du fait de la taille et de l'état

d'agrégation des particules élémentaires générées. Ces propriétés restent donc un frein à l'optimisation des catalyseurs, et compromettent les performances des matériaux pour diverses applications [70]. La mésostructuration est donc utilisée depuis près de quinze ans pour l'obtention d'alumine présentant des propriétés texturales améliorées par rapport à celles classiquement obtenues.

De nombreuses voies de synthèse ont ainsi été étudiées afin d'améliorer les propriétés physicochimiques des alumines γ. En plus des voies de synthèse conventionnelles telles que la précipitation et la voie sol-gel, les synthèses en présence d'agent de structure se sont récemment développées. Dans la majorité des études, une surface spécifique la plus élevée possible est recherchée. Cependant, de nombreuses applications ne nécessitent pas uniquement une surface spécifique élevée, mais aussi une taille de pore large afin de générer un volume poreux élevé, ce qui peut permettre le dépôt de quantités importantes de phase active ou bien permettre une diffusion aisée des réactifs et produits de réaction.

II.4.2. Voies de synthèses conventionnelles d'alumine

Différentes voies de synthèse sont généralement utilisées pour obtenir des oxydes de haute surface spécifique. Parmi ces méthodes, les synthèses par précipitation et par voie sol-gel sont très utilisées. La première méthode consiste à faire précipiter des précurseurs en phase aqueuse par action d'une base ou d'un acide. La seconde méthode peut être décrite par deux réactions chimiques simples qui se déclenchent lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. L'hydrolyse des groupements alcoolates intervient d'abord puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. L'étape d'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique.

II.4.2.1. Synthèse par voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est largement étudiée car le contrôle de la vitesse d'hydrolyse du précurseur d'aluminium permet un contrôle de la vitesse de croissance et d'agglomération des cristallites. Dès 1996, la synthèse d'alumines par voie sol-gel en présence de structurant est étudiée. Pinnavaia et *al.* [71] décrivent ainsi l'obtention d'alumines présentant des propriétés physiques intéressantes (surface spécifique = 490 $m^2 \cdot g^{-1}$, Dp = 3,3 nm, Vp = 0,40 $cm^3 \cdot g^{-1}$), et une structure poreuse organisée (diffractogrammes aux bas angles bien définis). Dans le même temps, une série d'alumines a été synthétisée par Vaudry et *al.* [72] en faisant varier de nombreux paramètres tels que la quantité d'eau, le type de solvant, la température de calcination et la nature de l'agent structurant (parmi les acides carboxyliques). Alors que la perte considérable d'eau lors de la calcination réduit l'ordre local de l'alumine résultante, certains solides restent thermiquement stables jusqu'à 800 °C. Le degré de déshydratation des murs inorganiques influence

fortement les propriétés poreuses de l'alumine. Après calcination à des températures supérieures à 400 °C, des solides mésoporeux présentant des surfaces spécifiques pouvant atteindre 710 $m^2 \cdot g^{-1}$ et des distributions poreuses étroites centrées à ~2nm sont obtenues.

Hicks *et al*. [73] ont obtenu des alumines γ par hydrolyse du butanolate d'aluminium en présence de structurants de type amine. Après calcination à 500 °C les alumines présentent une surface spécifique de l'ordre de 500 $m^2 \cdot g^{-1}$, un diamètre de pore centré autour de 4 nm et un volume poreux de l'ordre de 0,8 - 0,9 $cm^3 \cdot g^{-1}$.

Plus récemment, Niesz *et al.* [74] présentent une voie de synthèse sol-gel modifiée basée sur l'auto assemblage par évaporation. Cette méthode implique l'utilisation d'un copolymère tribloc amphiphile (P123) servant d'agent directeur de structure afin d'organiser les molécules du précurseur d'aluminium en une structure mésoporeuse bien ordonnée. Cette organisation se met en place à haute température lors de l'évaporation du solvant contenant une quantité contrôlée d'eau, et permet le maintien de propriétés texturales attrayantes. Des alumines à structure poreuse hexagonale ordonnée sont ainsi obtenues en présence de différents précurseurs (organiques, minéraux), différents acides et différents copolymères à blocs comme structurants [75]. Ces solides présentent des surfaces spécifiques (> 400 $m^2 \cdot g^{-1}$) et des volumes poreux (> 0,70 $cm^3 \cdot g^{-1}$) élevés, ainsi que des distributions en taille de pores étroites du fait de la formation d'une structure hexagonale régulière. De plus, les auteurs rapportent une stabilité thermique élevée, avec une résistance de la structure poreuse jusqu'à 1000 °C.

II.4.2.2. Synthèses par précipitation

La synthèse d'alumine par précipitation a été largement étudiée [76]-[84]. De nombreuses études traitent ainsi des conditions de synthèse (effet du pH de précipitation [78], des précurseurs (sulfate, nitrate, chlorure, ...)) sur la phase cristalline formée. Okada *et al.* [81] ont ainsi établi une carte des différentes formes d'alumines obtenues selon le pH et la température de synthèse, et ont montré que la boehmite (AlOOH) cristallisée est obtenue à un pH compris entre 7 et 10 alors que les gels précipitent à un pH inférieur à 7. La bayerite ($Al(OH)_3$) est formée dans le cas d'une précipitation à pH plus élevé (pH = 11).

Basée sur la précipitation classique, une technique en trois étapes (précipitation, autoclavage, calcination) est décrite par Zhang et Pinnavaia [82] pour la synthèse d'alumine mésostructurée dont les murs sont constitués de nanoparticules cristallisées de γ-Al_2O_3. Toujours par précipitation, Song *et al.*[83] synthétisent de l'alumine γ de structure cubique à partir de nitrate d'aluminium et de carbonate d'ammonium, en présence d'une petite quantité de surfactant de type Poly Ethylène Glycol (PEG). L'échantillon synthétisé présente cependant une surface spécifique limitée (130 m^2/g), mais une distribution en taille de pore

uniforme, centrée entre 7 et 11 nm. Zhao *et al.* [84] combinent quant à eux une méthode conventionnelle de précipitation à la méthode de structuration décrite par Bagshaw et Pinnavaia [70]. Les auteurs obtiennent des matériaux de structure micellaire dont les surfaces spécifiques atteignent 250 – 300 m^2/g. Ils démontrent que le contrôle précis du pH et des conditions de vieillissement est nécessaire pour obtenir une distribution mésoporeuse uniforme. Valange *et al.* [85] ont par ailleurs synthétisé des alumines par hydrolyse à partir du nitrate d'aluminium. Une structure poreuse régulière est obtenue pour les échantillons, et les diffractogrammes aux bas angles montrent un pic de diffraction bien défini dans tous les cas. Les alumines ainsi synthétisées présentent des tailles de pores allant de 0,8 à 6 nm, et des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 820 m^2/g.

Parmi les synthèses par précipitation, la réaction de double hydrolyse, impliquant un échange des composés ioniques avec leurs partenaires ioniques, est aussi rapportée. Dans ce cas, les cations d'un réactif et les anions de l'autre sont facilement hydrolysables en solution aqueuse. Lorsque ces deux types d'ions se rencontrent, leur précipitation est mutuellement promue. Par cette méthode, Bai *et al.* [86] ont obtenu des alumines mésoporeuses présentant des surfaces relativement élevées, une distribution en taille de pores étroite et une très bonne stabilité thermique à partir des précurseurs $Al(NO_3)_3$ et $NaAlO_2$, en présence de Pluronic P123 comme agent de structure. Les auteurs proposent un mécanisme d'assemblage supramoléculaire par la réaction entre Al^{3+}, AlO_2^- et P123 suivant le mécanisme décrit ci-dessous :

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad (1)$$

$$AlO_2^- + H_2O \rightleftarrows HAlO_2 + OH^- \qquad (2)$$

Dans la réaction (1), Al^{3+} est hydrolysée en $Al(OH)_3$ qui va se déposer sur les micelles de P123 et le complexe $Al(OH)_3$–P123 va adsorber H^+. Le P123 est alors protoné, et la supramolécule $[S^0Al(OH)_3H^+]$ se forme. Dans la réaction (2), AlO_2^- est hydrolysé en $HAlO_2$ et OH^-. Lorsque les deux solutions sont mises en contact, les deux réactions décrites précédemment sont mutuellement promues, $HAlO_2$ va ensuite se déposer sur la supramolécule et ainsi former l'hydrate d'aluminium en interaction avec le structurant.

Les propriétés physiques de quelques échantillons synthétisés en présence de structurant (voie sol-gel ou précipitation) sont résumées dans le Tableau I.1.

Les surfaces spécifiques revendiquées par la majorité des auteurs sont supérieures à celles obtenues par les voies classiques de synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des surfaces spécifiques proches de 500 $m^2.g^{-1}$ après stabilisation thermique. De plus, les tailles

de pore obtenues restent larges (> 3 nm) ce qui est un paramètre important dans le cas d'une application comme support de catalyseur, afin de limiter les résistances diffusionnelles en réaction.

Tableau I.1. : Propriétés physiques de quelques échantillons synthétisés par différentes méthodes.

Ref	Mode de synthèse	Précurseur d'aluminium	Structurant	D_p/ nm	S_{BET}/ $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{calci}/° C	Structure cristalline
[87]	Al_2O_3 commerciale	-	-	6,4 9,2 10	244 185 121	500 750 1000	Alumine γ Alumine γ Alumine δ
[88]	Sol-gel	Butanolate d'aluminium	P123	6,7	410	400	Alumine γ
[75]	Sol-gel	$Al(O^iPr)_3$	P123 F127	4,1 4,4 3,6 5,1	450 256 480 210	400* 900* 400** 900**	Amorphe Alumine γ Amorphe Alumine γ
[81]	Précipitation	$Al(NO_3)_3,9H_2O$		3,1	349		Boehmite
[89]	Précipitation	$Al(NO_3)_3,9H_2O$	L64	3,7	346	500	Alumine γ
[76]	Précipitation	Butanolate d'aluminium	CTABr L64		470 440	500 500	Alumine γ Alumine γ
[84]	Précipitation	$Al(NO_3)_3$,	PEG1540	4	203	550	
[86]	Double hydrolyse	$NaAlO_2$ $Al(NO_3)_3,9H_2O$	P123		342 280	500 700	Alumine γ Alumine γ
[90]	Double hydrolyse	$NaAlO_2$ $Al(NO_3)_3,9H_2O$	P123		471	500	Alumine γ

* mélange HCl+ acide citrique, ** dans HNO_3

II.4.2.3. Méthode AAIE (Auto-Assemblage Induit par Evaporation) ou EISA (Evaporation Induced Self Assembly)

La méthode AAIE est une méthode développée depuis le début des années 90 [91], elle consiste en l'auto-assemblage du précurseur inorganique avec le tensioactif induit par évaporation du solvant qui conduit à un solide mésoporeux organisé après élimination du tensioactif par calcination. Contrairement aux modes classiques de structuration, cette voie permet, de manière simple et rapide, d'obtenir des solides de nature autre que la silice présentant une porosité hexagonale.

Cette méthode s'avère particulièrement efficace pour la synthèse d'alumine à porosité hexagonale, du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Dans ce cas-ci, le précurseur peut être soit minéral, soit organique. La condensation se fait lors de l'étape d'évaporation en milieu eau + solvant (éthanol, butanol). Afin d'éviter une précipitation rapide de l'alumine, le

mélange est fortement acide. L'étape de condensation du précurseur autour et avec le structurant conduit dans ce cas-ci à la formation de parois inorganique-structurant (Fig. I.6).

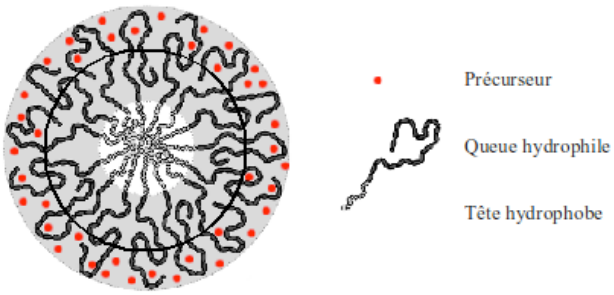


Figure I.6 : Schéma représentatif de la condensation par la méthode AAIE [92]

L'élimination du structurant se fait par calcination, c'est à dire lors d'une montée en température sous oxygène (ou air), jusqu'à combustion complète de la matière organique. La paroi va alors réagir pour former un oxyde en remplacement de la paroi inorganique-structurant schématisé par l'extérieur du cercle noir sur la figure 1.6.

Par cette méthode, de l'alumine mésoporeuse avec une structure hexagonale est facilement obtenue avec de grande stabilité thermique (jusqu'à 1000°C). Les surfaces spécifiques sont relativement élevées (jusqu'à 400 m^2/g) et la taille de pore obtenue directement reliée à la taille des micelles de structurant [75].

La première publication rapportant l'obtention d'alumine à structure poreuse hexagonal a été publiée en 1996 [93]. La synthèse utilisée consiste à précipiter l'hydroxyde d'aluminium à partir d'un sel minéral, le nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), par décomposition thermique de l'urée (générant de l'ammoniaque et donc résultant en une augmentation du pH de la solution) en présence d'un agent de structure (dodécyle sulfate de sodium, SDS). Toutefois, l'incorporation des groupements sulfates dans la charpente minérale lors de l'étape de précipitation entraîne l'effondrement de la structure hexagonale lors de leur extraction par calcination. Le solide final présente donc une structure finale moyennement structurée.

Quelques années plus tard, Yang et al. [94, 95] rapportent la synthèse d'alumine hexagonale à partir de chlorure d'aluminium anhydre ($AlCl_3$) dans une solution d'éthanol anhydre et de P123. Le séchage est effectué à 40 °C pendant plusieurs jours et la calcination à 400 °C pendant 5 heures. Une alumine amorphe présentant une surface spécifique de 300 m^2/g, un diamètre de pores de 14 nm et un volume poreux de 0,6 $cm^3 \cdot g^{-1}$ est ainsi obtenue. La microscopie montre clairement la formation de canaux parallèles, ainsi

que des groupements de pores de diamètres compris entre 10 et 30 nm [94].

En 2002, Tian *et al.* [96] adaptent le mode de synthèse proposé par Yang *et al.* en utilisant deux précurseurs d'aluminium différents en remplacement du chlorure d'aluminium anhydre par un alcoolate comme source principale d'aluminium. Le sel d'aluminium permet la régulation du pH de la solution. Le tensioactif utilisé reste le P123, mais dissous dans du tétrahydrofurane (THF) auquel sont préalablement ajoutés les précurseurs d'aluminium $AlCl_3$ et $Al(OC_4H_9)_3$. Le temps de gélification est réduit à 2 h, contre les 7 jours précédemment utilisés [94, 95], puis le structurant est éliminé par calcination à 350 °C, ou dissous par micro-ondes. L'alumine ainsi obtenue présente une surface spécifique de 208 m^2/g (156 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour l'extraction micro- ondes), une taille de pore de 10,6 nm et un volume poreux de 0,59 cm^3/g. Comme on peut le voir, la surface spécifique et le volume poreux sont inférieurs à ceux rapportés par Yang et al. [94, 95], mais les auteurs rapportent une organisation poreuse de meilleure qualité (Figure I.7), bien que les diffractogrammes aux bas angles ne présentent qu'un seul pic.

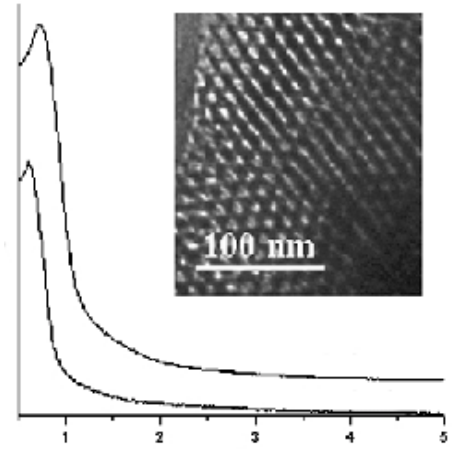


Figure I.7 : Diffractogrammes et clichés de microscopie obtenus pour l'alumine présentée [97]

Ce n'est qu'en 2005 qu'une méthode de synthèse simple et reproductible permettant la synthèse d'alumine mésostructurée hautement ordonnée est proposée par Niesz et al.[74]. Le mode de synthèse décrit s'apparente à la voie d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation (AAIE), avec utilisation du P123 comme agent structurant dans une solution acidifiée d'éthanol. Le tri-tert-butanolate d'aluminium est utilisé comme source d'aluminium, alors que l'acide chlorhydrique à 37 %pds permet l'apport d'eau et agit comme contrôleur d'hydrolyse.

Les synthèses sont faites à différents rapports $[H_2O]$: $[Al^{3+}]$ et $[HCl]$: $[Al^{3+}]$, afin d'étudier l'effet du taux d'hydrolyse sur la qualité de la structuration de l'alumine. L'étape

d'évaporation est faite à 40 °C pendant 3 jours sous flux d'argon, et le solide obtenu est calciné à 400 °C avant caractérisation. La diffraction des rayons X aux bas angles confirme la présence d'une structure poreuse organisée. En effet, un premier pic de forte intensité vers 1°, suivi de deux pics de plus faible intensité vers 1,5° et 2,1° sont observés. Ces trois réflexions sont attribuées aux plans (100), (110) et (200) de la structure hexagonale. La structure poreuse est par ailleurs clairement observée par microscopie (Figure I.8).

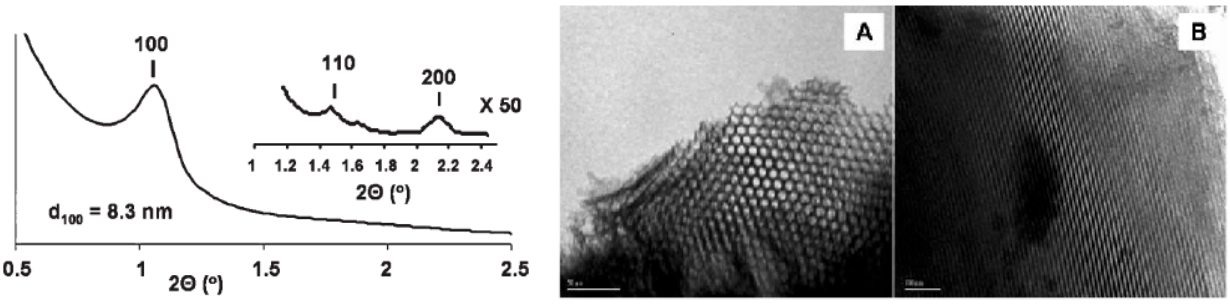


Figure I.8 : Diffractogramme et clichés de microscopie obtenus pour l'alumine.

Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer une taille de pore de 6,7 nm, un volume poreux de 0,80 cm^3/g et une surface spécifique de 410 m^2/g sont obtenus, ce qui est bien supérieur aux résultats précédemment présentés. Ces résultats sont néanmoins obtenus pour un ratio [H2O] : [Al^{3+}] de 6 : 1, et un écart par rapport à cette composition (ratios 2 : 1 et 12 : 1) ne permet pas l'obtention d'une structure poreuse aussi bien organisée.

Basés sur ces résultats, Yuan *et al.* [75] montrent que cette voie de synthèse est fortement flexible, et permet d'obtenir des alumines présentant des structures poreuses bien organisées en présence d'acides de différentes natures, de différents structurants, mais aussi de différents précurseurs d'aluminium. Ainsi, les structurants employés sont soit le P123, soit le F127.

La synthèse se fait dans l'éthanol avec différents acides permettant l'apport d'eau et la régulation de l'hydrolyse (HCl, HNO_3). Deux précurseurs organiques différents (isopropanolate d'aluminium [$Al(OiPr)_3$], tri-tert-butanolate d'aluminium [$Al(OtBu)_3$] et un sel minéral (nitrate d'aluminium nonahydraté) sont aussi utilisés. L'auto-assemblage est effectué par évaporation en étuve à 60 °C pendant 2 à 5 jours, et une calcination à 400 °C (ou 900 °C, afin de vérifier la stabilité thermique de la structure poreuse) est effectuée pour l'élimination du structurant. Toutes les synthèses effectuées (11 au total) permettent

l'obtention d'alumine mésostructurée à porosité hexagonale, avec des caractéristiques (taille de pore, surface spécifique, volume poreux) variable en fonction des conditions de synthèse utilisées. On notera tout de même que les plus grandes surfaces spécifiques jamais atteintes pour des alumines à porosité hexagonale (> 400 m^2/g) ont été rapportées dans cet article (Tableau I.2). Toutefois la taille de pore reste limitée (6 - 7 nm).

Tableau I.2 : Propriétés physiques de quelques échantillons obtenus par Yuan *et al.* [75]

Précurseur	Tensioactif	Acide (s)	S_{BET} (m^2/g)	D_p* (nm)	V_p* (cm^3/g)
$Al(O^iPr)_3$	P123	HNO_3	434	6,1	0,80
$Al(O^iPr)_3$	F127	HCl+ $C_6H_8O_7$, H_2O	480	3,6	0,68

*D_p : diamètre des pores ; V_p : volume des pores.

A l'heure actuelle, le développement de ces alumines à porosité hexagonale se fait principalement sur l'incorporation d'hétéroéléments (Ca, Mg, Ce…) dans la charpente aluminique, afin d'obtenir des propriétés de surface permettant leur utilisation en catalyse [97], [98]. Récemment, ce mode de synthèse a été utilisé pour la production d'alumine à porosité hiérarchisée, c'est-à-dire présentant une porosité hexagonale dans le domaine des mésopores, ainsi qu'une porosité plus ou moins organisée dans le domaine des macropores [99], [100]. Ces solides présentent des caractéristiques physiques permettant leur utilisation dans des réactions pour lesquelles des résistances diffusionnelles peuvent être rencontrées.

Avec une approche similaire d'EISA, Boissière *et al.* [101] présentent la synthèse de sphère d'alumine à porosité organisée. La particularité de cette synthèse est l'association d'un système de pulvérisation suivie d'un tube de séchage - calcination des gouttelettes. Cela s'apparente donc à de l'AAIE, mais avec un temps d'assemblage par séchage très fortement réduit. Il s'en suit un traitement thermique par palier jusqu'à 900°C. Une différence notable est l'utilisation de l'agent structurant polyéthylène-cobutylène-bloc-polyéthylèneoxide $[E(B)]_{75}$-$[EO]_{86}$ à la place du P123 classiquement utilisé. Le précurseur d'aluminium utilisé est le chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \bullet 6H_2O$), dissous comme précédemment dans un mélange éthanol - eau. L'ammoniac est utilisé pour augmenter le pH de la solution, cette dernière étant laissé sous agitation au moins 15 jours avant la pulvérisation. L'alumine obtenue présente donc une structure mésoscopique et macroscopique clairement observable par MET (Figure I.9).

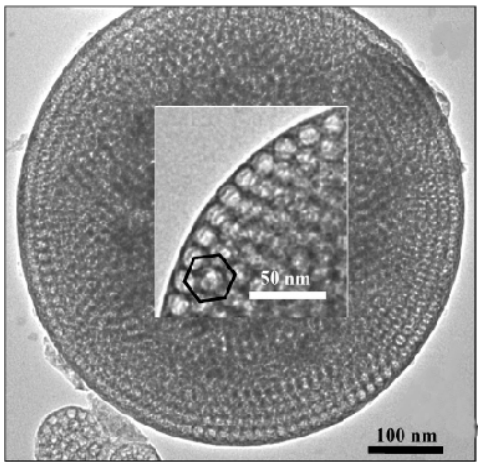


Figure I.9 : Image MET d'une alumine obtenue par AAIE par Boissière *et al.* [101].

Wan *et al.* [102] ont eux aussi étudié la synthèse d'alumine mésostructurée à partir de précurseurs minéraux (chlorure d'aluminium hexahydraté, nitrate d'aluminium nonahydraté), de F127 comme agent structurant, dans un mélange éthanol - ammoniaque - eau (permettant un contrôle du pH et des vitesses d'hydrolyse et de condensation de l'alumine). Les surfaces spécifiques présentées ne dépassent cependant pas 200 m^2/g, mais les auteurs rapportent la possibilité de former une structure poreuse de symétrie cubique.

Une dernière approche utilisée, permettant la préparation d'alumine à porosité hexagonale, est la synthèse par réplication à partir d'une structure carbonnée de type CMK-3 [103]. L'alumine est obtenue par imprégnation en excès du carbone dans une solution d'éthanol contenant du nitrate d'aluminium. Après élimination de l'excès de solution par centrifugation, le solide est mélangé avec une solution d'éthanol – ammoniaque sous agitation pendant 2 h afin de permettre le « remplissage » des pores de la structure carbonée par le précipité d'hydroxyde d'aluminium. La formation d'une structure hexagonale sur l'alumine obtenue par réplication du carbone est confirmée par diffraction des rayons X et MET. Une diminution de la surface spécifique (396 m^2/g vs 698 m^2/g), de la taille de pore (4,6 nm vs 6,6 nm) et du volume poreux (0,46 cm^3/g vs 0,92 cm^3/g) est observée sur l'alumine finale par rapport à la silice de départ utilisée comme matrice du carbone. Ces différences s'expliquent principalement par la différence de densité massique entre l'alumine et la silice.

Le développement des alumines mésostructurées hexagonales a donc été effectué sur une période de 15 ans, avec seulement une trentaine d'articles réellement novateurs dans ce domaine. Les utilisations de ces alumines peuvent être très variées, mais il est nécessaire d'arriver au préalable à un contrôle adéquat de la synthèse, et une qualité suffisante de la structure poreuse ce qui s'avère être encore difficile.

III. Réduction des NO_x

Introduction

L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie conduit à une formation importante de gaz nuisibles à l'environnement tels que les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) et le dioxyde de carbone (CO_2). Les NO_x sont à l'origine de phénomènes environnementaux inquiétants tels que les pluies acides, la formation de brouillards oxydants, la diminution de la couche supérieure d'ozone et sa concentration trop importante dans les couches basses de notre atmosphère. Les NO_x sont principalement formés au cours de la combustion du charbon, du pétrole ou des hydrocarbures gazeux dans les moteurs des sources fixes (turbines, incinérateurs ...) ou des sources mobiles (voitures, camions, avions).

Au cours des trente dernières années, de gros efforts ont été entrepris pour résoudre le problème posé par les NO_x et de nombreuses techniques pour limiter leur formation ont été développées. Pour faire face à ces demandes, les technologies de contrôle d'émissions devront être améliorées constamment.

Actuellement, l'élimination des NO_x des gaz émis est réalisée selon deux méthodes principales :

- le catalyseur trois voies (TWC (Three-Way-Catalyst)) agissant sur les trois polluants règlementés des gaz d'échappement : CO, NO_x et les hydrocarbures imbrûlés (HC), il les transforme en CO_2, N_2 et H_2O en une seule opération. Le catalyseur trois voies est mis en place pour les véhicules à essence,
- la réduction catalytique sélective (SCR) des NO_x par l'ammoniaque ou d'autres réducteurs comme les hydrocarbures transformant NO en azote et eau, est efficace pour les sources d'émissions fixes.

III.1. Les oxydes d'azote (NO_x) et leurs formations dans la nature

Il existe plusieurs types d'oxydes d'azote, de propriétés physiques et chimiques différentes comme le montre le tableau I.3.

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO_2), rassemblés sous le nom de NO_x sont les principaux oxydes d'azote formés par la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles. *NO* est le produit primaire de la combustion et représente environ 95% du total des NO_x [105, 106, 107]. Et la conversion de NO en NO_2 se fait à basse température selon la réaction :

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Tableau I.3 : Oxydes d'azote* [104]

Nombre d'oxydation	Formule	Nom	Remarques
+1	N_2O	Oxyde nitreux	Gaz sans couleur, peu réactif.
+2	NO	Oxyde nitrique	Gaz sans couleur, gaz réactif paramagnétique
+3	N_2O_3	Sesquioxyde d'azote	Forme un solide bleu qui se dissocie en NO et NO_2 en phase gazeuse.
+4	NO_2	Dioxyde d'azote	Brun, gaz réactif paramagnétique.
+4	N_2O_4	Dimère de NO_2 ou anhydride mixte	Liquide incolore en équilibre avec NO_2 en phase gazeuse.
+5	N_2O_5		Solide ionique coloré; instable.

* Les oxydes d'azote peuvent être considérés comme donneurs de un, deux ou trois électrons et/ou comme accepteur d'électrons.

Les NO_x sont produits non seulement par la combustion mais aussi par oxydation de NH_3 formé par décomposition microbienne de protéines dans le sol et par l'activité volcanique. La figure I.10 montre les sources d'émissions de NO_x et leurs contributions relatives.

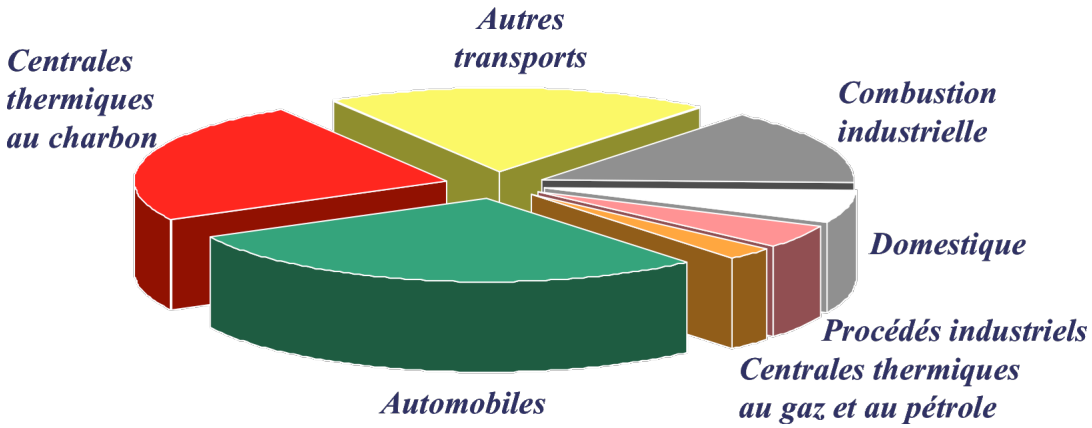


Figure I.10 : Sources d'émissions des NO_x [108]

La plus grande quantité de NO_x est générée par les centrales thermiques et les véhicules à moteurs et des autres moyens de transport. Il est à noter que les sources naturelles ne représentent qu'une faible partie des NO_x formés, alors que les activités anthropogènes sont les sources principales d'émissions. En se basant sur des données

récentes [109], on peut estimer que uniquement aux Etats-Unis, 21 millions de tonnes de NO_x sont émises chaque année. Sur ces 21 millions de tonnes, 95% proviennent des véhicules à moteur et de la production d'énergie.

En dehors de NO et NO_2, N_2O joue également un rôle important dans la pollution atmosphérique.

La formation de NO_x se fait, au cours de la combustion, selon trois chemins réactionnels, chacun ayant ses propres caractéristiques:

1. Formation thermique des NO_x par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : "NO_x thermique".
2. Oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : "NO_x carburants".
3. Réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique: "NO_x rapides".

III.2. Approches actuelles pour la réduction des NO_x provenant de sources fixes

Parmi les nouvelles technologies développés pour réduire les NO_x, on peut citer les fours à basse production de NO_x représentant une contribution importante (diminution des NO_x de ~ 40%).

Une seconde approche consiste à détruire ou à faire réagir les NO_x formés avec des réactifs permettant de les éliminer ou de les modifier. Un catalyseur est toujours nécessaire pour faciliter la décomposition. Par conséquent, une troisième approche est la réduction catalytique des NO_x.

III.2.1. Réduction catalytique sélective des NO_x

La technique SCR permet d'éliminer entre 60 et 85% des NO_x en utilisant entre 0,6 et 0,9 moles de NH_3 par mole de NO_x.

L'utilisation de l'ammoniac engendre cependant de nombreux problèmes dus aux différentes fuites et pertes (les émissions d'ammoniac font l'objet de normes de rejet comme pour les NO_x), aux difficultés de transport et de stockage. C'est pour quoi la combustion catalytique des hydrocarbures a été testée pour le contrôle de l'émission des NO_x. Cependant des avancées significatives ont été obtenues pour l'utilisation des hydrocarbures dans la technique SCR [110, 105].

Le premier catalyseur utilisé pour cette modification appelée HC-SCR a été le catalyseur *Cu*-ZSM-5 [111]. Plus récemment, il a été montré que des zéolithes échangées par d'autres cations (Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) sont aussi actives [112]. Une importante

amélioration proposée par Li et Armor a été la découverte de la réduction des NO_x par le méthane avec les catalyseurs *Co*-ZSM-5 et *Ga*-*H*-ZSM-5 [113-115].

III.2.2. Conclusion sur la réduction catalytique sélective des NO_x

Il serait nécessaire de développer de nouveaux catalyseurs opérant à basse température. Il serait aussi souhaitable de substituer l'ammoniac par un autre réducteur du fait des dangers de stockage, de fuite et de transport de l'ammoniac liquide. L'utilisation d'hydrocarbures à la place d'ammoniac semble prometteuse.

Références bibliographiques

[1] : Hill,C. L. ;Prosser-McCartha, C. M. Coor. Chem. Rev. 143 **(1995)** 407.

[2] : Kozhevnikov, I. V. Catal. Rev. Sci. Eng. 37 **(1995)** 311.

[3] : Okuhara, T. ; Mizuno, N. ; Misono, M. Adv. Catal. 41 **(1996)** 113.

[4] : Song, I.K. ; Barteau, M. A. Korean J. Chem. Eng. 19 **(2002)** 567.

[5] : Fournier, M. Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent, Thèse de doctorat n° 12404, Université de Paris VI, **(1976).**

[6] : Massart, R. ; Fournier, M.; Souchay, P. C. R. Acad. Sc. Paris, Vol. 267, p. 1805, **(1968).**

[7] : Keggin, J. F. Nature 131 **(1933)** 908.

[8] : Dawson, B. Acta. Cryst. 6 **(1953)** 113.

[9] : Finke, R. G. ; Droege, M. W. Inorg. Chem. 22 **(1983)** 1006.

[10] : Alizadeh, M. H. ; Harmalker, S. P. ;. Jeannin, Y. ; Martin-Frere, J. ; Pope, M.T. J. Am. Chem. Soc. 107 **(1985)** 2662.

[11] : Jeannin, Y. P. Chem. Rev. **(1998)**, 98, 51-76

[12] : Misono. M. Catalysis Letters, 12, **(1992)**, 63.

[13] : Rocchiccioli-Deltcheff, C. ; M. Fournier, M. ; Franck, R. ; Thouvenot, R. Inorg. Chem., Vol. 22, p. 207, **(1983).**

[14] : Mestl, G. ; Ilkenhans, T. ; Spielbauer, D. ; Dieterle, M. ; Timpe, O. ; Krönhert, J. ; Jenthof, F. ; Knôzinger, H. ; Schlogl, R. Appl. Catal. A : Gen., Vol. 210, p. 13, **(2001).**

[15] : Misono, M. Chem. Commun., p. 1141, **(2001)**.

[16] : Watzenberg, O. ; Lynch, D. T. ; Haeberle, T. ;. Catalysis Deactivation, eds : C.H. Bartholomew, J.B. Butt, Elsevier Amsterdam, 68, **(1991)**, 441.

[17] : Konishi, Y. ; Sakata, K. ; Misono, M. ; Yoneda, Y. J. Catal., 77, **(1982)**, 169.

[18] : Ritschl, F. ; Fricke, R. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 83, **(1987)**, 1041.

[19] : Fournier, M. ; Feumi-Jantou, C ; Rabia, C. ; Hervé, G. ; Launay, S. J. Mater. Chem., Vol. 2, p. 971, **(1992).**

[20] : Mizuno, N. ; Misono, M. Chem. Rev., Vol. 98, p. 199, **(1998).**

[21] : Pope, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, ed. Springer-Verlag, **(1983).**

[22] : Griboval, A. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **(1998).**

[23] : Griboval, A. ; Blanchart, P. ; Payen, E. ; Fournier, M. ; Dubois, J. L. Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 106, p. 181, **(1997).**

[24] : Aoshima, A. ; Yamamatsu, S. ; Yamagushi, T. JP 61151008, to Asahi Chemical Ind, **(1986).**

[25] : Mizuno, N. ; Koyama, T. ; Yodeda, Y. ; Misono, M. J. Catal., Vol. 83, p. 384, **(1983)**.

[26] : Misono, M. Catal. Rev.-Sci. Eng., 29, **(1987)**, 269.

[27] : Bruckman, K. ; Haber, J. ; Serwicka, E. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, **(1989)**, 173.

[28] : Katsoulis, D. E. Chem. Rev., 98, **(1998)**, 359.

[29] : Kozhevnikov, Y. V. Catal. Rev. Sci. Eng. 37 **(1995)** 311.

[30] : Masini, O. ; Grzona, L. ; Comelli, N. ; Ponzi, E. ; Ponzi, M. J. Chil. Chem. Soc. 48 **(2003)** N°4.

[31] : Izumi, Y.; Urabe, K. ; Onaka, M. Kodansha Ltd., Tokoyo **(1992)**, pp 100-105.

[32] : Beck, J.S., et al., J. Am. Chem. Soc, **(1992)**. 114: p. 10834-10843.

[33] : Kresge, C. T. ; Leonowicz, M. E. ; Roth, W. J. ; Vartuli, J. C. ; Beck, J. S. Nature 359 **(1992)** 710-712.

[34] : Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. Chem. Commun. **(2004)** 1768-1769.

[35] : Galarmeau, A. ; Direnzo, F. ; Fajula, F. ; Mollo, L. ; Fubini, B. ; Ottaviani. F. Journal of colloids and interface science 201, **(1998)**, 105.

[36] : Chen, F. ; Huang, L. ; Li. Q. Chem. Mater., 9, **(1997)**, 2685.

[37] : Liu, P. ; Moudrakovski, I. L. ; Liu, J. ; Sayari. A. Chem. Mater., 9, **(1997)**, 2513.

[38] : Sing, K. S. W. ; Evertt,D. H. ; Hual, R. A. W. ; mocsou, L. ; Pierotti, R. A. ; Rouquerol, J. ;Siemienievska, T. IUPAC, Pure Appl. Chem., 57 **(1985)** 603.

[39] : U. S. Patent Application 6 043 184 **(1998)** to Sunoco Inc.& Rhöm and Haas

[40] : Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sierger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. Chem. Mater. **(1994)**, 1176.

[41] : Lefèvre, B.; Galarneau, A.; Iapichella, J.; Petitto, C.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Chem. Mater., **(2005)**, 17, 601.

[42] : Khushalani, D.; Kuperman, A.; Ozin, G.A.; Tanaka, K.; Garces, J.; Olken, M.M.; Coombs, N. Adv. Mater., **(1995)**, 7, 842.

[43] : Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. Chem. Commun., **(2003)**, 9, 2136.

[44] : Di Renzo, F.; Cambon, H. et Dutartre, R. *Microporous Materials* **(1997)**, *10*, 283-286.

[45] : Unger, K. K.; Kumar, D.; Grün, M.; Buchel, G.; Ludtke, S.; Adam, T.; Schumacher, K. et Renker, S. Journal of Chromatography A **(2000)**, 892, 47–55.

[46] : Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M. et Chmelka, B. F. *Science* **(1993)**, *261*, 1299-1303.

[47] : Beck, J. S. et Vartuli, J. C. Current Opinion in Solid State and Materials Science **(1996)**, 1, 76-87.

[48] : Morey, M. S.; Davidson, A. et Stucky, G. D. Journal of Porous Materials **(1998)**, 5, 195-204.

[49] : Lindén, M.; Schacht, S.; Schüth, F.; Steel, A. et Unger, K. K. Journal of Porous Materials **(1998)**, 5, 177-193.

[50] : Ying, J. Y.; Mehnert, C. P. et Wong, M. S. Angewandte Chemie International Edition **(1999)**, 38, 56-77.

[51] : Ciesla, U. et Schüth, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **(1999)**, *27*, 131-149.

[52] : Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. et Sheppardt, E. W. mimicry Chemistry of Materials **(1994)**, 6, 2317-2326.

[53] : Kao, H. M. ; Wu, J. D. ; Cheng, C. C. ; Chiang, A. S. T. Micropor. Mesopor. Mater. 88 **(2006)** 319.

[54] : Kim, M. J. ; Ryoo, R. Chem. Mater. 11 **(1998)** 487.

[55] : Zhao, D. ; Huo,Q. ; Feng, J. ; Chmelka, B. F. ;Stucky, G. D. ; J. Am. Chem. Soc. 120 **(1998)** 6024.

[56] : J.M. Kim, J. M. ; Stucky, G. D. Chem. Commun. **(2000)** 1159.

[57] : Zhao, D. ; Feng, J. ; Huo, Q. ; Melosh, N. ; Frederickson, G. H. ; Chmelka, B. F. ; Stucky, G. D. ; Science 279 **(1998)** 548.

[58] : Kim, T.W. ; Ryoo, R. ; Gierszal, K. P. ; Jaroniec, M. ; Solovyov, L. A. ; Sakamoto, Y. ; Terasaki, O. ;J. Mater. Chem. 15 (**2005)** 8723.

[59] : Van Der Voort, P. ; Benjelloun, M. ; Vansant, E. F. ; J. Phys. Chem. B 106 **(2002)** 9027.

[60] : Alexandridis, P. ; Hatton, T. A. ; Colloid Surf. A 96 **(1995) 1**.

[61] : Misra, C. Industriel Alumina Chemicals ; ACS Monograph 184 ; Am. Chem. Soc. : Washington, DC, **(1986)**.

[62] : Knozinger, H. ; Ratnasamy, P. Catal. Rev.-Sci. Eng.**(1978)**, 17, 31.

[63] : Maillet T.; Barbier J., Gelin P. ; Praliaud H. ; Duprez D. J. Catal. **(2001)**, 202,367.

[64] : Velu S. ; Suzuki K. ; Okazaki M. ; Kapoor M.P. ; Osaki, T. ; Ohashi, F. J. Catal. **(2000)**, 194, 373.

[65] : Bitter J. H. ; Seshan K. ; Lercher J. A. J. Catal. **(1998)**, 176, 93.

[66] : Prins, R. ; De Beer V. H. J. ; Somorjai, G. A. Catal. Rev-Sci. Eng. **(1989)**, 31,1.

[67] : Prins, R. ; Adv. Catal. **(2001)**, 46, 399.

[68] : Taylor, K. C. Catal. Rev.-Sci. Eng. **(1993)**, 35, 457.

[69] : Belton, D. N. ; Taylor, K . C. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **(1999)**, 4, 97.

[70] : Pinnavaia, T.; Zhang, Z.; Hicks, R.W. *Stud. Surf. Sc. Catal.*, **(2005)**, *156*, 1.

[71] : Bagshaw, S.A.; Pinnavaia, T.J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **(1996)**, 35, 1102.

[72] : Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M.E. Chem. Mater., **(1996)**, 8, 1451.

[73] : Hicks, R.W.; Pinnavaia, T.J. Chem. Mater., **(2003)**, 15, 78.

[74] : Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G.A. Chem. Commun., **(2005)**, 1986.

[75] : Yuan, Q.; Yin, A.; Luo, C.; Sun, L.; Zhang, Y.; Duan, W.; Liu, H.; Yan. C.; J. Am. Chem. Soc., **(2008)**, 130, 3465.

[76] : Deng, W.; Shanks, B.H. Chem. Mater., **(2005)**, 17, 3092.

[77] : Singh,V .K.;Sinha,R.K.Mater .Letters, **(1994)**,18,201.

[78] : Hellgardt, K.; Chadwick, D. Ind. Eng. Chem. Res., **(1998)**, 37, 405

[79] : Vogel, R.F.; Marcelin, G.; Kehl, W.L. Appl. Catal., **(1984)**, 12, 237.

[80] : Loh, J.S.C.; Fogg, A.M.; Watling, H.R.; Parkinson, G.M.; O'Hare, D. Phys. Chem. Chem.Phys., **(2000)**, 2, 3597.

[81] : Okada, K.; Nagashima, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Tsukada, T. J. Colloids. Inter. Sc.,**(2002)**, 253, 308

[82] : Zhang, Z.; Hicks, R.W.; Pauly, T.R.; Pinnavaia, T.J. J. Am. Chem. Soc., **(2002)**, 124, 1592.

[83] : Song, X.-L.; Qu, P.; Yang, H.-P.; He, X.; Qiu, G.-Z. J. Cent. South Univ. Technol., **(2005)**, Vol.12, No.5.

[84] : Zhao, R.; Guo, F.; Hu, Y.; Zhao, H. Micro. Meso. Mater., **(2006)**, 93, 212.

[85] : Valange, S.; Guth, J.-L.; Kolenda, F.; Lacombe, S.; Gabelica, Z. Micro. Meso. Mater., **(2000)**, 35-36, 597.

[86] : Bai,P.;Xing,W.; Zhang,Z.; Yan,Z.Mat.Letters, **(2005)**, 59, 3128.

[87] : Royer, S.; Leroux, C.; Chaumonnot, A.; Revel, R.; Morin, S.; Rouleau, L. *Stud. Surf. Sc. Catal*., **(2007)**, *165*, 231.

[88] : Royer, S.; Leroux, C.; Chaumonnot, A.; Revel, R.; Morin, S.; Rouleau, L. *Stud. Surf. Sc. Catal*., **(2007)**, *165*, 231.

[89] : Zhang, Z.; Pinnavaia, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **(2002)**, *124*, 12294.

[90] : Bai, P. ; Wu, P. ; Zhao, G. ; Yan, Z.; Zhao, X.S. *J. Mater. Chem.*, **(2008)**, *18*, 74.

[91] : Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H.; *Adv. Mater.* 11, No 7 **(1999**) 579-585

[92] : Soler-Ilia, G.J. de A. A. ; Louis, A. ; Sanchez, C.; Chem. Mater. 14 **(2002)** 750-759.

[93] : Yada, M.; Machida, M.; Kijima, T . Chem. Commun. **(1996)** 769.

[94] : Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nature, (**1998)**, 396, 152.

[95] : Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Chem. Mater., **(1999)**, 11, 2813.

[96] : Tian, B.; Yang, H.; Liu, X.; Xie, S.; Yu, C.; Fan, J.; Tu, B.; Zhao, D. Chem. Commun., **(2002)**,1824-1825.

[97] : Morris, M. ; Fulvio, P.F. ; Jaroniec, M. J. Am. Chem. Soc 130 **(2008)** 15210-15216.

[98] : Yuan. Q. ; Duan. H. ; Li. L. ; Duan. W. ; Zhang. L. ; Song.W. ; Yan. C. Adv. Mater. 22 **(2010)** 1475-1478.

[99] : Dacquin, J.P.; Dhainault, J.; Duprez, D.; Royer, S.; Lee, A.F.; Wilson, K. J. Am. Chem. Soc., **(2009)**, 131, 12896.

[100] : Li, L.; Duan, W.; Yuan, Q.; Li, Z.; Duan, H.; Yan, C. Chem. Commun., **(2009)**, 6174.

[101] : Boissoere. C. ; Nicole. L. ; Gervais. C. ; Babenneau. F. ; Antonietti. M. ; Amenitsch. H. ; Sanchez. C. ; Grosso. ; Chem. Mater. 18 **(2006)** 5238-5243.

[102] : Wan, L.; Fu, H.; Shi, K.; Tian, X. *Micro. Meso. Mater.*, **(2008)**, *115*, 301.

[103] : Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. *Chem. Mater.*, **(2006)**, *18*, 5153.

[104] : Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Inorganic Chemistry. Third edition, Oxford Press. **(1999)**.

[105] : Bosch, H.; Janssen, F. *Catal. Today*. **(1988)** ; 2 : 369 – 379.

[106] : Fritz, A.; Pitchon, V. *Appl. Catal. B: Environ*. **(1997)** ; 13 : 1 – 25.

[107] : Janssen, F. Environmental Catalysis (edited by F. J. J. Jansen and R. A. van Santen). Imperial College Press. **(1999)** : 293 - 234.

[108] : Schnelle, K. B., Brown. C. A. Air Pollution Control Technology Handbook. CRC Press. **(2002)**.

[109] : Armor, J. N. *Catal. Today*. **(1997)** ; 38 : 163 - 167.

[110] : Amiridis, M. D.; Zhang, T.; Farrauto, R. J. . *Appl. Catal. B: Environ*. **(1996)** ; 10 : 203 – 227.

[111] : Iwamoto, M.; Hamada, H. *Catal. Today.* **1991** ; 10 : 57 – 71.

[112] : Kikuchi, E.; Ogura, M.; Terasaki, I.; Goto, Y. *J. Catal*. **(1996)** ; 161 : 465 – 470.

[113] : Li; Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal. B: Environ*. **(1992)** ; 1 : L31 - L40.

[114] : Li, Y.; Armor, J. N. *App. Catal. B: Environ*. **(1993)b** ; 2 : 239 – 256.

[115] : Li, Y. ; Battari, P. J. ; Armor, J. N. *J. Catal*. **(1993)c** ; 142 : 561 – 571.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction

Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation physico-chimiques pour identifier le solide obtenu.

Les différentes liaisons caractérisant la structure des HPAs est définie par des analyses de spectroscopie en infrarouge. Ceci est complété par des analyses de diffraction des rayons X (DRX). La stabilité thermique de la structure des HPAs est suivie par des analyses thermiques différentielles.

En ce qui concerne les matériaux poreux, il est intéressant de connaître d'une part la texture du matériau et d'autre part sa structure. Ces deux caractéristiques principales d'un matériau poreux peuvent être atteintes grâce à des techniques classiques qui sont la diffraction des rayons X (DRX) pour la structure et les mesures de porosité pour la texture. Ces deux techniques sont à l'origine de la carte d'identité des matériaux de type MTS.

Pour confirmer ou infirmer les hypothèses de texture et de structure déduites par diffraction des rayons X et de mesure de porosité, les techniques d'imagerie sont également utilisées. La microscopie sera un bon moyen pour « voir » le matériau à différentes échelles. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET) permet d'atteindre des résolutions d'image de l'ordre de dizaines de nanomètres et s'avère être un moyen indispensable à la caractérisation des matériaux présentant des mésostructures. Dans toutes les publications sur les MTS chaque analyse par DRX et de mesure de porosité est souvent complétée par des clichés de MET [1] .

La synthèse des matériaux mésoporeux de type MTS fait intervenir l'utilisation simultanée de précurseurs inorganiques et d'agents structurants de type organique (tensioactif). L'étape de libération de la porosité entraîne l'élimination de tous les agents organiques présents dans le matériau. C'est pourquoi, afin d'évaluer la quantité des composés organiques formant nos matériaux avant libération de la porosité, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont nécessaires. Elles permettent d'évaluer la perte de masse lors d'un traitement thermique sous flux de gaz.

Les techniques de caractérisation par spectroscopie infra-rouge seront utilisées pour évaluer les propriétés de surface des matériaux.

I. Adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales des échantillons ont été observées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer :

- la surface spécifique ou surface accessible par unité de masse (méthode BET), qui est la somme des surfaces externes (géométriques) et internes (surface développée par les parois des pores) des grains.
- la répartition poreuse (méthode BJH). Elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Cette distribution dépend fortement de la forme réelle des pores [2].
- et le volume poreux qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intragranulaires.

Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

I.1. Définition

L'adsorption est définie comme la capacité de fixation de molécules de gaz ou de liquides (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Selon le type d'interactions mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant, on parle d'adsorption physique ou chimique. L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles de type Van Der Walls. Elle se produit en général à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante et est favorisée aux basses températures.

L'adsorption chimique fait intervenir de véritables liaisons chimiques. Elle est irréversible et engendre la formation d'une couche moléculaire à la surface du solide. L'adsorbat peut également pénétrer au cœur du solide et on parle alors d'absorption.

Dans le cadre des déterminations de propriétés texturales des solides, c'est l'adsorption physique de di-azote qui est le plus souvent utilisée. L'isotherme d'adsorption est la courbe représentant, à une température donnée, la quantité de diazote adsorbée à la surface du solide en fonction de la pression d'équilibre P exprimée comme une pression relative P/P_0, où P_0 est la tension de vapeur saturante. Une fois la pression P_0 atteinte, une diminution de pression permet de tracer l'isotherme de désorption.

I.2. Principe de la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller)

Ce modèle est le plus utilisé pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux ou finement divisés. La théorie BET [3] repose sur trois hypothèses :

- tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes,
- les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables,
- ces interactions diminuent de façon importante à partir de la deuxième couche adsorbée.

La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad (1)$$

avec : V_{ads} : volume du gaz adsorbé sous la pression P

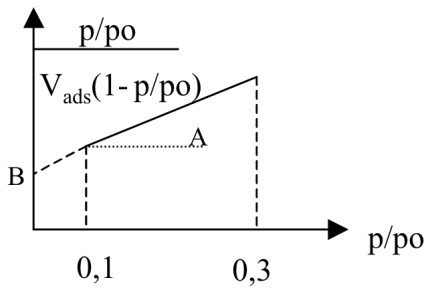
V_m : volume nécessaire pour former une monocouche

P : pression de l'adsorbat

P_0, pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C : constante B.E.T., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche.

La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0,3$). Les valeurs de V_m et C, déterminées à partir de l'équation précédente. Le tracé de l'équation (1) en fonction de P/P_0 donne une droite :



$C_{BET} = A/B + 1$
$V_m = 1/(A+B)$

L'ordonnée à l'origine B et la pente A de la droite donnent les valeurs de C_{BET} et V_m. Le calcul de la surface BET (S_{BET}) à partir du volume de la monocouche (V_m) est le suivant :

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_A}{V_{N_2} \cdot m} \qquad (2)$$

V_{N2} : volume molaire de l'azote (22,4 l),

N_A : nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23}$),

A_m : surface recouverte par une molécule d'azote (16,2 $Å^2$),

m : masse du solide dégazé.

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore :

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_P - t) \cdot R \cdot T} \qquad (3)$$

avec: f :facteur propre à la forme des pores (f=2 pour un pore cylindrique),

V_m : volume molaire de l'azote liquide (V_m = 34,67 cm^3. mol^{-1}),

γ : tension superficielle de l'azote liquide (γ = 8,88.10^{-3} N. m^{-1}),

r_p : rayon du ménisque,

t : épaisseur de la monocouche adsorbée,

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue en K.

I.3. Conditions d'analyse

L'adsorption/désorption d'azote s'effectue à la température de l'azote liquide (77K). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues ont été réalisées sur un appareil TRISTAR de Micromeritics. Une masse déterminée d'environ 100 mg est dégazés sous vide (100 mmHg) durant un minimum de huit heures à 250°C. Par la suit les échantillons sont placés dans un vase de Dewar rempli d'azote liquide. Enfin, le vase de Dewar est placé dans l'appareil de mesure (piloté par un micro-ordinateur).

I.4. Interprétation des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est un bon révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. Les isothermes d'adsorption peuvent avoir des allures différentes car elles dépendent du couple adsorbat/adsorbant (cf. Figure 2.1). Elles sont classées par l'IUPAC en six catégories [4] :

- *Isotherme de type I* : est caractéristique des matériaux microporeux (d_{pore} < 2nm). Ces derniers se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille des pores est faible.

- *Isotherme de type II* : est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire sur des solides non poreux ou macroporeux.
- *Isotherme de type III et V* : sont très rares et caractéristiques d'interactions adsorbant-adsorbat très faibles, et sont observés dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe
- *Isotherme de type IV* : est caractéristique d'une adsorption dans les matériaux mésoporeux. Elle a la même allure que l'isotherme du type II mais pour des pressions plus élevées une augmentation rapide de la quantité adsorbée liée à la condensation capillaire dans les mésopores est observée. Une fois le remplissage des mésopores achevé, l'isotherme se termine par un palier de saturation de longueur variable. De plus, pour ce type de matériaux le phénomène de désorption n'est pas réversible, un phénomène d'hystérésis est observé sur la branche de désorption.
- *Isotherme de type VI* : est caractérisée par la présence de marches qui traduisent un processus d'adsorption par couche.

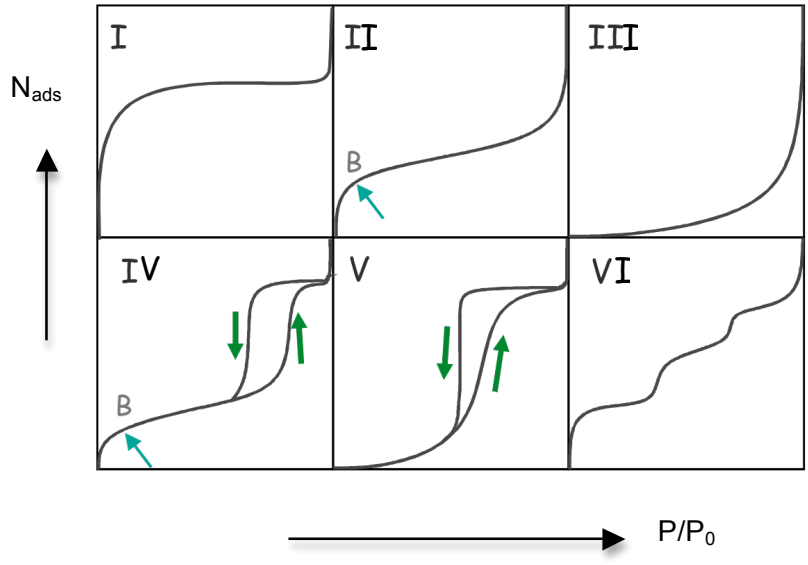


Figure 2.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Remarque :

Pour les isothermes de type II et de type IV, le fait que le point B soit clairement identifiable correspond au remplissage d'une monocouche. Par contre dans le cas ou B n'est

pas identifiable et une montée continue de la quantité adsorbée est observable, ceci est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface. Il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

I.5. Calcul du volume poreux (mésoporeux)

Le volume poreux (V_p) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). L'isotherme nous permet d'évaluer le volume total adsorbé (Figure 2.2).

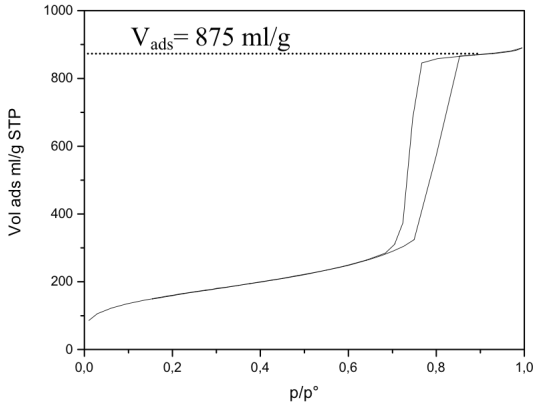


Figure 2.2 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standard de température et de pression). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux (V_p) à partir du volume gazeux (V_{ads}) est :

$$\mathbf{V_p(ml/g) = V_{ads}*(\rho_g/\rho_l)}$$

$$\mathbf{Ou\ V_p(ml/g) = V_{ads}/647}$$

où ρ_g et ρ_l sont les masses volumiques de l'adsorbat, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77K $\rho_g/\rho_l=1{,}547.10^{-3}$. La valeur 647 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

$$\rho_{N2\ Liq} = 0{,}808$$

$$\rho_{N2\ Gaz} = M_{N2}/22{,}4$$

$$M_{N2} = 28\ g/mol$$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux (V_m).

I.6. La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

Cette méthode est la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores. Une des hypothèses du calcul BJH repose sur le fait que les mésopores sont cylindriques ce qui limite beaucoup son utilisation [2]. Cependant, cette méthode est bien souvent utilisée par la simplicité de son calcul à de nombreux solides ne possédant pas toujours des mésopores parfaitement cylindriques. Son principe consiste à analyser pas à pas la branche de désorption des isothermes d'azote à 77 K.

II. La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre va nous permettre de connaître la structure de nos matériaux. Aux grands angles de diffraction apparaîtront les structures des phases cristallines des matériaux et aux petits angles apparaîtra la présence d'un ordre à plus grande échelle provenant de la mésostructuration de l'oxyde.

II.1. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation 4) :

$$2\, d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \qquad (4)$$

avec: d_{hkl} : distance inter-réticulaire ,

θ : angle de Bragg (rad),

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas, λ = 1,5406 nm,

n : ordre des raies.

II.2. Conditions d'analyses

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS D5005 (détecteur SOL-X) équipé d'une anode en cuivre CuKα (λ = 1,5406 Å) comme source de rayons X (Figure 2.3). Le D5005 possède en arrière un monochromateur et un logiciel qui élimine le rayonnement Kβ et les rayonnements provenant de la fluorescence. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine de 2θ compris entre 0,65° et 5° avec un pas de 0,01° (un pas toutes les 10 s). Les larges angles sont enregistrés pour 2θ entre 10° et 60 ou bien entre 10° et 80° par pas de 0,05° (un pas toutes les 2 s)). Le logiciel EVA permet la détermination des phases cristallines par la comparaison avec la base de données JCPDS.

Figure 2.3 : Diffractomètres de poudres Bruker D5005

II.3. Diffraction des rayons X aux bas angles

La mésostructure des matériaux peut être caractérisée par diffraction des rayons X aux bas angles. En effet pour des angles de diffraction inférieurs à 5° en 2θ, les distances caractéristiques seront supérieures à d=1,8 nm. S'il y a un ordre dans la mésostructure, des pics caractéristiques apparaîtront. Ci-après est représenté dans la figure 2.4 un arrangement hexagonal de pores.

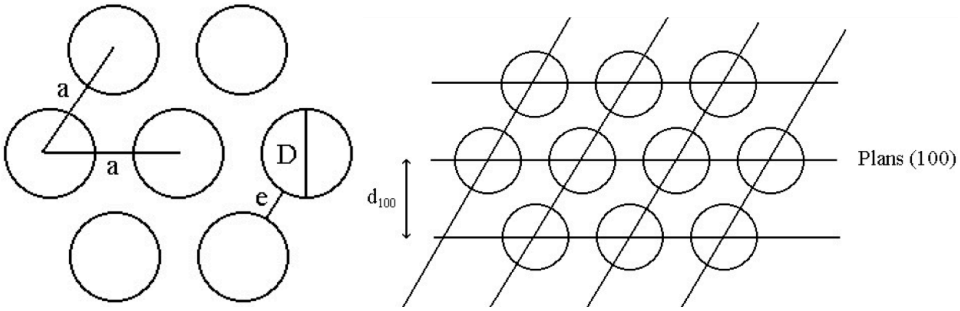


Figure 2.4: Représentation d'un arrangement hexagonal de pore avec a : paramètre de maille, e : épaisseur des parois, D : diamètre des pores.

Pour un matériau de symétrie hexagonale, on peut observer 4 raies correspondant aux familles de plans (100), (110), (200) et (210) (cf. Figure 2.5). Le calcul des distances inter-réticulaires pour chacune des raies permet de définir les familles de plans qui définissent le réseau hexagonal.

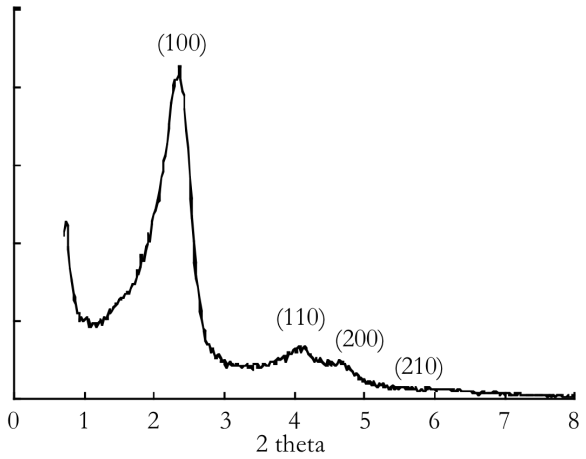


Figure 2.5: Diffractogramme caractéristique d'un matériau mésoporeux à symétrie hexagonale

La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. De ce fait il se peut qu'un diffractogramme ne comporte qu'une seule raie aux petits angles.

II.4 Discussion sur la DRX aux bas angles

La DRX aux petits angles permet de voir la mésostructure du matériau. Pour les matériaux aux tensioactifs structurants MTS trois types principaux de mésostructure peuvent être présents : phase *hexagonale*, phase *lamellaire* ou phase *cubique*. Cependant il existe des phases non-définies comme les phases vermiculaires. Ce type de mésophase donne un pic de diffraction aux petits angles mais souvent sans second ordre [5].

Pour conclure sur la structure du matériau par DRX aux petits angles, On se trouve devant trois possibilités :

- le diffractogramme montre plusieurs pics : la mésostructuration est présente dans le matériau. Selon l'indexation des pics, une phase pouvant exister (hexagonale, lamellaire ou cubique) ou un mélange de phases.
- le diffractogramme montre un seul pic sans aucun deuxième ordre. Ce pic peut

correspondre à une mésostructure désordonnée (phase vermiculaire par exemple). La présence de la mésostructure devra être confirmée par d'autres analyses (MET).

- le diffractogramme ne montre aucun pic par DRX aux petits angles : S'il n'y a aucun pic de diffraction aux petits angles il est évident qu'aucune mésostructure n'est censée exister. Cependant il faut garder à l'esprit que la DRX aux bas angles permet au maximum d'atteindre des distances caractéristiques dont la limite de détection est 10 nm (l'angle minimum de départ est $2\theta = 0,75$ pour l'appareillage utilisé). Si la porosité est organisée avec des distances caractéristiques supérieures à 10 nm, il sera difficile de voir l'ordre en DRX. Dans ce cas, il faudra faire appel à d'autres instruments de caractérisation.

III. Microscopie électronique à transmission (MET)

On utilise depuis longtemps pour caractériser le solide des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde plus courtes que celles de la lumière. Le rayonnement X (λ associée de l'ordre de l'angström) est le plus connu. On a découvert par la suite que le rayonnement électronique peut être substitué aux rayons X dès que l'énergie des électrons dépasse 100 eV (λ associée < 1,2 Å). Il était dès lors possible de construire des microscopes électroniques dont la résolution potentielle est élevée compte tenu de la faible longueur d'onde associée.

III.1. Principe

Un Microscopie électronique à transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles. Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode chaude. Elle est constituée par la pointe d'un filament de LaB_6 chauffé par un courant électrique.

L'ensemble du système est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, les phénomènes suivants se produisent :

- la diffusion des électrons incidents,
- la diffusion d'électrons,
- la diffraction de ces électrons.

L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés. En effet, les électrons absorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image, les électrons ralentis

déterminent le contraste de phase de l'image et les électrons diffractés déterminent la structure fine de l'image.

III.2. Conditions d'analyses

Les échantillons ont été analysés sur un appareil JEOL 2100 UHR (Ultra High Resolution) Figure 2.6. Les électrons proviennent d'une source de LaB_6 et sont accélérés à 200 kV. Avant analyse, les échantillons sont inclus dans une résine, puis coupés à une épaisseur d'environ 100-150 nm.

Figure 2.6 : Microscope Electronique à Transmission "JEOL" :

IV. Analyse thermogravimétrie (ATG), analyse thermique différentielle (ATD)

Grace à cette analyse, on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé sous une atmosphère donnée, ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement.

IV.1. Principe

Le principe de l'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, suite aux travaux de H. Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon étudié et une substance de référence (inerte) soumise à la même loi d'échauffement. Cette méthode s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques.

En effet, les pertes d'eau physisorbée et l'eau de cristallisation correspondent à des phénomènes endothermiques, alors qu'un changement de structure cristallographique s'accompagne d'un phénomène exothermique, voire athermique [6].

L'analyse thermogravimétrique ATG permet de suivre la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température.

IV.2. Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées avec un analyseur thermique SETARAM avec une thermobalance TA SDT Q 600 (Figure 2.7). Environ 10mg de solide est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance située dans le four. L'analyse s'effectue sous 100 ml/min d'air avec une rampe en température de 5 ou 10°C/ min (selon la nature du solide à analyser (hétéropolyanion ou mésoporeux) dans l'intervalle de 25 à 800 °C.

Figure 2.7 : Analyseur Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentiel "TA Instruments"

V. Spectroscopie Infra Rouge

V.1. Principe

La longueur d'onde des bandes d'adsorption infrarouge est caractéristique des types de liaisons chimiques [7]. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle. Ces

états dépendent de la symétrie de la molécule, des constantes de forces interatomiques, du moment d'inertie autour de certains axes, etc. Les différents mouvements de vibration et de rotation de la molécule étudiée vont se traduire par un spectre en fréquence qui est caractéristique de cette entité.

V.2. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal ait subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

V.3. Conditions d'analyse

Les unités de Keggin de l'hétéropolyanions sont identifiées par analyse en spectroscopie infrarouge. Les bandes d'absorption caractéristiques apparaissent dans la région 1100-400 cm^{-1}. C'est pourquoi nous nous intéressons essentiellement à cette zone. Les spectres d'adsorption dans l'infrarouge sont enregistrés à l'air en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type BRUKER EQUINOX 55 (IRTF) fonctionnant avec le logiciel OPUS. Les pastilles sont préparées avec du bromure de potassium. Le rapport échantillon/KBr est d'environ 2% en masse.

VI. Adsorption de molécules sondes suivie par infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet aussi d'étudier, par adsorption de pyridine par exemple, les sites acides de Lewis et de Brönsted et d'évaluer leurs forces [8]. Des molécules sondes de fortes basicités telles que l'ammoniac et la pyridine permettent de déterminer une distribution de force acide. Pour déterminer la basicité des catalyseurs, des molécules sondes telles que SO_2 ou CO_2 peuvent être utilisées.

Il faut noter que d'autres molécules sondes peuvent être utilisées : acétonitrile, hexane, propyne, benzène ... afin de déterminer l'acidité des catalyseurs, tout en tenant compte de la taille de la particule sonde utilisée.

VI.1. Adsorption de la molécule sonde CO

VI.1.1 Présentation de la molécule CO

Le monoxyde de carbone CO est une molécule idéale permettant à basse température, de sonder aussi bien les sites de Lewis que les sites de Brønsted. La sonde CO est très sensible à la force de l'acidité du site sondé. La fréquence ν(CO) augmente avec la force de l'acidité du site [9]. Le CO interagit avec les sites acides de Lewis et donne lieu à des bandes IR observées dans le domaine spectrale 2230- 2160 cm^{-1}. L'interaction entre la base (CO) et les sites de Brønsted du solide est de type Van der Waals. Il y a formation d'un *complexe* OH-CO par formation d'une liaison hydrogène.

On peut alors mesurer la valeur du changement de fréquence $\Delta\nu$(OH) entre la position de l'hydroxyle libre et celle du *complexe*, cette valeur $\Delta\nu$(OH) étant proportionnelle à la force acide des hydroxyles.

VI.1.2. Conditions d'analyse

Dans notre travail nous avons étudié l'acidité des alumines préparées par des voies de synthèse différentes. La nature de la coordination des Al^{3+} et des OH de surface des alumines, ainsi que la caractérisation de leurs sites acides de Lewis ont été effectuées par adsorption de CO, base de Lewis faible, à basse température suivie par infrarouge.

Les différentes alumines sont compactées à l'aide d'une presse hydraulique (pression de 3 tonnes/cm^2) en une pastille de 16 mm de diamètre. L'échantillon est d'abord activé sous vide à 450 °C (rampe d'augmentation de température = 2°C/ min) pendant 20 h avant retour à température ambiante. En fin d'activation, la pression résiduelle dans la cellule infrarouge est P ~ 1.10^{-4} Pa.

Un spectre référence du catalyseur est enregistré à température ambiante. Celui-ci est ensuite soustrait aux spectres enregistrés après adsorption de CO à basse température pour obtenir le spectre des espèces adsorbées. On parle alors de spectres différences. Les spectres sont ensuite normalisés à une même masse de pastille (20 mg).

Les molécules sondes CO s'adsorbent à -173 °C. CO est d'abord introduit par petites doses jusqu'à 5 kPa, utilisant un volume calibré correspondant à 8 µmol. Par la suite, le CO est adsorbé à des pressions d'équilibre variant de 5 Pa à 1 kPa. Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier THERMO NICOLET série Nexus équipé d'un détecteur DTGS (Deutérium TriGlycéride Sulfure) et d'un faisceau KBr avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les spectres sont enregistrés sur micro-ordinateur et traités en utilisant le logiciel OMNIC.

VI.2. Adsorption de la pyridine

Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier l'acidité des catalyseurs solides. L'acidité des catalyseurs a été évaluée par adsorption d'une molécule sonde, à savoir la pyridine, suivie par spectroscopie infrarouge. La force acide peut être évaluée en étudiant l'évolution des bandes d'adsorptions des spectres IR avec la température de désorption.

V.2.1. Présentation de la pyridine

La pyridine est une molécule sonde très largement utilisée qui permet de caractériser les propriétés acides [8]. Grace à cette molécule, on peut quantifier à la fois les sites de Brønsted et de Lewis. En effet, elle est protonée sur les sites acides de Bronsted et se coordine aux sites acides de Lewis La différenciation entre la nature des espèces adsorbées sur un solide peut se faire en analysant les fréquences de vibrations de cycle de pyridine.

VI.2.2. Conditions d'analyse

Nous avons étudié l'acidité des hétéropolyanions massiques et supportés par adsorption de la pyridine. Pour ce faire, une quantité de quelques mg (15mg) de l'échantillon est transformée sous forme d'une pastille très fine en utilisant la presse hydraulique sous une pression de 4 $t.cm^{-2}$. La pastille est transférée avec précaution dans le support d'une cellule. Elle est ensuite dégazée sous vide à 250°C pendant une nuit, et le système (cellule et échantillon) est mis sous vide secondaire (~ 10^{-4} Pa). Ce traitement thermique permet d'éliminer l'eau contenue dans les pores et toute impureté à la surface. Le solide est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante et la pyridine est adsorbée par saturation en établissant une pression de pyridine de 2 mbar dans la cellule à l'équilibre. La pyridine physisorbée est éliminée alors par évacuation de la cellule.

Après la procédure d'activation, la thermodésorption de pyridine est ensuite réalisée aux températures : 25, 50, 100, 150, 250, 300, 350 et 400°C. Les spectres obtenus sur un spectromètre MAGNA 550 NICOLET sont enregistrés sur un micro-ordinateur et traités en utilisant le logiciel OMNIC (Figure 2.8). Les spectres sont normalisés à une masse de 10 mg.

Figure 2.8 : montage de FTIR « Thermo-Nicolet ».

Références bibliographiques :

[1] : Schacht, S. ; Janicke, M. and Schüth, F. Microporous and Mesoporous Materials, 22 **(1998)**. 485-493.

[2] : Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. H.; J. Amer. Chem. Soc., 73, **(1951)**, p 405.

[3] : Brunauer, S. ; Emmett, P. H. ; Teller, E. ; J. Am. Chem. Soc. **(1938)** 60 309-319.

[4] : Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.H.W., Moscou, L., Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Appl. Chem.*, **(1985)**, *57*, 603.

[5] : Zemb, T. and P. Linder, *Neutrons, X-Ray and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, ed. T. Zemb and P.Linder. **(2002)**: Elsevier.

[6] : Pope, M.I.; Judd,M. D.; Differentiel thermal analysis : a guide to the technique and its applications, Londres. **(1997)**.

[7] : Imelik, B. ; Védrine, J. C. ; *Les Techniques Physiques d'Etudes des Catalyseurs*. **(1988)**.

[8] : Parry, E. P.;*J. Catal.*, **(1963)**, 2, 371.

[9] : Zaki, M. I. ; Knözinger, H. ; *Spectrochim Act.*, 43R, **(1987)** 1455.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION - DES MATERIAUX

CHAPITRE 3 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

Introduction

Dans ce chapitre, nous reprendrons les différentes synthèses d'hétéropolyanions ainsi que ceux des mésoporeux d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silice. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation de trois types d'hétéropolyanions sont exposées. Il s'agit de l'acide 12-phosphomolybdique, l'acide vanado-phosphomolybdique et de l'acide 12-phosphotunguistique. La préparation et la caractérisation de solides mésoporeux organisés en présence d'agent structurant sont ensuite abordées. L'alumine mésoporeuse et la silice SBA15 avec deux porosités différentes sont les deux types d'oxydes étudiés. Une partie de caractérisation est portée sur la comparaison de l'acidité de surface de l'alumine mésoporeuse synthétisée suivant différents procédés. Les mesures d'acidité ont été obtenues par adsorption du monoxyde de carbone suivi par spectroscopie infrarouge.

I. Hétéropolyanions

I. 1. Synthèse des hétéropolyanions

La synthèse des hétéropolyanions est effectuée par la méthode dite « éther » décrite ci-dessous. Trois types d'hétéropolyacides sont synthétisés : l'acide 12-phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$, l'acide vanadophosphomolybdique $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et l'acide 12-phosphotunguistique $H_3PW_{12}O_{40}$.

I.1.1. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$

La synthèse de l'ion 12-phosphomolybdique repose sur la réaction suivante :

$$12\ MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23\ H_3O^+ \rightarrow PMo_{12}O_{40}^{3-} + 35\ H_2O$$

Elle est basée sur la réaction de Copeaux [1, 2] améliorée par la suite par Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* [2]. Elle se réalise en deux étapes ; la première consiste à la préparation de l'hétéropolysel $Na_2HPMo_{12}O_{40}$, et la seconde à l'extraction de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$.

I.1.1.1. La préparation de $Na_2HPMo_{12}O_{40}$

21,15 g de molybdate de sodium sont dissous dans 30 ml d'eau chaude, puis 0,05 ml d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% est ensuite ajouté lentement. Enfin, 24,3 ml d'acide perchlorique $HClO_4$ à 60% sont additionnés goutte à goutte. La solution devient jaune

orangé et se trouble à la fin : le sel dissodique se forme. La solution est laissée une nuit sous agitation puis filtrée.

I.1.1.2. Formation de l'hétéropolyacide et extraction à l'ether

Le sel dissodique ($Na_2HPMo_{12}O_{40}$) est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1,5 M. L'hétéropolyacide est extrait par addition de l'éther. On observe trois phases : une phase supérieur qui est l'excés de l'ether, une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair qui contient des phosphomolybdates et une phase inférieure correspondant à l'étherate de l'hétéropolyacide.

L'étherate est récupéré dans un becher dans lequel on ajoute la moitié de son volume en eau. L'ether est ensuite évaporé sous agitation pendant une nuit à température ambiante pour donner une solution aqueuse d'hétéropolyacide saturée. Ce dernier est cristallisé à 4°C. Des cristaux jaunes d'acide hydraté à 30 molécules d'eau sont formés au bout de quelques jours.

I.1.2. Synthèse de $H_{(4+x)}PMo_{(12-x)}V_xO_{40}$ (x=1,2)

La préparation de l'acide 11-molybdo1-vanadophosphorique $H_4PMo_{11}VO_{40}$ repose sur la réaction suivante d'après Courtin [3] :

$$HPO_4^{2-} + 11\ MoO_4^{2-} + VO_3^- + 21\ H_3O^+ \rightarrow PMo_{11}VO_{40}^{4-} + 32\ H_2O$$

Trois solutions sont préparées :

- Solution A : 12,2 g de métavanadate de sodium $NaVO_3$ (0,1 mole) sont dissous dans 500 mL d'eau bouillante. 17,8 g de monohydrogénophosphate de sodium dihydraté $Na_2HPO_4,2H_2O$ (0,1 mole) sont alors introduits. Laisser refroidir la solution.
- Solution B : on dissout 266 g de molybdate de sodium bihydraté $Na_2MoO_4,2H_2O$ (1,1 moles) dans 500 mL d'eau.
- Solution C : 400 mL d'acide chlorhydrique à 37 % (10,7 $mol.L^{-1}$)

On ajoute 10 mL de la solution C dans la solution A. On ajoute ensuite goutte à goutte la solution B dans la solution A, puis le reste de la solution C. Une solution rouge orangée est obtenue. Après refroidissement, une extraction à l'éther est effectuée. L'éthérate formé est de couleur rouge. Après évaporation de l'éther, la solution est stockée à froid. Des cristaux orange se forment alors. Une fois filtrés et séchés à l'air, ils s'effleurissent pour laisser place à des cristaux orange de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, 13 H_2O.

La procédure de préparation de $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ est similaire à celle décrite pour $H_4PMo_{11}VO_{40}$ avec seul changement des rapports molaires des réactifs :

- Solution A : 2,44g (0,02 mol) métavanadate de sodium $NaVO_3$. 1,42 g de $Na_2HPO_4,2H_2O$ (0,01 mol).
- Solution B : 24,19 g de $Na_2MoO_4.2H_2O$ (0,01 mol)

I.1.3. Synthèse de $H_3PW_{12}O_{40}$

On synthétise l'acide phosphotunguistique d'après la réaction suivante [4] :

$$12\ WO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23\ H_3O^+ \rightarrow PW_{12}0_{40}^{3-} + 35\ H_2O$$

Comme son homologue contenant du molybdène, deux étapes sont nécessaires :

I.1.3.1. Formation de $Na_2HPW_{12}O_{40}$

Une solution de tungstate de sodium est préparée par dissolution de 60 g de Na_2WO_4, $2H_2O$ dans 60 ml d'eau chaude. 3 ml d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% est ensuite ajouté lentement. La solution, d'abord saturée en tungstate, devient progressivement limpide. Elle se trouble au bout de quelques minutes pour laisser apparaître un solide gélatineux. L'addition goutte à goutte de 12,57 ml d'acide chlorhydrique à 32% entraine la redissolution du gel et la formation d'une solution limpide jaune très pale avant la précipitation d'un nouveau solide microcristallin blanchâtre. La solution est concentrée de moitié et laissée reposer une nuit. Le sel dissodique est ensuite filtré.

I.1.3.2. Formation de l'hétéropolyacide et extraction à l'ether

Le filtrat obtenu est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique à 1,5M. L'hétéropolyacide est extrait par addition de l'ether. Après évaporation de l'éther, la solution stockée sous 4°C fournit des cristaux blancs d'acide hydraté à 13 molécules d'eau.

I. 2. Caractérisation des HPAs

I.2.1. Spectroscopie infrarouge

Pour vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de l'anion de Keggin, les différents échantillons sont analysés par spectroscopie infrarouge ; méthode rapide et efficace.

La plupart des bandes caractéristiques des hétéropolyacides se présentent dans la région 1100- 700 cm^{-1}. Les spectres infrarouges sont représentés sur les figures 3.1 et 3.2, l'attribution de ces bandes est répertoriée dans le tableau 3.1 à partir des donnés de la littérature [2].

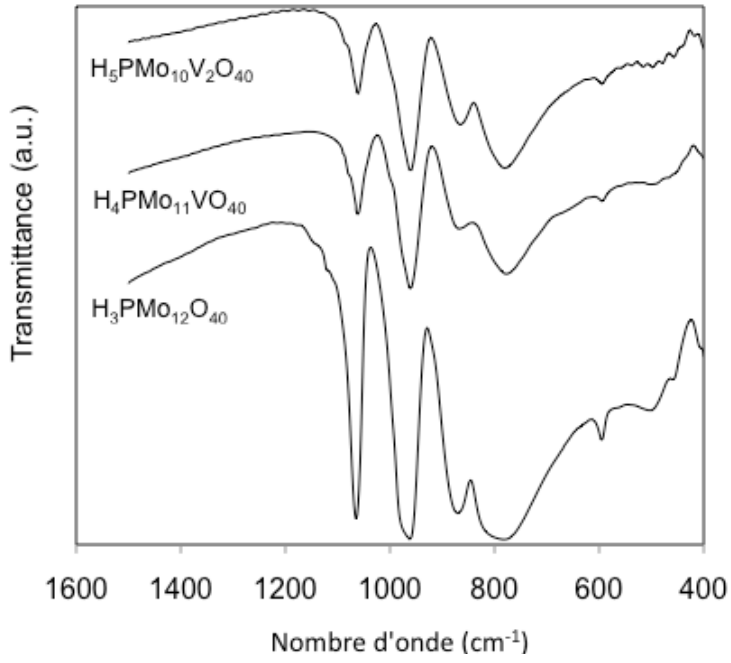


Figure 3.1 : Spectres infrarouges de l'acide phosphomolybdique et les acides vanado-phosphomolybdiques.

Sur la figure 3.1, les trois bandes de vibration observées à 967, 873 et 785 cm^{-1} sont les résultantes de plusieurs modes de vibration, d'où leur largeur importante. Les liaisons P-O_a dans la structure $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central PO_4 peut être considéré comme un vibrateur indépendant, la bande à 1065 cm^{-1} lui est attribuée, elle correspond au mode pur ν_{as}P-O_a. La vibration de déformation du tétraèdre PO_4 δ_{as}O-P-O est observée à 590 cm^{-1}. Les bandes de vibration vers 967, 873 et 785 cm^{-1} sont attribuée aux vibrations métal-oxygène, respectivement ν_{as}M=O_d, ν_{as}Mo-O_b-Mo et ν_{as}Mo-O_c-Mo. La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à M=O_d, qui a un caractère d'une double liaison [7]. La fréquence de vibration de Mo-O_b-Mo est plus élevée que celle de Mo-O_c-Mo car la liaison Mo-O_b est plus tendue, leur angle a pour valeur respectivement 150° et 120°. Les bandes observées entre 500 et 300 cm^{-1} proviennent des vibrations de δ_{as} Mo-O-Mo dites de squelette.

La substitution d'atomes de molybdène par d'autres en vanadium entraîne un léger déplacement des fréquences de différentes bandes caractéristiques, et encore un abaissement de la symétrie de la liaison P-O_a qui se manifeste par la formation sur la vibration ν(P-O_a) d'un épaulement à 1080 cm^{-1}.

Tableau 3.1 : Fréquences des bandes des spectres de la figure 3.1

Hétéropolycomposés	ν(P-O_a-Mo) cm^{-1}	ν(Mo=O_d) cm^{-1}	ν(Mo-O_b-Mo) cm^{-1}	ν(Mo-O_c-Mo) cm^{-1}
$H_3PMo_{12}O_{40}$	1066	967	873	785
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	1064 + épaul(1080)	966	871	787
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	1066 + épaul(1080)	964	871	788

Les modes de vibrations de la structure de Keggin sont aussi observés sur le spectre de l'acide 12-phosphotunguistique. On constate un déplacement d'environ 20 cm^{-1} des vibrations W-O_d et W-O_b-W vers les plus hautes énergies. Ce déplacement est le résultat d'un meilleur recouvrement des orbitales d du tungstène avec celles de l'oxygène.

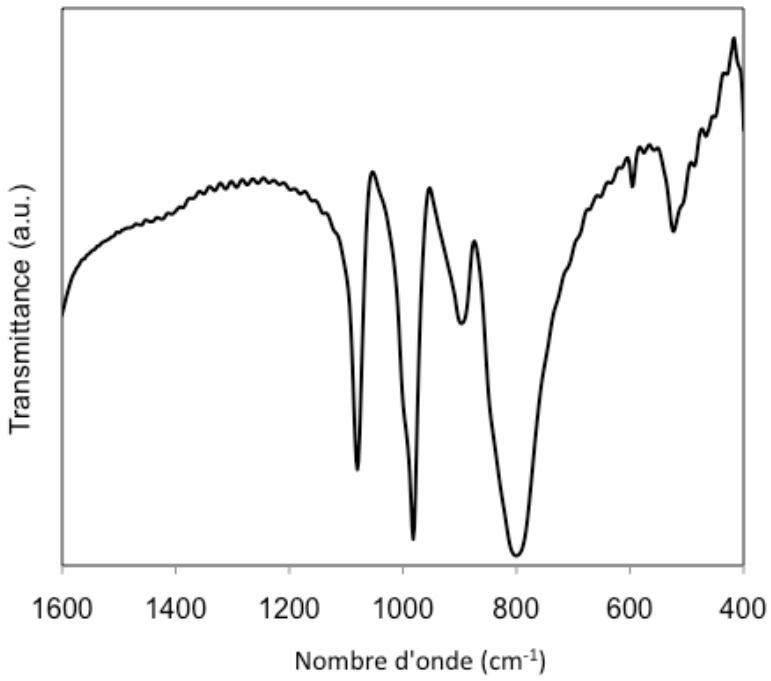


Figure 3.2 : Spectres infrarouges de l'acide phosphotunguistique

Tableau 3.2 : Fréquences des bandes des spectres de la figure 3.2

Hétéropolycomposés	ν(P-O_a-W) cm^{-1}	ν(W=O_d) cm^{-1}	ν(W-O_b-W) cm^{-1}	ν(W-O_c-W) cm^{-1}
$H_3PW_{12}O_{40}$	1080	981	900	808

I.2.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de DRX des hétéropolyacides montrent leurs structures secondaires dépendant de leurs environnements. La structure cristalline de $H_3PMo_{12}O_{40}$, 13 H_2O est triclinique [5]. Les acides $H_4PMo_{11}VO_{40}$, 13 H_2O, $H_3PMo_{12}O_{40}$, 13 H_2O et $H_3PW_{12}O_{40}$, 13 H_2O sont isotopes [6, 7]. Toutefois l'acide phosphomolybdique à 29 H_2O est de symétrie cubique. Le spectre de DRX de l'acide anhydre ($H_3PMo_{12}O_{40}$, 1,5 H_2O), présenté dans la littérature correspond à une maille hexagonale [8].

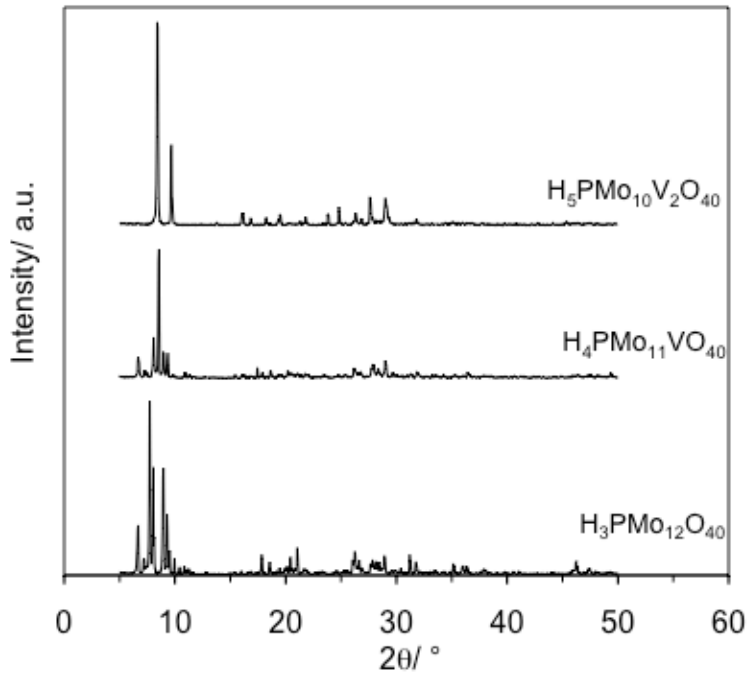


Figure 3.3: Allure des diffractogrammes de $H_3PMo_{12}O_{40}$,13 H_2O et $H_{(3+x)}PMo_{(11-x)}VO_{40}$,13 H_2O

Les figure 3.3 et 3.4 illustrent l'allure des diffractogrammes expérimentaux communs aux trois hétéropolyacides $H_{(4+x)}PMo_{(11-x)}V_xO_{40}$, 13 H_2O et celui de $H_3PW_{12}O_{40}$, 13 H_2O. La majorité des pics de diffraction les plus intenses apparaissent dans les domaines de 2θ :7-10°, 17-23° et 26-30°.

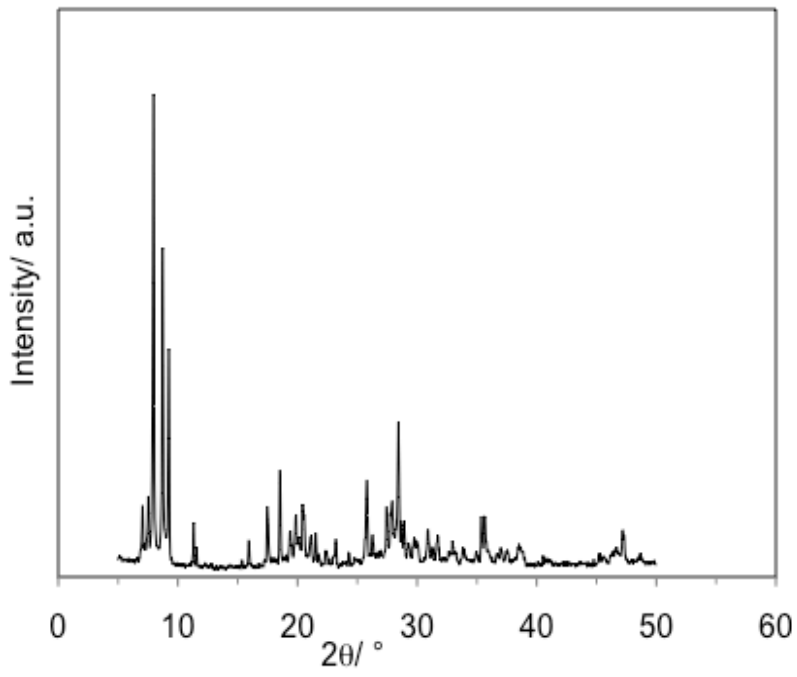


Figure 3.4 : Allure du diffractogramme de $H_3PW_{12}O_{40}$,13 H_2O

I.2.3. Mesures thermogravimétriques et différentielles

Le comportement thermique des hétéropolycomposés a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (TG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG est un moyen de détermination du nombre de molécules d'eau contenues dans le solide étudié. De plus, elle met en évidence :

- l'existence d'hydrates intermédiaires.
- le domaine de stabilité de l'anhydre.
- le départ des molécules d'eau de constitution.

Sur la courbe d'ATD/ ATG de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (figure 3.5), on observe les pertes du poids dans le domaine allant de la température ambiante jusqu'au 800°C. Cette perte a lieu dans deux zones distinctes.

• Deux pertes de masse sont accompagnées sur la courbe d'ATD par deux pics endothermiques à 75 et 115°C qu'on peut attribuer à la perte d'eau de cristallisation faiblement lié à la structure [9]. Ce phénomène est réversible, la phase peut être réhydratée en dissolvant la phase anhydre dans l'eau [10]. Cette perte se produit sans que la structure de l'hétéropolyanion ne soit détruite [11].

• La deuxième perte de masse est observée vers 370°C suivie d'un pic exothermique à 435°C sur la courbe d'ATD. Cette perte correspond à l'élimination de l'eau de constitution correspondant à 1,5 molécules d'eau (pour donner $PM_{12}O_{38,5}$) conduisant à une structure lacunaire en oxygène, suivi d'une décomposition irréversible de l'acide en oxydes à savoir MoO_3 [9], [12].(forme α à 436°C et forme β à 510°C) et aussi P_2O_5.

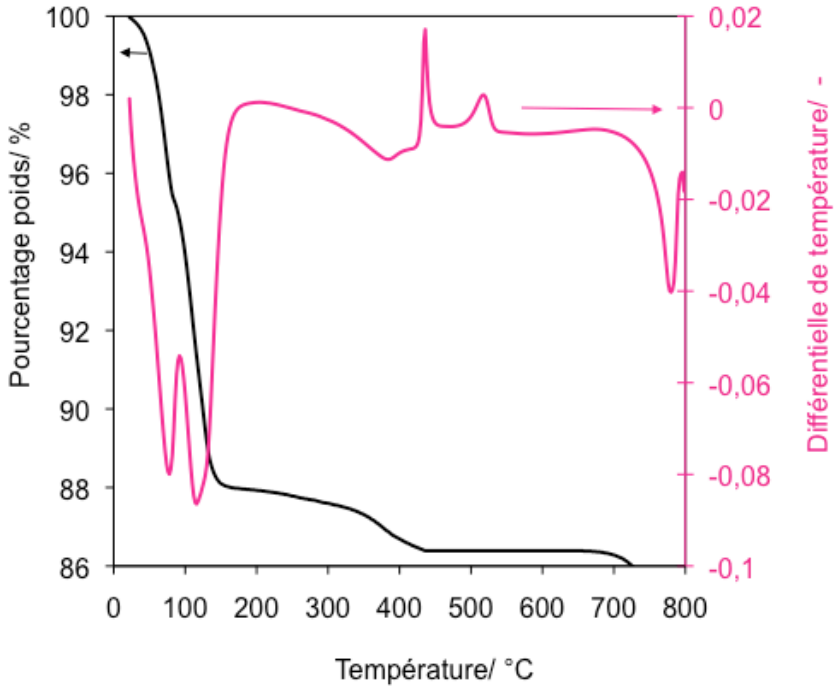


Figure 3.5: Courbe ATD/ ATG de $H_3PMo_{12}O_{40}$

L'équation de décomposition thermique de $H_3PMo_{12}O_{40}$ s'écrit :

$$H_3PMo_{12}O_{40}, xH_2O \xrightarrow{30 - 200°C} H_3PMo_{12}O_{40} \xrightarrow{200 - 350°C} PMo_{12}O_{38,5}\square_{1,5} \xrightarrow{400 - 600°C} \frac{1}{2}P_2O_5 + 12\ MoO_3.$$

Quant à l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, le profil d'ATG (cf. Figure 3.6) montre aussi deux premières pertes de masse à 85 et 120°C, la première allant de la température ambiante jusqu'à 140°C, puis une troisième étant observée vers 325°C. Ces pertes sont interprétés comme étant les départs respectives de l'eau d'hydratation et l'eau de constitution [9]. A 450°C apparaît le pic exothermique attribué à la décomposition du composé anhydre en un mélange d'oxydes de MoO_3, P_2O_5 et V_2O_5.

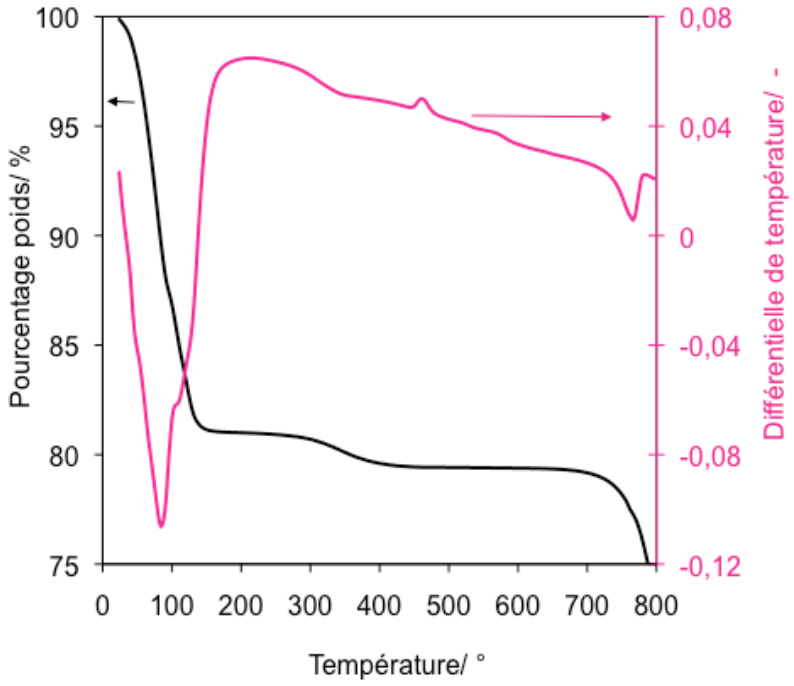


Figure 3.6: Courbe ATD/ ATG de $H_4PMo_{11}VO_{40}$

Thermiquement, l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ se décompose selon le schéma suivant :

$$H_4PMo_{11}VO_{40}, xH_2O \xrightarrow{30-200°C} H_4PMo_{11}VO_{40} + xH_2O \xrightarrow{200-270°C} H_3PMo_{12}O_{40} + \text{vanadophosphate} + \text{polymolybdate}$$

$$\xrightarrow{400-600°C} 1/2P_2O_5 + 12MoO_3$$

Le processus de traitement thermique de l'acide phosphotunguistique se montre semblable à celui de l'acide phosphomolybdique et l'acide vanadophosphomolybdique avec une décomposition irréversible de l'acide à 540°C en oxydes de tungstène et de phosphore se montrant ainsi le plus stable thermiquement [13].

Okuhara *et al*. [14] résume la décomposition thermique de $H_3PW_{12}O_{40}$ par les équations suivantes :

$$H_3PW_{12}O_{40}, xH_2O \xrightarrow{80-250°C} H_3PW_{12}O_{40} \xrightarrow{500°C} \frac{1}{2}P_2O_5 + 12\,WO_3 + \frac{3}{2}H_2O$$

I.2.4. Mesures des surfaces spécifiques

Les mesures de surface spécifique sont réalisées à la température de l'azote liquide. Les hétéropolyacides sont préalablement dégazés à 200 °C pendant cinq heures sous vide.

Les hétéropolyacides sont des aporeux ou présentant une très faible porosité (1-10 m^2/g) [13, 14, 15]. Leur surface spécifique est très faible en raison de la présence d'eau d'hydratation qui est une eau de cristallisation. Il a été montré que l'évolution de la surface spécifique des acides en fonction du traitement thermique est importante [16]. Les valeurs de surface spécifiques-BET et de volume poreux obtenus sont données dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des HPAs

Catalyseur	BET surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	5	0,01
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	6	0,01
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	6,5	0,01
$H_3PW_{12}O_{40}$	9	0,01

I.3. Conclusion

La synthèse des composés $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$ a été effectuée par la méthode dite « éther ». Leur caractérisation a été entreprise par différentes techniques.

La structure des HPAs a été identifiée par spectroscopie infra rouge définissant ainsi les bandes caractéristiques des différents types de liaisons formant la structure de l'anion de Keggin. La diffraction des RX montre qu'ils cristallisent dans un système triclinique. L'analyse thermodifférentielle montre l'instabilité thermique des HPAs à des températures dépasant 300°C. L'adsorption-désorption d'azote montre que leurs la surfaces spécifiques sont inférieures à $10 m^2/g$.

II. Mésoporeux

Dans la famille des matériaux mésoporeux, on peut distinguer les matériaux ordonnés et les matériaux désordonnés. Ces derniers ne présentent pas d'organisation particulière, tandis que les solides à porosité ordonnés se distinguent par une organisation pouvant se présenter sous la forme d'un réseau : ce sont les solides mésostructurés. Du fait de la présence d'une structure poreuse régulière, les caractérisations permettant de les distinguer

des solides non ordonnés sont la diffraction des rayons X aux bas angles (l'observation de un ou plusieurs pics de diffraction permettra la détermination de la symétrie poreuse dans le solide), ainsi que la microscopie électronique.

Ces solides sont préparés en utilisant un agent tensioactif capable de former en solution aqueuse des assemblages supramoléculaires de type micelles. En fonction des conditions de mise en solution de l'agent structurant et les caractéristiques morphologiques des micelles formées, différent type de matériaux mésostructurés peuvent être obtenus, et on les distinguera par la forme de leur réseau. On trouve ainsi des réseaux de type hexagonal, cubique et lamellaire.

Certains matériaux ne présentent pas de réseau bien défini comme ceux cités précédemment, mais maintiennent une population de pore homogène. On dit alors que ces solides présentent une structure poreuse de type vermiculaire (de l'anglais wormhole-like). Ces solides appartiennent cependant toujours aux matériaux mésostructurés puisque la périodicité des pores dans le solide est maintenue, et donc une diffraction due à la structure poreuse est observée aux bas angles 2θ.

Dans notre étude, nous avons utilisé le Pluronic P123 (EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}), agent structurant neutre et ce pour les différentes synthèses de mésoporeux à savoir l'alumine et la silice mésoporeuses. L'avantage d'utiliser ce structurant est qu'il est possible d'obtenir des micelles de taille supérieure à celles généralement obtenues en utilisant des agents structurants ioniques. Ainsi, les solides poreux obtenus vont présenter des tailles de pore plus larges.

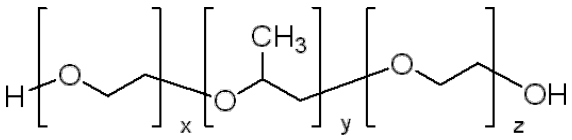


Figure 3.7 : Formule générale du pluronic 123.

II.1. Alumine

L'alumine γ est une des formes d'alumine obtenue par traitement thermique de la boehmite. Les propriétés physiques et les propriétés de surface de l'alumine γ assurent une bonne dispersion de la phase active sur sa surface. Cependant, de différences importantes de propriétés physiques sont obtenues selon le mode de synthèse emprunté. En effet, des surfaces spécifiques d'environ 250 $m^2.g^{-1}$ sont souvent obtenues pour les alumines préparées par précipitation tandis qu'elles sont supérieures à 300 $m^2.g^{-1}$ quand elles sont préparées par hydrolyse de précurseurs organiques.

Depuis le début des années 90, le mode de synthèse des matériaux mésostructurés a progressé par l'utilisation des structurants ioniques et/ ou neutres [17, 18]. De nombreux travaux de recherches ont abouti à la mésostructuration d'oxydes tels que la zircone [19-21], le titane [22, 23] et l'alumine [23-26].

Vaudry *et al.* [25] Synthétisent une alumine mésoporeuse organisée en utilisant l'acide carboxylique comme agent de structure. Des surfaces spécifiques élevées d'ordre de 700 $m^2.g^{-1}$ sont obtenu, cependant la taille des pores était limité à quelques nanomètres (due à la taille du structurant) et une structure poreuse vermiculaire.

Une approche dans les travaux de Yada et *al.* pour synthétiser une structure poreuse hexagonale par utilisation de dodécyle sulfate de sodium comme structurant. Malheureusement la structure hexagonale s'est effondrée lors de l'extraction du structurant par calcination [27].

Malgré le grand nombre de références portant sur la synthèse des alumines mésoporeuses, l'analyse de ces références montre que le gain des propriétés entre une alumine conventionnelle et une alumine mésoporeuse est plutôt rare. Seulement dans des travaux récents menant à une alumine mésoporeuse préparée par des procédures d'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) montrent de différences de propriétés texturales par rapport aux alumines préparés par hydrolyse ou par précipitation.

Dans ce travail, nous avons reporté une comparaison de propriétés texturales et des propriétés de surface entre des alumines mésostructurées synthétisées en utilisant comme agent de structure le tribloc copolymère ″ le Pluronic P123″ et des alumines obtenues suivant des voies classiques de précipitation et de sol-gel. Les protocoles de synthèse sont décrits ci-dessous.

II.1.1. Protocoles expérimentaux

II.1.1.1. Le procédé de précipitation

Par ce mode de synthèse, Pinnavaia et ses collaborateurs ont obtenus de l'alumine mésostructurée présentant des surfaces spécifiques allant de 300 à 350 m^2/g, des volumes de pores de 0,45 à 0,75 cm^3/g et une morphologie montrant des agrégats de particules cristallines sans forme particulière [26].

Pour cela, on dissout 6,23 g du structurant (Pluronic P123) dans une solution de nitrate d'aluminium (36,79 g $Al(NO_3)_3$ + 16 ml H_2O). La solution est de couleur blanche opaque et laissé en agitation pendant 48 heures à 60°C.

La précipitation est obtenue à pH = 8 par ajout de 33.5 ml d'hydroxyde d'ammonium (le rapport de $\frac{OH^-}{Al^{3+}}$ doit être de 3,6). Le précipité obtenu est maintenu sous agitation durant six heures puis autoclavé à 100°C pendant 24 heures pour obtenir une mésophase de boehmite contenant le structurant [26]. Un lavage à l'eau distillée est ensuite nécessaire pour extraire l'excès de P123 et les groupements nitrates, suivi d'un séchage à l'étuve à 80°C.

Dans un procédé similaire et sans utiliser le structurant (P123), on a préparée de l'alumine par neutralisation d'une solution acide de nitrate d'aluminium avec une solution d'aluminate de sodium à pH = 8. Après stabilisation du pH, le précipité est maintenu en agitation à température ambiante durant 4 heures, puis autoclavé à 100°C durant 24 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le précipité est filtré puis lavé à l'eau distillée avant d'être séché à 80°C.

II.1.1.2. Le procédé sol-gel

Dans cet axe, Zhang et Pinnavaia ont obtenu de l'alumine dopée par du lanthane avec des surfaces spécifiques de plus de 400 m^2/g, un volume de pores de 1,31 cm^3/g et une taille de pore de 10 nm [28].

Pour cette synthèse nous avons utilisé la composition molaire suivante : $Al(sec\ Bu)_3$:1, P123 : 0,2, ButOH : 15,5 et H_2O : 3. On dissout 113,77g de P123 dans 109,91 ml de butanol, puis on ajoute 22,86 ml de sec butoxide d'aluminium et on porte le mélange à 45°C. Une heure après, on ajoute lentement une solution de 28,41 ml de butanol et 5,65 ml H_2O pour hydrolyse et formation du gel, tout en maintenant l'agitation jusqu'à 40 heures.

Le mélange est ensuite autoclavé à 45°C pendant 40 heures puis filtré et lavé au butanol avant de le sécher à 80°C pendant 24 heures.

Suivant une méthode optimisée du laboratoire, on a synthétisé encore de l'alumine par sol-gel mais sans utiliser du structurant (P123). Le sec-butoxide d'aluminium est dissout dans le butanol, de l'eau (3 mol d'eau pou 1 mol de précurseur d'aluminium) est ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation rigoureuse. Le mélange est maintenu sous agitation à 20°C durant 4 heures avant d'être autoclavé à 100°C durant 12 heures, pour être filtré et lavé au butanol puis séché à 80°C.

II.1.1.3. Le procédé AAIE

Cette méthode consiste en l'auto-assemblage du précurseur inorganique avec le tensioactif induit par évaporation du solvant qui conduit à un solide mésoporeux après élimination du tensioactif par calcination. Selon le protocole décrit par Yuan *et al.* [29], nous avons préparé deux matériaux d'alumine.

Le premier matériau est préparé en utilisant comme agent d'acidification de l'acide nitrique (HNO_3) concentré tandis qu'on a utilisé pour le second de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide citrique (CA).

Pour la première synthèse, 0,014 mol de pluronic P123 sont dissout dans 33 mol d'éthanol à 20°C. Puis 2,1 mol d'acide nitrique HNO_3 d'une solution à 65% avec 1 mol de sec-butoxide d'aluminium sont ajoutés sous agitation rigoureuse. La deuxième synthèse diffère de la première par l'agent d'acidification utilisé, en l'occurrence 1,7 mmol de HCl d'une solution à 32% en poids et 0,26 mol d'acide acétique. Le mélange est maintenu sous agitation durant 5 heures à 20°C. L'étape d'évaporation a lieu dans une étuve à 60°C durant 3 jours pour obtenir un gel de couleur jaune pâle pour la première synthèse, et blanc pour la seconde.

Par comparaissant avec la méthode sol-gel, l'AAIE permet d'avoir la structuration avec un plus faible taux de structurant et un faible taux d'eau pour l'hydrolyse.

II.1.2. Caractérisation des alumines

Les propriétés physiques des alumines ont été suivi par différentes techniques à savoir l'analyse thermique différentielle couplé à l'analyse thermogravimétrie, l'adsorption-désorption d'azote, la diffraction des rayons X et encore observées par microscope électronique à transmission. Tandis que des propriétés chimiques sont analysées par spectroscopie infra rouge.

II.1.2.1. Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques

Le comportement thermique des alumines par une analyse ATD/ATG effectuée avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à 800°C. L'échantillon est balayé en continu sous air avec un débit de 100 ml/min. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 3.7, 3.8 et 3.9 correspondantes aux échantillons préparés par précipitation, par sol-gel et par AAIE respectivement.

La figure 3.7 (a) montre une perte totale de poids d'environ 30% répartis en deux étapes, l'une à 90°C due à la perte de l'eau physisorbée et l'autre à 350°C. Tandis que la courbe 3.7 (b) présente un profil de décomposition d'environ 90%, et ce en deux étapes dont l'une est principal et située entre 170 et 250°C. La deuxième perte est attribuée à la décomposition de l'agent de structure P123. Cette étape est suivie d'une étape lente de fin d'élimination de la matière organique s'achevant à une température d'environ 500°C.

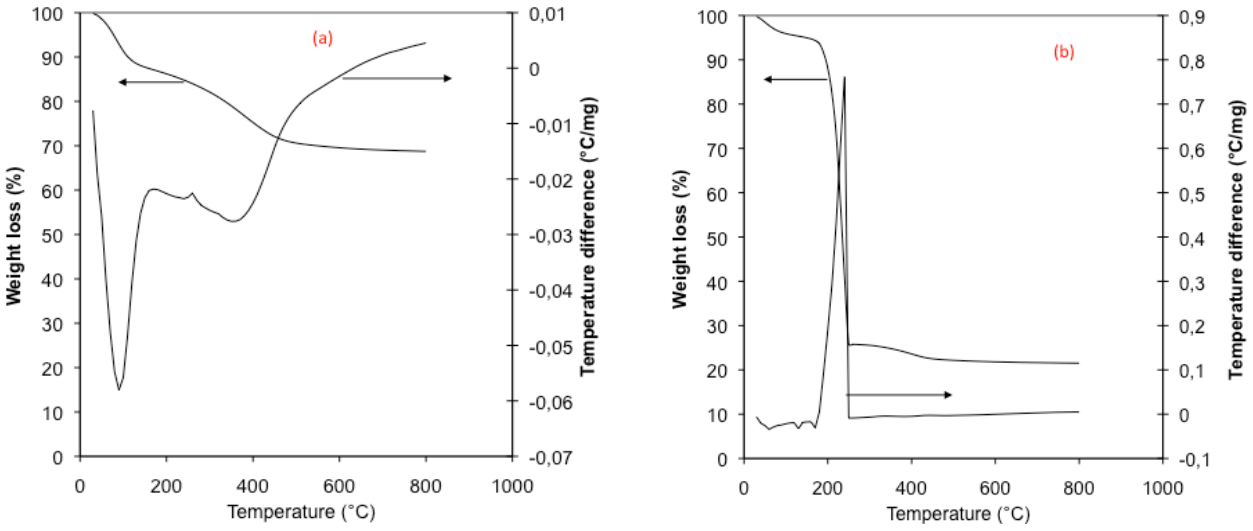


Figure 3.7 : courbe ATD/ATG des alumines préparées par précipitation

(a) : sans P123, (b) avec P123

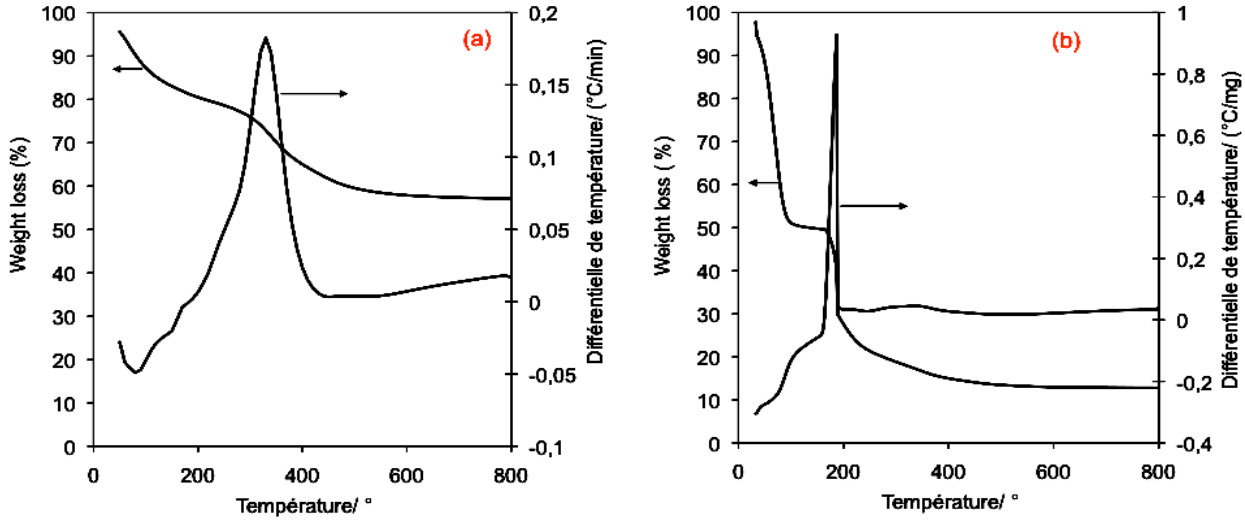


Figure 3.8 : courbe ATD/ATG des alumines préparées par sol-gel

(a) : sans P123, (b) avec P123

L'analyse des échantillons préparés par la voie sol-gel montre que la décomposition des gels s'effectue en deux étapes avec une perte totale de masse de 40 et 70% sur les courbes 3.7 (a) et 3.7 (b) respectivement. Ces étapes sont observées à 80 et à 330°C pour (a) et à 70 et à 190°C (b).

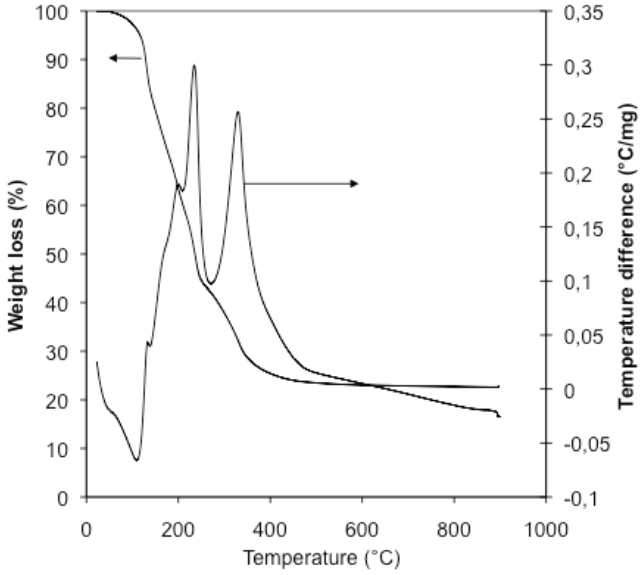


Figure 3.9 : courbe ATD/ATG de l'alumine préparée par AAIE

Les courbes d'ATD/ ATG des échantillons préparés par AAIE sont similaires et présentent des résultats semblables en terme de perte de poids final et de températures de décomposition. La perte totale d'environ 80% est observée en trois étapes successives dont la première est située à des températures inférieures à 100°C et attribuée à la désorption de l'eau. Les deux autres pertes sont observés pour une température comprise entre 150 et 460°C et attribuées à l'eau de constitution et à la décomposition de l'agent structurant P123 et des résidus organiques.

Il est évident que les échantillons préparés en utilisant l'agent structurant présentent des pertes de masse plus importante par rapport aux autres échantillons. Suite à ces résultats et afin d'homogénéiser la série d'échantillons, l'ensemble des solides sera calciné à une même température (600°C) pendant 4 heures afin de s'assurer de l'élimination complète de la matière organique présente dans le gel initial.

Les échantillons préparés par voies de précipitation et de sol-gel sont calcinés dans un four à moufle avec une montée en température de 1°C/min pour cristalliser l'alumine sous sa forme γ. Les alumines obtenues en introduisant l'agent structurant P123 suivant le procédé de précipitation et le sol-gel sont dénommés « **P-P123** » et **« SG-P123 »** respectivement. En l'absence de l'agent de structure P123 les matériaux obtenus par précipitation et par sol-gel, sont dénommés « **P »** et **« SG »**.

Les solides obtenus suivant l'AAIE sont calcinés dans un four tubulaire sous un flux d'oxygène de 100 ml/min et avec une lente montée en température (1°C/min) et sont

dénommés « **H1** » (utilisant l'acide nitrique dans la synthèse) et « **H2** »(utilisant l'acide acétique et l'acide chlorydrique dans la synthèse) .

II.1.2.2. Propriétés physiques

Selon le mode de synthèse, les valeurs de surface spécifique sont très différentes (tableau 3.4). Parmi les différents matériaux, les alumines préparées par précipitation présentent les surfaces spécifiques les plus faibles. En effet l'alumine « P » présente une surface de 262 m^2g^{-1}, et l'utilisation de l'agent structurant augmente la surface spécifique à des valeurs dépassant légèrement 300 m^2g^{-1}. La valeur obtenue (319 m^2g^{-1}) est semblable à celles trouvées par Zhang et Pinnavaia qui sont de l'ordre de 249 et 367 m^2g^{-1} pour des alumines préparées avec différents agents structurants [26].

Par le procédé sol-gel, les matériaux obtenus avec ou sans utilisation du structurant présentent les surfaces spécifiques les plus élevés avoisinant 400 m^2g^{-1}. Cependant, Zhang et Pinnavaia avaient obtenus des valeurs élevées pour une alumine dopée avec des terres rares préparée par un procédé similaire [28]. Nous avons obtenus 388 m^2g^{-1} pour l'alumine « P123-SG » tandis qu'ils avaient obtenus une surface spécifique de 487 m^2g^{-1} pour le composé à 1% de La supporté sur Al_2O_3 calciné à 500°C. Cette différence peut être expliqué par l'incorporation de faible taux de terres rares connu par leur stabilisation de l'alumine.

Les deux matériaux préparés par AAIE selon la procédure proposée par Yuan *et al.* [29], présentent des surfaces spécifiques semblables à ceux obtenus par précipitation.

Tableau 3.4 : Propriétés physiques des différentes alumines

Echantillon	S_{BET}/m^2g^{-1}	$V_p/cc\ g^{-1}$	d_{BJH}/nm
P	262	0,36	5,1
P123-P	319	0,43	4,8
SG	411	0,80	5,5
P123-SG	388	1,50	11,3
H1	310	0,69	6,8
H2	282	0,66	7,5

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les différents échantillons calcinés sont présentées sur la figure 3.10. Elles présentent des isothermes du

type IV avec une étape de condensation capillaire suivi d'un plateau d'adsorption aux valeurs élevées de P/P_0. Toutefois les formes d'hystérésis diffèrent selon les conditions de synthèse.

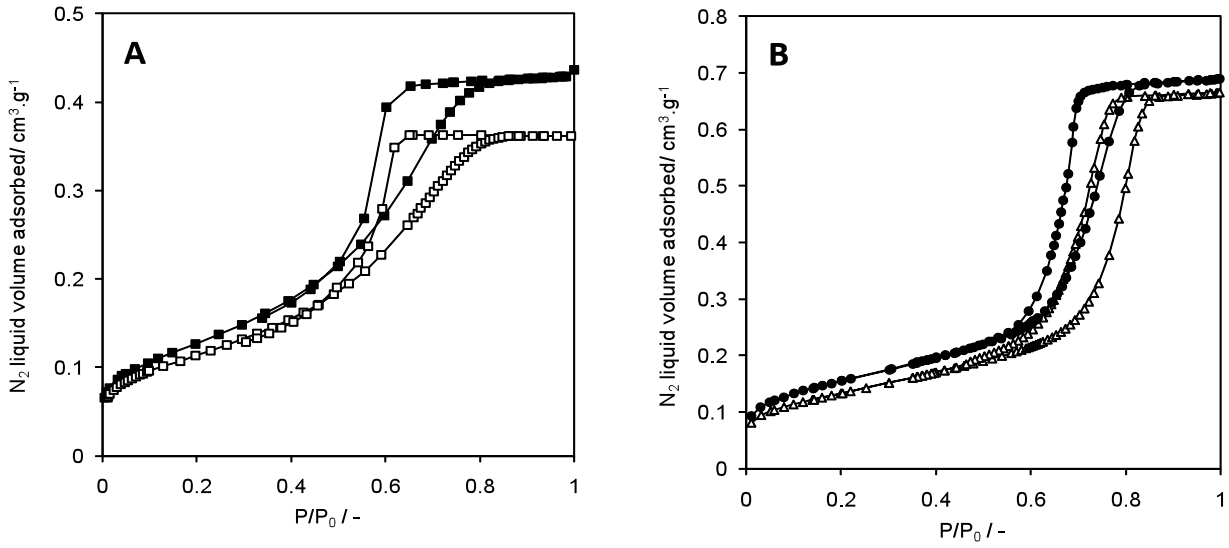


Figure 3.10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote des échantillons de précipitation (A) et **des échantillons d'AAIE (B). ■ : P123-P, □ : P, ● : H1 et △ : H2.**

En effet, les matériaux (P, P123-P) et (SG) présentent d'hystérises du type H2 selon la classification de l'IUPAC (isothermes obtenues par précipitation présentées sur la figure 3.10.A). Les trois autres matériaux présentent des hystérésis de type H1 (isotherme H1 et H2 présentées sur la Figure 3.10.B).

Ceci signifie que les solides étudiés présentent une mésoporosité dans le domaine des mésoporeux, sauf que la morphologie des pores est différente entre les échantillons. Par ailleurs la présence d'hystérésis de type H2 suggère des pores interconnectés irréguliers avec constriction aux extrémités des pores ce qui donne une forme de bouteille (les échantillons P, P123-P et SG). Tandis qu'on a une morphologie plus homogène pour les échantillons P123-SG, H1 et H2.

L'analyse des répartitions en taille de pore BJH des alumines préparées par précipitation montre des diamètres de pore voisines et autour de 5 nm même en utilisant le P123. Par contre, une augmentation remarquable de la taille des pores est observée par utilisation de P123 en procédé sol-gel, alors qu'une taille de pore dépassant 10 nm a été obtenue par Zhang et Pinnavaia [28]. Ce résultat est difficile à expliquer, sachant que la taille des micelles de P123 permet généralement d'avoir des diamètres de 5 à 8 nm selon la température de synthèse. De telles valeurs sont obtenues pour les alumines préparées par AAIE (6,8 et 7,5 nm pour H1 et H2 respectivement). Ces valeurs sont en accord avec les

valeurs trouvées pour les alumines préparées par AAIE [29]. Ceci suggère que le P123 utilisé en synthèse de P123-SG joue un rôle différent de celui utilisé en synthèse d'alumine par AAIE pour lesquelles des pores cylindriques d'environ 6nm sont obtenus.

Cependant, la formation de larges pores (> 10 nm) tout en conservant une surface spécifique élevée s'avère être bénéfique pour une bonne dispersion de la phase active. Une dispersion plus importante pourrait améliorer l'activité catalytique du matériau dérivé, tel qu'il a été observé pour la dispersion de la phase Co-Mo-S sur une alumine commerciale et une alumine mésoporeuse [30].

II.1.2.3. Propriétés structurales

Les alumines synthétisées présentent des formes cristallographiques différentes en dépend du mode de synthèse suivi (Figure 3.11). Par précipitation, les alumines obtenues présentent des pics caractéristiques de l'alumine γ. Ainsi, il est clair que l'utilisation de l'agent de structure n'a pas d'influence visible sur les solides obtenus par cette voie montrant ainsi des courbes similaires.

Comme observé dans le cas des alumines obtenues par précipitation, les propriétés cristallines des alumines synthétisées par voie sol-gel ne sont pas affectées par la présence de l'agent structurant. Cependant, ces deux matériaux présentent des pics larges et de faible intensité en les comparant avec les pics caractéristiques de référence de l'alumine γ montrant ainsi une faible cristallisation de l'alumine γ.

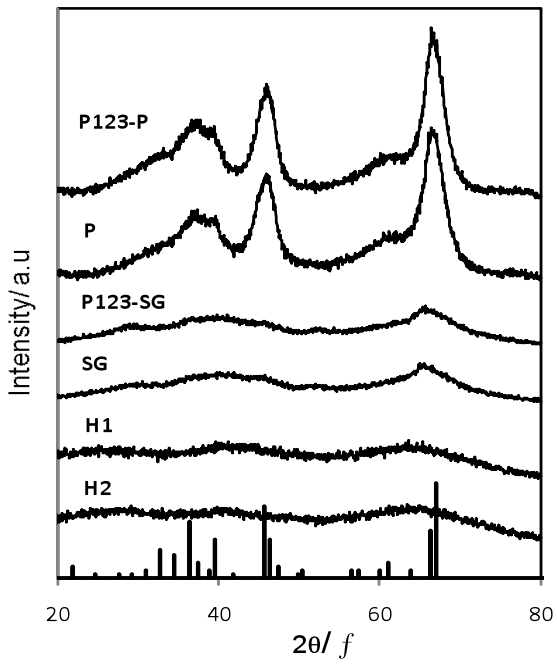


Figure 3.11 : Diffractogrammes des différentes alumines synthétisées

Les deux derniers matériaux H1 et H2 ne montrent aucune cristallisation des alumines H1 et H2, seule une structure amorphe est obtenue dans ce cas. Ces résultats s'accordent avec des travaux précédents où la structure cristalline de l'alumine n'est obtenue qu'après cristallisation à 700°C [29].

II.1.2.4. Périodicité et morphologie des pores

La formation de la structure mésoporeuse est vérifiée par la diffraction des RX aux bas angles. La courbe enregistrée pour l'échantillon P123-P montre un pic faible et large à 1° (Figure 3.12). L'obtention d'un seul et large pic était obtenu dans les travaux de Zhang et Pinnavaia [26], suggérant ainsi la formation d'une structure poreuse vermiculaire avec un ordre limité. Contrairement aux résultats de Zhang et Pinnavaia [28], aucune diffraction est obtenue pour le matériau « P123-SG » suggérant ainsi l'absence d'une périodicité de mésostructure.

Les analyses aux bas angles des échantillons H1 et H2 montrent un premier pic intense autour de 1°, suivi d'un autre large et faible entre 1,5 et 2°. Selon la littérature [29], le premier pic à 1° est attribué à la réflexion du plan (100) de la symétrie des pores hexagonal *P6mm*, tandis que le deuxième est la somme des deux réflexions (110) et (200). La présence d'un premier pic suivi de deux autres de faible intensité suggère une bonne organisation de pores dans ces matériaux que dans ceux obtenus par précipitation ou par sol-gel en ayant utilisé l'agent structurant dans la synthèse.

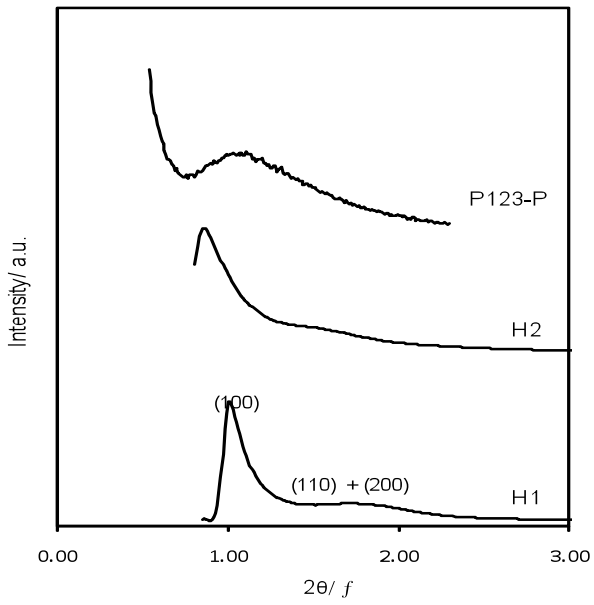


Figure 3.12 : Diffractogrammes aux bas angles des échantillons d'alumine sélectionnés

L'observation des échantillons par microscopie électronique à transmission confirme les résultats obtenus par diffraction des RX aux bas angles, et montre les différences de morphologie selon le procédé de synthèse suivi. En effet, les échantillons obtenus par précipitation présentent des agrégats d'alumine en absence d'une structure poreuse organisée.

Tandis que les échantillons obtenus par sol-gel présentent une morphologie fibrillaire. On observe de longues fibres pour l'échantillon « SG » (cf. figure 3.13.C) et une surface plutôt lisse de l'échantillon P123-SG avec absence d'une organisation de structure poreuse (cf figure 3.13.D). Cependant, aucune structure poreuse organisée n'est observée pour ces deux alumines.

Les figures 3.13.E et 3.13.F des échantillons préparés par AAIE ; H1 et H2 montre clairement une structuration des pores. Comme il a été reporté par Yuan *et al.* [29], l'échantillon H1 présente une structure poreuse hexagonale ce qui a été déjà prononcé suite aux analyses de DRX aux bas angles (cf figure 3.12) et à l'isotherme de type IV.

La morphologie de l'échantillon H2 s'avère être légèrement différente de celle de H1. En effet, la figure 3.13.F montre une morphologie vermiculaire avec des pores sphériques sans organisation, ceci peut être due à la quantité d'eau utilisée pendant la synthèse, car la structure poreuse dépend fortement de ce paramètre [31].

En conclusion, seuls les matériaux préparés par AAIE présentent une structure poreuse bien définie en utilisant l'agent de structure P123. Les autres matériaux obtenus par précipitation ou par sol-gel mènent à la formation d'une morphologie classique des agrégats.

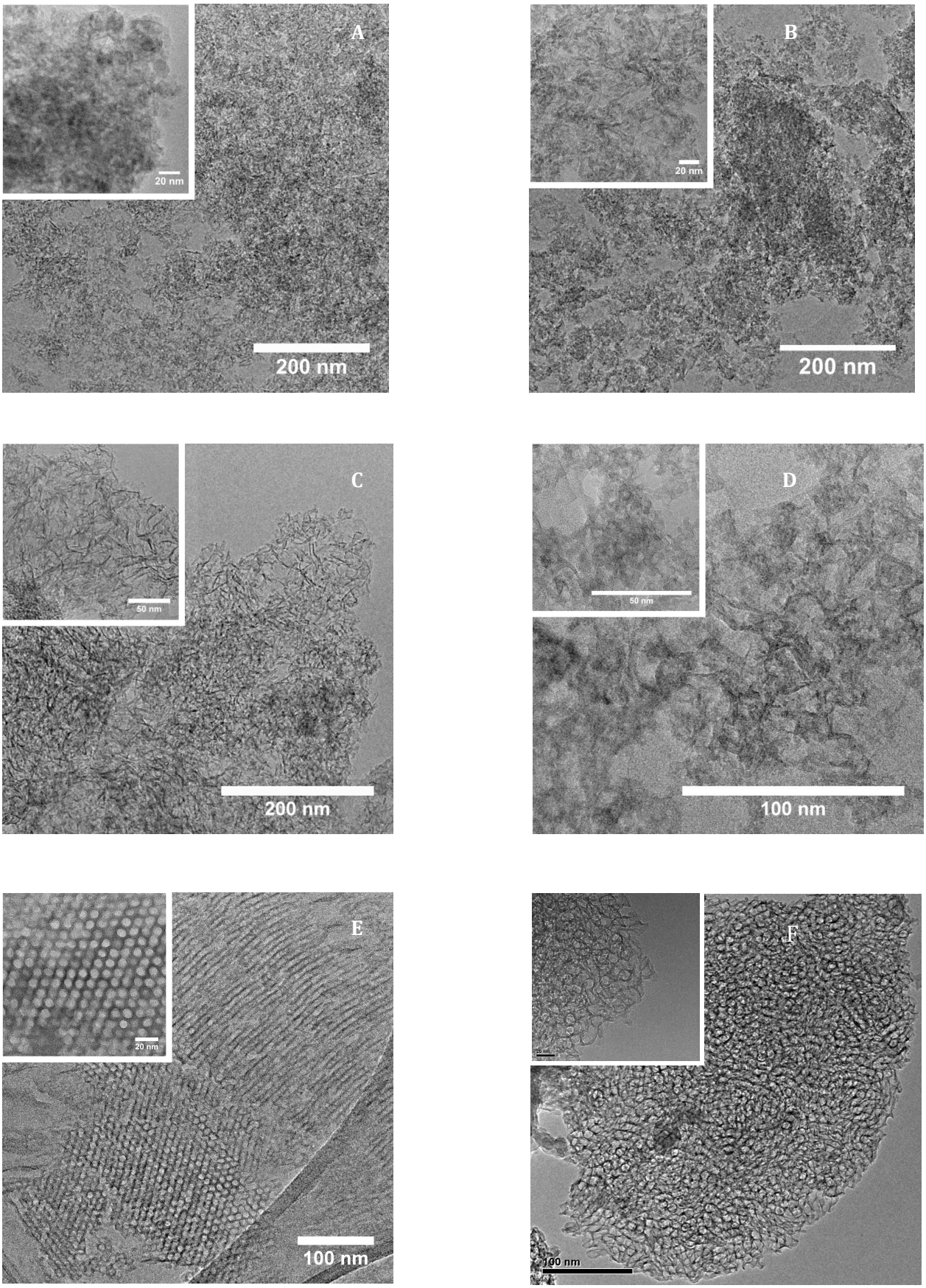


Figure 3.13 : Représentation MET des alumines obtenues par précipitation : (A) P ; (B) P123-P ; (C) SG ; (D) P123 ; (E) H1 ; (F) H2.

II.1.2.5. Propriétés de surface

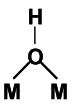
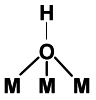
Pour caractériser l'acidité de surface des oxydes, la spectroscopie infrarouge demeure une technique très utilisée. De nombreuses publications font référence à cette technique en particulier pour les alumines, et dans les différents travaux publiés, nous retiendrons entre autre l'utilisation de la spectroscopie IR pour l'étude des groupements hydroxyles de surface et des propriétés acido-basiques des matériaux. Cette technique a donc été utilisée dans le cadre de ce travail pour évaluer l'évolution de l'acidité de surface des alumines.

Les oxydes (en général), les OH sont porteurs de l'acidité de Bronsted. L'acidité OH dépend de l'environnement local du site, la structure des pores et la présence de phase extra-réseau. Cependant, des interactions moléculaires entre une molécule sonde et la surface acide fournissent des informations sur le type de site et sa force.

II.1.2.5.1. Caractérisation des groupements hydroxyles libres

L'étude du spectre infrarouge dans le domaine spectral caractéristique de la vibration d'élongation ν(OH) permet de caractériser les groupements hydroxyles libres de surface des oxydes. Les groupements OH des alumines sont caractérisés par des bandes complexes d'élongation ν(OH) dans la zone 3900-3500cm^{-1}. L'attribution de ces bandes a été largement étudiée en littérature [32-36]. Parmi les différents modèles proposés, le plus utilisé est celui introduit par Tsyganenko *et al.* [34], puis complété par Knözinger *et al.*[36], qui proposent cinq types d'hydroxydes présents à la surface des alumines, en tenant compte du nombre de liaisons Al^{3+} au groupement OH, et du nombre de coordination de l'ion Al^{3+} (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Attribution des OH de surface des alumines.

ν(OH) cm^{-1}	Type de groupement OH	Structure
3800-3785	(I):	$(Al_{VI})OH$
3780-3760		$(Al_{IV})OH$
3745-3740	(II): 	$(Al_{VI})_2OH$
3735-3730		$(Al_{IV}Al_{VI})OH$
3710-3670	(III): 	$(Al_{VI})_3OH$

A partir d'un calcul de la charge portée par le groupement hydroxyle, Knözinger propose une relation entre la fréquence de vibration observée et l'acidité du groupement OH. Le groupement hydroxyle le plus électropositif, donc le plus acide (type III), présente la fréquence ν(OH) la plus basse. Inversement, la fréquence la plus élevée est attribuée à des OH à caractère basique.

Après évacuation à 450°C, le spectre infrarouge, appelé spectre de référence des différentes alumines étudiées est enregistré à 25°C. Les résultats correspondant à la zone de vibration des groupements hydroxyles sont présentés sur la figure 3.14.

Le spectre IR montre de types différents de groupement OH des alumines par les bandes observés à 3787, 3774, 3738 et 3676 cm^{-1}. L'intensité des bandes des groupes OH diffère légèrement d'une alumine à une autre. Cependant, on observe une bande commune à 3730 cm^{-1} attribuée aux hydroxyles de type II ($(Al_{VI})_2OH$).

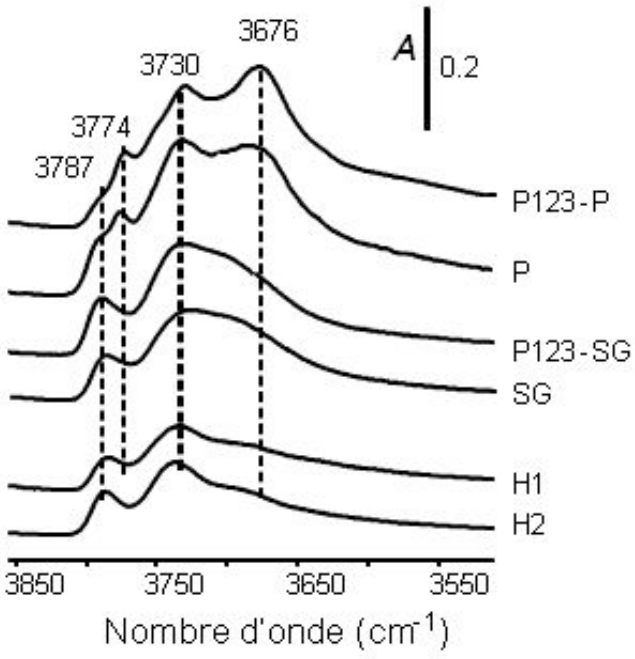


Figure 3.14 : Spectres IR de la région ν(OH) des alumines.

Les alumines obtenues par précipitation montre un pic à 3774 cm^{-1} attribuée à l'occupation des sites tétraédrique de Al^{3+}. Une autre bande est observée à 3787 cm^{-1} attribuée à l'occupation des sites octaédrique de Al^{3+}. L'intensité de cette bande diminue par utilisation de P123 en synthèse. Ces deux bandes sont attribuées aux groupements hydroxyles de type (I). En parallèle, l'intensité de la bande à 3676 cm^{-1} attribuée à un groupement OH ponté ($(Al_{VI})_3OH$), augmente lorsque l'agent structurant est utilisé en synthèse.

Concernant les échantillons préparés par sol-gel, les groupes OH sont moins bien définis par rapport à ce que présentent les échantillons préparés par précipitation. Cependant, l'intensité de la bande à 3787 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles les plus basiques est plus intense.

L'intensité des bandes de fréquence des groupements OH est beaucoup plus faible pour les alumines préparées par AAIE. Ceci peut être due aux propriétés cristallines de l'alumine amorphe obtenue pour ces matériaux.

La caractérisation des groupements OH libre peut être complété par étude des spectres d'adsorption de CO. En effet, les propriétés acides des échantillons peuvent être caractérisé en utilisant l'adsorption de monoxyde de carbone, qui est considérée comme molécule idéale pour étudier les propriétés de surface

II.1.2.5.2. Caractérisation de l'acidité par adsorption de monoxyde de carbone

Cette base (CO) lorsque adsorbée à basse température, permet de sonder aussi bien les sites acides de Lewis que les sites acides de Brønsted. La sonde CO s'avère être très sensible à la force de l'acidité du site sondé, et la fréquence ν_{CO} augmente avec la force de l'acidité du site [37]. La littérature rapporte que la fréquence du CO en interaction avec les sites acide de Lewis rend compte de l'environnement des cations Al^{3+}, à la morphologie de l'oxyde (coins, arrêtes, …) ou la présence d'impuretés.

Tableau 3.6 : Attribution des bandes adsorption du monoxyde de carbone en alumine (cm^{-1})

Type d'interaction	ν_{CO} *(cm^{-1})*	*Attribution*	*Références*
Coordination	2240-2235	Al^{3+}_{IV} sites de coins	[38], [39]
	2220-2215	Al^{3+}_{IV} sites d'arrêtes	[40], [41]
	2210-2195	Al^{3+}_{IV} sites de plans, ou Al^{3+}_{VI}	[41], [42]
	2162	Al^{3+}_{VI}	[41]
Liaison-H	2180-2157		[43], [44], [37]

La fréquence de vibration ν(CO) de la phase gaz à 2143 cm^{-1} est souvent considérée comme la valeur référence des déplacements observés. Lorsque la molécule de CO interagit avec les sites acides de Lewis, des bandes IR sont observés dans le domaine spectral 2240-2160 cm^{-1} (Tableau 3.6). Lorsque la molécule de CO interagit avec des groupements OH acides par liaison H, des bandes avec un nombre d'onde de 2157 cm^{-1} est observées.

Ainsi, dans ce travail les propriétés acides des alumines sont caractérisées par adsorption de CO à faibles et à fortes doses pour étudier le caractère acide des sites coordinativement insaturés de Lewis et l'acidité des groupements OH.

Alumines de précipitation

Le spectre infra rouge de CO adsorbé à petites doses dans la zone des fréquences de CO des alumines de précipitation est rapporté sur la figure 3.15.

Pour les premiers ajouts de CO, une bande centrée apparaît à 2200 et 2198 cm^{-1} pour les deux échantillons « P » et « P123-P » respectivement. Cette bande est attribuée à la coordination du CO sur les sites acide de Lewis de force moyenne (type Al^{3+}_{IV} de plan). Elle se déplace légèrement jusqu'à 2195-2196 cm^{-1} par augmentation des doses de CO adsorbés indiquant ainsi une homogénéité des sites acides de Lewis pour les deux échantillons.

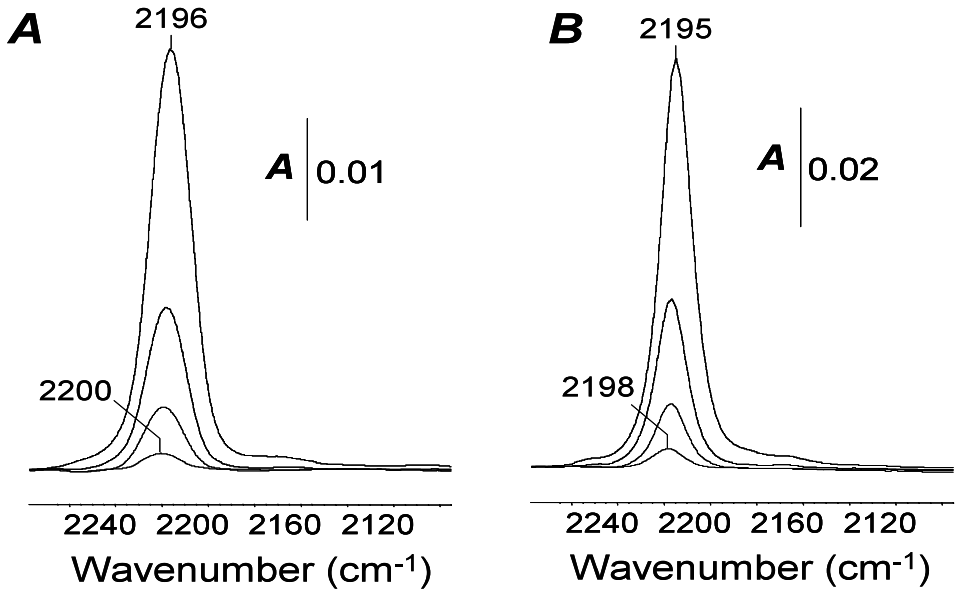


Figure 3.15 : Spectres IR de CO adsorbé à petites doses sur les alumines de précipitation. (A) l'échantillon P ; (B) l'échantillon P123-P

A des pressions d'équilibre, la zone d'élongation de CO montre des bandes à 2196 et 2195 cm^{-1} respectivement des échantillons P et P123-P (figure 3.16), indiquant une coordination du CO sur les sites acides de Lewis dès les premières doses adsorbés.

Pour les ajouts suivants, cette bande devient plus intense et se déplace jusqu'à 2183 cm^{-1}. Ce déplacement est caractéristique d'un effet des interactions latérales. Ainsi, une nouvelle bande apparaît à 2156 et 2158 cm^{-1} pour les échantillons P123-P et P respectivement. Cette bande caractérise l'interaction par liaison hydrogène du CO avec les hydroxyles acides de surface.

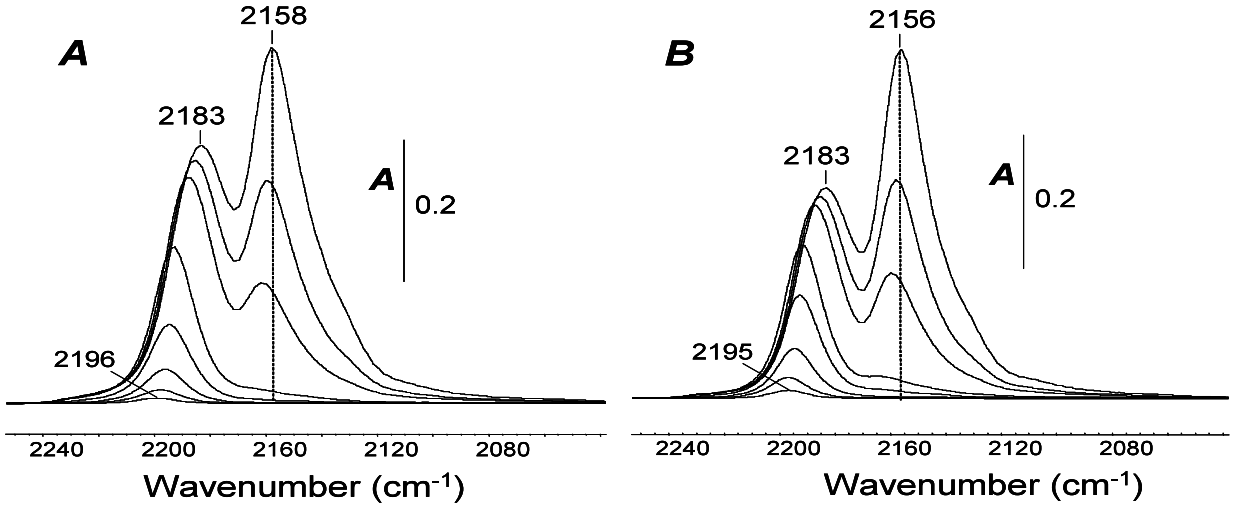


Figure 3.16: Spectres IR du CO absorbé à des pressions d'équilibre sur des alumines obtenues par précipitation (A) l'échantillon P ; (B) l'échantillon P123-P

En conclusion, l'agent de structure n'a pas de grand effet sur les propriétés de surface des alumines obtenues par précipitation, et que les sites acides de Lewis sont de force moyenne et même homogènes entre les deux échantillons.

Alumines de sol-gel

Le spectre IR à faibles doses adsorbées de CO sur les alumines obtenues par voie sol-gel est présenté sur la figure 3.17.

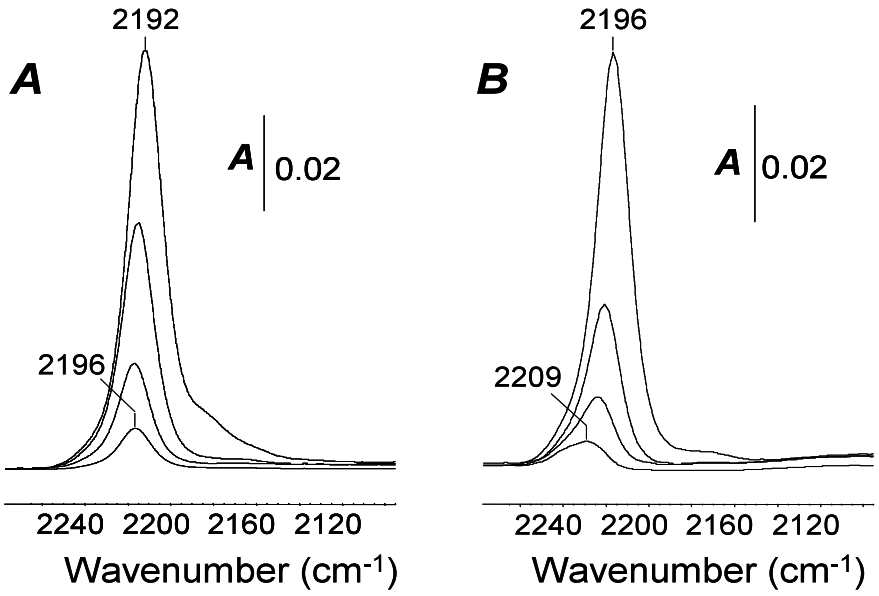


Figure 3.17 : Spectres IR de CO adsorbé à petites doses sur les alumines de sol-gel. (A) l'échantillon SG ; (B) l'échantillon P123-SG

Une première bande à 2196 cm^{-1} pour SG et à 2209 cm^{-1} pour P123-SG est observée, indiquant ainsi une différence de la force acide de Lewis entre ces deux échantillons. Contrairement aux matériaux obtenus par précipitation pour lesquels on ne note pas de différence, l'utilisation de l'agent de structure durant la synthèse par voie sol-gel produit des sites acides de Lewis plus fort.

En augmentant les doses adsorbées de CO, la bande glisse progressivement vers 2192 cm^{-1} pour SG et vers 2196 cm^{-1} pour P123-SG, et attribuée à l'interaction de CO avec les Al^{3+} de force moyenne (Al^{3+} de plans). Le déplacement de la bande est donc plus marqué pour l'échantillon P123-SG indiquant ainsi une hétérogénéité de la force acide en la comparant avec celle de l'échantillon SG. Pour conclure, l'utilisation de P123 lors de la synthèse conduit à l'apparition d'une hétérogénéité de force acide de Lewis.

Le spectre IR de la zone spectrale de CO adsorbé à des pressions d'équilibre sur les alumines préparées par voie sol-gel est présenté sur la figure 3.18. On Il distingue deux types d'adsorption : la bande centrée vers 2178 et 2177 cm^{-1}, pour les échantillons SG et P123-SG respectivement, est attribuée à l'adsorption de CO sur les faibles sites acides de Lewis de l'alumine alors que la bande observée à 2156 cm^{-1} caractérise l'interaction par liaison hydrogène du CO avec les hydroxyles acides de surface des matériaux.

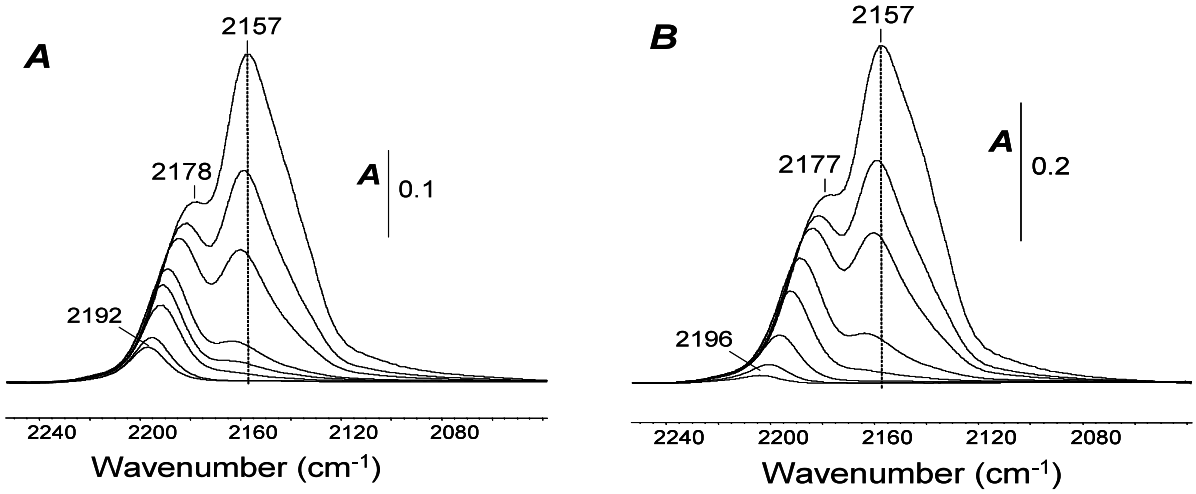


Figure 3.18: Spectres IR du CO absorbé à des pressions d'équilibre sur des alumines obtenues par sol-gel (A) l'échantillon SG ; (B) l'échantillon P123-SG

Alumines de l'AAIE

Les alumines préparées par voie d'AAIE sont les seules à avoir une structure poreuse bien définie. Avec les premières doses adsorbées de CO, on observe une bande à 2211 et 2218 cm^{-1} pour les échantillons H1 et H2 respectivement (Figure 3.19). Ces nombres d'onde sont nettement supérieurs à ceux obtenus pour les échantillons P123-P et P123-SG, indiquant ainsi une force d'acidité de Lewis plus élevée. Selon la littérature, cette bande est attribuée à une liaison σ établie entre le CO et les sites tétraédriques de Al^{3+} [42]. La formation de tels centres d'acidités de Lewis se produit par la réaction d'un groupement OH basique et d'un proton d'un groupement hydroxyle acide selon la réaction suivante :

$$(Al_{IV})OH + (Al_{IV}Al_{VI})OH \rightarrow Al_{IV}^{3+} + (Al_{IV}Al_{VI})O + H_2O$$

Par augmentation de doses adsorbées de CO, la bande centrée à 2211-2218 cm^{-1} glisse progressivement jusqu'à 2191- 2197 m^{-1} (Figure 3.19). Simultanément, une nouvelle bande apparaît à 2160 et 2157 cm^{-1} pour H1 et H2 respectivement. Cette bande est associé à la perturbation des groupements OH, tel qu'a été reporté pour les autres matériaux.

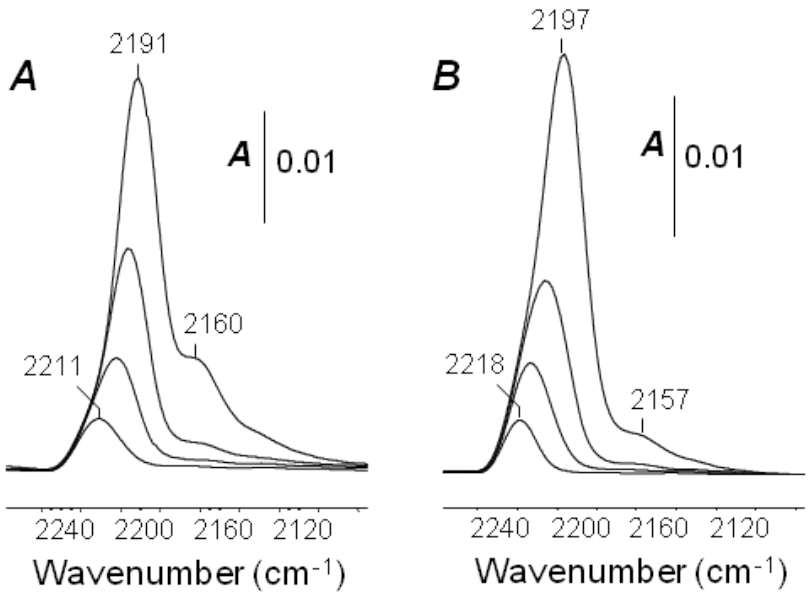


Figure 3.19 : Spectres IR de CO adsorbé à petites doses sur les alumines d'AAIE . (A) l'échantillon H1 ; (B) l'échantillon H2

Lors de l'adsorption de CO à des pressions d'équilibre, Les bandes à 2191 et 2197 cm^{-1} se déplace par augmentation des doses adsorbées vers 2177-2179 cm^{-1} et vers 2157- 2158 cm^{-1}. Ces deux dernières sont attribuées à une liaison hydrogène.

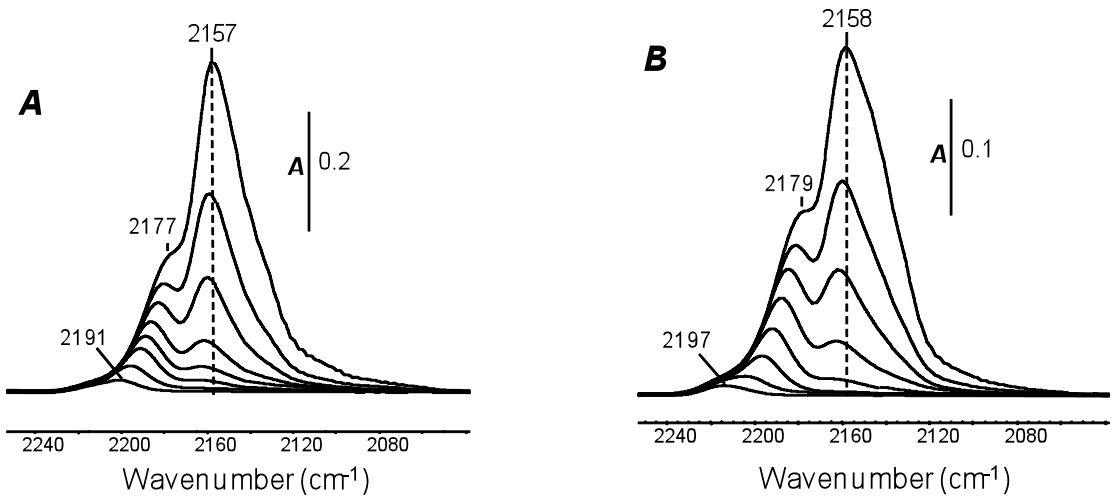


Figure 3.20 : Spectres IR du CO absorbé à des pressions d'équilibre sur des alumines obtenues par AAIE. (A) l'échantillon H1; (B) l'échantillon H2

II.1.2.5.3. Discussion sur les propriétés de surface des alumines

Les différentes alumines sont caractérisées par adsorption de CO à basse température et suivi par spectroscopie infrarouge. Par augmentation des doses adsorbées de CO, l'acidité des groupements hydroxyles et la force acide de Lewis a été caractérisé.

Pour des doses élevées de CO et à des pressions d'équilibre, deux bandes essentielles sont observées sur tous les échantillons à 2180 et 2158 cm^{-1}. Ces deux dernières sont attribuées, respectivement, à la coordination de CO avec des sites acide de Lewis et à l'interaction de CO avec les groupements OH de surface. Etant donné que la fréquence de la bande à 2180 cm^{-1} est légèrement plus élevée que celle de la molécule de CO libre ($\sim$ 2140 cm^{-1}), cette bande peut être attribuée à une liaison entre CO et de faibles sites acides de Lewis.

Par la caractérisation des sites acides de Lewis, il s'avère que l'adsorption de CO sur les différents matériaux révèle des forces différentes des sites acides. La bande observée à faible adsorption de CO et à un nombre d'onde élevée (près de 2220 cm^{-1} pour l'échantillon H2 préparé par AAIE) est attribuée à la liaison σ entre le CO et les sites Al_{IV}^{3+}, ce qui montre que seule l'AAIE conduit à une force acide de Lewis élevée.

L'attribution des bandes carbonyles pour des doses élevées de CO adsorbées (Figure 3.16, 3.18 et 3.20) autour de 2180 cm^{-1} est controversée, certains auteurs attribue cette bande à la coordination de CO et les ions Al^{3+} tétraédriques [42, 41] de surface, tandis que d'autres l'attribue à l'interaction de CO avec les Al^{3+} octaédrique [45].

II.1.3. Conclusion

Récemment, de nombreuses procédures ont été proposées pour préparer l'alumine mésostructurée. Les procédés de précipitation et de sol-gel permettent d'obtenir des matériaux présentant une morphologie proche de celle obtenue selon les procédures conventionnelles. Seulement par l'auto assemblage induit par évaporation (AAIE) qu'on obtient une alumine organisée, c'est à dire ayant une structure poreuse bien définie. Cependant, les propriétés texturales et morphologique du matériau final dépendent fortement des conditions de synthèse ; l'utilisation de l'acide nitrique lors de la synthèse favorise une meilleure structuration. Malheureusement, une structure bien organisée n'améliore pas forcément les propriétés physiques ; le procédé sol-gel est probablement le plus efficace pour avoir des surfaces spécifiques de plus en plus élevées. Cependant, une taille de pore homogène ne peut s'obtenir qu'en utilisant le procédé AAIE.

A partir d'une caractérisation infrarouge après adsorption de CO à basse température, il est clair que la méthode de synthèse ne modifie pas en profondeur les propriétés acides de l'oxyde de l'alumine. L'acidité des groupements OH est presque similaire sur l'ensemble des échantillons

étudiés. L'adsorption de CO à faibles doses permet de caractériser la nature et la force des sites acides de Lewis. Comparées aux autres, les alumines obtenues par AAIE présentent les sites acides les plus forts.

II.2. la silice mésoporeuse SBA 15

En 1998, une nouvelle famille de matériaux ordonnés de silice mésoporeux a été synthétisée en milieu acide en utilisant un agent structurant non-ionique à savoir le tri-bloc copolymère commerciale (EO_n-PO_m-EO_n) [46, 47]. Parmi les structures de silice mésoporeuse, il s'avère que la SBA-15 a attiré beaucoup d'attention et est actuellement la plus utilisé.

Les variétés poreuses de la silice peuvent être obtenus en fonction de plusieurs paramètres tels que la composition du bloc copolymère, le solvant utilisé lors de la synthèse, le pH du milieu réactionnel et sa température.

Pinnavaia *et al*. [48], ont utilisé des tensioactifs non-ioniques en solution aqueuse pour synthétiser de la silice et de l'alumine mésoporeuse avec une structure vermiculaire et ce dans un milieu neutre suite à des interactions par des liaisons hydrogène.

Attard *et al.* [49] ont synthétisé la silice en structure hexagonale en utilisant comme structurant du liquide ionique. Templin *et al.* [50] ont utilisé des concentrations élevées en diblocs copolymères de poly-(isoprène-b-éthylène oxyde) (PI-b-PEO) pour préparer des aluminosilicates lamellaire et hexagonale très ordonnée.

En outre, la structure poreuse du matériau (lamellaire, hexagonale ou cubique) dépend de la longueur des blocs polymères de l'agent structurant [51-53]. D'ailleurs, les conditions de synthèse tels que la température [51, 54-58], le pH et l'ajout d'additifs comme les agents gonflants, les électrolytes, les sels, etc [59-62] permettent de produire des SBA-15 avec des morphologies et des tailles de pore différentes.

Un intérêt particulier a été porté pour les travaux de Voegtlin *et al.* [63] qui ont synthétisé une silice mésopoeuse ordonné en utilisant un structurant non-ionique en présence des anions fluoride sous des conditions presque neutre. Les ions F- sont coordinnés immédiatement à la silice $S^0H^+(F^-I^0)$ par des liaisons hydrogène pour former des structures de silice mesoporeuse

La dissolution du tensioactif non-ionique et du bloc copolymère en solution aqueuse est due à l'association des molécules d'eau avec des groupements d'oxyde d'alkylène par des liaisons hydrogènes [64] . Ce qui devrait être amélioré en milieu acide où les ions oxonium, au lieu des molécules d'eau, sont associés à des atomes d'oxygène d'alkylène.

Récemment, les structurant non-ionique ont attiré beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés telles que leurs faible coûts, la non toxicité et leurs propriétés biodégradable dans des conditions aqueuses relativement diluées et confère à la silice une structure ordonnée, des pores plus larges et des parois des mûrs plus épais [47].

De plus, la taille des pores des SBA-15 peut être ajusté sur une gamme allant de 7 à 30 nm en utilisant des agents de gonflement. Par conséquent, il est toujours important de trouver d'autres méthodes pour ajuster la taille des pores des matériaux mésoporeux ordonnées. Pour ce faire, l'utilisation des agents comme les alcanes a été étudié [65], quoi que les alcanes possédant de courtes chaines (comme le nonane et l'octane) produisent des silices désordonnés [65].

Dans ce travail, on rapporte la synthèse de la SBA-15 avec des tailles de pores cylindrique d'environ 14 nm [66], une taille rarement obtenue. Pour cela on a utilisé un agent de gonflement de type« NH_4F », et la température de synthèse est soigneusement contrôlée.

II.2.1. Procédure de synthèse de la silice mésoporeuse SBA 15

Les silices SBA-15 sont préparées en présence d'un tensioactif non ionique (P123). Ces solides présentent un arrangement hexagonal ordonné.

Les échantillons de type SBA-15 à 8 nm ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuck *et al.* [67]. 12 g de P123 sont dissous dans 360 g d'eau distillée et 43 g de HCl 32% pds. La solution est agitée à 35 °C pour permettre la dissolution totale du structurant. 24g de TEOS sont ensuite ajoutés sous agitation soutenue. La composition molaire de gel obtenue est 1 TEOS : 0,018 P123 : 3,3 HCl : 187 H2O. La solution est agitée 24 h à 35 °C, puis transférée en autoclave pour un vieillissement durant 24 h à 140°C. Après vieillissement le solide est récupéré par filtration, est lavé et séché à 80 °C pendant 12 h. Le solide est ensuite calciné à 550 °C sous un flux d'air pendant 3 h (montée en température = 1 °C min^{-1}).

Les échantillons de type SBA-15 à 12 nm ont été préparés à partir du protocole décrit par J.Sun *et al*. 4.8 g de P123 et 0.054 g de NH4F sont dissouts dans 168 ml d'acide chlorhydrique HCl à 1.3M à température ambiante (~20°C). 26 ml d'hexane et 11 ml de tetraethyl orthosilicate TEOS sont ensuite ajoutés. La solution est maintenue sous agitation mécanique durant 20 h, puis transférée dans un autoclave pour un vieillissement durant 48 h à 130°C. Le gel obtenue est filtré, séché à 60°C et calciné à 550°C pendant 5 heurs sous flux d'air pendant 5 heures (rampe de température = 2°C/min).

II.2.2. Propriétés texturales et structurales des SBA 15

Les propriétés physiques des deux SBA 15 ont été mesurées par adsorption-désorption d'azote à 77K. Les échantillons ont été au préalable dégazés à 250°C. Les courbes ci-dessous présentent les isothermes d'adsorption-désorption ainsi la distribution des tailles des pores à la désorption.

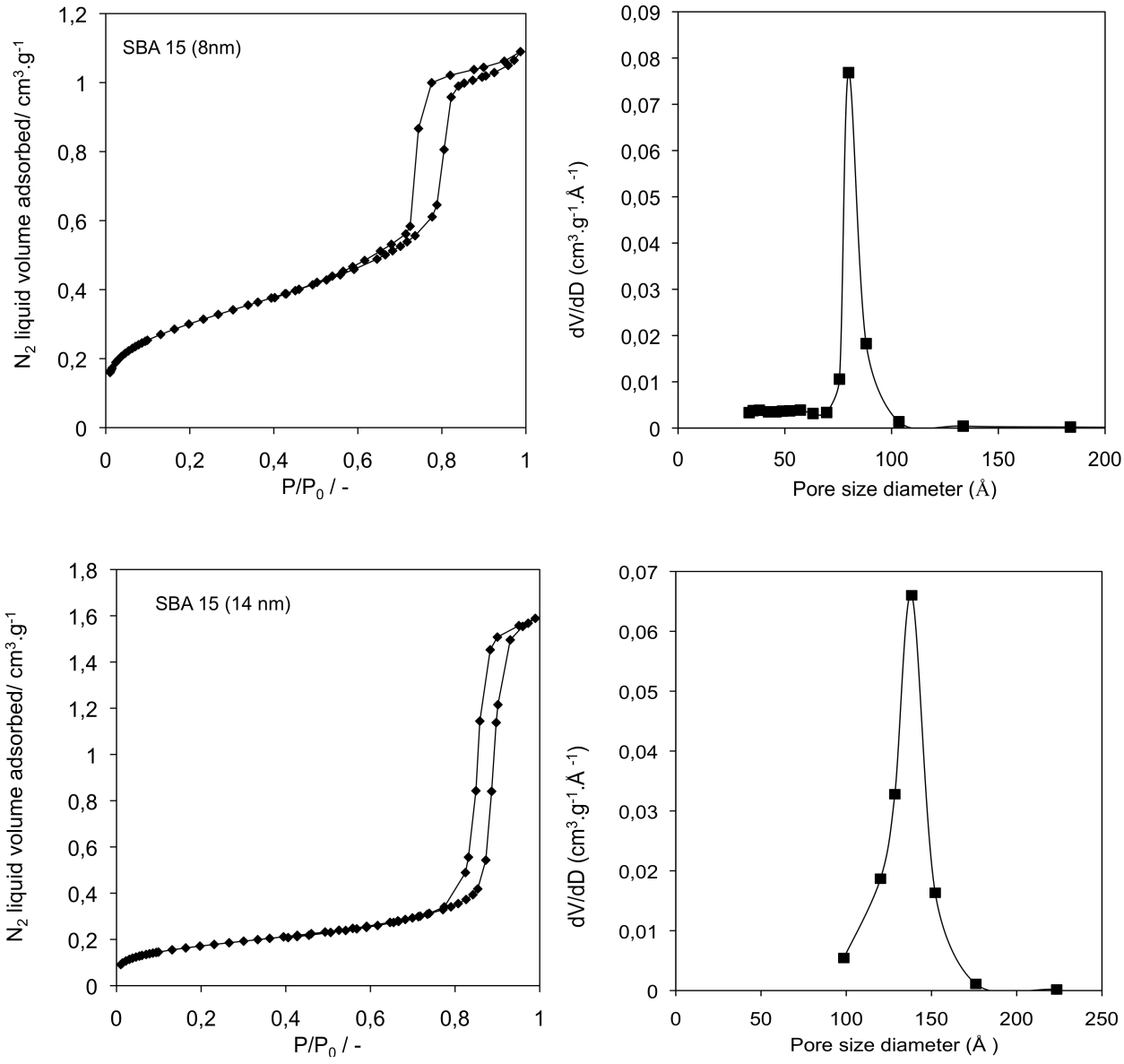


Figure 3.21 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution des tailles obtenue sur les deux SBA 15 à 8 et à 14 nm

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues sont du type IV (selon la classification de l'IUPAC) caractérisé par sa boucle d'hystérésis marquant la non réversibilité de l'adsorption et la désorption dans les mésopores, ainsi un plateau d'adsorption est observé à hautes valeurs de P/P_0. La boucle d'hystérésis montre clairement des branches d'adsorption et de désorption parallèles [68] et presque verticales ; elle est observée dans le cas des solides ayant une distribution régulière et des mésopores de formes cylindriques. La distribution des tailles des pores mesurée à la désorption reste étroite pour les deux cas.

Les propriétés physiques obtenues pour ces échantillons sont présentées dans le tableau 3.7. La SBA 15 (8) présente une surface spécifique d'environ 700 m^2/g et un volume poreux de 1 cm^3/g. L'utilisation de l'agent de gonflement NH_4F en présence de l'hexane fait augmenter la taille des pores jusqu'à 14 nm. Cependant la surface spécifique est réduite à 420 m^2/g.

Tableau 3.7 : Propriétés physiques des deux solides SBA 15

Echantillon	S_{BET}/m^2g^{-1}	$V_p/cc\ g^{-1}$	d_{BJH}/nm
SBA 15 (8)	697	1,06	8
SBA 15 (14)	418	1,6	13,5

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 (cf. Figure 20) révèlent une structure poreuse hexagonale aux bas angles, tandis qu'aucune diffraction n'est observée aux larges angles ce qui est du à la nature amorphe des murs.

la SBA 15 (8 nm) montre clairement 4 pics de diffraction à 2θ : 0,92°, 1,51°, 1,7° et 2,25° correspondant aux familles de plans (100), (110), (200) et (210) caractéristiques d'une SBA 15 mésoporeuse hexagonale [48]. Ceci suggère que la structure de cet échantillon est bien définie. Les images de microscopie à transmission confirment la formation de canaux hexagonaux ordonnés. En effet, la symétrie hexagonale des pores est clairement observée dans toutes les zones de l'échantillon analysé (cf. figure 3.24. A et B).

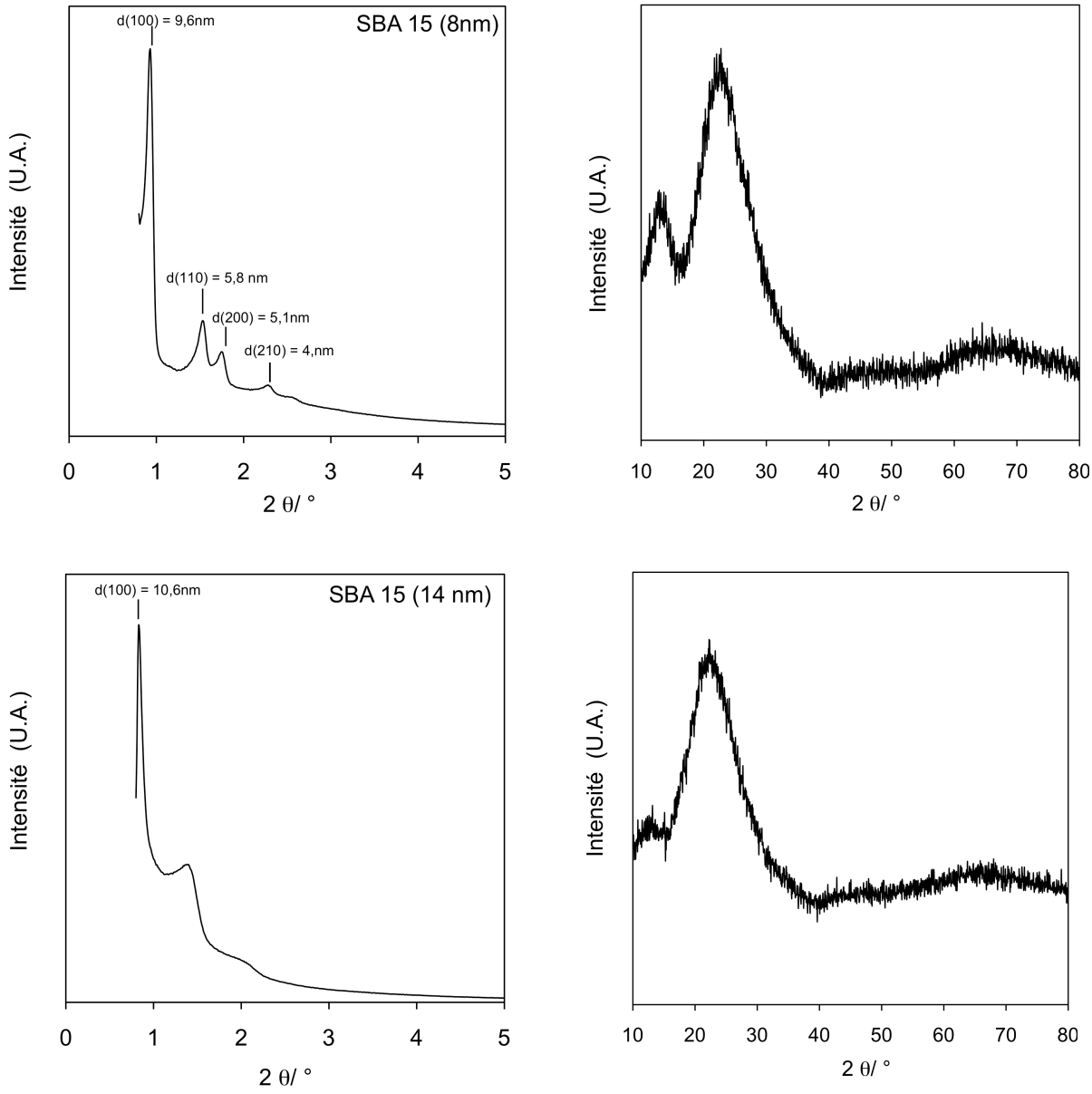


Figure 3.20 : Courbes de diffraction aux rayons X de la SBA 15 (8nm) et la SBA 15 (14 nm) aux bas angles,

Sur le diffractogramme de la SBA 15 (14 nm), on observe trois premiers pics à 2θ : 0,83°, 1,33° et 2°. Le premier et le troisième sont attribués respectivement aux plans (100) et (210). Le deuxième est attribué aux deux plans (110) et (200). Les observations en microscopie électronique à transmission montre des pores plus larges de ce qu'on a obtenu pour la SBA 15 (8nm) de forme cylindrique dans un réseau hexagonal non régulier (cf. figure 3.24. C et D).

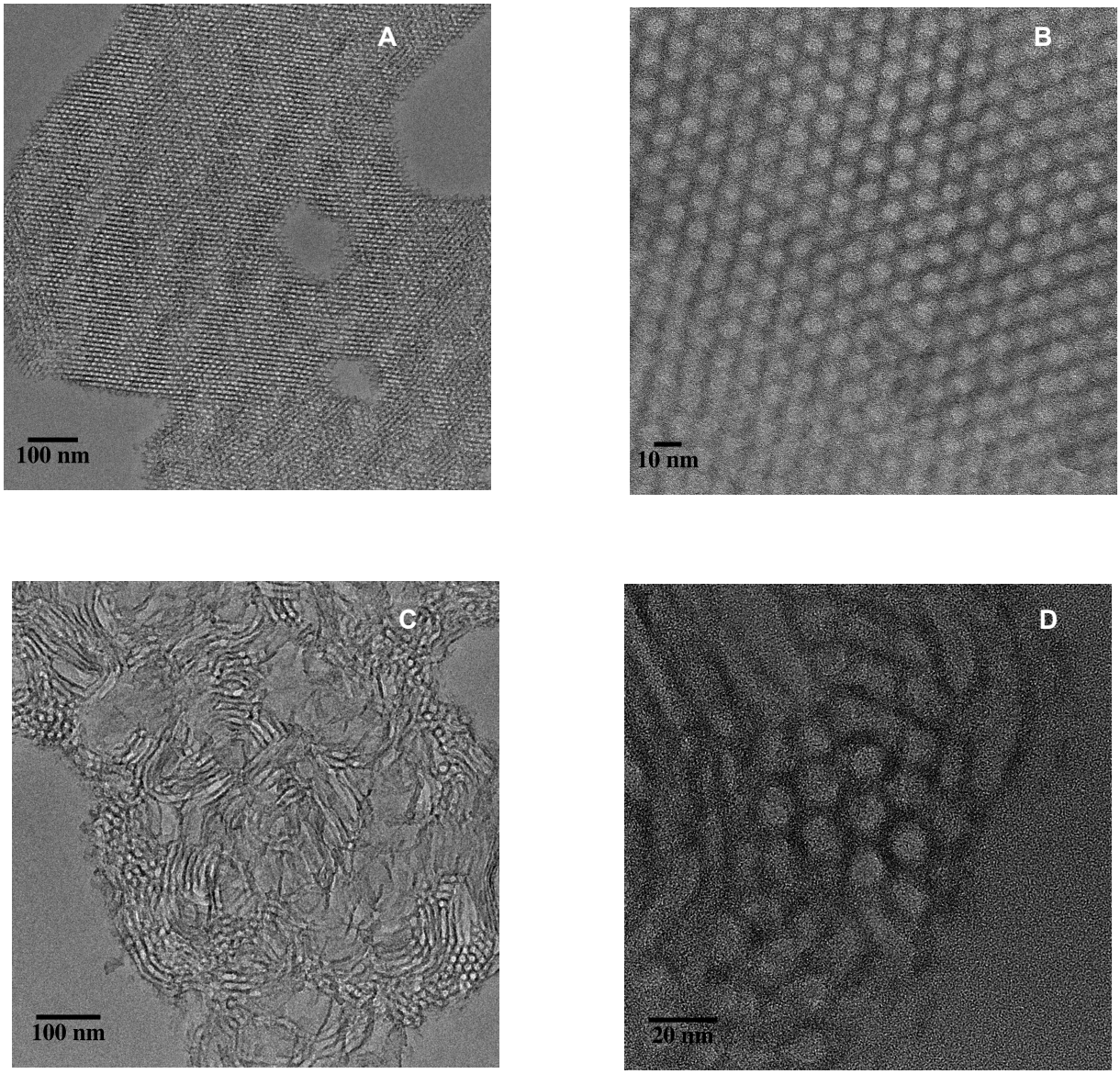


Figure 3.24: Images de microscopie électronique à transmission de la SBA 15 (8) (A-B) et la SBA 15 (14) (C-D)

II.2.3. Conclusion

La silice mésoporeuse SBA 15 à 8 nm est préparée en utilisant l'agent de structure P123. L'adition d'agent de gonflement dans la synthèse sert à augmenter la taille des pores jusqu'au 14 nm. Ces mesures de porosité ont été obtenues suite à l'adsorption-désorption d'azote montrant ainsi des isothermes de type 4 caractéristiques des mésoporeux. La diffraction des rayons X aux bas angles montre des pics de diffraction des plans correspondant à une structure poreuse hexagonale, ce qui a été confirmé aussi avec une observation au microscope électronique à transmission.

Références bibliographiques

[1] : Copaux, H. ; *Ann. Chim*., Vol. 17, p. 217, 1909.

[2] : Rocchicioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R.; *Spectrochimica Acta*, Vol 32A, p.587-597, **(1976)**.

[3] : Courtin, P. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Paris, **(1969)**.

[4] : Rocchicioli-Deltcheff, C. ; Fournier, M. ; Franck, R. ; Thouvenot, R. *Inorg. Chem*., Vol.22, p.207, **(1983)**.

[5] : d'Amour, H. ; Allmann, R. *Z. Kristallogr*, Vol. 143, p. 1, **(1976).**

[6] : Fournier, M. ; Feumi-Jantou, C. ; Rabia, C. ; Hervé, G.; Launay, S. *J. Mater. Chem*., Vol. 2, p. 971, **(1992)**.

[7] : Rocchiccioli-Deltcheff, C. ; Fournier, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, Vol. 87, p. 3913, **(1991)**.

[8] : International Centre for Diffraction Data ; JCPDS 46-482.

[9] : Sasca, V.; Stefanescu, M.; Popa, A. *J. Therm. Anal. Calorim*. 56 **(1999)** 569.

[10] : Botto, I. L. ; Garcia, A. C. ; and Thomas, H. J. ; J. Phys. Chem. Solids, **53** (8), pp 1075-1080 **(1992)**.

[11] : Porta, P. ; Minelli, G. ;Pettiti, I. ; Botto, I. L. ; Thomas, H. J. ; *J. Mater. Chem.,* **7** (2), pp 311-313 **(1997)**.

[12] : Popa, A.; Sasca, V.; Stefanescu, M.; Kis, E.E.; Marinkovic-Neducin, R.; *J. Serb. Chem.Soc*. 71 (3) **(2006)** 235.

[13] : Moffat,J.B., "Metal-Oxygen Clusters. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates." Kluwer, New York, **(2001)**.

[14] : Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic chemistry of heterocompounds .*Adv. Catal*. **(1996)** ; 41 : 113 – 252.

[15] : Kozhevnikov, I. V., Chem. Rev. 98, 171 **(1998)**.

[16] : Andrieu Isabelle Thèse de doctorat Université de Lille **(1997)**.

[17] : Trong, D.; Desplantier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; Applied Catalysis A: General, (**2001)**, 222, 299.

[18] : Ciesla, U.; Schuth, F.; Microporous and Mesoporous Materials, **(1999)**, 27, 131.

[19] : Ciesla, U.; Schacht, S.; Stucky, G. D.; Unger, K. K.; Schuth, F.; Angewandte Chemie, International Edition, **(1996)**, 35, 541.

[20] : Wong, M. S. ; Antonelli, D.M. ; Ying, J. Y. ; Nanostructured Materials, **(1997)**, 9, 165.

[21] : Wong, M. S. ;. Ying,J. Y. ; Chemistry of Materials, **(1998)**, 10, 2067.

[22] : Antonelli, D. M.; Ying, J. Y.; Angewandte Chemie, International Edition, **(1995)**, 34, 2014.

[23] : Bashaw, S. A.; Pinnavaia,T. J.; Angewandte Chemie, International Edition, **(1996)**, 35, 1102.

[24] : Valange, S.; Guth, J. L.; Kolenda, F.; Lacombe, S.; Gabelica, Z.; Microporous and Mesoporous Materials, **(2000)**, 35-36, 597.

[25] : Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E.; Chemistry of Materials, **(1996)**, 8, 1451.

[26] : Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J.; Journal of the American Chemical Society, **(2002)**, 124, 12294.

[27] : Yada, M.; Machida, M.; Kijima, T . Chem. Commun., **(1996)**, 769.

[28] : Zhang, W. ; Pinnavaia, T. J. ; Chem. Commun., **(1998)**, 1186

[29] : Yuan, Q.; Yin, A.-X.; Luo, C.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Duan, W.-T.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H. J. Am. Chem. Soc., **(2008)**, 130, 3465.

[30] : Bejenaru, N. ; Lancelot, PC. ; Blanchard, P. ; Lamonier, C. ; Rouleau, L. ; Payen, E. ; Dumeignil, F. ; Royer, S. ; Chem. Mater. 21 **(2009)** 522–533.

[31] : Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A.; Chem. Commun., **(2005)**, 1986.

[32] : Soled, S.; J. Catal. 81 **(1983)** 252–257.

[33] : Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H.; J. Catal. 211 **(2002)** 1–5.

[34] : Tsyganenko, A. A.; Filimonov, V. N.; Spectrosc. Lett. 5 **(1972)** 477–487.

[35] : Tsyganenko, A. A.; Filimonov, V. N.; J. Mol. Struct. 19 **(1973)** 579–589.

[36] : Knözinger, H.; Ratnasamy, P.; Catal. Rev. Sci. Eng. 17 **(1978)** 31–70.

[37] : Zaki, M.I.; Knözinger, H. Spectrochim. Acta., **(1987)**, 43 A, 1455.

[38] : Della Gatta, G. ; Fubini, B. ; Ghiotti, G. ; Morterra ; J. Catal., 43 **(1976)** 90.

[39] : Bolis, V. ; Cerrats, G. ; Magnacca, G. ; Morterra, C. ; Thermochim Acta, 312, **(1998)** 63-77.

[40] : Ballinger, T. H. ; Yates, J. T. ; Langmuir, 7, **(1994)** 3041-3045.

[41] : Morterra, C. ; Bolis, V. ; Magnacca, G. ; Langmuir, **(1994)**, 10, 1812.

[42] : Zecchina, A. ; Platero, E.E. ; Otero Arean, C. ; F. Catal. 107 **(1987)** 244.

[43] : Travert, A. ; Manoilova, O.V. ; Tsyganenko, A. A. ; Maugé, F. ; Lavalley, J. C. ; J. Phys. Chem, B 106 **(2002)** 1350-1362.

[44] : Zaki, M. I. ; Knözinger, H.; Mater, H.; Chem Phys., 17 **(1987)** 201.

[45] : Onfroy, T. ; Li, W.C. ; SchüthF. ; Knözinger, H. ; Phys. Chem. Chem. Phys., **(2009)**, 11, 3671.

[46] : Alexandridis, P. ; Hatton,T. A. ; Colloid Surf. A 96 **(1995)** 1.

[47] : Zhao, D. ; Huo, Q. ; Feng, J. ; Chmelka, B.F. ; Stucky, G. D. ; J. Am. Chem. Soc. 120 **(1998)** 6024.

[48] : Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **(1996)**, 35, 1102.

[49] : Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Nature **(1995)**, 378, 366.

[50] : Templin, M.; Franck, A.; Chesne, A. D.; Leist, H.; Zgang, Y.; Ulrich, R.; Wiesner, U: Science **(1997)**, 278, 1795.

[51] : Cool, P. ; Linssen, T. ; Cassiers, K. ; Vansant, E.F. ; Recent Res. Devel. Mater. Sci. 3 **(2002)** 871.

[52] : Kipkemboi, P. ; Fodgen, A. ; Alfredsson, V. ; Flodström, K. ; Langmuir 17 **(2001)** 5398.

[53] : Kim, J.M. ; Sakamoto, Y. ; Hwang, Y.K. ; Kwon, Y.U. ; Terasaki, O. ; Park, S. E. ; Stucky, G. D.; J. Phys. Chem. B 106 **(2002)** 2552.

[54] : Kruck, M. ; Jaroniec, M. ; Ko, C.H. ; Ryoo, R. ; Chem. Mater. 12 **(2000)** 1961.

[55] : Kipkemboi, P. ; Fodgen, A. ; Alfredsson, V. ; Flodström, K. ;Langmuir 17 **(2001)** 5398.

[56] : Yang, P. ; Zhao, D. ; Margolese, D. ; Chmelka, B. ; Stucky, G. D. ; Nature 396 **(1998)** 152.

[57] : Fulvio, P.F. ; Pikus, S. ; Jaroniec, M. ; J. Mater. Chem. 15 **(2005)** 5049.

[58] : Feng, P. ; Bu, X. ; Pine, D. ; Langmuir 16 **(2000)** 5304.

[59] : Zhao, D. ; Sun, J. ; Li, Q. ; Stucky, G. D. ; Chem. Mater. 12 **(2000)** 275.

[60] : Denkova, A. G. ; Mendes, E. ; Coppens, M.O. ; J. Phys. Chem. B 112 (3) **(2008)** 793.

[61] : Zhang, H. ; Sun, J. ; Ma, D. ; Bao, X. ; Klein-Hoffmann, A. ; Weinberg, G. ; Su, D. ; Schlögl, R. ; J. Am. Chem. Soc. 126 **(2004)** 7440.

[62] : Zhang, W.H. ; Zhang, L. ; Xiu, J. ; Shen, Z. ; Li, Y. ; Ying, P. ; Li, C. Micropor. Mesopor. Mater. 89 **(2006)** 179.

[63] : Voegtlin, A. C.; Ruch, F.; Guth, J. L.; Patarin, J.; Huve, L. Microporous Mater. **(1997)**, 9, 95.

[64] : Chu, B.; Zhou, Z. In Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers; Nace, V. M., Ed.; Surface Science Series Vol. 60; Marcel Dekker: New York, **(1996)**.

[65] : K. J. Suman, K. J. ; Reiichi, N. ; Kazuya, S. ; Tsuyoshi, K. ; Seitaro, N. ; Microporous Mesoporous Mater., **(2004**), 68, 133.

[66] : Junming Sun, a He Zhang, a Ding Ma, a Yangying Chen, a Xinhe Bao,*a Achim Klein-Hoffmann, B.; Dang Sheng Sub. Chem Comm **(2005)**, 5434-5345.

[67] : Roggenbuck, J.; Koch, G.; Tiemann, M. *Chem. Mater.*, **(2006)**, *18*, 4151.

[68] : Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouque´rol, J.; Siemieniewska, T. Pure Appl. Chem. **(1985)**, 57, 603-619.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES MATERIAUX IMPREGNES

CHAPITRE V

APPLICATION CATALYTIQUE

CHAPITRE 5 : APPLICATION CATALYTIQUE

Introduction

La qualité de l'air est devenue une préoccupation majeure, notamment dans les villes. Des quantités croissantes de gaz et de particules potentiellement nuisibles sont émises dans l'atmosphère et entraînent des dommages considérables à l'environnement. L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie sont à l'origine de formation importante de gaz nuisibles à l'environnement tels que les oxydes d'azote, les oxydes de soufre et le dioxyde de carbone [1]. Les principaux oxydes d'azote présents dans l'atmosphère sont le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). Parmi ces composés, le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO_2) jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique et sont désignés sous la forme abrégée NO_x, alors que le N_2O, considéré comme gaz à effet de serre. L'oxyde nitreux (NO) est le plus abondant dans l'atmosphère, ce gaz a une durée de vie dans la troposphère de l'ordre de 120 à 150 ans et peu réactif chimiquement [2].

Le NO est essentiellement formé par réaction de l'azote moléculaire avec l'oxygène moléculaire de l'air aux températures de combustion rencontrées dans les moteurs ou dans les fours. La présence du NO_2 dans l'atmosphère est principalement due à l'oxydation directe du NO, jusqu'à ce que la réaction atteigne son équilibre, c'est-à-dire que le rapport des concentrations NO_2 /NO soit de l'ordre de 0,1 à 0,2.

La formation de NO_x se fait, au cours de la combustion, selon trois chemins réactionnels, chacun ayant ses propres caractéristiques.

1. Formation thermique des NO_x par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : "NO_x thermique".

2. Oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : "NO_x carburants".

3. Réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique: "NO_x rapides".

De gros efforts ont été entrepris pour résoudre le problème posé par les NOx et de nombreuses techniques pour limiter leur formation ont été développées, la réduction catalytique sélective et le piège à NO_X.

Une première approche pour la réduction des NO_x provenant de sources fixes consiste à modifier les conditions opérationnelles pour diminuer la formation des NO_x. Parmi les nouvelles technologies développées, les fours à basse production de NO_x représentent une

contribution importante (diminution des NO_x de ~ 40%). Ils réduisent la formation des NO_x thermique par diminution de la température de combustion et par contrôle de l'air ajouté.

Une seconde approche consiste à détruire ou à faire réagir les NO_x formés avec des réactifs permettant de les éliminer ou de les modifier. D'un point de vue thermodynamique,

NO et NO_2 sont instables :

$$NO \rightarrow ½\ O_2 + 1/2\ N_2 \quad (\Delta G° = -86\ kJ.mol^{-1})$$

$$NO_2 \rightarrow O_2 + 1/2\ N_2 \quad (\Delta G° = -51\ kJ.mol^{-1})$$

Malgré l'instabilité thermodynamique, les études cinétiques ont montré, par exemple, que l'énergie d'activation pour la décomposition de NO est importante (~335 $kJ.mol^{-1}$) [3]. C'est pourquoi un catalyseur est nécessaire pour diminuer cette énergie d'activation et faciliter sa décomposition. Par conséquent, une troisième approche est la réduction catalytique des NO_x.

La réduction catalytique sélective (SCR) de NO_x par l'ammoniac ou d'autres réducteurs comme les hydrocarbures transforme NO_x en azote et en eau.

Les principaux catalyseurs testés pour la SCR sont les métaux nobles supportés, les oxydes métalliques et les zéolithes échangées par les métaux de transitions.

Le catalyseur le plus largement utilisé lors de la réduction catalytique sélective par les hydrocarbures est une zéolithe échangée au cuivre [4]. Kikuchi *et al* [5], ont montré que des zéolithes échangées par d'autres cations (Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) sont aussi actives pour la réduction catalytique des NO_X en N_2 par différents hydrocarbures. Cependant, la résistance hydrothermique de ces matériaux est généralement insuffisante [6]. De nombreux catalyseurs à base d'oxydes et de métaux (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO dopés ou non par Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In ou encore Ag) sont stables et actifs dans la RCS des NO_X par les hydrocarbures [7-9]. Le dioxyde d'étain semble être également un composant actif intéressant pour la RCS de NO par les hydrocarbures. Teraoka *et al.* [10] ont en effet montré que SnO_2 est actif et stable dans la RCS de NO par les hydrocarbures tels que CH_4, C_2H_4 et C_3H_8, en excès d'oxygène à 400°C. D'autre part, on peut envisager que les performances de SnO_2 pourraient être améliorées en le dispersant sur un support. Parmi les différents métaux nobles étudiés dans la réduction des NO_X par le propène, le platine se révèle être le plus actif et le plus sélectif à des températures relativement basses [11], mais il conduit malgré tout à une formation importante de N_2O [12].

Dans le cadre de ce travail et de traitements de la pollution de l'air, la voie catalytique se présente comme un moyen efficace de réduction de NO_x, voire d'élimination, de certains polluants.

La remédiation catalytique repose sur la possibilité de faire réagir, sous atmosphère réductrice, les NO_x au contact du platine supporté sur une entité hétéropolyanionique ou sur alumine. L'objectif vise à atteindre un haut rendement de transformation et une grande sélectivité en N_2; de plus, il importe d'obtenir ces résultats à une température de traitement relativement basse (<400°C).

M. A. Gomez-Garcıa *et al.* ont pu avoir un pourcentage moyenne de réduction des NOx en azote de 60% sur un catalyseur de HPW imprégné à 1% de Pt en suivant des réactions stockage-réduction [13]. Dans une autre étude, l'ajout du Mn au solide Pt/20Ba/Al conduit à une amélioration de la réduction des NO_x à 400°C [14].

En ce dernier chapitre, nous avons tenté d'effectuer une application catalytique des HPAs en réduction des NO_x en utilisant le propène comme agent réducteur. Le propène est probablement le modèle d'hydrocarbure le plus utilisé dans les études de la réduction catalytique sélective des NOx pour des applications de dépollution automobile.

I. Catalyseurs étudiées

Nous avons réalisé les tests catalytiques de réduction des NOx sur l'hétéropolyanion $H_3PMo_{12}O_{40}$. Les résultats obtenus ne sont pas attractifs, raison pour laquelle nous avons pensé à une imprégnation du platine. Les tests sont effectuées sur les solides suivants : Pt/ $H_3PMo_{12}O_{40}$, Pt/(40% $H_3PMo_{12}O_{40}$Sur SBA 8) et aussi Pt sur Al_2O_3 commerciale.

II. Imprégnation du platine sur les catalyseurs des catalyseurs

L'ajout du platine est effectué par umprégnation à 1% à partir d'une solution de $Pt(NH_3)_2](NO_2)_2$.

Pour préparer 0,5 g de catalyseur imprégné avec du platine, $Pt/H_3PMo_{12}O_{40}$, on fait dissoudre 0,495g du catalyseur dans 2 ml d'eau. A quoi on ajoute lentement 0,29 g de $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$. On laisse reposer le mélange 30 minutes avant de le porter dans un bain de sable à 60°C, puis à l'étuve à 110°C, sauf pour le Pt/ Al_2O_3 qu'on a calciné à 500°C dans un four à moufle durant 3 heures avec une montée en température de 5° par minutes.

III. Montage expérimental

Le réacteur utilisé est un tube en quartz, placé dans un four tubulaire dont la température est régulée par un régulateur-programmateur. Un thermocouple de lecture

(chromel alumel type K) est placé au contact du catalyseur. Le catalyseur est déposé sur la laine de silice. Le mélange réactionnel gazeux est réglé grâce à des débitmètres massiques.

A la sortie du réacteur, le mélange gazeux est ensuite analysé par un détecteur Multigaz FTIR (MKS 2030) ayant pour avantage la possibilité de suivre les évolutions de tous les produits azotés sauf N_2 en temps réel. Les produits carbonés ne sont pas révélés par ce détecteur.

Le montage expérimental utilisé est donné sur la figure 5. 1.

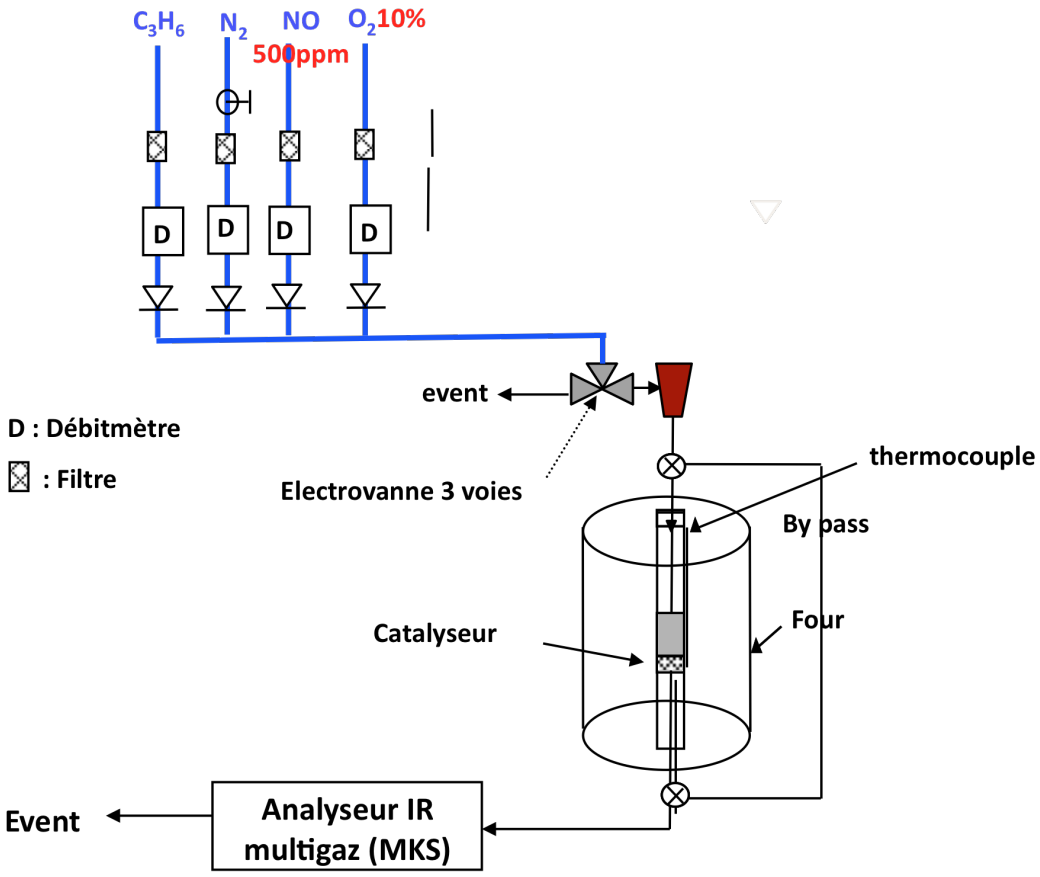


Figure 5. 1 : Schéma du montage expérimental des tests de réduction des NO_x.

VI. Conditions opératoires

La quantité utilisée des solides pour le test de réduction des NO_x est de 100 mg de solide tamisé pour avoir une taille de particules comprise entre 100 et 250 μm. Le solide est introduit dans le réacteur entre deux couches fines de laine de silice. Ils subissent un prétraitement à 250°C sous 15 mL/min d'un mélange gazeux constitué de 10% d'oxygène O_2 et le reste étant de l'azote pendant une heure. Après refroidissement jusqu'à 150°C, on envoie le mélange gazeux de la réaction avec un débit de 100mL/min. Ce mélange est

constitué de 500 ppm de NO, 9000 ppm de propène C_3H_6 et 10% d'oxygène et le gaz vecteur est l'azote.

Tableau 1 : Composition du mélange gazeux pour les tests de réduction des NO_x

Gaz	Concentration	V (mL/min)
NO (3% dans He)	500 ppm	1.66
O_2 pur	10%	10
C_3H_6 (20% dans He)	9000 ppm	4.5
N_2 pur	Complément	83.8

Les tests de réduction sont effectués aux températures 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C et 450°C. Une analyse en by-pass est d'abord effectuée afin de vérifier le mélange réactionnel. Pour chaque température, l'activité du catalyseur est suivie jusqu'à stabilisation.

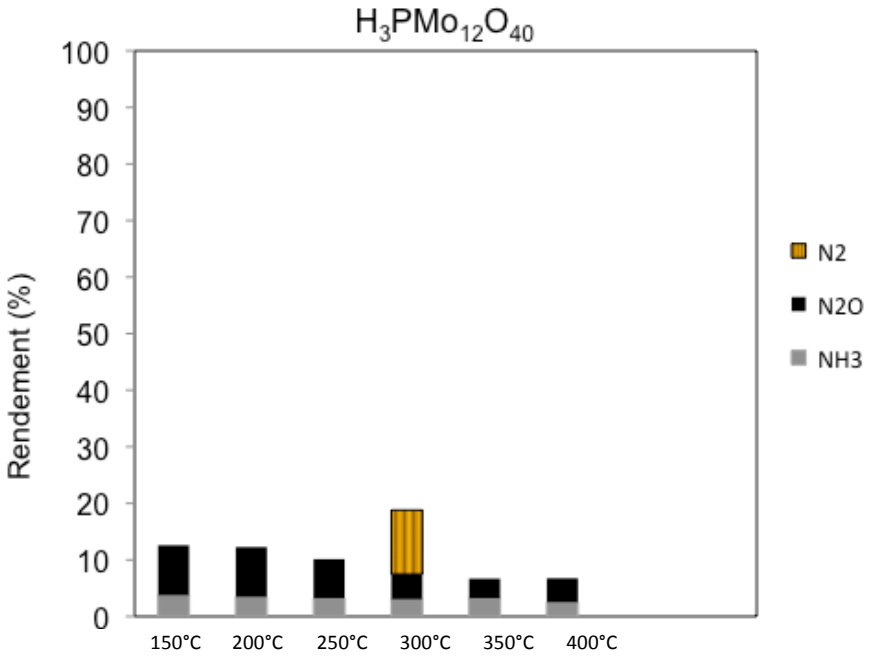
V. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont donnés sous forme d'histogrammes de rendement par rapport aux produits azotés (N_2, N_2O et NH_3) issus de la réaction de réduction des NO_x. Le rendement est calculé ainsi:

$$\text{Rendement} = \text{Sélectivité (du produit azoté)} \times \text{conversion } NO_x$$

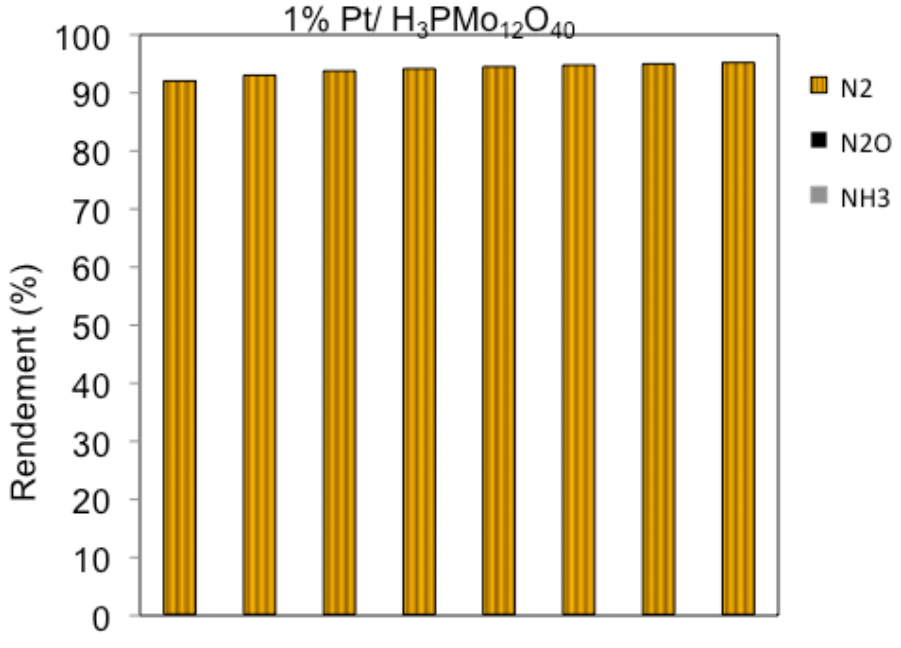
Les résultats obtenus du composé $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont rapportés sur la figure 5.2. Sur cette figure, on peut lire le taux de conversion des NO_x ainsi que les sélectivités en N_2 et en N_2O. On note que la sélectivité en azote est significative seulement à 300°C avec 11,5%. A cette température on observe également la meilleure conversion des NO_x de 20%. Cependant le N_2O formé présente une sélectivité ne dépassant pas 9% qu'on observe aussi aux deux températures les plus basses.

Après imprégnation avec du platine, la conversion des NO_x présenté sur la figure 5.3. est remarquable dès les premières températures du test. La grande majorité du NO_x est converti en azote. Les sélectivités en ammoniaque NH_3 et en oxyde nitreux N_2O formés sont presque nulles.



Sélectivité en N_2	0%	0%	0%	11,5%	0%	0%
Sélectivité en N_2O	9%	9%	7%	4,5%	3,5%	4,25%
Conversion NO_x	12%	12%	10%	20%	7%	7%

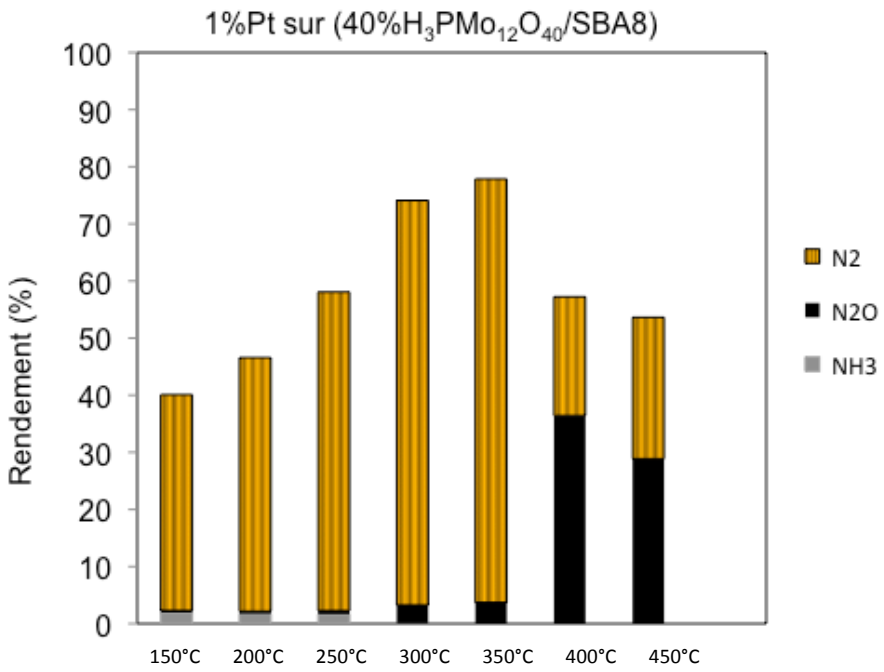
Figure 5. 2 : Conversion des NOx en fonction de la température pour $H_3PMo_{12}O_{40}$



Conversion NO_x	92%	93%	93,5%	94%	94,5%	95%	95%	95,2%

Figure 5.3: Conversion des NOx en fonction de la température pour 1% Pt sur $H_3PMo_{12}O_{40}$

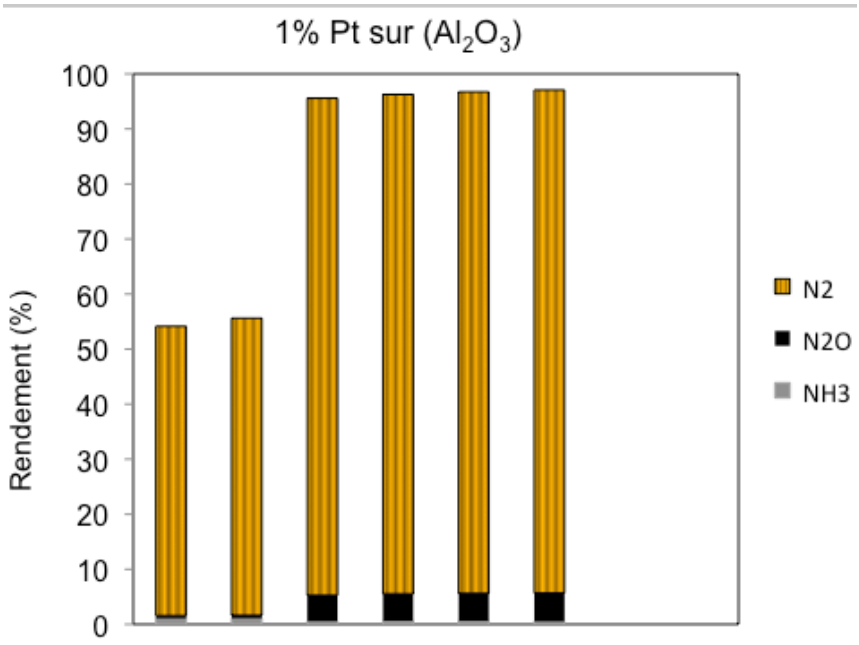
La réduction des NOx sur le catalyseur 1%Pt sur (40% SBA 8/ $H_3PMo_{12}O_{40}$) présente de bonnes conversions et de bonnes sélectivités en azote (cf. figure 5.4). La meilleure conversion observée est de 74% à 350°C avec une sélectivité en azote de 95%. Au delà de cette température la conversion est importante sauf que la sélectivité en oxyde nitreux n'est pas négligeable.



	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Sélectivité en N_2	O,8%	0 ;9%	1%	4,5%	5%	64%	54%
Sélectivité en N_2O	94%	95%	96%	95,5%	95,5%	36%	46%
Conversion NO_x	40%	46%	58%	74%	77,5%	57%	53%

Figure 5.4 : Conversion des NOx en fonction de la température pour 1% Pt sur (40%$H_3PMo_{12}O_{40}$/SBA 8)

Pour évaluer ces résultats, nous les avons comparé avec une référence à savoir le 1% Pt sur Al_2O_3 dont les conversion sont données sur la figure 5.5 que montre une bonne conversion à partir de 250°C. Cette conversion est pratiquement inchangeable pour des températures plus élevées.



	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Sélectivité en N_2	97%	97%	95%	94%	94%	94%
Sélectivité en N_2O	1%	1%	4%	5%	5%	5%
Conversion NO_x	54%	56%	95%	95%	97%	97%

Figure 5.5 : Conversion des NOx en fonction de la température pour 1% Pt sur Al_2O_3.

VI. Conclusion

Dans cette dernière partie de la thèse, nous avons testé l'hétéropolyanion massique $H_3PMo_{12}O_{40}$, 1% Pt sur $H_3PMo_{12}O_{40}$, 1% sur (40%$H_3PMo_{12}O_{40}$/SBA 8) et 1% Pt sur Al_2O_3 pour dans la réaction de réduction des NO_x.

Les résultats obtenus sont :

L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ n'a pas présenté de résultats intéressants, la conversion était inférieure à 20% et la sélectivité en oxyde nitreux N_2O est non négligeable.

Pour améliorer son activité catalytique, nous avons dopé l'$H_3PMo_{12}O_{40}$ avec du platine à 1%. La conversion des NOx a dépassé 90% sur toute la gamme de température étudiée et la sélectivité en N_2O n'est pas significative.

La conversion obtenue sur le solide 1% Pt sur (40%$H_3PMo_{12}O_{40}$/SBA 8) n'était pas similaire aux deux premiers. La conversion a connu un maximum à 350°C et le N_2O formé a présenté des quantités très variées en fonction de la température.

Le platine supporté sur l'alumine (1% Pt sur Al_2O_3) présente des conversions supérieures à 90% dès la température de 250°C.

On note que les résultats obtenus montre des variations de comportements en fonction de la composition. Trouver une corrélation entre les taux de conversion des NO_x et la composition des solides testés n'est pas aisée. Cependant la faible production de l'oxyde nitreux constatée sur tous les solides semble être résultat intéressant.

Avant de conclure sur le potentiel de ces structures pour cette réaction, il serait nécessaire de travailler dans des conditions réactionnelles différentes pour mieux évaluer les propriétés des HPAs imprégnés sur les mésoporeux, comme exemple des réactions de stockage-réduction (NSR). Les solides préparés dans cette thèse feront bien l'objet d'une étude pour les réactions de réductions des NOx

Références bibliographiques

[1] : Kapteijn, F. ; Rodriguez-Mirasol, J. ; Moulijn, J. A. ; Applied Catalysis B : Env. 9 **(1996)** 25-64

[2] : Riley, B. W. and Richmond, J.R. ; Catalysis Today 17 **(1993)** 277-284.

[3] : Garin, F. Mechanism of NOx decomposition. App Catal A: General. **(2001)** ; 222 :183 –219.

[4] : Iwamoto, M.; Hamada, H. Catal. Today. **(1991)** ; 10 : 57 – 71.

[5] : Kikuchi, E.; Ogura, M.; Terasaki, I.; Goto, Y. J. Catal. **(1996)** ; 161 : 465 – 470.

[6] : Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., and Ribeiro F.R., Catalysis Letters, 43 **(1997)** 25-29.

[7] : Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T., and Tabata M., Applied Catalysis, 75 **(1991)** L1-L8.

[8] : Kintaichi Y., Hamada H., Tabata M., Sasaki M., and Ito T., Catalysis Letters, 6 **(1990)** 239-244.

[9] : Bethke K.A., Alt D., and Kung M.C., Catalysis Letters, 25 **(1994)** 37-48.

[10] : Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., and Kagawa S., Chem. Lett., **(1993)** 773-776.

[11] : Obuchi A., Ohi A., Nakamura M., Ogata A., Mizuno K., and Ohuchi H., Applied Catalysis, B: Environmental, 2 **(1993)** 71-80.

[12] : Burch R. and Watling T.C., Catalysis Letters, 37 **(1996)** 51-55.

[13] : Gomez-Garcıa, M.A. ; Catalysis Communications 8 **(2007)** 400–404.

[14] : Phuc, N. Le ; Applied Catalysis B: Environmental 102 **(2011)** 362–371.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé une série de silice mésoporeuse SBA 15 (8 et 14 nm) et une alumine mésoporeuse, puis les acides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$ à structure de Keggin ont été préparés puis déposés à différents pourcentages sur la silice et l'alumine mésoporeuse.

Leurs propriétés catalytiques HPA supportés ont été testées dans la réaction de réduction des NO_x par le propène. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- La synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ a été effectuée en solution à partir du sel dissodique $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ et $Na_2HPW_{12}O_{40}$ respectivement, préparé à partir d'une solution molybdates de sodium et/ou tungstate de sodium, d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin $PMo_{12}O_{40}$ et $PW_{12}O_{40}$ a été confirmée par la spectroscopie infrarouge.
- La synthèse de l'alumine mésoporeuse, a été réalisé par trois procédés différents : Synthèse par voie de précipitation, Synthèse par voie sol-gel et la Synthèse par voie d'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE). Les silices SBA-15 sont préparées en présence d'un tensioactif non ionique (P123). Les acides supportés sur les SBA-15 ont été préparé par la méthode d'imprégnation.
- La caractérisation des alumines préparées montre qu'une structure bien organisée, est obtenue par le procédé sol-gel est avec des surfaces spécifiques de plus en plus élevées. Cependant, seules les alumines préparé par le procédé AAIE conduit à la formation des pores de taille homogène.
- Les analyses thermogravimétriques de l'alumine mésoporeuse montrent deux pertes de masse attribuer à au départ d'eau et la décomposition de l'agent structurant P123.
- L'acidité de surface des différentes alumines préparées a été effectuée par adsorption de CO à basse température suivie par spectroscopie infrarouge. La force des sites acides de Bronsted des groupements hydroxyles de surface et la force des sites acides de Lewis est similaire sur l'ensemble des alumines étudiées. Par ailleurs la méthode de synthèse ne modifie pas en profondeur les propriétés acides de l'alumine.
- L'adsorption de pyridine a permet de déterminer la concentration et la force des sites de Bronsted et de Lewis de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. L'adsorption de pyridine suivie par la spectroscopie infra rouge a mis en évidence la présence de l'acidité de Brönsted de l'acide massique $H_3PMo_{12}O_{40}$ jusqu'à la température de 350°C.

- Du point de vu texturale, L'imprégnation de l'acide sur l'alumine ou sur la silice SBA-15 accroît la surface spécifique du solide. L'addition du platine a un effet positif sur la surface spécifique du solide. La porosité de la silice mésoporeuse dépende fortement du mode opératoire et de la nature de l'agent structurant.

- Au cours de ce travail nous avons testé l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ massique, 1%Pt-$H_3PMo_{12}O_{40}$, 1%Pt-$H_3PMo_{12}O_{40}$/SBA- et 1% Pt /Al_2O_3 dans la réaction de réduction des NO_x. Les produits de la réduction des NOx sur nos catalyseurs sont l'azote (produit principal), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ammoniaque. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température et de la composition du catalyseur. Le résultat le plus remarquable est la grande conversion en NOx et la sélectivité élevée en azote du catalyseur Pt-HPA par rapport à l'acide correspondant et le catalyseur Pt-HPA/SBA15. Alors que l'acide n'est actif qu'à partir de 300 °C, le Pt-HPA est actif et ce quelque soit la température de réaction (90%de conversion) et sa sélectivité en azote est élevée (100%).

GLOSSAIRE

Glossaire

Voici une liste des abréviations, classées par ordre alphabétique, qui sont utilisées dans le manuscrit de Thèse :

AAIE : méthode de synthèse par Auto Assemblage Induit par Evaporation (en anglais EISA : Evaporation Induced Self Assembly).

EO-PO-EO : copolymère à blocs. En anglais : Ethylene Oxide – Propylene Oxide – Ethylene Oxide.

HPA : une classe des polyoxometallates, sont des clusters (amas) d'oxydes d'anions.

MCM 41 : **Mobile Crystalline Material.** Le nom initial donné pour une série de matériaux mésoporeux ordonné ayant été synthétisés pour la première fois par des chercheurs de Mobil en 1992.

P123 : Pluronic P123. Code des Pluronic : la 1ère lettre correspond à la forme physique du polymère à température ambiante (L = Liquid, P = Paste, F = Flake (solide)) et est suivie de 2 ou 3 chiffres. Le 1er chiffre (ou les 2 1ers s'il y en a 3) x 300 = poids moléculaire approximatif de la partie centrale hydrophobe, le dernier chiffre x 10 = pourcentage de la partie hydrophile. Exemple : P123 = Pluronic sous forme de pâte, polyoxopropylène (hydrophobe) : PM = 3600 g mol^{-1} et 30% de polyoxyéthylène (hydrophile).

SBA : Silice mésoporeuse découverte par Stucky à l'université de Californie, Santa Barbara
TEOS : TetraEthyl Ortho Silicate